

Pt沉积对 LaCoO_3 光催化还原 二氧化碳活性的影响

唐勇¹, 贾立山¹, 方维平², 李清彪¹, 洪金庆¹, 叶美玲¹

(1 厦门大学化学化工学院化学工程和生物工程系, 厦门 361005; 2 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 本文采用光还原法将 Pt 沉积到钙钛矿 LaCoO_3 的表面制备出 Pt-LaCoO_3 系列催化剂, 通过光催化还原二氧化碳来评价催化剂的活性。考察不同牺牲剂对光沉积影响, 由 XRD、XPS 和 SEM 表征分析表明, 在 LaCoO_3 上光沉积的铂颗粒以 Pt 、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 和 PtO_2 的形式存在, 空穴捕捉剂有助于 Pt 的还原和提高 Pt 颗粒的分散度, 而 Pt 的还原程度主要取决于与钙钛矿 LaCoO_3 导带电子能级和 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 还原电势的大小。负载后催化剂的光催化活性提高, 这是由于 Pt 负载到钙钛矿 LaCoO_3 表面能够有效地防止光生电子和空穴在表面的复合。

关键词: 钙钛矿; 负载; 光催化; 二氧化碳

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2008)04-0672-05

Effect of Platinum Deposition on Photocatalytic Activity of LaCoO_3 for Reduction of Carbon Dioxide

TANG Yong¹, JIA Li-shan¹, FANG Wei-ping², LI Qing-biao¹, HONG Jin-qing¹, YE Mei-ling¹

(1 Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2 Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The Pt-LaCoO_3 photocatalysts with Pt loading were prepared by the photodeposition method on different conditions. The photocatalytic activity was investigated for reduction of carbon dioxide. The catalysts were characterized by XRD, SEM and XPS. The results indicate that the Pt 、 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ and PtO_2 species deposited on the surface of Pt-LaCoO_3 , the hole scavenger could enhance the reductive degree of chloroplatinic acid and the decentralization of platinum, but the reduction of chloroplatinic acid was mainly decided by the electron potential energy on conduction band and the redox potential of $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$. The photocatalytic activity for reduction of carbon dioxide enhanced because Pt species could prevent the combination of e^- and h^+ .

Key words perovskite; load; photocatalysis; carbon dioxide

1 引言

钙钛矿作为一种新型的光催化材料, 具有利用可见光的性质, 渐渐进入人们的视野, 已经应用于水制氢^[1-4], 降解有毒物质^[5-8]等多个方面。但其光催化活性很低, 这限制了钙钛矿光催化剂的实际应用。贵金

基金项目: 国家 863 计划项目 (2007AA03Z347)

作者简介: 唐勇 (1983-), 男, 硕士, 主要从事光催化材料的研究。

通讯作者: 贾立山, E-mail: Jial@xmu.edu.cn

属的负载是提高光催化活性的一个有效的方法, 现在关于金属及其氧化物负载的研究主要集中在通过负载来改变 TiO_2 的活性^[9-13], Li 等^[14] 光还原负载 Pt 负载后的光催化剂的光催化活性有了明显的提高。张青红等^[11] 利用柠檬酸做空穴捕获剂和分散剂, 制备出了高分散的 Pt/ TiO_2 。有报道研究发现在光沉积过程中, 贵金属的还原程度是与 TiO_2 的禁带宽度和贵金属的还原电势有关^[16]。而钙钛矿 LaCoO_3 的禁带宽度要小于二氧化钛, 光还原能力较弱。本文用光还原的方法将贵金属 Pt 负载到钙钛矿 LaCoO_3 表面, 探讨光沉积机理及催化剂光催化活性的影响。

2 催化剂的制备与表征

2.1 催化剂的制备

按 La Co 离子的化学计量比配制一定浓度的硝酸镧和硝酸钴溶液, 将溶液搅拌混合, 加入过量的柠檬酸, 经磁力搅拌器搅拌均匀后, 在红外快速干燥箱干燥 12 h 将所得固体研成粉末后移入坩埚中, 放入电阻炉中, 在 400 °C 下预烧 2 h, 然后在 800 °C 下煅烧 4 h 即得到 LaCoO_3 催化剂。

