

不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响

王玉营¹, 陈建彪^{1*}, 张旭强^{1,2}, 吕功煊^{2*}

(1. 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 西北师范大学物理与工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用一步水热法合成方法, 分别利用乙二胺(1,2-EDA), 1,3-丙二胺(1,3-PDA), 1,4-丁二胺(1,4-BDA)和 1,5-二氨基戊烷(1,5-PDA) 4 种不同碳链长度的直链二胺与氧化石墨烯(GO)进行胺缩合反应(ACR), 在 GO 表面构筑了链接基团, 再利用这些经过化学修饰的 GO 为载体, 构筑了染料敏化的光催化剂, 研究了它们在可见光辐照下的产氢性能. 结果表明, 用乙二胺经 ACR 反应处理的 GO 呈现出皱褶结构, 所制备的催化剂较未处理催化剂的产氢活性高出 1.9 倍, 反应 2 h 产生 1308.6 μmol 的氢气, 而用其它二胺处理过的 GO 活性并没有明显变化. 多种表征方法的结果表明, 乙二胺通过 ACR 反应在 GO 上形成了具有共轭特性的皱褶官能团, 这些官能团缩短了 GO 表面电荷传输路径, 提高了催化剂的电荷传导能力, 催化剂表现出更高的电导率、更长的激子寿命, 制氢催化活性也更高. 相反, 其它二胺不能形成具有共轭特性的官能团, 因此催化活性变化不明显, 甚至还有降低. 结果表明, 在 GO 上修饰适当的官能团是一种构筑高效太阳能光催化制氢催化剂的新策略.

关键词: 直链二胺; 胺缩合; 敏化光催化制氢; 高导电性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

良好的导电特性对能源储存与转化和催化材料是十分重要的, 因为优异的导电性能很大程度上取决于电子的传输过程. 因此, 由于石墨烯中碳原子有特殊的 sp^2 杂化价电子, 石墨烯及其相关衍生物的研究已经成为材料和催化科学研究的热点, 电导率的大幅度提升显著推动了石墨烯在多个领域的应用^[1-3].

石墨烯及其衍生物的电荷转移性能可以通过更改其拓扑结构来进一步提高, 这主要是因为电导率也与构型密切相关, 例如, 魔角石墨烯超晶格中的非常规超导性和纳米带的异常(光电)电子特性碳同素异形体表现出非常高的导电特性^[4-6]. 模板方法, 光刻和 CVD 方法已被广泛应用于制造具有特殊拓扑结构的石墨烯, 实现完美的形貌控制和精确的层选择^[7-9]. 但是用这些方法进行大规模和大尺寸制备特异拓扑构型的石墨烯仍然很具挑战, 因为最终需要将此类石墨烯转移到另一个基板上才能制造电子设备, 这不可避免地损害了石墨烯的晶体质量和物理性能^[10-12].

最近的研究表明, 通过新构型, 新拓扑结构的构建或提高共轭程度、优化电荷传输路径将显著提高电子转移能力和石墨烯的电性能. 例如, Zhang 等^[13-14]通过碘化构建了等效的石墨烯莫比乌斯带状拓扑结构, 或通过制造共面结构为电荷转移提供便捷的途径, 相应的材料都表现出明显提高的性能. Hoyt 等^[15]报道了使用聚碘化物作为额外的电荷转移通道, 可以改善和提升电荷转移的碘掺杂石墨烯的电子性能. 更为理想的方法是将石墨烯上空间上分离的两个点连接起来, 利用带状分子缝合线形成桥, 为石墨烯中的电荷转移提供短而便捷的路径, 这样材料的导电性能可以大幅度的提高. 已经知道, GO 上的羰基可通过胺缩合反应与胺基反应, 利用两端有胺基的脂肪胺经过 ACR 反应就能“缝合”石墨烯骨架中的两端, 链接出电荷转移的通道^[16-17].

