

# Effect of DEG on the Structure of TiO<sub>2</sub>

Keyue Wu<sup>1,2\*</sup>, Jingfeng Zhou<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Electrical and Photoelectronic Engineering, West Anhui University, Lu'an Anhui

<sup>2</sup>Research Center of Atoms Molecules and Optical Applications, West Anhui University, Lu'an Anhui

Email: \*wukeyue@wxc.edu.cn

Received: Dec. 24<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jan. 11<sup>th</sup>, 2018; published: Jan. 31<sup>st</sup>, 2018

---

## Abstract

TiO<sub>2</sub> microspheres and nanoflowers were prepared from PTO, water and DEG by hydrothermal method. The characterizations of TiO<sub>2</sub> microspheres and nanoflowers were carried out by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results showed that the TiO<sub>2</sub> structures were changed from microsphere to nanoflower with decreasing ratio of DEG/water from 1:1.7 to 1:5. The XRD results showed that the crystal changed from rutile to rutile and anatase. The mechanism of growth mode was also studied.

## Keywords

TiO<sub>2</sub>, Microsphere, Nanoflower, DEG

---

# 二甘醇(DEG)对TiO<sub>2</sub>形貌结构影响的研究

吴克跃<sup>1,2\*</sup>, 周井峰<sup>1</sup>

<sup>1</sup>皖西学院电气与光电工程学院, 安徽 六安

<sup>2</sup>皖西学院原子分子与光学应用研究中心, 安徽 六安

Email: \*wukeyue@wxc.edu.cn

收稿日期: 2017年12月24日; 录用日期: 2018年1月11日; 发布日期: 2018年1月31日

---

## 摘要

以草酸钛钾(K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-PTO)为钛源, 二甘醇(DEG)和水作为溶剂, 制备了TiO<sub>2</sub>微球和纳米花。利用X射线衍射和扫描电镜对TiO<sub>2</sub>的形貌和结构进行了分析。利用透射电镜对TiO<sub>2</sub>纳米花进行了结构分析。结果表明: 溶剂中DEG和水的比例对TiO<sub>2</sub>形貌有着重要的影响, 当DEG和水比例为1:1.7时, TiO<sub>2</sub>呈纳米球状; 当DEG和水的比例为1:5时, TiO<sub>2</sub>呈纳米花结构。XRD结果表明随着溶液中水含量的增加, TiO<sub>2</sub>结构

\*通讯作者。

文章引用: 吴克跃, 周井峰. 二甘醇(DEG)对 TiO<sub>2</sub> 形貌结构影响的研究[J]. 材料科学, 2018, 8(1): 53-57.

DOI: 10.12677/ms.2018.81007

从纯金红石型变为锐钛矿和金红石混合型。讨论了TiO<sub>2</sub>形貌随DEG含量变化的机理。

## 关键词

二氧化钛, 微米球, 纳米花, 二甘醇

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

纳米二氧化钛具有化学稳定性好、氧化还原性强等特点, 被广泛应用于太阳能电池、光催化等光电器件中[1] [2] [3] [4] [5]。分级结构 TiO<sub>2</sub> 由于其新颖的性能, 被广泛研究。比如: 纳米管[6]、纳米球[7]、纳米花[8]等具有大比表面积、高光能收集能力、快速电子传输能力等特性。研究表明溶剂对分级 TiO<sub>2</sub> 的结构有着重要的影响。比如: Chen 等以 DETA 为活性剂, 异丙醇钛为钛源, 水热合成了 TiO<sub>2</sub> 纳米片分级球[9]; Zhu 等以 EDA 为螯合剂, 二氯化环戊二烯钛为反应前驱, 水热合成出了花状的纳米片分级球[10]; 二甘醇作为结构引导剂、包络剂最近也引起研究者的注意。比如, Wang 等以二甘醇(DEG)作为包络剂, TiCl<sub>4</sub> 作为反应剂, 水热法制备出了 TiO<sub>2</sub> 纳米片微球[11]。而 Wu 和 Roh 等人用 K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 作为钛源, 二甘醇作为结构引导剂, 制备出 TiO<sub>2</sub> 纳米线和纳米管异质结[12] [13]。可见二甘醇对 TiO<sub>2</sub> 结构有着重要的影响。

本文利用草酸钛钾作为钛源, 二甘醇作为包络剂和引导剂, 制备出 TiO<sub>2</sub> 微球和纳米花结构。并探讨了二甘醇和水比例对 TiO<sub>2</sub> 形貌、结构的影响。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂

