

RuO₂/ZrO₂/TaON 复合光催化材料的制备及光解水制氢性能

郭冬雪¹, 张青红¹, 王宏志¹, 李耀刚¹, 曹广秀²

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 商丘师范学院 化学与化工学院, 商丘 476000)

摘要: 采用控制水解法制备了细颗粒的 ZrO₂/Ta₂O₅ 复合氧化物粉体, 在氨气流量为 90 mL/min、850℃ 下氮化 10 h 获得 ZrO₂/TaON, 用浸渍法制备含助催化剂 RuO₂ 的复合光催化剂。用 XRD、SEM、TEM 和 UV-Vis 漫反射光谱等对所制备的光催化材料进行了表征, ZrO₂、RuO₂ 的晶粒尺寸约为 10 nm, TaON 的晶粒尺寸约为 25 nm, 复合光催化剂可以吸收波长 ≤ 500 nm 的可见光。ZrO₂ 的引入降低了氮化生成 TaON 的缺陷密度, 提高了 TaON 的比表面积。光电流及光催化分解水制氢反应定量评价了复合材料的光催化性能, RuO₂ 含量为 2.0wt% 时复合光催化剂活性最高, 0.6 V 偏压下光电流密度为 0.6 mA/cm², 产氢速率为 6.0 μmol/h。

关键词: 分解水; 析氢; 光催化; RuO₂/ZrO₂/TaON; 可见光

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Preparation of RuO₂/ZrO₂/TaON Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Properties for Water Splitting Hydrogen Evolution

GUO Dong-Xue¹, ZHANG Qing-Hong¹, WANG Hong-Zhi¹, LI Yao-Gang¹, CAO Guang-Xiu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China)

Abstract: ZrO₂/Ta₂O₅ composite oxide powders in a fine particle size were prepared by the controlled hydrolysis method, and subsequently nitrided in a flowing ammonia at a flow rate of 90 mL/min at 850℃ for 10 h, to form ZrO₂/TaON. Then, RuO₂ co-catalyst was immobilized on the ZrO₂/TaON via an impregnation method. The samples were characterized with XRD, SEM, TEM and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Both ZrO₂ and RuO₂ were in a crystallite size of ca. 10 nm, while TaON was in a crystallite size of ca. 25 nm, and composite photocatalysts absorbed the visible light at wavelength less than 500 nm. The introducing of ZrO₂ reduced the defect density of TaON and increased the specific surface area of TaON. The photocatalytic efficiency of composite photocatalysts was quantitatively evaluated via determining the photo-current density as well as in the water splitting hydrogen evolution reaction. The sample with a RuO₂ loading of 2.0wt% showed the photocurrent of 0.6 mA/cm² at a bias voltage of 0.6 V, and H₂ evolution rate as high as 6.0 μmol/h under a Xe lamp irradiation.

Key words: water splitting; hydrogen evolution; photocatalysis; RuO₂/ZrO₂/TaON; visible light

化石燃料属于一次性能源, 燃烧时释放出的大量 CO₂ 会产生温室效应、环境污染等严重问题, 发展

洁净、环境友好、非化石燃料的可再生新能源体系已经成为社会关注的热点^[1-3]。氢能是一种清洁能源,

收稿日期: 2015-02-11; 收到修改稿日期: 2015-04-24

基金项目: 上海市自然科学基金 (15ZR1401200); 国家自然科学基金 (21371114)

Shanghai Municipal Natural Science Foundation (15ZR1401200); National Natural Science Foundation of China (21371114)

作者简介: 郭冬雪 (1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: dxguo111@163.com

通讯作者: 张青红, 研究员. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 曹广秀, 教授. E-mail: guangxiucao@126.com

可减轻碳排放与环境污染,但氢气比较活泼,现在利用的 H_2 多为工业生产的副产物,其来源是大规模应用需解决的问题。利用自然界丰富的太阳能光催化分解水制氢是太阳能利用的重要方向之一^[4-5]。

