

形貌可控锌酞菁纳米催化剂的制备及可见光活性

顾楠楠, 占美清, 吕汪洋, 陈文兴

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以醋酸锌、乙二醇、聚乙二醇(PEG)为原料,通过溶剂热法制备出形貌可控且具有可见光催化活性的锌酞菁(ZnPc)纳米催化材料。探索了不同分子量PEG对ZnPc形貌和光催化活性的影响,并且通过在PEG存在下对不同反应时间合成的催化剂的形貌进行研究从而探索其生长机理。结果表明:在PEG-2000存在下溶剂热合成出具有蜂窝状结构的纳米催化剂,比表面积最大,光催化活性较好,在可见光照射下能完全降解罗丹明B至无色透明,并推测该蜂窝型纳米催化材料的形成机理是奥氏熟化过程。

关键词: 锌酞菁;溶剂热;聚乙二醇;可见光催化

中图分类号: O614.24 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)03-355-06 **引用页码:** 050202

0 引言

光催化氧化法是目前研究较多的高级氧化技术,相较于其他催化方式有较大优势。反应中可选用太阳光作为光源引发光催化剂,廉价无污染,因此在多个领域中具有很好的应用前景^[1]。在光催化氧化研究中,由于TiO₂^[2-5]成本低廉且易于合成,因而研究较多。但TiO₂的禁带宽度较宽,带隙能 E_g 为3.2 eV,只有波长在387.5 nm以下的紫外光可以激发。研究发现,金属酞菁^[6](MPcs)带隙能 E_g 约为2.0 eV,在可见光区有强的跃迁,在600~700 nm有较强可见光吸收^[7],其中ZnPc等具有光催化活性,而MPcs禁带宽度较窄,相较于TiO₂更能有效利用太阳光,因而被广泛应用于光催化氧化。ZnPc是一种半导体材料,但常规方法合成的ZnPc可见光催化活性较差,因此通常采用溶剂热法^[8]来制备晶体结构理想、比表面积大的纳米材料催化剂。

纳米催化材料相较于普通催化材料,比表面积大,催化性能大幅提升。溶剂热法是制备纳米催化剂的有效途径,可以制备出高性能的纳米催化剂,提高催化活性^[9]。溶剂热法制备催化剂可做到形貌上的可控,通常通过加入表面活性剂等方式来控制纳米材

料形貌。表面活性剂可以有效地改变溶液体系的界面状态,并能有序排列,但不同的表面活性剂能制备出不同形貌的纳米材料^[10]。PEG是一种有机聚合物,可充当表面活性剂来修饰形貌从而制备形貌可控的化合物。如PEG作为表面活性剂,溶剂热制备出具有亲水性、分散性、结晶性优异的Fe₃O₄纳米粒子^[11]。Liu等^[12]选用嵌段高聚物、PEG等表面活性剂,通过溶剂热反应制备了不同形状的单晶纳米棒。

PEG化学性质稳定可以作为分散剂,本文在PEG存在下合成无取代ZnPc纳米催化材料。PEG在不同相对分子质量下黏度、分子链的长度和卷曲程度也不同,从而对催化剂的形貌产生影响。为了系统研究PEG对溶剂热合成ZnPc形貌的影响,分别加入分子量为400、1000、2000、10000的PEG,进行溶剂热合成ZnPc,研究其对催化剂形貌的影响,探索表面形貌和可见光催化活性的关系,并深入探讨了ZnPc形成机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

二水合醋酸锌(Zn(AC)₂·2H₂O,分析纯,阿拉丁公司),钼酸铵(Mo₇O₂₄·6(NH₄)₄(H₂O),AR,阿

收稿日期: 2015-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51133006);绍兴市科技计划项目(2014B70015)

作者简介: 顾楠楠(1990—),女,江苏南通人,硕士研究生,主要从事功能性纤维降解有机污染物方面的研究。

通信作者: 陈文兴, E-mail: wxchen@zstu.edu.cn

拉丁试剂有限公司),邻苯二甲腈($C_8H_4N_2$,分析纯,阿拉丁公司),乙二醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),PEG(分析纯, M_w :400、1000、2 000、10 000 g/mol,国药集团化学试剂有限公司),罗丹明 B(RhB,工业用,东京化成工业株式会社),去离子水。

