文章编号: 1001-3555(2022)02-0129-08

超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢

侯慧霞,张靖怡,蔡平龙,林 隽* (中国人民大学理学院,北京100872)

摘要:以HAuCl₄为前驱体,采用一种简单、快速的超声驱动法,在甲醇溶液中形成Au纳米粒子并沉积在CdS基底上合成Au/CdS,用于光催化分解水产氢.结果表明:当沉积Au的含量达到1.0%(质量分数)时,Au/CdS的产氢活性显著增强,可达到6.7 mmol·g⁻¹·h⁻¹,是纯CdS的21.6倍.超声驱动可在甲醇溶液中有效将前驱体(HAuCl₄)中的Au³⁺还原为Au纳米粒子,并与CdS表面紧密作用,提高了光生电荷的分离效率,实现了高效光催化产氢. 有关结果为快速、有效制备光催化产氢性能较好的金属/半导体催化剂提供了新的方法.

关键词:超声驱动法;光催化产氢;金纳米粒子;CdS

中图分类号: 064 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.02.004

利用半导体光催化产氢是解决环境污染问题 和能源短缺问题行之有效的方法^[1-5].1972年,日 本学者 Fujishima 和 Honda^[6]发现在光照条件下通 过 TiO₂ 电极能将 H₂O 分解生成 H₂和 O₂,此后人们 便不断致力于寻找理想的半导体材料来进行光催化 产氢^[7-9].在众多的半导体中,CdS、g-C₃N₄、ZnIn₂S₄ 等半导体因合适的禁带宽度以及比 H⁺/H₂还原电 位更负的导带位置而吸引了大量关注^[10-12].然而, 这些半导体由于自身电荷快速复合以及析氢过电位 高而导致光催化产氢效率降低.因此,有必要寻找 合适的助催化剂进行修饰来抑制光生电子空穴对复 合,降低析氢过电位及提供产氢活性位点,增强催 化剂的产氢活性^[13].

贵金属如Pt、Pd、Ag或Au因具有上述 优点常被用作助催化剂负载在半导体上^[14-16]. 在这些贵金属中,Au的费米能级较低,可以与半导 体在界面处形成肖特基势垒,提高电子空穴对的分 离效率,延长载流子的寿命同时能够提高对可见光 的利用^[17-18].近十年来,人们开展了许多关于Au/ CdS体系的研究工作^[19-21],采用了如化学浸渍法、 自组装法、微波辅助法、光沉积法等多种合成方 法^[22-24],但这些方法耗时都比较长,实验条件大多 要求高温高压或有毒有害试剂,且操作过程比较繁 琐,尽管已经取得了一些进展,但目前报道的许多 Au/CdS复合光催化剂的制备方法还需要进一步优 化才能实现大规模应用.因此,有必要开发一种简 单快速的合成贵金属/半导体的方法来实现高效光 催化产氢.

据我们所知,目前在光催化析氢领域里关于 Au 在 CdS 上超声化学沉积的相关研究还很少.我 们以 HAuCl₄ 为前驱体,采用简单快速的超声驱动 法,还原得到 Au 纳米粒子并将其沉积在 CdS 上, 得到的 Au/CdS 体系在可见光下具有良好的光催化 产氢性能.采用 XRD、XPS、TEM、UV-vis、荧光发 射光谱等表征手段,验证了超声驱动法将 Au 纳米 粒子沉积到 CdS 上以实现高效光催化析氢的有效 性和可行性,并且还对超声驱动沉积 Au 的机理进 行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 实验试剂

四水合硝酸镉(Cd(NO₃)₂·4H₂O)、九水合 硫化钠(Na₂S·9H₂O)、四水合氯金酸(HAuCl₄· 4H₂O): 江苏艾康生物医药研发有限公司; 甲醇 (CH₃OH):上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乳 酸(CH₃CHOHCOOH):上海迈瑞尔化学公司,所有 试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 CdS的制备 称取 6.17 g Cd(NO₃)₂·4H₂O溶 解在去离子水中, 配成 100 mL浓度为 0.2 mol/L的

收稿日期:2022-01-10;修回日期:2022-01-30.