作为二氧化钛源的草酸钛钾(K<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 作为溶剂的二甘醇(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)均购买于国药集团化学试剂有限公司。所用药品均为分析纯。

### 2.2. 实验过程

将 0.75 g 草酸钛钾溶于 40 mL 二甘醇和水混合溶液中。为了控制 TiO<sub>2</sub> 形貌, 二甘醇和水比例分别为: 1:1.7; 1:3 和 1:5。将得到的反应液放置在 50 ml 的高压釜中, 在 200℃ 条件下水热处理 12 个小时。冷却至室温后, 将其离心 20 分钟, 用去离子水、乙醇冲洗数次, 然后在 70℃ 的空气中干燥。最后, 在空气环境下 500℃ 退火 1 小时。

### 2.3. 分析表征

用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察样品形貌; X 射线衍射仪对样品结构进行分析。

## 3. 结果与分析

图 1 为不同二甘醇含量下制备的 TiO<sub>2</sub>。从图中可以看出, 二甘醇含量对 TiO<sub>2</sub> 形貌有着重要的影响。当二甘醇与水的比例为 1:1.7 时, TiO<sub>2</sub> 呈微球状, 直径约为 5 μm, 如图 1(a)所示。从图 1(a)中还可以看出, 微球表面较为平整。但内部是由纳米线组成, 如图 1(a)插图所示。当二甘醇与水含量为 1:3 时, TiO<sub>2</sub> 同

样呈微球状, 但直径减小为 2  $\mu\text{m}$  左右, 微球是由纳米线组成, 另外从图中可以看出样品表面变得粗糙; 当二甘醇与水的比例为 1:5 时,  $\text{TiO}_2$  呈纳米花状, 纳米花直径约为 500 nm。从图中可以看出, 纳米花是由片状  $\text{TiO}_2$  组成。

图 2 给出了不同二甘醇含量条件下制备出  $\text{TiO}_2$  样品的 X 射线衍射图。当二甘醇与水比例为 1:1.7 和 1:3 时,  $\text{TiO}_2$  呈金红石型结构。在  $27.5^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $41.3^\circ$ 、 $54.4^\circ$ 、 $56.6^\circ$  和  $62.9^\circ$  附近的衍射峰分别对应于金红石  $\text{TiO}_2$  的(110)、(101)、(111)、(211)、(220)和(002)晶面(JCPDF No. 21-1272) [14]。当二甘醇与水比例增加到 1:5 时, 除了金红石相衍射峰外, 在  $25.2^\circ$  和  $48^\circ$  出现新的衍射峰, 分别对应锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的(101)和(200)晶面(JCPDS No. 21-1276) [15]。XRD 结果表明: 二甘醇与水的比例影响着  $\text{TiO}_2$  的晶体结构。

图 3 显示了  $\text{TiO}_2$  纳米花的 TEM 和 HRTEM 图片。从透射电镜图片可以看出,  $\text{TiO}_2$  纳米花是由众多三角状  $\text{TiO}_2$  构成。高分辨透射电镜分析表明, 三角状  $\text{TiO}_2$  晶格常数为 0.32 nm, 对应于(101)面。

从 SEM 和 XRD 可以看出, 二甘醇/水的比例对  $\text{TiO}_2$  的形貌和结构具有重要的影响。当溶液中二甘醇/水比例较高时, 形成微球状结构, 并且微球表面比较光滑。Roh 等人研究表明, 水的含量多少对  $\text{TiO}_2$  的成核起着关键作用, 当水含量较少时,  $\text{TiO}_2$  成核较少。相反, 水含量较多时,  $\text{TiO}_2$  成核较多[12]。另外, Kajitvichyanukul 等人研究表明二甘醇可以使  $\text{TiO}_2$  表面变得光滑, 这是由于二甘醇可以作为包络剂在  $\text{TiO}_2$  形成保护层, 从而使表面变得光滑[16]。所以当二甘醇和水的比例为 1:1.7 时,  $\text{TiO}_2$  成核较少, 而二