1.2 ZnPc 的制备

1.2.1 无 PEG 存在下 ZnPc 的制备

将 4 mmol 的二水合醋酸锌及 60 mg 的钼酸铵溶解于 80 mL 乙二醇中,待用;于 100 °C 下将 16 mmol 邻苯二甲腈溶解于 20 mL 乙二醇中,待用。快速地向反应釜倒入溶解好的二水合醋酸锌及钼酸铵的乙二醇溶液、待用的邻苯二甲腈溶液。向样品瓶另倒入 20 mL 溶剂,使得残留的邻苯二甲腈倒入聚四氟乙烯反应釜中,在 190 °C 高温高压下反应 24 h,反应后自然冷却。利用去离子水离心 3 次,无水乙醇离心 2 次,清洗后得到催化剂沉淀,于水中分散后冷冻干燥烘干。

1.2.2 PEG 存在下 ZnPc(PEG-assisted ZnPc)的制备

分别称取 0.03 mol 的 PEG-400 和 0.008 mol 的 PEG-1000、PEG-2000、PEG-10000 于 4 个烧杯中,分别加入 4 mmol 二水合醋酸锌和 60 mg 钼酸铵后溶解于 80 mL 乙二醇中,待用。将 16 mmol 的邻苯二甲腈置于样品瓶中,在 100 °C 条件下溶解于取 20 mL 乙二醇。迅速地向反应釜倒入溶解有不同分子量 PEG、邻苯二甲腈、钼酸铵的乙二醇溶液、溶解的邻苯二甲腈溶液,另加入 20 mL 的乙二醇于样品瓶,将残留的邻苯二甲腈溶液一并倒入高压反应釜,在 190 °C 高温高压下反应 24 h,反应后自然冷却至室温后。利用超纯水离心 3 次,无水乙醇离心 2 次,最后于水中分散后冷冻干燥烘干。

1.3 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800,日本 Hitachi 公司)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 JEOL 公司)对材料形貌与晶体结构进行表征;催化剂的结晶度以及晶相结构用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2100,美国 Thermo 公司)进行测试;催化剂的比表面积(BET)和孔径分布通过比表面积分析仪(3H-2000PSI B 型,北京贝士德仪器科技有限公司)进行表征;运用 U-3010 紫外—可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)测试制得样品的可见光吸收光谱,同时测量样品催化降解染料的效果曲线;光化学反应仪(南京胥江机电厂)可模拟可见光光照,进行光催化反应。

1.4 光催化性能

光化学反应仪可模拟可见光,测试样品的可见光催化活性。利用金卤灯(500 W, $\lambda > 400\text{nm}$ 型滤波片滤掉紫外光)作为可见光光源,分别称取 3 mg 样品,置于装有 RhB 水溶液(浓度为 10^{-5}mol/L , 10 mL)的两只试管中,其中一只在无光条件下,开动磁力搅拌器,置于光化学反应仪中常温(25 °C)条件下进行可见光催化反应;每隔 1 h 取样,测试 RhB 在特征吸收峰 554 nm 处的吸光度,以染料的剩余率来表征催化剂催化效率,染料浓度与吸光度的关系可以用剩余率表示为:

$$C/C_0 = A/A_0.$$

其中: C_0 为 RhB 染料的初始浓度, C 为反应一段时间后染料的浓度, A_0 为 RhB 染料特征吸收峰处的初始吸光度, A 为反应一定时间后染料特征吸收峰处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表面形貌和能谱