基金项目:国家自然科学基金项目(21673287)The National Natural Science Foundation of China (No. 21673287).

作者简介:侯慧霞(1996-),女,硕士研究生,E-mail:2392381224@qq.com(Hou Hui-xia(1996-),female,M.D. candidate.E-mail:2392384224@qq.con.

^{*} 通讯联系人, E-mail: jlin@ruc.edu.cn.

Cd(NO₃),溶液.称取5.28gNa₂S·9H₂O,配成100mL 浓度为0.22 mol/L的Na₂S溶液.在搅拌下将Cd(NO₃)。 溶液缓慢滴加到Na₂S溶液中.滴加完毕后继续搅拌 30 min, 将所得溶液置于 4500 r/min 的转速下离心 10 min收集产物,并用去离子水洗涤离心数次,在80 ℃ 的真空干燥箱中干燥48h,研磨即可得到CdS粉末. 1.2.2 Au/CdS复合物的制备 在剧烈搅拌下将 CdS(50 mg)分散在含45 mL甲醇水溶液(5.5 mol/L) 的烧瓶中,注入不同量的HAuCl₄水溶液并搅拌均 匀. 在室温下, 将烧瓶放入超声波清洗槽(40 kHz, 120 W) 中超声处理 30 min. 反应结束后将烧瓶中的 溶液置于4500 r/min的转速下离心5 min,倒掉上清 液,分别用去离子水和乙醇洗涤产物数次,最后将 产物放入60℃的真空干燥箱中干燥一夜.根据加入 HAuCl₄量的不同,将得到的产物分别表示为0.5%、 1.0% \ 1.5% Au/CdS.

1.3 样品的表征

采用X射线衍射仪(Shimadzu, XRD-7000型) 表征样品的晶粒尺寸和晶相结构,扫描范围是 10°~80°.采用ESCALAB,250Xi型X射线光电子 能谱仪获取样品的XPS谱图,以表征样品表面的 元素成分和化学态.采用JEOL-2010型高分辨透 射电子显微镜采集样品的TEM图像,表征样品形 貌和表面特征.采用UH-4150型紫外-可见漫反 射仪获取样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS),表征固体材料的光学吸收性质,扫描范围是 300~800 nm.采用荧光发射光谱(PL)表征催化剂 的缺陷和电子空穴复合情况,分光光度计的型号是 F-4600,激发波长是400 nm.电化学阻抗测试在上 海 Chenghua公司生产的CHI660D型电化学工作站 上进行,采用三电极体系,以1 mol/L Na₂SO₄ 作为 电解液进行探究.

1.4 光催化产氢性能测试

采用配有滤光片($\lambda \ge 420 \text{ nm}$)的 300 W 的氙 灯作为光源,用气相色谱仪测试产氢速率.方法如 下:称取 20 mg 催化剂于反应器中,量取 90 mL 去 离子水和 10 mL 乳酸混合均匀倒入其中,接着通入 N₂同时避光搅拌 30 min.将反应器置于氙灯处,边 光照边搅拌,每隔 1 h 测量体系中生成氢气的量.

2 结果与讨论

2.1 Au在CdS上超声化学沉积的机理

采用超声化学法沉积金属颗粒的过程可分为

两步:一是超声驱动前驱体还原为金属单质^[25-27]. 二是超声驱动使金属沉积到基底上.1990年起,研 究人员就开始将 Au、Ag、Pd、Pt、Ni 等颗粒包裹在 硅和聚苯乙烯球上[25-28]. 通过超声驱动法还原得 到 Au 纳米粒子并将其沉积在 CdS 表面 . Au/CdS 复 合物形成的机理是: 在超声过程中, 液相中的超声 空化现象使超声波驱动 Au 纳米粒子形成并沉积在 CdS基底上. 超声空化现象^[26,28-29]包括溶液中气泡 的形成、生长以及内部坍塌. 气泡内高温高压的条 件促使形成 H・和・OH 自由基(见(1)式). H・自 由基将 AuCl⁻还原为 Au (见(2)式). 气泡坍塌后 局部温度骤降导致形成无序的金纳米颗粒.同时, 超声致使气泡塌陷的瞬间会产生微射流和冲击波, 快速地将 Au 纳米粒子推向 CdS 表面,形成 Au/CdS. • OH 自由基则被甲醇消耗,确保更多H・自由基 参与还原反应.