为此, 使用乙二胺, 1,3-丙二胺, 1,4-丁二胺和 1,5-二氨基戊烷 4 种不同碳链长度的直链二胺与 GO 进行 ACR 反应, 制备出 4 种石墨烯催化剂载体, 经染料敏化制备出可见光制氢催化剂, 系统探

收稿日期: 2019-12-10; 修回日期: 2020-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(11864035, 11364036, 11474231, 11464041, 21433007, 21673262)(The National Natural Science Foundation of China (Grant No.11864035, 11364036, 11474231, 11464041, 21433007, 21673262 and 11474231)).

作者简介: 王玉营(1993-), 女, 硕士研究生, 光催化, E-mail: 18394338473@ 163.com; yuying_wang@nwnu.edu.cn(Wang Yuying(1993-), female, pursuing M.D, Photocatalytic direction, E-mail: 18394338473@ 163.com; yuying_wang@nwnu.edu.cn).

* 通讯联系人, E-mail: jibchen@nwnu.edu.cn.; E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

究用不同碳链长度的直链二胺制备的载体对光催化产氢性能的影响. 表征结果表明, EDA 处理过的 GO 通过形成共轭的含氮官能团将 GO 上的两个分离点“缝制”成皱褶拓扑结构, 从而缩短了电荷传输路径. 通过利用这种结构的优势, 电导率得到了显著提高, 电子-空穴复合得到了抑制, 最终制备的催化剂表现出较高可见光驱动的产氢活性.

1 实验部分

1.1 材料

所有化学药品都是购买后直接使用, 没有对其进行进一步的提纯处理. 石墨粉(<33 mesh, CP, 国药化学试剂有限公司, 分析纯, $\geq 99.8\%$), 浓硫酸(H_2SO_4 , $\geq 98\%$, 分析纯, 西陇化工有限公司), 五氧化二磷(P_2O_5 , $\geq 98\%$, 分析纯, 国药试剂控股有限公司), 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99.5\%$, 分析纯, 四川西陇化工有限公司), 硝酸钾(KNO_3 , 分析纯, J&K 科技有限公司), 高锰酸钾(KMnO_4 , $\geq 99.5\%$ 分析纯, 天津科密欧有限公司), 过氧化氢(H_2O_2 , 30%, 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂), 乙二胺(EDA, 分析纯, 国药化学试剂控股有限公司), 1,3-丙二胺(1,3-PDA, 分析纯, 98%, 麦克林有限公司), 1,4-丁二胺(1,4-BDA, 分析纯, 98%, 麦克林有限公司), 1,5-二氨基戊烷(1,5-PDA, 分析纯, 98%, 麦克林有限公司), 氯铂酸钾(K_2PtCl_6 , 分析纯, J&K 科技有限公司), 氯化钡(BaCl_2 , 分析纯, 国药化学试剂控股有限公司), 硼氢化钠(NaBH_4 , 分析纯, 国药控股试剂有限公司), 盐酸(HCl , 37%, 分析纯, 白银良友试剂有限公司), 氢氧化钠(NaOH , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 曙红 Y(EY, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 三乙醇胺(TEOA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司).

1.2 催化剂的制备

高质量的 GO 通过优化的 Hummers 方法由天然石墨制备^[18]. EDA-Gr 是通过 EDA 还原剥落的 GO 胶体悬浮液而合成的. 典型的制备方法如下: 采用超声处理(25 kHz, 250 W), 将 60 mg GO 粉末分散到 30 mL 蒸馏水中, 直到溶液变得均一稳定. 将获得的黄棕色 GO 和 EDA(120 μL , 1.8 mmol)的分散液置于内衬特氟龙衬的不锈钢高压釜中, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 6 h. 然后, 将高压釜冷却至室温. 随后将得到的分散液过滤并用二次水多次洗涤. 然后, 将其在大气压下, 温度-18 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下冷冻 12 h. 最后,

所得样品 1,2-EDA-Gr 储存待用. 同样, 使用相同物质的量的 1,3-PDA, 1,4-BDA, 1,5-PDA 分别制备了对应的 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr, 1,5-PDA-Gr 样品.