FE-SEM 可以最为直观地表征材料表面结构和形貌。图 1 是 4 种分子量的 PEG 存在下溶剂热制备的 ZnPc 的 FE-SEM 图。图 1(a) 为 PEG-400 assisted ZnPc 的 FE-SEM 图,可以观察到样品存在棒状和球状两种不同形貌,棒状尺寸:宽 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、长为 $50\text{ }\mu\text{m}$,球状尺寸:直径 $2\text{ }\mu\text{m}$,棒状形貌占比较大。ZnPc 在无 PEG 存在时有棒状球状两种晶体,加入 PEG-400 后部分改变了晶体结构,但是分子量小且不饱和链段短,低分子量的 PEG 对溶液体系影响较小,增黏效果不理想,不能快速析出晶体,因而拉长 ZnPc 晶粒的成核和生长时间,更倾向于在垂直于 $\pi-\pi$ 堆叠,形成棒状结构^[13]。图 1(b) 为 PEG-1000 assisted ZnPc 的 FE-SEM 照片,存在直径在 $0.5\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间的球状结构,球的表面有少量的褶皱片层结构。说明分子量为 1000 的 PEG 起到一定的增黏效果,PEG 能够吸引 Zn^{2+} ,从而较好地分散反应生成的 ZnPc,控制成核速度,并在相互卷绕的不饱和链段作用下促使球状结构的生成。图 1(c) 为 PEG-2000 assisted ZnPc 的 FE-SEM 照片,是宽 60 nm,厚度为 10 nm 左右的纳米片构成的三维蜂窝球状结构,蜂窝纳米球的直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。PEG-2000 存在下起到的增黏效果进一步提高,使得成粒速率减缓,最终形成大小均匀的纳米片层形成蜂窝球状结构。图 1(d) 为 PEG-10000 assisted ZnPc 的 FE-SEM 图片,在图中仅能观察棒状形貌,棒状尺寸:宽 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、长为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。当 PEG 的分子量增加至 10000 时,反应

体系黏度过高,很大程度提高 ZnPc 晶粒的成核速率,使棒状晶体生长几率增大。以上结果表明,PEG-2000 存在下合成的催化剂比面积大形成蜂窝状结构,因而本文主要研究 PEG-2000 合成的纳米催化剂及其光催化活性。

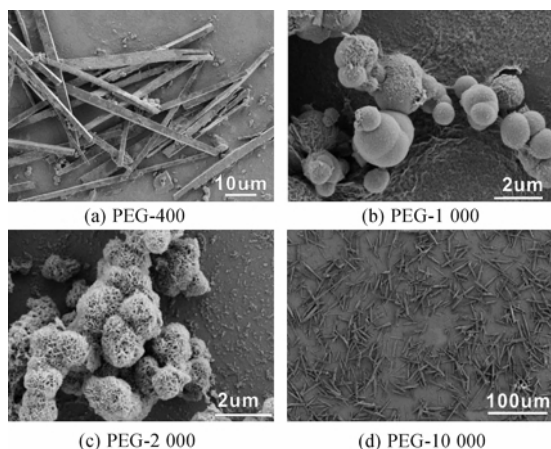


图1 不同分子量 PEG 修饰下制备的 ZnPc 的 FE-SEM 照片

图2是为 PEG-2000 存在下,溶剂热反应 24 h 所制备的 ZnPc 粉末的 FE-SEM 图。由图2可观察发现,样品为蜂窝状结构由这些蜂窝片状组成 ZnPc 纳米球。图2(a)可以看出合成的催化剂均为纳米球状,大小较为均匀,直径约为 $1\ \mu\text{m}$,大多以若干个球状聚集体的形式呈现,界限不明显。图2(d)为放大 20000 倍的催化剂形貌图,图中可清晰地观察到样品为厚度均匀地纳米片状结构,长 60 nm、厚 10 nm,这些纳米片状结构自组装成蜂窝球状,其形成的蜂窝孔大小均匀而密集,可大量吸附染料从而促进降解。可以看出,PEG-2000 可以修饰 ZnPc 结晶结构。图3是无 PEG 存在下溶剂热合成的 ZnPc,形貌与 PEG-assisted ZnPc 有明显不同,图3中可以看出合成的 ZnPc 有球状与棒状两种形态,球表面无片状结构,比表面积远小于 PEG-assisted ZnPc。