采用半导体光催化分解水得到 H_2 和 O_2 ,是目前最直接利用太阳能的方法之一。该反应涉及三个步骤:1)半导体光催化剂吸收能量大于等于带隙的光子,受激发后产生电子-空穴对;2)光生电子与光生空穴分离,并沿不同方向向材料表面迁移而不发生复合;3)水被光生电子和空穴分别还原和氧化产生 H_2 和 O_2 ^[6]。前两个步骤受光催化剂本身的能带结构和电子跃迁特性影响较大。一般情况下,高结晶性、低缺陷密度、短的电荷迁移距离和较高的表面积对光催化性能有增益作用。第三步可通过负载助催化剂和复合共催化剂来促进光还原及光氧化反应,提高分解水制氢的效率^[7-10]。

TaON 的带隙为 2.5 eV、可见光响应好、光催化过程中稳定,在含有合适的电子给体和受体的溶液中能够同时释放氢气和氧气,是一种前景广阔的太阳能光催化制氢材料^[11-14]。但 TaON 制备工艺不易控制,氮化过度则得到 Ta_3N_5 ,热处理能提高 TaON 的结晶度,但往往会导致烧结及晶粒长大;研究表明,无论是在 O_2 还是 N_2 气氛中煅烧都会降低其催化活性^[15]。本工作采用水解法制备细颗粒的 $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 复合粉体,降低氮化产物 TaON 中的缺陷浓度,并抑制光生电子与空穴的复合^[16-17]。为了进一步提高 ZrO_2/TaON 复合光催化剂的活性,还负载了 RuO_2 助催化剂。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用控制水解法制备细颗粒的 Ta_2O_5 粉末,首先将 1.0 mL 浓氨水(含 NH_3 为 22wt%~25.0wt%,分析纯)溶于 100 mL 去离子水中,搅拌均匀得到稀氨水,将 10.0 mL 3 mol/L 的 TaCl_5 醇溶液以微流注入的方式滴加到稀氨水中,剧烈搅拌 3 h,离心分离、干燥得到无定形的 Ta_2O_5 。经 500℃煅烧 2 h 得到 Ta_2O_5 白色粉末。将 Ta_2O_5 浸入一定浓度的氧氯化锆溶液中, Zr/Ta 原子比为 0.1,通过磁力搅拌、超声处理,使粉体均匀地分散在溶液中,向溶液中滴加 0.5 mol/L 稀氨水至溶液显中性,经快速搅拌、离心分离、干燥和 500℃煅烧得到 $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。将得到的粉末置于管式炉的石英舟中,在 850℃氮化 10 h,氨气流量为 90 mL/min。

将 1.0 g ZrO_2/TaON 置于表面皿中,均匀铺开,

然后将不同量的氯化钌醇溶液滴加到表面皿里,使其完全浸润粉体,在 50℃下加热使乙醇挥发得到干燥的粉体。500℃煅烧干燥的粉体 2 h,氯化钌在空气氛围下被氧化完全转化成氧化钌,得到 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$, RuO_2 负载量分别为复合粉体总重量的 1.0wt%、2.0wt%和 3.0wt%。

往 3.5 g 松油醇和 5.0 g 溶解了 10wt%的乙基纤维素 M9(粘合剂)无水乙醇的混合溶剂中加入 1 g 的 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 粉体,充分搅拌、研磨制成浆料,类似于 DSSCs 的浆料工艺^[18]。然后将其倒入旋转蒸发仪中 50℃加热 3 h 蒸去一部分的乙醇,得到粘度较大的浆料,将其刮涂到 FTO 导电玻璃上,其规格为 3 cm×1 cm,刮涂不同层数,然后用热台烘干,将得到的电极在 500℃马弗炉中热处理 30 min,缓慢冷却至室温,将其切割成面积为 0.5 cm×0.5 cm 的光电极备用。

1.2 样品检测

采用日本 Rigaku 公司产 D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪来表征材料的组成和晶相。采用日本 Hitachi 公司产 S-4800 型扫描电子显微镜对所制备光催化剂的形貌进行观察。采用日本 JEOL 公司 JEM-2010F 型透射电子显微镜对所制备光催化剂的晶粒尺寸、结晶度等进行分析。采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda-950 紫外/可见/近红外分光光度计来测试样品的漫反射光谱。

1.3 性能检测

采用电化学工作站来测试光催化材料电极在光照时产生光电流的密度。电化学池以 1 mol/L Na_2SO_4 溶液为电解液、铂电极为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极,涂覆有催化剂的 FTO 导电玻璃为工作电极。在常温下以太阳光模拟器光照测定电流-电压曲线,光源为 300 W 氙灯用滤光片滤去波长 $\lambda < 420$ nm 的光。