1.3 光催化产氢活性测试

在磁力搅拌下, 将经不同二胺 ACR 反应的 GO 或原始的 GO(7 mg)分散在 120 mL 三乙醇胺(TEOA)/ H_2O (pH = 9, v/v = 10%)溶液中, 而后转移至密封的耐热玻璃反应器(200 mL)中, 该反应器具有一个平坦的窗口(有效辐射面积为 13.2 cm^2)和一个硅橡胶隔垫, 用于在环境温度下采样. 然后将 70 mg 曙红 Y 和 400 $\mu\text{L} \times 5 \text{ mg/mL}$ 的 K_2PtCl_6 水溶液添加到该溶液中, 磁力搅拌 30 min 后, 再用 Ar 气体鼓泡将瓶内空气置换 20 min. 用配备有 420 nm 截止滤光片或各种带通滤光片的 300 W Xe 灯作为可见光光源照射. 使用气相色谱仪(Agilent 6820, TCD, 13x 分子筛填充柱, 载气为 Ar 气)测量析氢量.

1.4 表征

光催化剂的 X 射线衍射图谱(XRD)数据使用 Rigaku B / Max-RB 衍射仪采集. 拉曼光谱在型号为 LabRam HR800 JobinYvon 光谱仪上获得. 采用加速电压为 300 kV 的 Tecnai-G2-F3 型场发射透射电镜记录样品的形貌. 所有的电化学测试都在一个三电极体系(Pt 对电极、饱和甘汞电极(SCE)的参比电极和工作电极)的化学工作站(CHI660E)上进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶体结构表征

为研究 GO 和 EDA 发生 ACR 反应前后 GO 的晶体结构和组成, 比较了原始 GO 和 1,2-EDA-Gr 粉末的 XRD 图谱. 如图 1a 所示, 原始 GO 在 11.81 $^{\circ}$ 处显示出明显的(001)衍射峰, 对应于 $d=0.748 \text{ nm}$ 的层间距离^[18]. 层间距离的增加可归因于水分子和各种含氧官能团(如羟基, 环氧基, 羰基和羧基)插入石墨层, 从而促进了 GO 在水性介质中的剥离. 此外还观察到 1,2-EDA-Gr 的宽衍射峰移至 23.94 $^{\circ}$, (002)对应的峰明显向较高衍射角偏移, 表明碳晶格结构的变化和石墨烯石墨化程度的增加. 有趣的是位于 23.94 $^{\circ}$ 的间距 $d=0.372 \text{ nm}$ 处的 1,2-EDA-Gr 的(002)衍射峰比石墨烯层的 0.335 nm 值增大, 表明更多波纹或无序的石墨烯片扩展了堆叠. 这些结果表明 GO 与 EDA 之间的 ACR 反应导致在催化剂载体中形成新的结构部分.

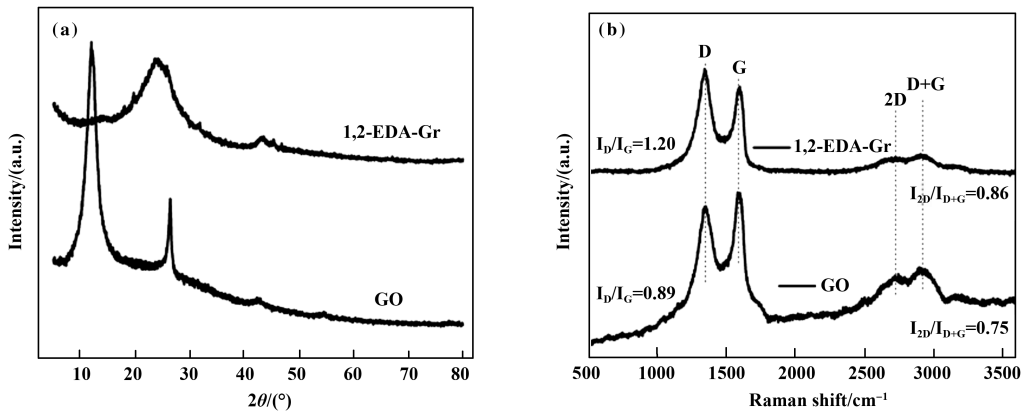


图 1 GO 和 1,2-EDA-Gr 的 (a) XRD 谱图 (b) 拉曼光谱
Fig.1 (a) XRD patterns (b) Raman spectra of pristine GO and 1, 2-EDA-Gr