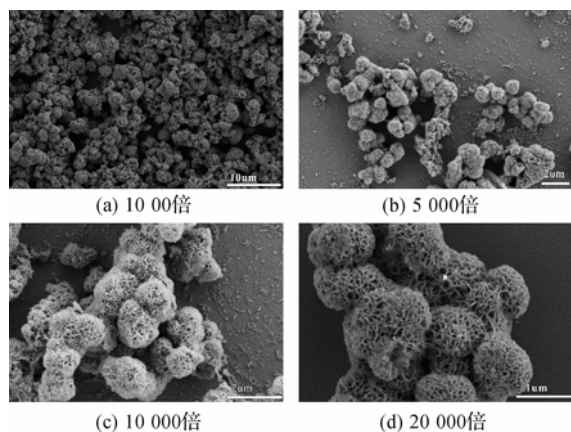


图2 PEG-2000 assisted ZnPc 的不同分辨率的 FE-SEM 图

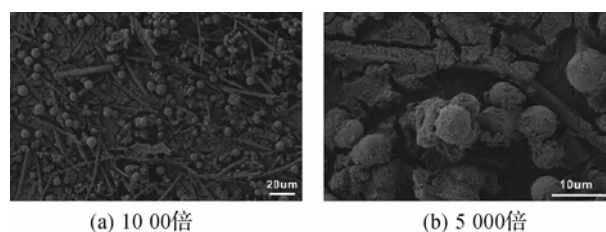


图3 无 PEG 存在下合成 ZnPc 的不同分辨率的 FE-SEM 图

样品的元素组成利用 X 射线能谱分析仪进行分析。图4为聚乙二醇存在下合成样品的 EDS 能谱图,图中仅出现了 C、N、Zn 三种元素信号,表明制得的该样品纯度较高,PEG 的作用仅为表面活性剂,制得的催化剂中并不含有 PEG。

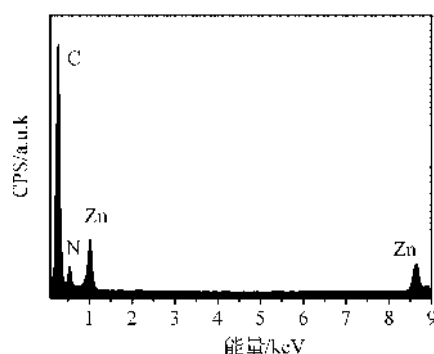


图4 PEG-assisted ZnPc EDS 能谱图

2.2 催化剂的物相纯度

样品的内部形貌可利用透射电镜来表征,同时测试颗粒大小及晶格间距。图5为 PEG-2000 assisted ZnPc 的 TEM 图,其中图5(a)、(b)为样品的不同分辨率下的透射电镜图。由图5(a)中可观察看出,样品形貌完整,在高强度下超声 30 min,样品由纳米片层自组装的蜂窝球状结构没有被破坏,说明 PEG-2000 存在下形成的蜂窝状结构稳定,各个纳米片之间形成的蜂窝孔均匀、密集,比表面积大。同样的,图5(b)中观察到与 FE-SEM 图中同样的形貌——样品的边缘的纳米片结构,具体尺寸:宽 60 nm,厚 10 nm。图5(c),选区电子衍射图,图中出现的衍射环说明合成的 PEG-2000 assisted ZnPc 为多晶。图5(d)为样品的高分辨率透射电镜图,测试得到晶面间距为 0.23 nm。

XRD 可以有效地表征材料的物相和纯度。图6为 PEG-2000 assisted ZnPc 和无 PEG 存在下合成 ZnPc 的 XRD 图。可以看出合成的两种 ZnPc 特征衍射峰都与 ZnPc (JCPDS No=21-1985) 的衍射峰一致,均在 $7.9.3^\circ$ 、 18.2° 、 23.6° 、 26.1° 、 30.5° 处出现特征峰,分别对应 (200)、(101)、(202)、(211)、(212)、(312) 晶面,未发现其他杂质峰。对比发现,PEG-2000 assisted