采用 300 W 氙灯作为模拟太阳光源,用滤光片滤去波长 $\lambda < 420$ nm 的光。参照 Eu/TiO_2 光催化制氢的牺牲剂体系^[19],将光催化剂悬浮于 1.2vol%的甲酸水溶液中(甲酸浓度为 85wt%,分析纯),催化剂浓度为 1.0 g/L。在北京泊菲莱科技有限公司 Labsolar-H₂(III)氢气反应装置中进行光催化分解水制氢和氧,用天美 GC7900 气相色谱仪定量分析产氢和产氧量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为氮化后粉体的 XRD 图谱。水解法得到

的无定形 Ta_2O_5 负载 ZrO_2 后, 经 500°C 煅烧, 氨气流量为 90 mL/min 、 850°C 氮化 10 h, 其中的 Ta_2O_5 转化为 TaON (PDF# 20-1235), 各主要衍射峰均归属单斜 TaON 。 ZrO_2 与标准卡片 (PDF# 17-0923) 对照可知, 2θ 为 30.16° 、 49.78° 和 59.72° 分别为四方相氧化锆的(111)、(202)和(311)晶面衍射峰。锆钽原子比为 1:10, 加上 ZrO_2 晶粒更为细小, 衍射峰强度较弱。复合粉体中含有多晶的 TaON 及 ZrO_2 , 由于 RuO_2 的负载量很少($\leq 3.0\text{wt}\%$)、 RuO_2 的密度大体积含量更少, 负载后用 XRD 并没有检测到 RuO_2 的晶相。

2.2 漫反射光谱

图 2 为样品的漫反射光谱, 从图中可看出 TaON 吸收边在 500 nm 左右, 与它的带隙 2.5 eV 一致, 能吸收较多的太阳光。包覆 ZrO_2 颗粒后, 其吸收带边界基本不变, 基线稍有变化, 主要是测试制样中样品用量不完全相同所致。

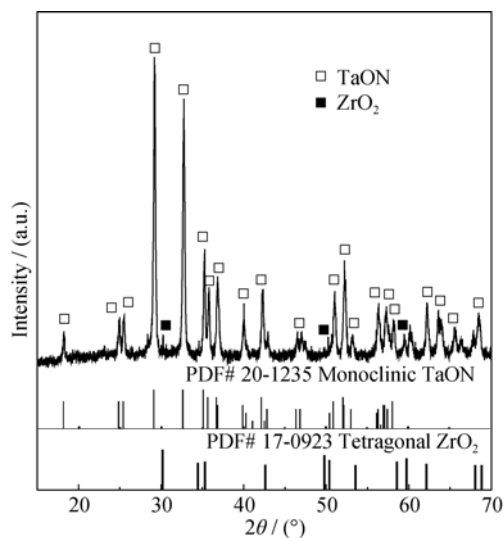


图 1 850°C 氨气流量为 90 mL/min 氮化 10 h 得到的 ZrO_2/TaON 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZrO_2/TaON nitrided at 850°C for 10 h in a flowing NH_3 of 90 mL/min