在图 1b 中，拉曼光谱分别显示了两个明显的谱带 D ($\sim 1347\text{ cm}^{-1}$) 和 G ($\sim 1586\text{ cm}^{-1}$)，此外在 2708 cm^{-1} 和 2907 cm^{-1} 附近还有另外两个微弱但可辨别的振动，分别代表 2D 和 (D + G) 模式. 对于 1,2-EDA-Gr 样品， I_D/I_G 和 I_{2D}/I_{D+G} ，D 频段与 G 频段 (I_D/I_G) 和 2D 频段与 D + G 频段 (I_{2D}/I_{D+G}) 的强度比呈现显著变化，分别为 1.20 和 0.89，高于 GO 样品的相应数据，表示石墨烯的无序度和共轭度都增加^[19]. 这些结果表明，通过 EDA 的缩合导致 GO 中含氧官能团被部分除去，引入更多的 C = C 键和

含 N 的共轭官能团，导致更多的 sp^2 平面区域产生，加剧了石墨烯层的无序性. 上述结果也进一步证实了 XRD 结果，即产生的新结构部分为具有共轭特性的含 N 官能团.

2.2 催化剂的形貌表征

图 2a-b 显示了 ACR 反应前后样品的 TEM 图. 反应前，由于 GO 上带有许多环氧官能团，因此其片层呈现出光滑的二维层状结构^[20]. 在 EDA 缩合处理后，1,2-EDA-Gr 则呈现出如纱布状的皱褶结构 (图 2b). 这是由于 GO 表面锚定了很多高共轭的

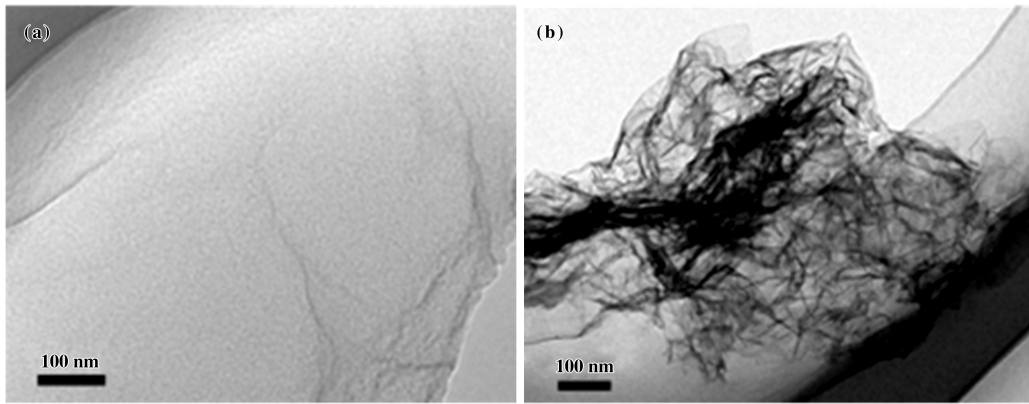


图 2 (a, b) GO 和 1,2-EDA-Gr 的 TEM 图像
Fig.2 (a, b) Low-magnification TEM images

含 N 官能团和环氧官能团的还原所致^[21]，就像连接石墨烯的“电缆”，EDA 通过石墨烯上的含氧官能团将两个分离的点缝合成皱纹结构.

2.3 催化剂的电化学分析

以上结果证实我们成功使用 EDA 合成了高共轭的具有褶皱的石墨烯催化剂载体. 为了研究不同碳链长度的直链二胺与 GO 发生 ACR 后的样品对

其载流子传输动力学和光响应的直接影响，进行了一系列电化学测试. 在 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 和 $10\% (\text{v/v})$ TEOA 混合电解液溶液中进行了循环伏安 (CV) 研究，当扫描速率为 10 mV s^{-1} 时，用 5 种催化剂制备的工作电极在 $-1.0 \sim 1.0\text{ V}$ 的电位范围之间的氧化和还原电位如图 3a 所示，所有催化剂电极显示出无特征的 CV，这与以前的报道相吻合. 电化学阻