$H_{2}O$)))))H · + · OH	(1)
--------------------------	---	---	---

 $AuCl_4^- + 3H \cdot \rightarrow Au^0 + 3H^+ + 4Cl^-$ (2)

2.2 晶型结构分析

采用多晶 X 射线衍射(XRD)对制备的样品进 行晶相结构分析.图1为纯 CdS和不同 Au 沉积量 的 Au/CdS的 XRD 谱图,所有样品均呈 CdS 立方晶 相(JCPDS No. 10-0454).特征衍射峰2*θ*=26.5°、 44.0°、52.1°分别对应立方闪锌矿 CdS的(111)、 (220)和(311)晶面.随着 Au 沉积量的增加,这些 衍射峰的位置和强度都没有发生明显变化,表明利 用超声的方法在 CdS表面沉积 Au 对 CdS 基底的晶 相结构和结晶度没有影响.另外,所有样品中均未 检测到 Au 的衍射峰,可能是由于 Au 在样品中的含





量非常低且高度分散所致.

2.3 化学组成分析

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究样品表面的元素组成及化学价态.纯 CdS和1.0%(质量分数) Au/CdS的 XPS全谱图(图 2a)清楚表明两种样品中均存在 Cd、S、C、O元素,并且仅在1.0%(质量分数) Au/CdS中发现了 Au 元素.如图 2b所示,纯 CdS和 1.0%(质量分数)Au/CdS样品 Cd 3d 区域的 XPS 图 谱中两个峰的位置分别为404.8和411.6 eV,对应 CdS中 Cd²⁺的 3d₅₂和 3d₃₂轨道电子结合能^[30],两 峰能量差为6.8 eV.超声沉积1.0%(质量分数)的 Au 后,观察到 Cd 3d 的两个峰明显偏移至405.1和 411.9 eV,但是两峰之间的能量差值并无变化.结合 能增大是因为 Au 的费米能级比 CdS 的费米能级低, 二者发生紧密接触时,电子从 CdS 迁移到 Au 使费 米能级达到平衡,从而导致 CdS 中 Cd 的结合能增大,反映出 CdS 和 Au 发生了紧密结合.

图 2c 是纯 CdS 和 1.0% (质量分数) Au/CdS 中 S 2p 轨道的 XPS 谱图.两个峰分别位于 161.1 和 162.3 eV 处,对应 CdS 中 S²⁻的 3d₅₂ 和 3d₃₂ 轨道的 电子结合能,沉积 Au 后,两个峰分别偏移到 161.4 和 162.6 eV,结合能明显增大,可推断出利用超声 驱动的方法在 CdS 表面沉积 Au 可使二者紧密结合, 形成较强的相互作用.

Au 4f 轨道的 XPS 图谱(图 2d)中位于 84.1 和 87.8 eV 处的两个峰位置分别对应于 Au 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 轨道电子结合能,表明 1.0% (质量分数) Au/CdS 中 的 Au 元素仅以单质金的形式存在. XPS 测量结果 表明,在 Au/CdS 中存在金且 CdS 基底与金属 Au 的 界面接触良好^[24].





Fig.2 (a) XPS survey spectra; (b) Cd 3*d* XPS spectra; (c) and S 2*p* XPS spectra of pure CdS and 1.0%(Mass fraction) Au/CdS; (d) Au 4*f* XPS spectra of 1.0%(Mass fraction) Au/CdS

2.4 形貌分析

采用透射电镜(TEM)表征了纯CdS和1.0%(质量分数)Au/CdS的物理形貌和微观结构.图3a是

纯 CdS 的 TEM 图,仔细观察可得纯 CdS 的粒径约 为 7~10 nm. 如图 3b 所示,利用超声驱动法沉积 Au 对 CdS 基底的形貌和粒径没有影响.