采用光还原沉积法制备 Pt/ LaCoO_3 , 取 1 g 由柠檬酸络合法制备的 LaCoO_3 粉末搅拌悬浮于水中, 加入配置一定浓度的 H_2PtCl_6 溶液, 加入定量的牺牲剂(氯铂酸和牺牲剂的物质的量之比为 1:3), 连续通入氮气 30 min 排净反应体系中的空气, 密封反应器, 紫外灯(主波长 365 nm)光照下 15 h 反应结束后, 将悬浮液离心, 用定量的去离子水清洗沉淀, 用 AAS 分别测定离心后的清液和清洗沉淀的水中剩余铂离子的浓度, 以确定铂的实际负载量, 然后在 80 °C 下真空干燥, 得到 Pt/ LaCoO_3 光催化剂。

2.2 催化剂的表征

采用日本 Panalytical X-pert 型多晶粉末衍射仪(辐射 $\text{CuK}\alpha$, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 扫描范围 10~90°, 扫描步长 0.0167°, 每步 15 s)对制备的催化剂样品进行 X-射线衍射分析, 确定其晶体结构。

采用 LEO 1530 扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌和粒径进行分析。

XPS 测定在美国 Quantum PH I-2000 型 X 射线光电子能谱仪上进行, A 1s, C 1s 用作能量参考。

3 光催化剂活性评价

CO_2 光催化还原反应在自制的石英反应器中进行, 在反应器中加入 150 mL, 0.01 mol/L Na_2CO_3 溶液和 0.2 g 催化剂, 连续通入 CO_2 30 min 后, 密封反应器, 磁力搅拌, 通冷却水, 用主波长 425 nm 的碘钨灯辐照进行光催化反应, 反应 5 h 后, 停止反应, 取样, 分析。

光还原产物分析: 甲酸用高效液相色谱(HPLC)检测(Agilent 1100 Series C18 柱, 紫外检测器波长 214 nm, 磷酸二氢钾溶液做为缓冲液)。甲醛用紫外分光光度法检测。

4 结果与讨论

4.1 XRD 分析

钙钛矿 LaCoO_3 和负载后 Pt/ LaCoO_3 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示, 参照 JCPDS 图(01-084-0848), 负载后的催化剂 Pt/ LaCoO_3 与钙钛矿 LaCoO_3 物相结构一致, XRD 图中没有出现 Pt 或者是 Pt 的氧化物的衍射峰, 这表明 Pt 负载在钙钛矿表面形成微小的颗粒。

4.2 XPS 分析

由表 1 可知, Pt 4f_{7/2} 有三对不同的峰值, 分别对应 Pt, Pt(OH)₂ 和 PtO₂。其中单质 Pt 的结合能为 71.15 eV, Pt(OH)₂ 的结合能为 72.6 eV, PtO₂ 的结合能为 75.0 eV^[17]。光还原过程中溶液中的 H_2PtCl_6 并没有被完全还原成零价 Pt 而是只有一部分的被还原成为零价 Pt 一部分被还原为二价 Pt 以 Pt(OH)₂ 的形式存在, 剩余的部分还是四价 Pt 以 PtO₂ 的形式负载在钙钛矿 LaCoO_3 的表面。由表 1 中数据可知, 未加入牺牲剂的还原体系中只有很少一部分被还原为零价 Pt 大部分被还原为 Pt(OH)₂, 少量的 H_2PtCl_6 与光生空穴结合, 以