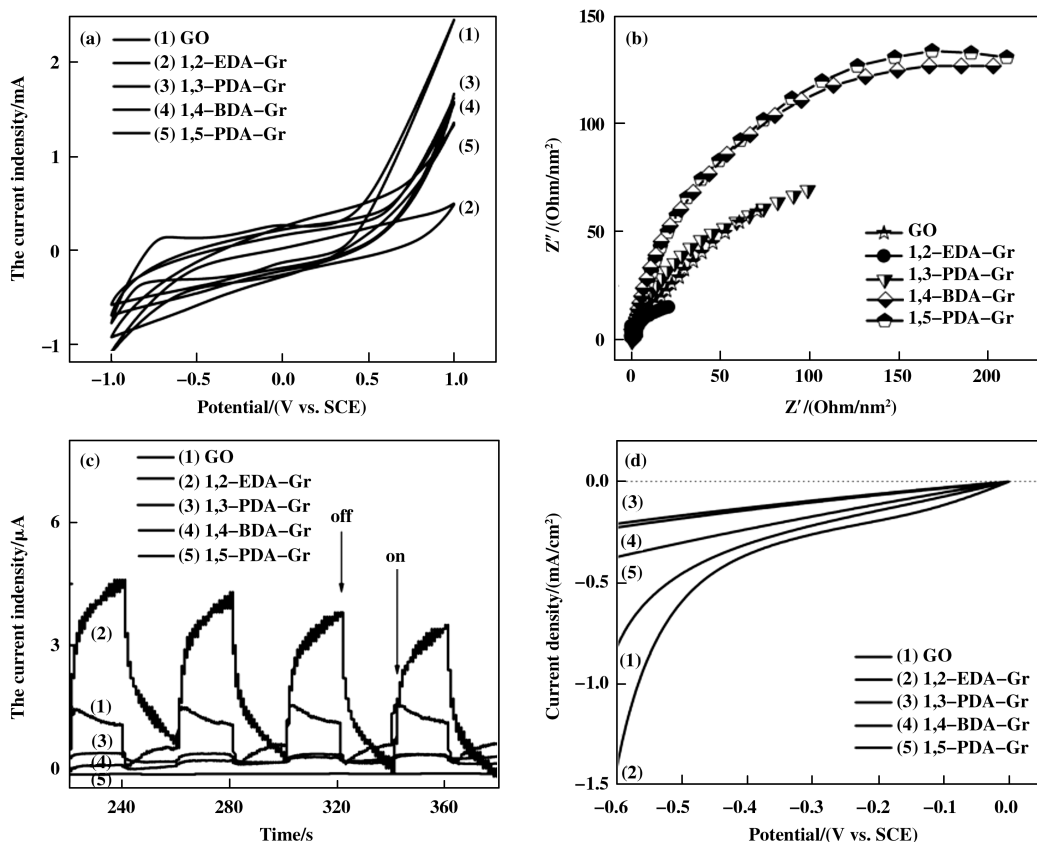


图 3 在 0.1 mol/L Na_2SO_4 和 10% (v/v) TEOA 混合液中 GO, 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr, 1,5-PDA-Gr 和 1,2-EDA-Gr 的 (a) 循环伏安图 (b) Nyquist 图 (c) 光响应曲线 (d) LSV 光谱. 扫描速率: 10 mV / s
Fig.3 (a) Cyclic voltammograms, (b) Nyquist plots, (c) Photo response i-t curve, (d) LSV spectra for pristine GO, 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr, 1,5-PDA-Gr and 1,2-EDA-Gr in a 0.1 mol/L Na_2SO_4 and 10% (v/v) TEOA mixed solution (inset is the equivalent circuit used to fit an experimental curve)
Data of CV shown are for the second scan. Sweep rate: 10 mV/s

抗谱(EIS)绘制在图 3b 中. 1,2-EDA-Gr 的阻抗弧的半径比其他催化剂载体要小得多. 它证实了 1,2-EDA-Gr 可以更有效地分离和运输光生载流子. 图 3c 给出了催化剂的瞬态光响应 i-t 曲线, 它表明 1,2-EDA-Gr 表现出最高的光响应, 这也证明 1,2-EDA-Gr 可以在可见光照射下快速分离电子和空穴, 结果与图 3d 中的线性扫描伏安法 (LSV) 测量非常吻合. 与 GO 相比, 经过 ACR 处理后, 具有适合的碳链长度的 EDA 能在 GO 上构筑高共轭的含氮官能团链接基团并将石墨烯的表面“缝合”成褶皱结构, 因而其具有高电流密度和低启动电位, 这不仅抑制了光生 e^-h^+ 对的复合并且促进了光生 e^-h^+ 的快速分离. 而其他 3 种不同的二胺缩合制备催化剂载体, 因为没有适合构筑这种具有共轭特性的链接官能团, 因而电子输运性能不明显或略有降低.