图 3 (a) 纯 CdS 和(b) 1.0%(质量分数) Au/CdS 的 TEM 图 (c) 1.0%(质量分数) Au/CdS 的高分辨 TEM 图 Fig.3 TEM images of (a) pure CdS and (b) 1.0%(Mass fraction) Au/CdS (c) HRTEM image of 1.0%(Mass fraction) Au/CdS

图 3c 是 1.0% (质量分数) Au/CdS 的高分辨透 射电镜图(HRTEM), 测量发现 CdS 晶格条纹的间 距为 0.33 nm, 对应立方 CdS 的(111)晶面^[31], 观察 发现图中分布着一些深灰色近似圆形的区域, 测量 后发现深灰色区域的晶格间距为 0.23 nm, 对应于 Au 的(111)晶面^[32], 可以推断该圆形区域为 Au 纳 米粒子,表明利用超声驱动法能够成功地在 CdS 上 沉积 Au 纳米粒子,并使二者紧密结合,有利于光生 电子在界面间的迁移和传输,与 XPS 谱图结果一致.

图 4a 是 1.0% (质量分数) Au/CdS 的高角度环 形暗场扫描透射电镜图(HAADF-STEM). 如图 4 (b-d)所示, X 射线能谱分析表明 Cd、S、Au 元素



图4 (a) 1.0%(质量分数)Au/CdS的STEM图和(b-d)EDS元素扫描图 Fig.4 (a) STEM image and (b-d)EDS elemental mapping of 1.0%(Mass fraction)Au/CdS

呈均匀分布,说明Au在CdS表面的沉积比较均匀.

2.5 光学性质分析

利用紫外 - 可见漫反射光谱研究了样品的光学 吸收特性.图5显示出纯CdS和不同Au沉积量的Au/ CdS的吸收曲线相似,吸收带边都在580 nm 左右,与 立方相CdS的吸收阈值吻合.说明超声沉积Au不会 改变CdS的本征带隙,即Au的沉积只是对CdS基底 表面进行修饰,并没有掺入到CdS晶格中.随着Au沉 积量的增加,样品在可见光区的吸收强度逐渐增强.

2.6 产氢活性和稳定性

以 300 W 氙灯($\lambda \ge 420$ nm)作为光源,乳酸 作为电子牺牲剂,对样品进行产氢活性测试.如图



图5 纯CdS及不同Au沉积量Au/CdS的紫外-可见 漫反射光谱

Fig.5 UV-vis diffuse reflectance spectra of pure CdS and Au/ CdS with different amount of deposited Au

6a所示, 纯 CdS的产氢速率低至 0.31 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 可能是光生载流子快速复合所致. 超声沉积 Au后, 氢气的析出速率显著提高, 表明超声沉积 Au是提高 产氢效率的有效方法. 当沉积量达到 1.0%(质量分数)时, 样品的产氢速率达到最大, 为 6.7 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 是纯CdS产氢速率的21.6倍. 产氢活性测试表明, 进一步提高 Au 的沉积量后, 样品的产氢速率反而开 始下降, 推测是过量的 Au 阻碍了 CdS 对光的吸收以



及对牺牲试剂的吸附所致[33].

稳定性是评价催化剂性能好坏的一个重要指标.以1.0%(质量分数)Au/CdS为代表样品,通过循环测试对其稳定性进行了探究.从图 6b中可看出,经过3次循环产氢实验后,样品的光催化产氢速率无明显下降,这说明超声沉积制备的Au/CdS在光催化产氢过程中有较高的稳定性.



图 6 (a) 纯 CdS 及不同 Au 沉积量的 Au/CdS 光催化产氢速率; (b) 1.0% (质量分数)Au/CdS 的循环产氢实验 Fig.6 (a) Photocatalytic H₂ evolution rates of pure CdS and Au/CdS with different amount of deposited Au; (b) Cycling photocatalytic H₂ evolution of 1.0% (Mass fraction) Au/CdS