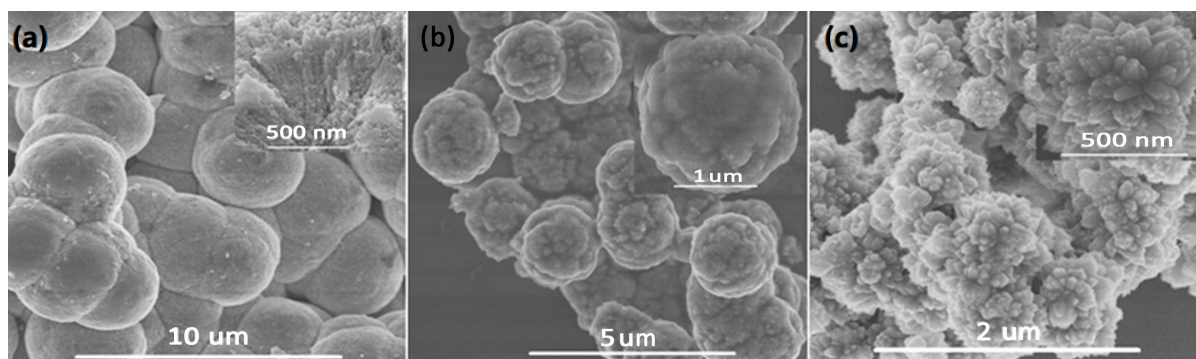


Figure 1. SEM images of  $\text{TiO}_2$  grown with different DEG in the solution

图 1. 不同二甘醇含量下  $\text{TiO}_2$  的 SEM 图

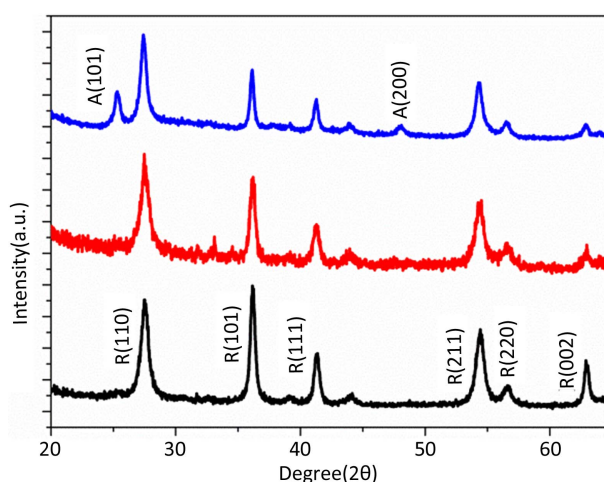
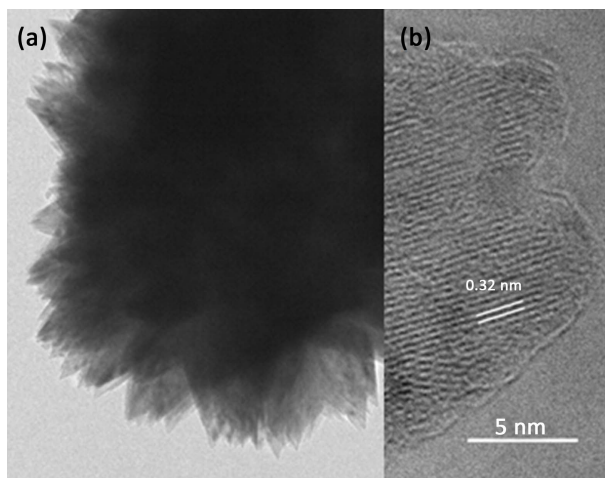


Figure 2. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  grown with different DEG in the solution

图 2. 不同二甘醇含量下  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱



**Figure 3.** TEM image of TiO<sub>2</sub> (a) and HRTEM image of TiO<sub>2</sub>(b)  
**图 3.** TiO<sub>2</sub> 纳米花的 TEM 图(a)和高分辨 TEM 图(b)

甘醇主要起包络剂作用, 从而形成表面较光滑的微米球结构。当溶液中二甘醇含量较少时, 水的含量相对就增加, 从而造成 PTO 和水之间的反应加强, 这有助于生成更多的 TiO<sub>2</sub> 参与成核, 而二甘醇主要起结构引导剂作用。所以当 DEG 和水的比例为 1:5 时, 生成更多的 TiO<sub>2</sub> 核, 并在二甘醇结构引导剂的作用下生成了纳米花结构。

#### 4. 结论

利用水热法制备了 TiO<sub>2</sub> 微纳结构, 研究表明二甘醇/水比例影响着 TiO<sub>2</sub> 的形貌和结构。当二甘醇/水比例较高时(1:1.7), TiO<sub>2</sub> 呈微球状, 直径约为 5 μm, 且表面较光滑。随着二甘醇/水比例降低到 1:3 时, TiO<sub>2</sub> 微球尺寸减小到 2 μm, 且表面变得粗糙。微球 TiO<sub>2</sub> 呈现红金石相结构。随着二甘醇/水比例进一步降低, TiO<sub>2</sub> 呈纳米花状, 直径约为 500 nm, 且呈红金石和锐钛矿相。这种现象可能是由于不同含量的二甘醇在反应过程起着不同的作用。当二甘醇含量较多时, 主要起包络剂作用, 而当含量较少时, 主要起结构引导剂作用。