PtO_2 的形式存在。而以甲醇做牺牲剂的还原条件下, 零价 Pt 的量提高了两倍, 但 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 为为主要还原产物。以甲醛做牺牲剂的条件下, 一半以上的 H_2PtCl_6 被还原为零价 Pt 其余被还原到二价的 $\text{Pt}(\text{OH})_2$, 没有四价的 PtO_2 存在。在光还原负载过程, LaCoO_3 光激发产生电子 e^- 和空穴 h^+ , 它们能够参与氧化还原反应, 反应步骤如下:

电离过程:



氧化过程:



还原过程:

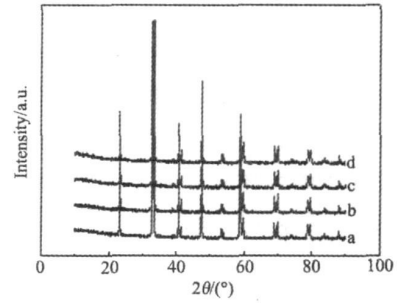
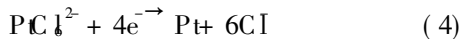
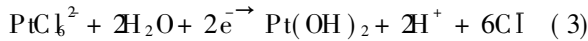


图 1 LaCoO_3 和 Pt/LaCoO_3 催化剂的 XRD 图 a LaCoO_3 b 1.0% Pt/LaCoO_3 (无牺牲剂) c 1.0% Pt/LaCoO_3 (甲醇牺牲剂) d 1.0% Pt/LaCoO_3 (甲醛牺牲剂)
Fig 1 XRD patterns of LaCoO_3 and Pt/LaCoO_3 a LaCoO_3 b 1.0% Pt/LaCoO_3 (no hole scavenger) c 1.0% Pt/LaCoO_3 (methanol as the hole scavenger) d 1.0% Pt/LaCoO_3 (formaldehyde as the hole scavenger)

表 1 催化剂中不同价态 Pt 所占的比例

Tab 1 The proportion of different chemical valence Pt in the catalysts

The proportion of different chemical valence Pt	Pt (71.15 eV)	$\text{Pt}(\text{OH})_2$ (72.6 eV)	PtO_2 (75.0 eV)
1.0% Pt/LaCoO_3 (no hole scavenger)	5.03%	75.95%	19.02%
1.0% Pt/LaCoO_3 (methanol as the hole scavenger)	15.30%	66.10%	18.60%
1.0% Pt/LaCoO_3 (formaldehyde as the hole scavenger)	54.59%	45.41%	\

注: Tab. 1 由 Pt4f 的 XPS 谱图分峰拟合得到

由此可见, 加入的牺牲剂甲醇与空穴结合, 减少了 H_2PtCl_6 氧化的几率, 增加了其与光生电子的结合几率, 步骤 (4) 更易进行, 所以, 零价 Pt 的量增加。而加入甲醛牺牲剂后, 由于甲醛的空穴捕获能力要高于甲醇, 步骤 (2) 很难进行, 所以加入甲醛做牺牲剂后, 还原生成零价 Pt 的量最多, 且没有 PtO_2 生成。而实验在光还原 15 h 后仍然没有将 Pt 全部转化为零价 Pt 这是由于一方面在光还原负载过程中, 将 H_2PtCl_6 还原成零价铂的反应能够进行的条件是导带的电子电势必须负于 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 的还原势能 E^\ominus , 且导带电子能量越负, 与还原势能的差值越大, 还原反应越易进行^[18]。在钙钛矿 LaCoO_3 中, 氧的 2p 轨道为价带, Co 的 3d 轨道为导带。Co (III) 处于氧八面体结构的中心, 5 条简并的 3d 轨道在八面体场中可以分裂为能量较高的 e_g 和能量较低的 t_{2g} 轨道。已经证实, LaCoO_3 中的 Co(III) 既有低自旋的 $^6A_{1g}$, 又具有高自旋的 4E_g e_g 电子构型。在室温时, Co (III) 以低自旋态为主, 约占 80%^[19, 20]。低自旋态处于低能级, 这样使 LaCoO_3 中 Co(III) 的 3d 能级更低, 禁带宽度更小。对于大部分的氧化物和复合氧化物, 氧的 2p 轨道的能级变化很小, 约为 2.9 eV, 由王俊珍等^[21] 研究结果可知, LaCoO_3 有 3 个能级差分别为 1.79 eV、2.68 eV 和 3.04 eV, 则对应的 Co 3p 轨道的导带电子电势应为 1.11 eV、0.22 eV 和 -0.14 eV, 其中当 Co 3p 处于低自旋时, 导带电子电势位于 1.11 eV 处时大于 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 的还原势能 $E^\ominus = 0.691$ eV, 无法还原 PtCl_6^{2-} 到零价 Pt 当 Co 3p 轨道处于高自旋时 (0.22 eV 和 -0.14 eV), 小于 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 的还原势能, 可以还原 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ 到零价 Pt 但是由于 Co 3p 在室温下是以低自旋为主, 所以 LaCoO_3 光还原 Pt 的能力有限, 光还原反应进行缓慢。另一方面, 光还原产生的 PtO_2 和 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 负载到催化剂的表面, 占据了催化剂表面的活性位, 使还原速度减缓, 光还原过程更加困难, 所以光还原 15 h 后 H_2PtCl_6 仍然没有全部被还原至零价 Pt。