2.7 荧光发射光谱及电化学阻抗图谱

在 Au/CdS 体系中, CdS 被光激发后产生光生 电子和空穴. Au 作为一种助催化剂, 通过捕获 CdS 的光生电子, 提高了 CdS 光生电子和空穴的分离效 率.同时, Au 还能为产氢反应提供活性位点, 迅速 消耗捕获的光生电子.为进一步探究 Au/CdS 体系 中光生电子和空穴的分离效率,分别测定了纯 CdS 和 1.0%(质量分数)Au/CdS 的荧光发射光谱(PL). 如图 7a 所示,纯 CdS 体现出较强的荧光发射峰,而 沉积 Au 样品的荧光峰强度明显减弱,说明超声驱





动沉积 Au 可有效促进 Au/CdS 界面电子转移,使得体系中光生电荷分离效率提高.

通过电化学阻抗图谱(EIS)研究了电荷分离和 转移效应.图 7b 为两个样品的电化学阻抗谱(EIS), 奈奎斯特曲线的曲率半径越小说明电荷转移阻力越 小,即光生电荷的分离和转移效率越高.从图中可 明显看出,沉积 Au 后样品的 EIS 曲线的曲率半径 比纯 CdS 的小,证实超声沉积 Au 的方法使得光生 电子在 Au 和 CdS 紧密接触的界面上能够有效分离 和转移.两个样品的电化学阻抗谱(EIS)结果与它 们的产氢活性测试结果一致.HRTEM 和 XPS 的测 试结果表明利用超声驱动法在 CdS 基底上沉积 Au 能够使得 Au 和 CdS 之间的界面接触良好,荧光发 射光谱及电化学阻抗图谱进一步证实了紧密接触的 界面对电子实现有效转移起到了关键性作用.

3 结论

综上所述,以 HAuCl₄ 为前驱体,在甲醇水溶液 中,通过超声驱动法还原得到了 Au 纳米粒子并将 其沉积在 CdS 上,得到的 Au/CdS 复合材料,特别 是 1.0% (质量分数)的 Au/CdS,在可见光照射下具 有比纯 CdS 更高的光催化产氢活性.结果表明,Au 纳米粒子在 CdS 基底上的沉积以及二者之间紧密 接触的界面,共同促使体系中的光生电荷得以有效 分离和转移,提高了 Au/CdS 体系的光催化产氢活 性和稳定性.总之,这项工作为在硫化物上沉积贵 金属来制备复合材料提供了一种简单、绿色、高效 的方法,在光催化产氢领域具有积极意义.

参考文献:

[1] a. Liang Q, Liu L, Wu Z, et al. Polytriptycene@ CdS double shell hollow spheres with enhanced interfacial charge transfer for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mat Chem A, 2021, 9(14): 9105-9112.

> b. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jingyun(李景云), *et al.* Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化 反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分 子催化), 2021, **35**(4): 375–389.

> c. Jin Xing-zhi(金兴智), Shao Yi-liang(邵怡亮), Zheng Yi(郑毅), *et al.* Progress in modification of strontium titanate photocatalyst(钛酸锶光催化剂的改性研究进

展) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2020, 34(6): 559-568.

 [2] a. Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances
 [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(15): 5234–5244.

b. Cheng Xiang(程 翔), Bi Ying-pu(毕迎普). Research advancement of the TiO₂ nanoarrays photoanode for photoelectrochemical water splitting(TiO₂纳米阵列光阳 极光电催化水分解研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(4): 341–365

c. Liu Hong-xia(刘 洪 霞), Lu Gong-xuan(吕 功 煊). Research progress for hydrogen evolution from formaldehyde(甲醛催化制氢的研究进展)[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2020, **34**(3): 210-226

- [3] a. Reddy D A, Kim E H, Gopannagari M, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by integrating dual cocatalysts on heterophase CdS nano-junctions[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2018, 6(10): 12835–12844.
 - b. Feng Chen-chen(冯晨晨), Zhang Ya-jun(张亚军), Bi Ying-pu(毕迎普). Research progress and challenges of *α*-Fe₂O₃ photoanode for photoelectrochemical water splitting(*α*-Fe₂O₃光阳极光电化学分解水的研究进展 与挑战)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2020, **34**(3): 227-241.

c. Wang Yu-ying(王玉营), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链 二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.