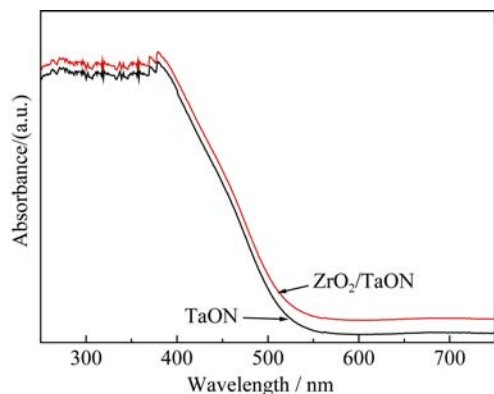


图 2 TaON 及 ZrO_2/TaON 的紫外-可见光漫反射光谱

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of TaON and ZrO_2/TaON

2.3 形貌分析

图 3 为样品的扫描电镜照片。由图 3(a)可见无定形 Ta_2O_5 经 500°C 煅烧后, 其颗粒尺寸约 $20\sim 40\text{ nm}$, 分散较均匀、无明显的团聚现象。由图 3(b)可看出 ZrO_2/TaON 经过浸渍氧化锆溶液、高温氮化后得到的 ZrO_2/TaON , 其颗粒形状发生明显变化。在氮化过程中, 形成的氮化物或者氮氧化物晶粒并不会明显变大^[20], 这是由于氮化物密度较氧化物大、氮化过程会发生收缩, 这也是通过控制氧化物晶粒尺寸得到细晶粒氮化物纳米颗粒的意义所在。大颗粒的表面均匀沉积许多的小颗粒(图 3(c)), 所得的反应物尺寸分布较均匀, 而表面的小颗粒可能是 ZrO_2 颗粒, 因为 ZrO_2 在 850°C 不会被烧结。

为了进一步证实 TaON 表面成功包覆了 ZrO_2 颗粒, 将样品分散到乙醇中后, 用高分辨透射电镜进行分析(图 4)。从图 4(a)可以看出在 TaON 表面覆盖了一层细小的晶粒, 且接触良好, 通过高分辨分析其晶格间距为 0.254 nm , 与 ZrO_2 的(200)晶面间距一致, 表明 TaON 表面成功包覆了 ZrO_2 晶粒。

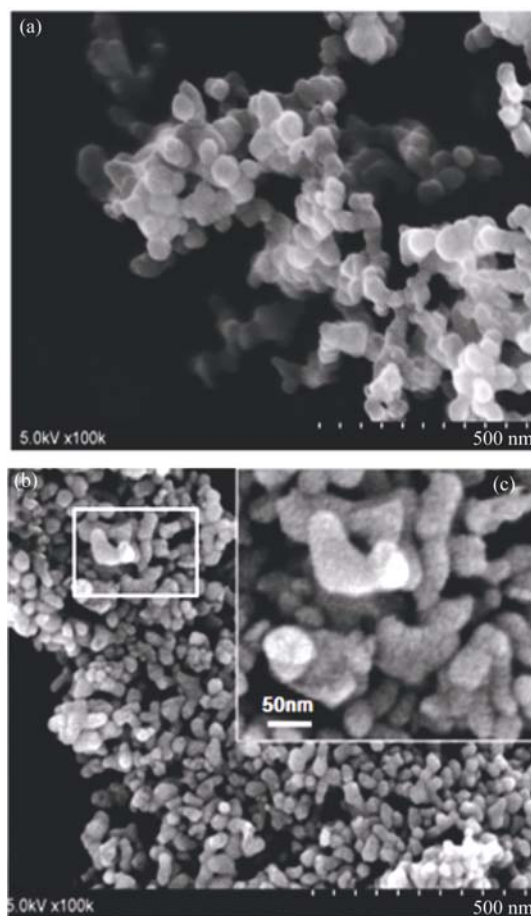


图 3 Ta_2O_5 (a)、 ZrO_2/TaON (b)和 b 图局部放大(c)的场发射扫描电镜照片

Fig. 3 FE-SEM images of Ta_2O_5 (a), ZrO_2/TaON (b) and enlarged image (c) of rectangle area in (b)

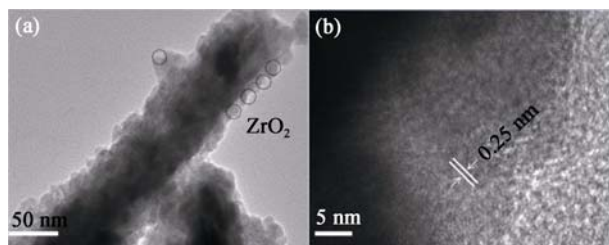


图 4 ZrO_2/TaON 的透射电镜和高分辨透射电镜照片
Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of ZrO_2/TaON

半导体催化材料表面引入助催化剂可以提高光催化活性, 通常采用浸渍法, 将催化材料与一定量的助催化剂前驱体溶液充分混合, 再通过热处理便可在催化材料表面形成所需的助催化剂^[17,21-22]。图 5 为在表面负载不同含量的 RuO_2 助催化剂的 ZrO_2/TaON 的透射电镜照片, 从高分辨电镜照片图 5(b) 中测量其晶面间距为 0.32 nm, 与 RuO_2 的 (110) 晶面间距一致 (JCPDS-40-1290), 并且随着负载量的增加, 可以看到 RuO_2 的晶粒明显增多, 其大小约为 10 nm, 呈多晶态。