4.3 SEM 分析

图 2 中可以观察到负载 Pt 后的 LaCoO_3 催化剂的表面形貌与普通 LaCoO_3 有所不同, 未负载 Pt 的 LaCoO_3 的颗粒比较均匀, 粒径大约在 100 nm 左右, 而负载后的催化剂表面有很多小颗粒均匀的分布在

LaCoO₃ 催化剂的表面, 粒径远远小于 LaCoO₃ 的颗粒, 这些小颗粒就是光还原负载产生的 Pt Pt(OH)₂ 和 PtO₂ 颗粒, 粒径大约 5 nm。由图 2 还可以看出, 加入牺牲剂后 Pt 在催化剂的表面负载更加均匀, 分散性更好, 这是由于在实际反应中, 与钙钛矿催化剂的晶面相比, 那些首先形成的铂原子簇可能吸附更多的氯铂酸根离子, 因而更多的铂在这些晶核上沉积, 形成大的铂颗粒, 这样会降低还原产物的分散度。而加入牺牲剂后, 牺牲剂会与氯铂酸根离子沉积得到的铂金属竞争吸附, 吸附空穴捕获剂后产生的空间位阻抑制铂在金属上的继续沉积并减少铂原子簇的团聚。另一方面, 由于 PtO₂ 和 Pt(OH)₂ 负载到催化剂的表面也会占据催化剂表面一部分活性位, 有利于负载 Pt 在催化剂表面的分散。

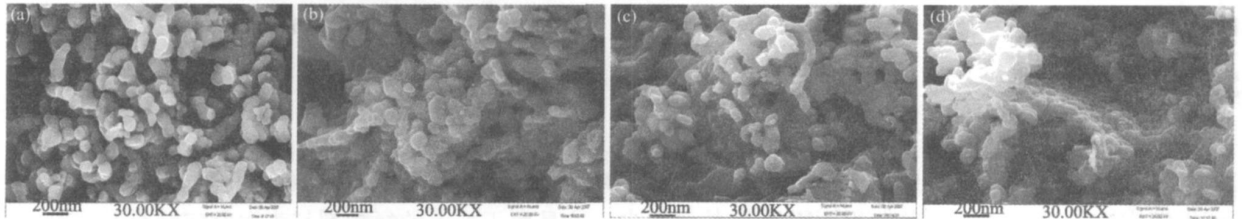


图 2 LaCoO₃ 和 Pt-LaCoO₃ 的 SEM 显微照片

a LaCoO₃ b 1.0% Pt-LaCoO₃ (无牺牲剂) c 1.0% Pt-LaCoO₃ (甲醇牺牲剂) d 1.0% Pt-LaCoO₃ (甲醛牺牲剂)