- [4] Qu Y, Sun N, Humayun M, et al. Improved visiblelight activities of nanocrystalline CdS by coupling with ultrafine NbN with lattice matching for hydrogen evolution[J]. Sustain Energy Fuels, 2018, 2(3): 549– 552.
- [5] Roy S, Bhunia A, Schuth N, et al. Light-driven hydrogen evolution catalyzed by a cobaloxime catalyst incorporated in a MIL-101(Cr) metal-organic framework[J]. Sustain Energy Fuels, 2018, 2(6): 1148–1152.
- [6] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.
- [7] Ma L, Chen Y L, Yang D J, et al. Multi-interfacial plasmon coupling in multigap (Au/AgAu)@CdS core-shell hybrids for efficient photocatalytic hydrogen generation
 [J]. Nanoscale, 2020, 12(7): 4383–4392.

- Luo B, Song R, Geng J F, et al. Towards the prominent cocatalytic effect of ultra-small CoP particles anchored on g-C₃N₄ nanosheets for visible light driven photocatalytic H₂ production [J]. Appl Catal B, 2019, 256(5): 117819.
- [9] Zhang S, Liu X, Liu C, et al. MoS₂ quantum dot growth induced by S vacancies in a ZnIn₂S₄ monolayer: Atomic level heterostructure for photocatalytic hydrogen production[J]. ACS Nano, 2018, 12(1): 751–758.
- [10] a. Guan Z, Xu Z, Li Q, *et al.* AgIn₅S₈ nanoparticles anchored on 2D layered ZnIn₂S₄ to form 0D/2D heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B*, 2018, 227(5): 512–518.
 b. Wang Chun-yan(王春艳), Wu Wen-hui(武文慧), Shi Xiao-min(史晓敏), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies(不同形貌ZnS基纳米复合材料的制备及光催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, 35(2): 141–150.
- [11] Gopinath C S, Nalajala N. A scalable and thin film approach for solar hydrogen generation: A review on enhanced photocatalytic water splitting[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(3): 1353-1371.
- [12] Yan X, Jin Z L, Zhang Y P, et al. Controllable design of double metal oxide (NiCo₂O₄)-modified CdS for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(8): 4501-4512.
- [13] Stroyuk O, Raevskaya A, Gaponik N. Solar light harvesting with multinary metal chalcogenide nanocrystals[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(14): 5354–5422.
- [14] Kalisman P, Nakibli Y, Amirav L. Perfect photon-tohydrogen conversion efficiency[J]. Nano Lett, 2016, 16 (3): 1776–1781.
- [15] Feng Z, Wang Y, Song J, et al. Immobilizing CdS quantum dots and dendritic Pt nanocrystals on thiolated graphenenanosheets toward highly efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. Nanoscale, 2013, 5(20): 9830–9838.
- [16] Majeed I, Nadeem M A, Al-Oufi M, *et al.* On the role of metal particle size and surface coverage for photocatalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system
 [J]. *Appl Catal B*, 2016, **182**: 266–276.
- [17] Zhang Z, Huang Y, Liu K, et al. Multichannel-improved charge-carrier dynamics in welldesigned heteronanostructural plasmonic photocatalysts toward highly efficient solar-to-fuels conversion[J]. Adv Mater, 2015, 27(39): 5906-5914.
- [18] Chen Y, Zeng D, Cortie M B, et al. Seed-induced growth

of flower-like Au-Ni-ZnO metal-semiconductor hybrid nanocrystals for photocatalytic applications[J]. *Small*, 2015, **11**(12): 1460–1469.