ZnPc 的特征峰更为尖锐狭窄,相较于无 PEG 存在下合成的催化剂结晶性能更为良好。

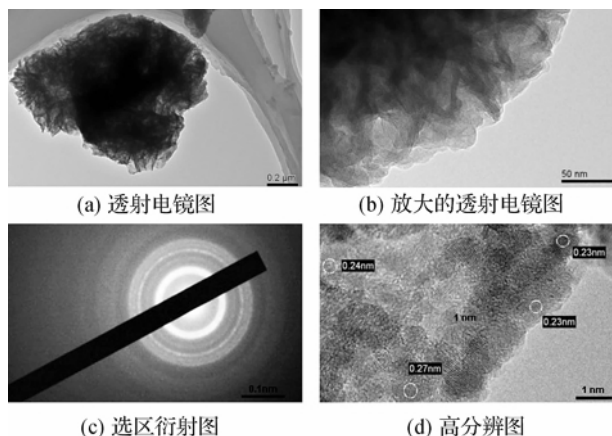


图5 PEG-2000 assisted ZnPc 的 TEM 图

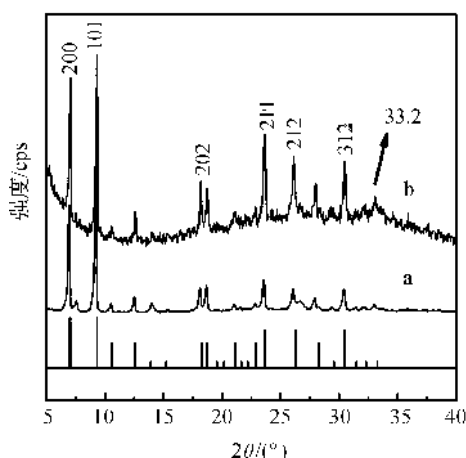


图6 ZnPc JCPDS No=21-1985

(a)和 PEG-2000 assisted ZnPc (b)的 XRD 谱图

2.3 催化剂的 N_2 吸附能力

N_2 吸附测试可以了解样品的比表面积及孔径分布。表 1 中列出了 PEG-2000 assisted ZnPc 的比表面积、孔体积、孔径数据。

表 1 PEG-2000 assisted ZnPc 的 N_2 吸附测试数据

样品	BET 多点法比表 面积/(m^2/g)	BJH 法孔体积 /(mL/g)	BJH 法脱附孔 直径/ nm
PEG-2000 assisted ZnPc	101.38	1.2586	30.77

根据 BET 多点法计算得到 PEG-2000 assisted ZnPc 的比表面积为 $101.38 m^2/g$ 。图 7 为样品氮气吸附-脱附等温线,其中小图为 N_2 脱附等温线孔径分布图。经计算估计,脱附曲线下孔径大小为 $30.77 nm$,气孔量为 $1.25 mL/g$ 。PEG-2000 assisted ZnPc 是由纳米片层自组装形成的蜂窝球状结构,片与片之间有均匀而密集的孔洞,比表面积和孔体积较大。