Fig 2 SEM patterns of LaCoO₃ and Pt-LaCoO₃

a LaCoO₃ b 1.0% Pt-LaCoO₃ (no hole scavenger) c 1.0% Pt-LaCoO₃ (methanol as the hole scavenger)

d 1.0% Pt-LaCoO₃ (formaldehyde as the hole scavenger)

4.4 光催化活性的评价

由图 3 中可知, 负载 Pt 后催化剂的催化活性得到提高, 其中以甲醛做牺牲剂的光还原负载 Pt 制得的催化剂光催化还原产物的产率是最大的, 光催化还原产物提高了 2 倍, 由负载前甲酸 0.53 mmol/g·cat 增加到 1.34 mmol/g·cat。由图 4 的反应机理可知光照激发电子-空穴后, 电子转移到催化剂表面的 Pt 团簇, 这是由于 Pt 团簇中 Pt Pt(OH)₂ 和 PtO₂ 的活性组分是零价 Pt。当费米能级不同的 Pt 金属和半导体氧化物相互接触时, 电子就从费米能级较高的半导体流向较低的金属, 直到两者的费米能级相同为止。这就在金属-半导体界面上形成了所谓 Schottky 势垒。它为光催化过程中阻止光生电子、空穴的复合提供了有效的捕获阱, 减小了光生电子和空穴的复合率^[22, 23], Pt 团簇表面的电子与水溶液中的 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 发生还原反应, 得到甲酸和甲醛, 而空穴则与溶液中的 OH⁻ 结合生成 H₂O 和微量的 O₂, 部分空穴还可将产物甲酸和甲醛氧化为 CO₂ 和 H₂O。具体反应过程如下:

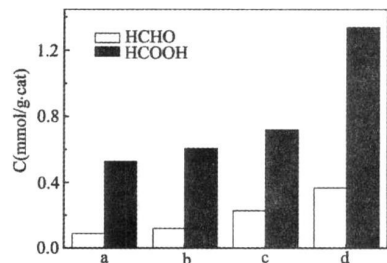
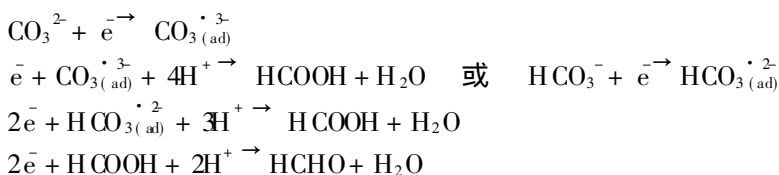


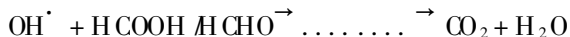
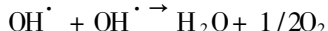
图 3 光还原产物甲酸和甲醛的量 a LaCoO₃ b 1.0% Pt-LaCoO₃ (无牺牲剂) c 1.0% Pt-LaCoO₃ (甲醇牺牲剂) d 1.0% Pt-LaCoO₃ (甲醛牺牲剂)

Fig 3 The yield of formic acid and formaldehyde a LaCoO₃ b 1.0% Pt-LaCoO₃ (no hole scavenger) c 1.0% Pt-LaCoO₃ (methanol as the hole scavenger) d 1.0% Pt-LaCoO₃ (formaldehyde as the hole scavenger)

(1) 还原过程



(2) 氧化过程



另一方面, 加入牺牲剂后 Pt 在催化剂表面负载更为均匀, 分散性更好, 从而提高了光催化效率。由表 1 中的数据可知, 不同还原条件下零价 Pt 的量不同, 而催化活性则随着零价 Pt 量的增加而增加, 这与图 3 中的活性数据相吻合。