- [19] Yu Z B, Xie Y P, Liu G, et al. Self-assembled CdS/Au/ ZnO heterostructure induced by surface polar charges for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. J Mater Chem A, 2013, 1(8): 2773–2776.
- [20] Liu S Q, Xu Y J. Efficient electrostatic self-assembly of one-dimensional CdS-Au nanocomposites with enhanced photoactivity, not the surface plasmon resonance effect
 [J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 9330–9339.
- [21] Ma X, Zhao K, Tang H J, et al. New insight into the role of gold nanoparticles in Au@CdS core-shell nanostructures for hydrogen evolution[J]. Small, 2014, 10(22): 4664– 4670.
- [22] Nguyen T D, Dinh C T, Do T O. Tailoring the assembly, interfaces, and porosity of nanostructures toward enhanced catalytic activity[J]. Chem Commun, 2015, 51(4): 624-635.
- [23] Shen L, Xia Y, Lin S, et al. An unsaturatedmetal sitepromoted approach to construct strongly coupled noble metal/HNb₃O₈ nanosheets for efficient thermo/ photocatalytic reduction[J]. Nanoscale, 2017, 9(38): 14654-14663.
- [24] Xu Y, Du C, Steinkruger J D, et al. Microwave-assisted synthesis of AuNPs/CdS composite nanorods for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Mater Sci, 2019, 54: 6930–6942.
- [25] Pol V G, Grisaru H, Gedanken A. Coating noble metal nanocrystals (Ag, Au, Pd, and Pt) on polystyrene spheres via ultrasound irradiation[J]. *Langmuir*, 2005, 21(8): 3635–3640.
- [26] Pol V G, Srivastava D N, Palchik O, et al. Sonochemical deposition of silver nanoparticles on Silica spheres [J]. Langmuir, 2002, 18(8): 3352–3357.
- [27] Pol V G, Gedanken A, Calderon-Moreno J. Deposition of gold nanoparticles on Silica spheres: A sonochemical approach[J]. Chem Mater, 2003, 15(5): 1111–1118.
- [28] Zhong Z, Mastai Y, Koltypin Y, et al. Sonochemical coating of nanosized Nickel on Alumina submicrospheres and the interaction between the Nickel and Nickel Oxide with the substrate[J]. Chem Mater, 1999, 11(9): 2350– 2359.
- Yu J C, Yu J, Ho W. Preparation of highly photocatalytic active nanosized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation
 [J]. Chem Comm, 2001, 19: 1942–1943.
- [30] Shen Q Q, Xue J B, Mi A, et al. The study on properties of

CdS photocatalyst with different ratios of zinc-blende and wurtzite structure [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(43): 20930–20935.

- [31] Ning X F, Meng S G, Fu X L, et al. Efficient utilization of photogenerated electrons and holes for photocatalytic selective organic syntheses in one reaction system using a narrow band gap CdS photocatalyst[J]. Green Chem, 2016, 18(12): 3628–3639.
- [32] Nasir M S, Yang G R, Ayub L, et al. In situ decoration

Ultrasound-driven Deposition of Au Nanoparticles on CdS for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution

HOU Hui-xia, ZHANG Jing-yi, CAI Ping-long, LIN Jun^{*} (*Renmin University of China, School of Science, Beijing 100872, China*)

Abstract: A facile and rapid ultrasound-driven approach was utilized to deposit Au nanoparticles on CdS substrate

with HAuCl₄ as a precursor in methanol, which was achieved by ultrasonic irradiation in an ultrasonic cleaning bath. The photocatalytic hydrogen evolution activity of the resulted Au/CdS is significantly enhanced, even up to 6.7 mmol·g⁻¹·h⁻¹, which is 21.6 times as many as that of pure CdS. Various characterizations revealed that ultrasound irradiation can drive the reduction of Au³⁺ in the precursor (HAuCl₄) and the close interaction of the formed Au nanoparticles to the surface of CdS, which effectively improves the separation efficiency of photogenerated charges and enhances photocatalytic hydrogen production. This work provides a new perspective for the rapid and efficient preparation of metal/semiconductor catalysts with excellent photocatalytic performance for hydrogen evolution. **Key words**: ultrasound-driven approach; photocatalytic hydrogen evolution; gold nanoparticles; CdS

of g-C₃N₄ quantum dots on 1D branched TiO₂ loaded with plasmonic Au nanoparticles and improved the photocatalytic hydrogen evolution activity[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **519**(30): 146208.

[33] Liu S Z, Guo Z, Qian X H, et al. Sonochemicaldeposition of ultrafine metallic Pt nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Sustain Energy Fuels, 2019, 3(4): 1048–1054.