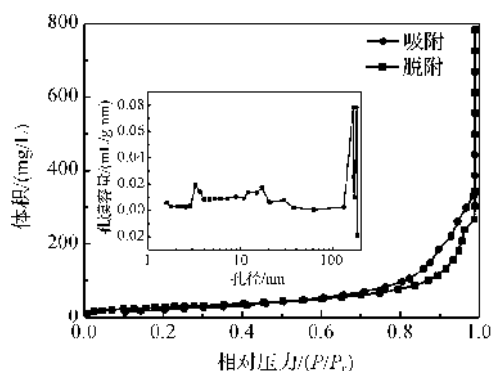


图7 PEG-assisted ZnPc 的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布图

2.4 光催化活性

通过研究催化剂对 RhB 染液的光催化降解性能来测试 ZnPc 的可见光催化活性。图 8 中, RhB 在可见光照射下 7 h 后其浓度降低 8%。在 PEG-2000 assisted ZnPc 的吸附曲线可以看出 2 h 后染料吸附饱和,直至反应结束,染料浓度下降 22% 左右。在可见光照射下,反应前 1 h PEG-2000 assisted ZnPc 降解和吸附了 33% 的染料,反应 1~5 h,催化剂降解速率均匀,约每小时降解 15% 的 RhB,反应 7 h 后完全降解 RhB,溶液呈无色透明。图 9 为无 PEG 修饰的 ZnPc,7 h 降解了 40% 的染料而吸附 33%,与 PEG-2000 assisted ZnPc 相比效率大大降低。这可能是因为 PEG 的修饰改变晶体结构,表面的蜂窝片层结构产生了大量活性中心,因而降解效率大大提高。由前文 FE-SEM 图可知, ZnPc 是由棒状和球状两种晶体组成,且其表面没有如 PEG-2000 assisted ZnPc 的蜂窝片状结构,吸附性能较差且活性晶面较少,从而导致了 ZnPc 的活性较差。从两种合成的 ZnPc 的活性对比可以看出,在 PEG 存在下合成的催化剂吸附和降解能力大大提高。

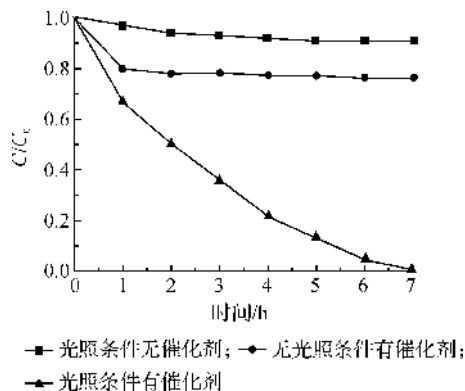


图8 PEG-assisted ZnPc 催化剂的吸附-降解图以及染料自降解曲线

注: $[PEG\text{-}assisted\ ZnPc] = 0.3\ g/L$, $[RhB] = 1 \times 10^{-5}\ mol/L$ 。

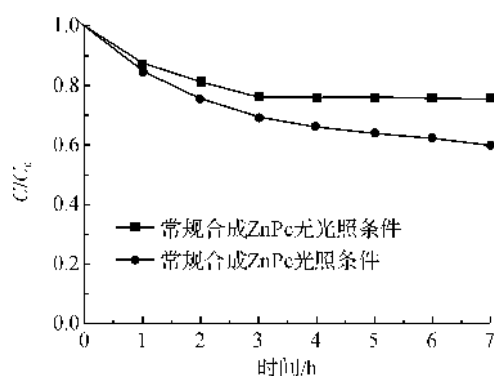


图9 常规合成 ZnPc 催化剂吸附-降解曲线
注: $[\text{ZnPc}] = 0.3 \text{ g/L}$, $[\text{RhB}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

3 PEG-2000 assisted ZnPc 的合成机理

PEG-2000 存在下研究不同反应时间下合成 ZnPc 的形貌变化过程。图 10(a)–(f) 为反应 1、4、12、16、20、24 h 下合成的样品的 FE-SEM 图。图 10(a) 中催化剂成核点已经形成, 而反应时间过短, 不能继续成核生长即被冷却结晶, 形成的颗粒过小, 这是因 ZnPc 小分子吸附于 PEG 上成核生长, 不饱和长链相互缠绕呈现褶皱片形貌^[14]。图 10(b) 表明, 在反应 4 h 后形成直径约为 100 nm 的球状颗粒, 说明此过程中 ZnPc 正成核生长。图 10(c) 观察发现, 纳米球状表层形成少量纳米片, 尺寸为宽 40 nm, 厚 5 nm, 球的大小不一, 直径范围在 0.4~1 μm ,