5 结 论

(1) 在不同牺牲剂条件下采用光还原的方法制备了

1.0% Pt-LaCoO₃, 光还原后 Pt 以 Pt, Pt(OH)₂ 和 PtO₂ 的形式存在, 以甲醛为牺牲剂得到零价 Pt 的量最大, 甲醇为牺牲剂次之, 无牺牲剂得到零价 Pt 的量最少。这是由于加入的牺牲剂与光生空穴结合从而减少了 H₂PtCl₆ 氧化的可能性, 所以零价 Pt 的量增加。而钙钛矿 LaCoO₃ 的导带能级与 Pt⁴⁺/Pt 的还原势能差较小, 光还原反应进行缓慢。

(2) 负载 Pt 的催化剂的活性得到了明显的提高, 这是由于负载金属 Pt 有利于电子和空穴的分离, 而且加入牺牲剂后 Pt 在催化剂表面的分散性更好, 所以加入牺牲剂制备的催化剂的活性更高。

参 考 文 献

- [1] Hwang DW, Cha K Y, Kim J. Photocatalytic degradation of CH₃Cl over a Ni²⁺-doped layered perovskite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(6): 1184-1189.
- [2] Kato H, Kudo A. Water splitting into H₂ and O₂ on alkali tantalate photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na and K) [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2001, **105**(19): 4285-4292.
- [3] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over Lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**: 3082-3086.
- [4] Hwang DW, Kim H G, Lee J S, et al. Photocatalytic hydrogen production from water over M-doped La₂Ti₂O₇ (M = Cr, Fe) under visible light irradiation (> 420 nm) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(6): 2093-2102.
- [5] Liu M Y, You W S, Lei Z B, et al. Photocatalytic water splitting to hydrogen over a visible light-driven LaTaO₃ catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, **27**(7): 556-558.
- [6] Hwang DW, Kim H G, Jang J S. Photocatalytic decomposition of water/ethanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation [J]. *Catalysis Today*, 2004, **93-95**: 845-850.
- [7] Sakthivel S, Shankar M V, Paknichay M. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt/Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst [J]. *Water Research*, 2004, **38**(13): 3001-3008.
- [8] Jia L, Ding T, Li Q, et al. Study of photocatalytic performance of SrFeO_{3-x} by ultrasonic radiation [J]. *Catalysis Communications*, 2007, **8**: 963-966.
- [9] Yang J C, Kim Y C, Shul Y G, et al. Characterization of photoreduced Pt/TiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 1997, **121/122**: 525-529.
- [10] Hu C, Tang Y, Jiang Z. Characterization and photocatalytic activity of noble metal-supported surface TiO₂/SD₂ [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2003, **253**: 389-396.
- [11] Chan M H, Ho W Y, Wang D Y, et al. Characterization of Cr-doped TiO₂ thin films prepared by cathodic arc plasma deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **202**(4-7): 962-966.
- [12] 刘守新, 曲振平, 韩秀文, 等. Ag 负载对 TiO₂ 光催化活性的影响 [J]. *催化学报*, 2004, **25**(2): 133-137.
- [13] Alexander V V, Evgeni N S, Jin Z S. Influence of the form of photodeposited platinum on titanium upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, 1999, **125**: 113-117.

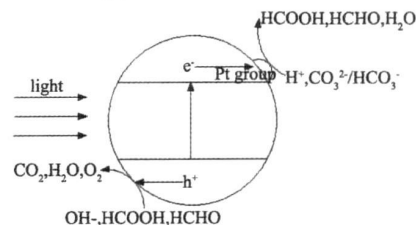


图 4 Pt-LaCoO₃ 光催化还原二氧化碳机理图

Fig 4 The mechanism of carbon dioxide photoreduction with Pt-LaCoO₃

4 结 论

本文采用高温固相法制备了 SrS:Eu,Sm 光激励发光材料。XRD 分析表明,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 1 h 制得的 SrS:Eu,Sm 样品为面心立方结构,晶格常数 $a = 0.6020\text{ nm}$ 。激发光谱表明,样品可被紫外和可见光有效激发;样品的荧光发射光谱由 3 个发射峰组成,其主峰位于 602.1 nm 。红外光激励发光光谱是峰值位于 602 nm 附近的宽带谱,样品的光激励发光光谱是峰值位于 1046 nm 宽带谱,带宽从 $800\sim 1400\text{ nm}$,样品光激励发光强度最大时对应的 Eu 和 Sm 的含量为 0.15% 。