2.4 光催化活性测试

通过测试可见光照射下的氢气的释放速率来评估其光催化活性. 为了实现可见光催化制氢, 催化剂预先用曙红 Y 染料敏化, 同时将等量的铂原位沉积在不同载体上. 根据图 4 所示的结果, 由不同载体制备的催化剂中产生的 H_2 量遵循 1,2-EDA-Gr > GO > 1,3-PDA-Gr > 1,4-BDA-Gr > 1,5-PDA-Gr 的顺序. GO, 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr 和 1,5-PDA-Gr 催化剂在 2 h 内分别产生了 680.2, 527.4, 418.1 和 371.6 μmol 的氢气, 而 1,2-EDA-Gr 催化剂在相同条件下可放出 1308.6 μmol 的氢气, 约分别为 GO, 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr 和 1,5-PDA-Gr 催化剂的 1.9, 2.5, 3.1 和 3.5 倍. 这与电化学表征结果一致, 证实了催化剂载体的导电性与催化剂光催化的活性密切相关. 而具有适当的碳链长度 EDA 能够

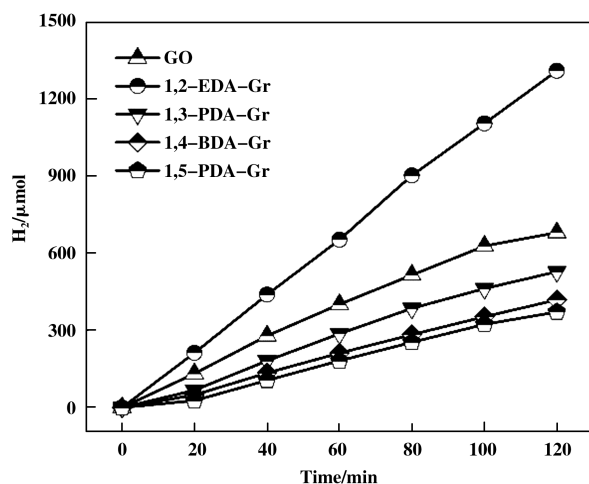


图 4 不同催化剂在可见光($\lambda \geq 420$ nm)持续照射 120 min, 120 mL 10% (v/v) TEOA 水溶液 (pH = 9) 中的氢气释放量
Fig.4 The hydrogen evolution amount of Eosin Y photosensitized graphene sheets systems in 120 mL 10% (v/v) TEOA aqueous solution (pH=9) under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm) for 120 min

在石墨烯构筑共轭含 N 的链接官能团, 并将石墨烯缝合出皱褶结构. 该共轭官能团大大缩短了电子传输路径, 为电子传输提供了捷径, 从而显著提高了光催化产氢活性.

3 结论

采用一步水热法, 分别使用乙二胺, 1,3-丙二胺, 1,4-丁二胺和 1,5-二胺基戊烷 4 种不同的直链二胺缩合处理 GO, 制备了 4 种对应的石墨烯载体, 采用原位光还原氯铂酸钾法制备了 5 种以石墨烯 (GO, 1,2-EDA-Gr, 1,3-PDA-Gr, 1,4-BDA-Gr, 1,5-PDA-Gr) 为载体的 Pt 敏化光催化剂, 系统研究了不同二胺处理的载体对催化剂电化学性能的影响. 5 种催化剂对光催化分解水的催化性能顺序为 1,2-EDA-Gr > GO > 1,3-PDA-Gr > 1,4-BDA-Gr > 1,5-PDA-Gr. 其中以 1,2-EDA-Gr 为载体的催化剂电化学性能最佳, 具有最小的电化学阻抗, 具有最大的光生电流, 且光催化水分解产氢的活性最高. EDA 相较于其他 3 种更长碳链的直链二胺, 它具有最适合的碳链长度. 能够在石墨烯上构筑共轭链接官能团并将石墨烯缝合出皱褶结构. 由于这些官能团的存在缩短了 GO 表面电荷传输路径, 提高了电荷在催化剂上的传导能力, 因而催化剂表现出更高的电导率、更长的激子寿命, 更高的制氢催化活性.