2.4 光电性能分析

在波长大于 420 nm 的可见光照射下, ZrO_2/TaON (a)和负载不同含量 RuO_2 的 ZrO_2/TaON 光电流结果如图 6 所示。负偏压下光电流密度与氧气还原(水氧化的逆反应)速率有关, 正偏压下与析氧有关^[21]。负载 RuO_2 对产氧有利, 促进水的完全分解, 因为电子

的析氧反应往往是水完全反应的控制步骤。由图 6(a) 可以看出, 采用 ZrO_2/TaON 光电极, 电压为 0.6 V 时, 光照与暗态电流的变化仅为 0.03 mA, 说明无助催化剂时其电流很小。 ZrO_2/TaON 表面负载 1.0wt%助催化剂 RuO_2 后, 光催化材料的光电响应得到了明显提高, 在电压 0.6 V 时光暗电流密度差为 0.3 mA/cm²(图 6(b))。随着助催化剂含量提高到 2.0wt%时, 0.6 V 时光暗电流密度差为 0.6 mA/cm²(图 6(c)), 说明一定含量范围内, 光电流随着助催化剂 RuO_2 的增多而不断提高。 RuO_2 含量 3.0wt%时, 电压为 0.6 V 时光暗电流变化反而变小, 为 0.25 mA/cm² (图 6(d)), 这是由于助催化剂含量过高时, 对光生电子的迁移不利, 由图 5(d) 的 HRTEM 可以看出, 形成了 RuO_2 的多晶薄层。

上述结果说明, RuO_2 含量较少时, 高分散的助催化剂有利于反应的快速进行, RuO_2 提供了还原反应的活性中心; 但过量负载助催化剂会加速光生电子和空穴复合, 而使材料的光催化活性降低。因此当助催化剂 RuO_2 含量为 2.0wt%时, $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 的光电流最大, 表现出的光催化活性最高。

图 7 给出了光分解水制氢的定量结果。由图 7a 可看出, ZrO_2/TaON 在可见光照射下几乎不能够将水分解, 活性很低, 这与其光电流密度很低相符。由图 7b~d 表明, 随着反应时间的增加, 总产氢量不断增加, 说明光催化反应持续进行, 没有失活, 可以稳定析氢。随着助催化剂 RuO_2 含量的增加, 光催化制氢反