参 考 文 献

- [1] Lindmayer J. A new erasable optical memory[J]. *Solid State Technology*, 1988, **31**(8): 135-138
- [2] 张希艳,刘全生. CaS:Ce,Sm 的制备及性能表征[J]. *无机化学学报*, 2005, **21**(5): 665-668.
- [3] Nanto H. Novel erasable and rewritable optical memory utilizing photostimulated luminescence in Eu and Sm codoped SrS phosphor ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, **36**: 421-423
- [4] 张希艳,刘全生,王晓春,等. 红外上转换材料 CaS:Eu,Sm 的制备[J]. *红外与毫米波学报*, 2005, **24**(4): 301-303
- [5] Zhang X Y, Jiang W, Yang K S. Preparation of $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ by solid reaction method and its photostimulated luminescence[J]. *J Rare Earths*, 2004, **22**(4): 466-469
- [6] 刘全生,王晓春,柏朝晖,等. 存储型红外上转换材料的制备及性能研究[J]. *长春理工大学学报*, 2006, **29**(4): 91-93
- [7] 何志毅,王永生,孙力,等. $(\text{Ca,Sr})\text{S:Eu,Sm}$ 的光激励发光和电子俘获机理的研究[J]. *光电子·激光*, 2003, **14**(7): 729-732
- [8] Nanto H, Komori H, Arai T, et al. Photostimulated luminescence in $\text{Ca}_3\text{Sr}_{1-x}\text{S:Eu,Sm}$ phosphor ceramics and its application to radiation dosimetry[J]. *Spie*, 2001, **4282**: 248-257.
- [9] Lu L P, Zhang X Y, Bai Z H, et al. Synthesis and characterization of IR up-conversion material SrS:Eu,Sm [J]. *J Journal of Rare Earths*, 2005, **23** (suppl): 44-47
- [10] Juknulia S, Storti G M, Lindmayer J, et al. Use of electron trapping materials in optical signal processing-2. Two-dimensional associative memory[J]. *Appl Opt*, 1991, **30**: 2879-2884
- [11] Itakayan A K, Tamura Y. Optical outer-product learning in neural network using optically stimuable phosphor[J]. *Opt Lett*, 1990, **15**: 860-862

(上接第 676 页)

- [14] Li F B, Li X Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt/TiO_2 catalyst[J]. *Chemosphere*, 2002, **48**(10): 1103-1111.
- [15] 张青红,高 濂. 高度分散的 Pt/TiO_2 的制备及光催化活性[J]. *化学学报*, 2005, **63**(1): 65-70.
- [16] 蔡乃才,简翠英,董庆华. TiO_2 光催化剂表面载铂方法的研究[J]. *催化学报*, 1989, **10**(2): 137-142.
- [17] 王建祺,吴文辉,冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)[M]. 北京:国防工业出版社,1992
- [18] 刘守新,孙承林. 金属离子的光催化去除研究进展[J]. *化学通报*, 2004, **12**: 898-903
- [19] Thomson C T, Orchard A F. A study of LaCo_3 and related materials by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal Physical C: Solid State Phys*, 1976, **9**: 1991-1998
- [20] Veal B W, Lam D J. XPS study of LaCo_3 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, **49**(3): 1461-1462
- [21] 王俊珍,傅希贤,杨秋华,等. 钙钛矿型 LaCo_3 的光催化活性[J]. *应用化学*, 1999, **16**(3): 97-99
- [22] Hou X G, Gu X N, Hu Y, et al. Enhanced Pt/TiO_2 thin films prepared by electron beam irradiation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **251**: 429-434.
- [23] Xin B, Jing L, Ren Z, et al. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2005, **109**: 2805-2809