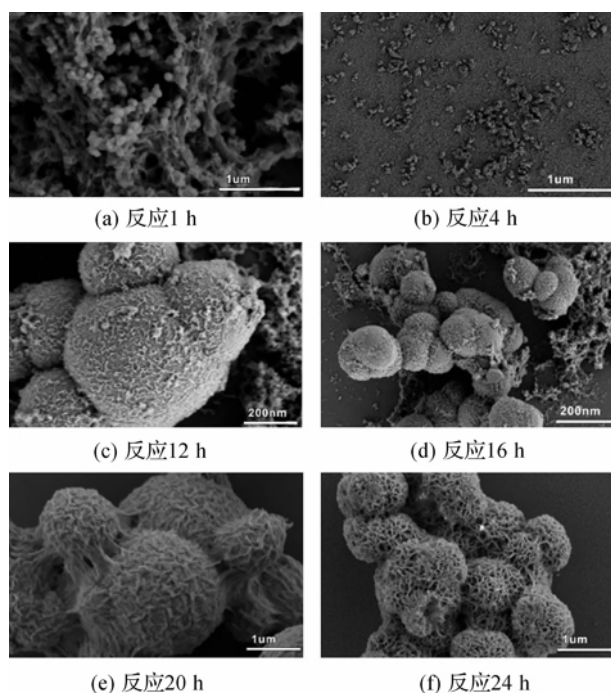


图10 PEG-2000 assisted ZnPc 在不同时间反应过程中的 FE-SEM 照片

形貌成因是 ZnPc 在高温高压下进行溶解—再结晶, 进而二次成核生长。图 10(d) 中出现直径为 200 nm 左右的纳米球, 大小均匀, 纳米片增多, 但仍存在一部分纳米片团。图 10(e) 中只有表面褶皱片覆盖着直径约为 1 μm 的 ZnPc 纳米球, 无褶皱片团存在, 说明此时 ZnPc 的二次成核生长继续且依附在 ZnPc 纳米球上生长。图 10(f) 中可以看出, 反应 24 h 后样品中出现了具有蜂窝片层纳米球。通过以上过程推测 ZnPc 发生了奥斯特瓦尔德熟化过程。

由此, 探索反应历程中催化剂形貌变化, 可推断 PEG 法制备的蜂窝状 ZnPc 纳米球的生长机理有两步。首先在原料和催化剂的作用下反应生成小分子 ZnPc, 因极性键的作用吸附在 PEG 上, 在其分散下原位成核生长, 同时因随着 PEG 卷曲缠绕的不饱和链段生长形成纳米褶皱片, 如图 11 前半部分所示。其次溶剂热反应过程中, ZnPc 不断由 β 型转化成不稳定的 α 型, 发生溶解—再结晶, 形成的 α 型 ZnPc 依附在缠绕的 PEG 上, 通过奥氏熟化, 这些纳米片聚集在 ZnPc 球上发生自组装。核内部分子具有更大的溶解度(因表面能较高), 因而核内晶体不断实现溶解—再结晶, 不断向外部边缘传输小分子 ZnPc, 不断在 PEG 作用下形成纳米片。反应的过程是不断地奥氏熟化的过程, 同时也是内部晶体的向外不断迁移的过程, 内核不断的缺失与外部纳米片的不断生长, 导致最后形成了蜂窝球状结构。具体过程示意图 11。

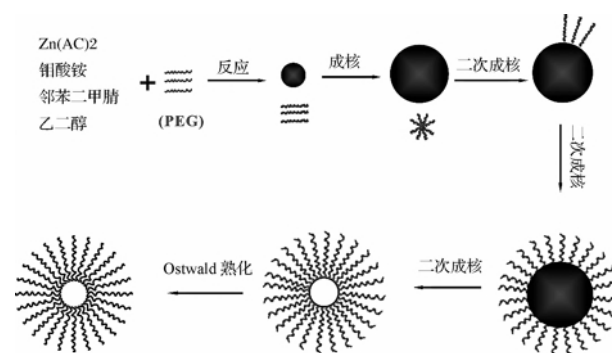


图11 PEG-2000 assisted ZnPc 的形貌形成机理

4 结 论

通过不同分子量的 PEG 作为表面分散剂合成催化剂, 通过研究发现, PEG-2000 存在下的溶剂热法合成的催化剂形貌规则呈直径约为 2 μm 的蜂窝片层交错 3D 结构, 且合成纳米催化剂具有很好的光催化活性, 7 h 内降解完 RhB。通过研究不同反应时间下纳米催化材料的形貌推断发生了奥斯特瓦尔德熟化过程。