反之, 其它二胺不能形成具有共轭特性的官能团, 因此其催化活性变化不显著, 甚至略有下降. 结果表明, 通过适当的官能团修饰是一种构筑高效 GO 太阳能光催化制氢催化剂的新策略.

参考文献:

- [1] a. Cho J, Lee H, Nam K-H, *et al.* Enhanced electrical conductivity of polymer nanocomposite based on edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets [J]. *Compos Sci Technol*, 2020, **189**: 108001.
b. Li Meng-hui (李孟辉), Yuan Ming-wei (袁鸣蔚), Huang Jia (黄佳), *et al.* Application of graphene and its derivatives in catalysis (石墨烯及其衍生物在催化领域的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 190-199.
c. Wang Bing-yang (汪兵洋), Zheng Zhi-wen (郑治文), Zhao Kang (赵康), *et al.* Application of non-covalent functionalized graphene/carbon nanotubes supported metal complex catalyst in catalytic reaction (非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(1): 90-101.
- [2] a. Liu Y, Yang M, Pang K, *et al.* Environmentally stable macroscopic graphene films with specific electrical conductivity exceeding metals [J]. *Carbon*, 2020, **156**: 205-211.
b. Tang Dan (唐丹), Yin Meng-yun (尹梦云), Song Xue-ping (宋雪平), *et al.* Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) photocatalyzed degradation MO using EDTA as efficient accelerating agent (EDTA 有效促进石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 光催化降解甲基橙) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 461-470.
c. Guo Hui-xia (郭惠霞), Yan Ren-xiang (闫任翔), Xi Xiao-hua (席晓华). Oxygen reduction reaction mechanisms on Pt-doped graphene oxide catalysts in acidic medium: DFT study (Pt 掺杂氧化石墨烯在酸性介质中催化氧还原反应 DFT 研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(5): 471-480.
- [3] a. Yang L, Weng W, Fei X, *et al.* Revealing the interrelation between hydrogen bonds and interfaces in graphene/PVA composites towards highly electrical conductivity [J]. *Chem Eng J*, 2020, **383**: 123126.
b. Chen Song-cong (陈松丛), Han Feng (韩峰), Liu Jian-hua (刘建华), *et al.* Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts (离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料催化反应研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)*