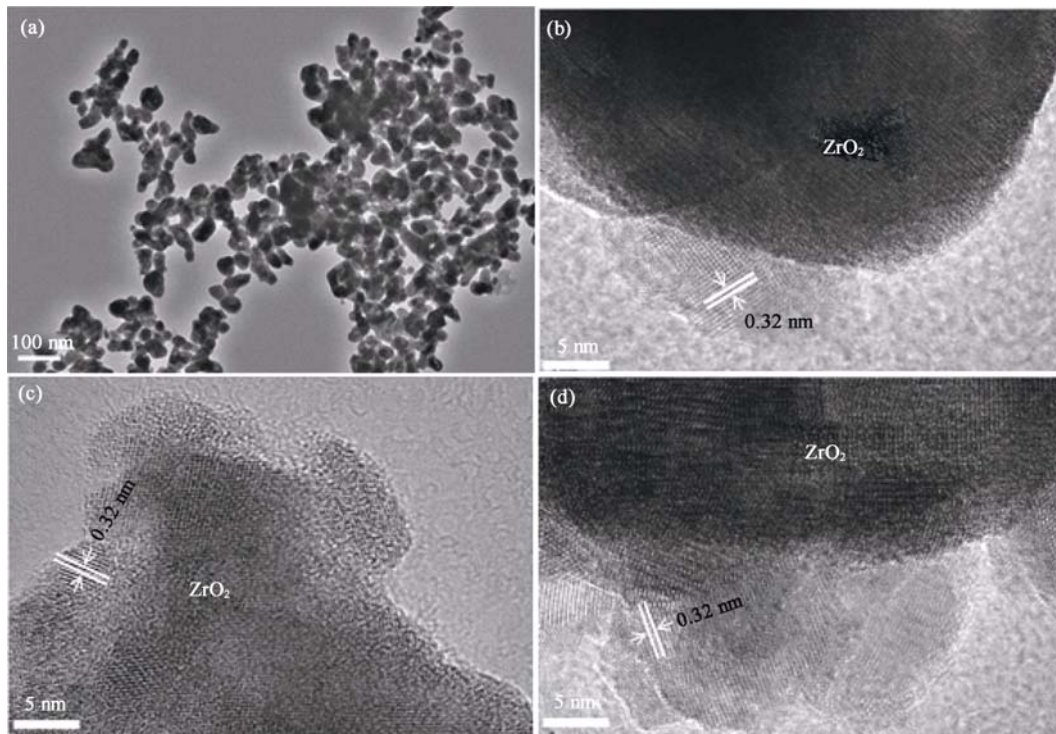


图 5 不同 RuO_2 负载量 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 的透射电镜及高分辨透射电镜照片
Fig. 5 TEM and HRTEM images of $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ with different RuO_2 loadings
(a) 1.0wt%; (b) 1.0wt%; (c) 2.0wt%; (d) 3.0wt%

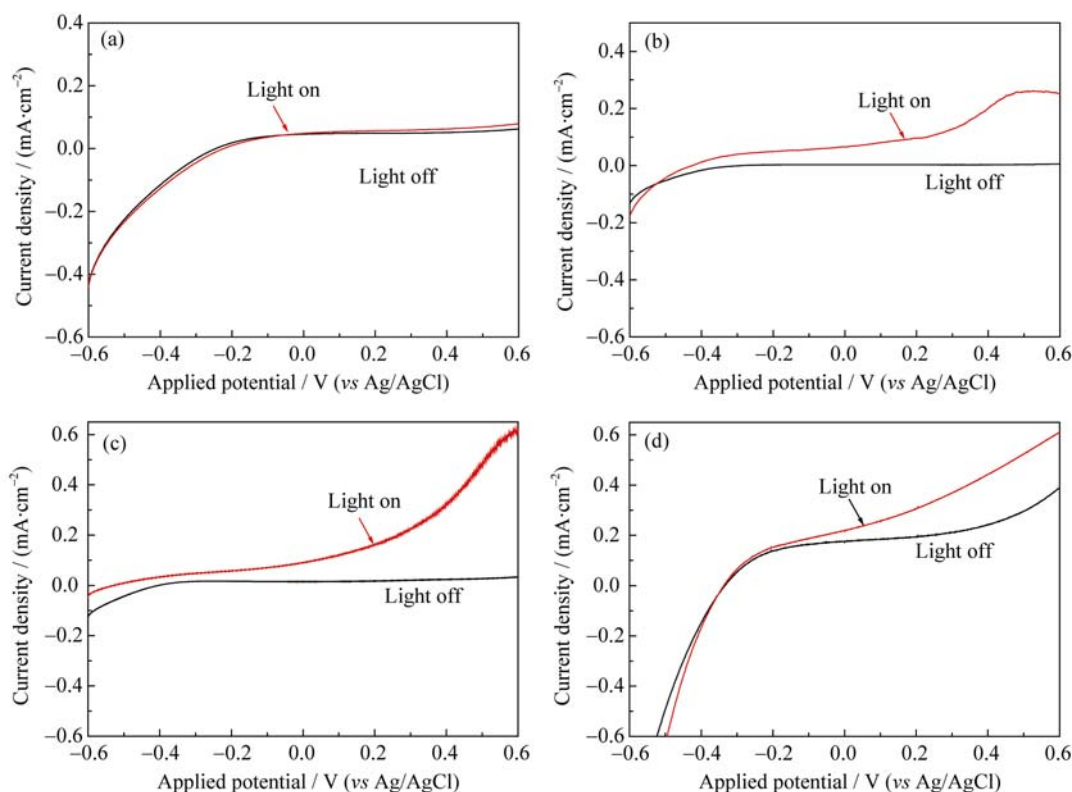


图 6 可见光照射下 ZrO_2/TaON (a), 含不同 RuO_2 的 ZrO_2/TaON 光电流密度图
Fig. 6 Photocurrent densities under visible light irradiation of ZrO_2/TaON (a) and $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ photoanodes with different RuO_2 loadings, 1.0wt% (b), 2.0wt% (c) and 3.0wt% (d)