参考文献:

- [1] AKIRA F, TATA N R, DONALD A T. Titanium dioxide photocatalysis[J]. J. Photochem. Photobiol. C, 2000, 1(1): 1-21.
- [2] SHU H, MATTHEW R S, JOSEPH A B, et al. Amorphous TiO_2 coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation [J]. Science, 2014, 344(6187): 1005-1009.
- [3] ZHANG H Z, JILLIAN F B. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO_2 [J]. Chem. Rev., 2014, 114 (19): 9613-9644.
- [4] JIAGUO Y, JINGXIANG L, WEI X, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -Reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} Facets [J]. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 8839-8842.
- [5] 匡继董, 林碧洲, 陈亦琳, 等. 水热沉淀法制备掺铁二氧化钛中空球及其光催化性能[J]. 催化学报, 2010, 31(11): 1399-1404.
- [6] SOROKIN A B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis [J]. Chem. Rev., 2013, 113: 8152-8191.
- [7] 范志云, 李爱民, 吴林, 等. 金属酞菁可见光催化降解水中污染物研究进展[J]. 现代工业, 2006, 26(10): 20-24.
- [8] ZHANG M, SHAO C, GUO Z, et al. Hierarchical nanostructures of copper (II) phthalocyanine on electrospun TiO_2 nanofibers: controllable solvothermal-fabrication and enhanced visible photocatalytic properties [J]. Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3: 369-377.
- [9] 占美清, 顾楠楠, 吕汪洋, 等. 不同形貌的 ZnO 的制备及其可见光催化降解性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(2): 154-159.
- [10] QIN A M, FANG Y P, OU H D. Formation of various morphologies of covellite copper sulfide submicron crystals by a hydrothermal method without surfactant [J]. Crystal growth & design, 2005, 5(3): 855-860.
- [11] 高倩, 张吉林, 洪广言, 等. 不同形貌的 Fe_3O_4 微-纳米粒子的溶剂热合成[J]. 高等学校化学学报, 2011, 3: 552-559.
- [12] LIU C, ZHANG L, DENG J. Surfactant-aided hydrothermal synthesis and carbon dioxide adsorption behavior of three-dimensionally mesoporous calcium oxide single-crystallites with tri-, tetra-, and hexagonal morphologies [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(49): 19248-19256.
- [13] MANJULA P C, MANONMANI S, JAYARAM P. Corrosion behaviour of carbon steel in the presence of N-cetyl-N, N, N-trimethylammonium bromide, Zn and calcium gluconate [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2001, 48(5): 319-324.
- [14] ZHANG C, WANG Y, BI S. Preparation of Mesoporous ZnO Microspheres through a Membrane-Dispersion Microstructured Reactor and a Hydrothermal Treatment [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(23): 13355-13361.

Preparation and Visible Light Activity of Shape-Controlled Zinc Phthalocyanine Nanocatalyst

GU Naman, ZHAN Meiqing, LÜ Wangyang, CHEN Wenxing

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The shape-controlled zinc phthalocyanine (ZnPc) nano-catalyst material with visible light catalytic activity was prepared by using the solvothermal method and by using zinc acetate, ethylene glycol, polyethylene glycol (PEG) as raw materials. The influences of different molecular weights of PEG on the morphology and photocatalytic activity of ZnPc were explored. The morphology of the catalysts which were synthesized in different reaction time in the presence of PEG was researched to explore the growth mechanism. The result showed that the nanometer catalyst with a honeycomb structure which was synthesized by the solvothermal reaction in the presence of PEG-2000 can completely degrade Rhodamine B to colorless transparent under visible light irradiation due to the largest specific surface area and high photocatalytic activity. It is inferred that the formation mechanism of honeycomb-type nanocatalytic material is the Ostwald ripening process.

Key words: zinc phthalocyanine; solvothermal; polyethylene glycol; visible light catalysis

(责任编辑: 张祖尧)