- (分子催化), 2018, **32**(4): 382–396.
- c. Yan Chao(晏超), Huang Guan(黄冠), Gao Yu-gui(高钰贵), *et al.* The performance of catalytic oxidize ethylbenzene over cobalt tetra (*p*-nitrophenyl) porphyrin supported on graphene oxide(氧化石墨烯固载四(*p*-硝基苯基)钴卟啉催化氧化乙苯的性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(2): 163–173.
- d. Lu Gong-xuan(吕功煊), Tian Bin(田彬). Formation of deuterium and helium during photocatalytic hydrogen generation from water catalyzed by Pt-graphene sensitized with Br-dye under visible light irradiation9 溴染料敏化担载 Pt 石墨烯催化可见光制氢、氘和氦) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(2): 101–104.
- [4] Cao Y, Fatemi V, Fang S, *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, **556**(7699): 43–50.
- [5] Cao Y, Fatemi V, Demir A, *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, **556**: 80–84.
- [6] Fan Q, Martin-Jimenez D, Ebeling D, *et al.* Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(44): 17713–17720.
- [7] Chen Y, Hou X, Liao M, *et al.* Constructing a “pea-pod-like” alumina-graphene binary architecture for enhancing thermal conductivity of epoxy composite [J]. *Chem Eng J*, 2020, **381**: 122690.
- [8] Kato R, Hatano Y, Kasahata N, *et al.* High-precision thickness control of ice layer on CVD grown bilayer graphene for cryo-TEM [J]. *Carbon*, 2020, **160**: 107–112.
- [9] Maarof S, Ali A A, Hashim A M. Synthesis of large-area single-layer graphene using refined cooking palm oil on copper substrate by spray injector-assisted CVD [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2019, **14**(1): 143.
- [10] Mattevi C, Kim H, Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(10): 3324–3334.
- [11] Li X, Cai W, An J, *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils [J]. *Science*, 2009, **324**(5932): 1312–1314.
- [12] Kim K S, Zhao Y, Jang H, *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, **457**(7230): 706–710.
- [13] Zhang X, Tian B, Zhen W, *et al.* Construction of möbius-strip-like graphene for highly efficient charge transfer and high active hydrogen evolution[J]. *J Catal*, 2017, **354**: 258–269.
- [14] Li Z, Tian B, Zhen W, *et al.* Enhancing photoactivity for hydrogen generation by electron tunneling via flip-flop hopping over möbius strip-like RGO [J]. *Appl Catal B*, 2017, **219**: 501–510.
- [15] Hoyt R A, Remillard E M, Cubuk E D, *et al.* Polyiodide-doped graphene [J]. *J Phys Chem C*, 2016, **121**(1): 609–615.
- [16] Wang R, Wang Y, Xu C, *et al.* Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(4): 1194–1200.
- [17] Park S, Hu Y, Hwang J O, *et al.* Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping [J]. *Nat commun*, 2012, **3**(1): 1–8.
- [18] William S, Hummers J R, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, **80**(6): 1339–1339.
- [19] Nordenström A, Iakunkov A, Sun J, *et al.* Thermally reduced pillared GO with precisely defined slit pore size [J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(12): 6831–6839.
- [20] Zhao J, Huang Y, Li Y, *et al.* Superhigh-exfoliation graphene with a unique two-dimensional (2D) microstructure for lubrication application [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **513**: 145608.
- [21] He H, Klinowski J, Forster M, *et al.* A new structure model for graphite oxide [J]. *Chem Phys Lett*, 1998, **287**(1/2): 53–56.
- [22] Chen Y, Li D, Yang W, *et al.* Effects of different amine-functionalized graphene on the mechanical, thermal, and tribological properties of polyimide nanocomposites synthesized by in situ polymerization [J]. *Polymer*, 2018, **140**: 56–72.

Effects of Different Linear Diamines on the Performance of Photocatalysts for Hydrogen Production of Sensitized Graphene

WANG Yu-ying¹, CHEN Jian-biao^{1*}, ZHANG Xu-qiang^{1,2}, LU Gong-xuan^{2*}

(1. Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province,

College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. National Key Laboratory of Carbonyl Synthesis and Selective Oxygenation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 73000, China)

Abstract: The amine condensation reaction (ACR) of graphite oxide (GO) with Ethylenediamine (1,2-EDA), 1,3-propanediamine (1,3-PDA), 1,4-ethylenediamine (1,4-BDA) and 1,5-diaminopentane (1,5-PDA) were used to synthesize catalyst carriers with linking groups by a one-step hydrothermal synthesis method. Then these chemically modified GOs were used to construct dye-sensitized photocatalysts. Their photocatalytic hydrogen production performances under on visible light irradiation were investigated. The results showed that GO treated with ethylenediamine by ACR reaction showed a wrinkled structure and a 1.9-fold higher hydrogen production activity than the untreated catalyst. The catalyst produced 1308.6 μmol of hydrogen in 2 hours. The activity of GO treated with other diamines did not present significant enhanced activities. The characterization results showed that ethylenediamine formed wrinled-like functional groups with conjugate properties on GO through the ACR reaction. These functional groups shorten the charge transfer path on the surface of GO, increased the charge transfer ability, making catalyst exhibiting higher conductivity, longer exciton life and higher hydrogen catalytic activity. The results in this paper indicate that GO with a suitable functional group modification is a new strategy for constructing efficient solar photocatalytic hydrogen production catalysts.

Key words: linear diamine; amine condensation reaction; sensitized photocatalytic hydrogen production; high conductivity