#### 基金项目

安徽省教育厅重点项目(KJ2015A150)和皖西学院自然科学基金重点项目(WXZR201713)支持。

#### 参考文献 (References)

- [1] 陈琳, 杨苏东, 王传义, 马鹏程. 二氧化钛光催化材料及其改性技术研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(1): 86-96.
- [2] 陈昱, 王京钰, 李维尊, 鞠美庭. 新型二氧化钛基光催化材料的研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(3): 103-113.
- [3] 朱清, 涂洛, 周幸福. TiO<sub>2</sub> 纳米微球的制备及在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 无机化学学报, 2016, 32(8): 1319-1326.
- [4] Wang, Q.Z., Shi, Y.B., Ma, Q., Gao, D.D., Zhong, J.B., Li, J.Z., Wang, F.P., He, Y.F. and Wang, R.M. (2017) A Flower-Like TiO<sub>2</sub> with Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity Modified by Zn(II) Porphyrin Photocatalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 2123. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5775-8>
- [5] Han, F., Mao, X. and Xu, Q.H. (2017) Flower-Like Au/Ag/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Visible Light Irradiation. *Science China Chemistry*, **60**, 521. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-9027-6>
- [6] Mor, G.K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A. (2006) Use of Highly-Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, **6**, 215-218. <https://doi.org/10.1021/nl052099j>

- [7] Kim, Y.J., Lee, M.H., Kim, H.J., Lim, G., Choi, Y.S., Park, N.G., Kim, K. and Lee, W.I. (2009) Formation of Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells by Hierarchical Pore Generation with Nanoporous TiO<sub>2</sub> Spheres. *Advanced Materials*, **21**, 3668-3673. <https://doi.org/10.1002/adma.200900294>
- [8] Wang, X., Bai, L.C., Liu, H.Y., Yu, X.F., Yin, Y.D. and Gao, C.B. (2017) A Unique Disintegration-Reassembly Route to Mesoporous Titania Nanocrystalline Hollow Spheres with Enhanced Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials*.
- [9] Chen, J.S., Tan, Y.L., Li, C.M., *et al.* (2010) Constructing Hierarchical Spheres from Large Ultrathin Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Nearly 100% Exposed (001) Facets for Fast Reversible Lithium Storage. *Journal of American Chemical Society*, **132**, 6124-6130. <https://doi.org/10.1021/ja100102y>
- [10] Zhu, T.J., Li, J. and Wu, Q.S. (2011) Construction of TiO<sub>2</sub> Hierarchical Nanostructures from Nanocrystals and Their Photocatalytic Properties. *Applied Materials Interfaces*, **3**, 3448-3453. <https://doi.org/10.1021/am2006838>
- [11] Wang, Y., Yang, W. and Shi, W. (2011) Preparation and Characterization of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets-Based Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**, 11982-11987. <https://doi.org/10.1021/ie2016202>
- [12] Roh, D.K., Chi, W.S., Jeon, H., Kim, S.J. and Kim, J.H. (2014) High Efficiency Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Assembled with Hierarchical Anatase Pine Tree-Like TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, **24**, 379-386. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301562>
- [13] Wu, W., Lei, B., Rao, H., Xu, Y., Wang, Y., Su, C. and Kuang, D. (2013) Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays on FTO Glass for Dye-Sensitized Solar Cells. *Scientific Reports*, **3**, Article No. 1352. <https://doi.org/10.1038/srep01352>
- [14] Liu, M., Piao, L., Lu, W., Ju, S., Zhao, L., Zhou, C., Li, H. and Wang, W. (2010) Flower-Like TiO<sub>2</sub> Nanostructures with Exposed (001) Facets: Facile Synthesis and Enhanced Photocatalysis. *Nanoscale*, **2**, 1115-1117. <https://doi.org/10.1039/c0nr00050g>
- [15] Yu, J., Fan, J. and Lv, K. (2010) Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Exposed (001) Facets: Improved Photoelectric Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale*, **2**, 2144-2149. <https://doi.org/10.1039/c0nr00427h>
- [16] Kajitvichyanukul, P. and Amornchat, P. (2005) Effects of Diethylene Glycol on TiO<sub>2</sub> Thin Film Properties Prepared by Sol-Gel Process. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 344-347. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.012>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)