应的速率不断增大, RuO_2 含量为 2.0wt% 时, 光催化剂的产氢平均速率为 $6.0 \mu\text{mol/h}$; 而 RuO_2 的含量增加到 3.0wt%, 催化产氢速率有所下降。甲酸的浓度和 pH 会影响牺牲剂的还原性和 H^+/H_2 的还原电位, 从而影响光催化制氢结果^[19], 本研究在固定的甲酸浓度及 pH 下完成。 RuO_2 含量对产氢量的影响与图 6 的光电流密度结果有较好的一致性。负载 RuO_2 产氢的效率与 Domen 等^[21]的 Z-方案结果相当, 他们以 $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 为析氢催化剂、 RuO_2/TaON 为析氧催化剂、 IO_3^-/I^- 溶液为电解质, 高于 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_x$ 修饰的 ZrO_2/TaON 析出反应 ($4.0 \mu\text{mol/h}$)^[22-23], 达到 Chen 等^[24]最新报道的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{TaON}$ 体系产氢速率 ($3.15 \mu\text{mol/h}$)。图 7e 为 ZrO_2/TaON 负载 3.0wt% RuO_2 光解水产氧量-光照时间图, 随着光照时间延长, 产氧量逐渐增加, 产氢与产氧量之比基本符合 2:1, 说明负载 RuO_2 后, ZrO_2/TaON 光催化水分解为氢气与氧气。 RuO_2 可作为析氧反应的助催化剂^[21], 说明 $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 光催化剂实现了全分解水。

大多数材料都需要在表面负载合适的助催化剂以提高其催化活性和反应速率, 这是因为一定量合适的助催化剂可为水的分解反应提供气体析出的活性中心, 在光催化分解水产生 H_2 的过程中, 负载的助催化剂从催化材料接收到光生电子和空穴后, 促

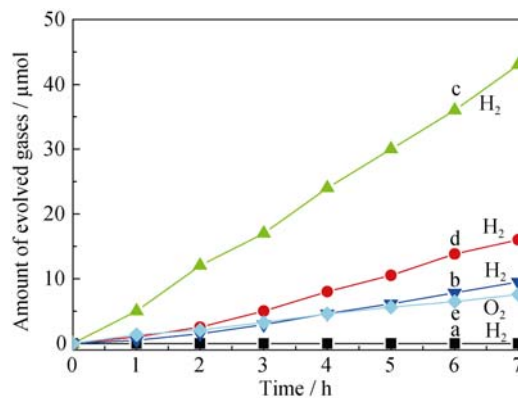


图 7 ZrO_2/TaON (a), 含 RuO_2 1.0wt% (b), 2.0wt% (c), 3.0wt% (d) 的 ZrO_2/TaON , 和含 3.0wt% 的 RuO_2 的 ZrO_2/TaON (e) 光催化分解水产氢速率-时间图

Fig. 7 Hydrogen production rates over photocatalysts ZrO_2/TaON (a) and $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ with RuO_2 loadings of 1.0wt% (b), 2.0wt% (c), 3.0wt% (d), and oxygen production rates over photocatalyst ZrO_2/TaON with RuO_2 loading of 3.0wt% (e)

进生成的气体在助催化剂提供的活性位释放^[25]。因此, 光催化材料 ZrO_2/TaON 表面负载助催化剂 RuO_2 , 可以明显增强 ZrO_2/TaON 的催化活性, 当 RuO_2 的负载量为 2.0wt% 时, $\text{RuO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 催化剂在甲酸溶液中表现出最好的活性, 随着反应时间的延长, 产氢速率保持不变、催化性能稳定。

3 结论

以 $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 复合氧化物粉体为原料, 氨气流量 90 mL/min、850℃选择性氮化 10 h 获得 ZrO_2/TaON 复合可见光催化剂, ZrO_2 的晶粒尺寸约为 10 nm, TaON 约为 20 nm, 复合催化剂可吸收波长小于 500 nm 的可见光。负载晶粒尺寸约为 10 nm 的助催化剂 RuO_2 后, 在可见光照射下 ZrO_2/TaON 的光电流密度与光催化性能均得到了显著提高, 其含量为 2.0wt% 时, 产氢速率为 6.0 $\mu\text{mol/h}$, 可全分解水。

参考文献:

- [1] AHMAD H, KAMARUDIN S K, MINGGU L J, *et al.* Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **43**(1): 599–610.
- [2] ZHANG QING-HONG. Progress on TiO_2 -based nanomaterials and its utilization in the clean energy technology. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 1–10.
- [3] TURNER J A. Sustainable hydrogen production. *Science*, 2004, **305**(5686): 972–974.
- [4] CUI WEN-QUAN, LIU YAN-FEI, HU JIN-SHAN, *et al.* Synthesis of PbS intercalated $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ composite and its photocatalytic activity for hydrogen production. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(9): 933–938.
- [5] SANG HUAN-XIN, TIAN YE, WANG XI-TAO, *et al.* Photocatalytic H_2 evolution from glycerol solution over Bi^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(12): 1283–1288.
- [6] MAEDA K, DOMEN K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(22): 7851–7861.
- [7] JING D W, GUO L J, ZHAO L, *et al.* Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(13): 7087–7097.
- [8] KATO H, ASAKURA K, KUDOA. Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped NaTaO_3 photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**(10): 3082–3089.
- [9] ZEUG N, BUCHELER J, KISCH H. Catalytic formation of hydrogen and carbon-carbon bonds on illuminated zinc sulfide generated from zinc dithiolenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**(6): 1459–1465.
- [10] MAEDA K, TERAMURA K, LU D, *et al.* Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 2006, **440**(7082): 295–301.
- [11] HITOKI G, TAKATA T, KONDO J. An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm). *Chemical Communications*, 2002, **38**(16): 1698–1699.
- [12] ABE R, HAGASHI M, DOEMN K. Facile fabrication of an efficient oxynitride TaON photoanode for over all water splitting into H_2 and O_2 under visible light irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(34): 11828–11834.
- [13] EMMANUELLE O, FRANCK T, ROGER M. Synthesis and energetics of yellow TaON. *Solid State Science*, 2002, **4**(8): 1071–1076.
- [14] MAEDA K, DOMEN K. Oxynitride materials for solar water splitting. *MRS Bulletin*, 2011, **36**(1): 25–31.
- [15] CHUN W J, ISHIKAWA A, FUJISAWA H, *et al.* Conduction and valence band positions of Ta_2O_5 , TaON, and Ta_3N_5 by UPS and electrochemical methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(8): 1798–1803.
- [16] MAEDA K, TERASHIMA H, KASE K, *et al.* Nanoparticulate precursor route to fine particles of TaON and ZrO_2 -TaON solid solution and their photocatalytic activity hydrogen evolution under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **357**(2): 206–212.
- [17] MA S S K, MAEDA K, DOMEN K. Modification of TaON with ZrO_2 to improve photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light: influence of preparation conditions on activity. *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**(4): 818–823.
- [18] RUI Y C, LI Y G, ZHANG Q H, *et al.* Size-tunable TiO_2 nanorod microspheres synthesised via a one-pot solvothermal method and used as the scattering layer for dye-sensitized solar cells. *Nanoscale*, 2013, **5**(24): 12574–12581.
- [19] ZHENG XIAN-JUN, JIANG QIAO-JUAN, WEI Li-Fang, *et al.* Preparation of nano- Eu/TiO_2 and its photocatalytic production of H_2 from formic acid solution. *Chinese Rare Earths*, 2010, **31**(3): 58–61.
- [20] ZAHNG Q H, GAO L. Ta_3N_5 nanoparticles with enhanced photocatalytic efficiency under visible light irradiation. *Langmuir*, 2004, **20**(22): 9821–9827.
- [21] MAEDA K, ABE R, DOMEN K. Role and function of ruthenium species as promoters with TaON-based photocatalysts for oxygen evolution in two-step water splitting under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(7): 3057–3064.
- [22] MAEDA K, LU D L, DOMEN K. Direct water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by using modified TaON photocatalysts with d^0 electronic configuration. *Chemistry: A European Journal*, 2013, **19**(16): 4986–4991.
- [23] MAEDA K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catalysis*, 2013, **3**(7): 1486–1503.
- [24] CHEN W, CHU M C, GAO L, *et al.* $\text{Ni}(\text{OH})_2$ loaded on TaON for enhancing photocatalytic water splitting activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 2015, **324**(1): 432–437.
- [25] ISMAIL A A, BAGNEMANN D W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **128**(1): 85–101.