청정환경기술

마이크로파 공정으로 제조된 PbMoO4 산화물에서 Rhodamine B의 광촉매 분해 반응

홍성수*

부경대학교 화학공학과 608-739 부산광역시 남구 용당동 신선로 365

(2015년 9월 10일 접수; 2015년 9월 20일 채택)

Photocatalytic Decomposition of Rhodamine B over PbMoO₄ Oxides Prepared Using Microwave-assisited Process

Seong-Soo Hong*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University 365 Sinsun-ro, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review September 10, 2015; Accepted September 20, 2015)

요 약

PbMoO₄ 산화물을 수열합성법과 마이크로파 공정으로 합성하여 XRD, DRS, BET, Raman, SEM 및 PL 등에 의해 특성분석 을 하였고, 자외선 조사 하에서 Rhodamine B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD 및 Raman의 분석 결과로부터 대부분의 촉매들은 제조방법과 무관하게 잘 결정화된 PbMoO₄ 구조를 가지고 있었으며 42에서 59 nm의 크기를 나타내었 다. 마이크로파 공정으로 제조된 PbMoO₄ 촉매는 통상적인 수열합성법으로 제조된 촉매에 비해 균일한 입자를 가지고 있으 며, 높은 광분해 활성을 나타내었다. 마이크로파 주사 시간을 75분으로 제조한 PbMoO₄ 촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나 타내었다. 모든 촉매들은 530 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성 이 증가하는 것으로 나타났다.

주제어: PbMoO4 촉매, 마이크로파 공정, Rhodamine B의 광촉매 분해반응

Abstract : Lead molybdate (PbMoO₄) oxides were successfully synthesized using a conventional hydrothermal method and a microwave-assisted hydrothermal method. They were characterized by XRD, DRS, BET, Raman, SEM and PL. We also investigated the photocatalytic activity of these materials for the decomposition of Rhodamine B under UV-light irradiation. From XRD and Raman results, well-crystallized PbMoO₄ crystals have been successfully synthesized regardless of preparation method and had 42~59 nm particle size. The PbMoO₄ catalysts prepared using microwave-assisted process had the similar particle size and enhanced the photocatalytic activity when compared to that prepared by hydrothermal method. The PbMoO₄ catalysts prepared under the irradiation of microwave for 75 min showed the highest photocatalytic activity. The PL peaks appears at about 530 nm at all catalysts and it was also shown that the excitonic PL signal is proportional to the photocatalytic activity for the decomposition of Rhodamine B.

Keywords : PbMoO₄ catalysts, Microwave-assisted process, Photocatalytic decomposition of Rhodamine B

1. 서 론

불균일 광촉매반응은 유기화합물의 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[1]. 광촉매 반응은 다른 처리 방법에 비 해 많은 장점을 가지고 있으며, 이 기술은 매우 친환경적이며 상온에서 쉽게 반응이 진행될 수 있으며, 낮은 농도의 유기물 을 효과적으로 처리할 수 있다. 금속산화물의 광촉매 반응은 세 가지 공정에 의해 조절될 수 있다. 첫 번째는 빛의 조사에 의해 광여기된 전자와 정공의 생성이며, 두 번째는 이들이 재 결합하지 않고 전달되어야 하며 그리고 세 번째로 촉매 표면

E-mail: sshong@pknu.ac.kr http://cleantech.or.kr/ct/

^{*} To whom correspondence should be addressed.

doi: 10.7464/ksct.2015.21.3.178 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/ by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에 흡착된 반응물로 전자나 정공의 이동이 이루어져야 한다. 일반적으로 광여기된 전자와 정공의 재결합은 전자적 구조에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다[2].

AMoO₄의 구조식을 가지고 있으며 molybdates계에 속하는 회중석 구조(scheelite structure)를 가진 화합물은 광발광체, 고상 레이져, 광섬유, 섬광물질, 자성물질 및 촉매와 같은 넓 은 분야에서 사용되고 있다[3-5]. 또한 이들은 Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺² 및 Pb⁺²와 같은 양이온이 A에 위치하면 이들은 회중석 구조 를 가지는 것으로 알려져 있다. 특히, PbMoO4는 정방정계 회 중석 구조로 Mo⁺⁶은 4개의 O⁻²에 의해 Pb⁺²는 8개의 O⁻²에 의 해 둘러 싸여 있으며, ao=5.4312Å, co=12.1065Å; z=4의 값을 가진 141/a 그룹에 속하는 것으로 알려져 있다[6]. 예전에 PbMoO₄는 높은 밴드갭(E₂=3.3 eV) 때문에 자외선 조사 하에 서 물의 분해에 의한 수소생성용 광촉매로써 연구되어져 왔 다[7]. 이와 같은 우수한 촉매적 특성 때문에 고상반응법, 졸-겔법, 수열합성법 등 금속산화물을 합성하기 위한 다양한 방 법들이 개발되었다[8,9]. PbMoO4는 제조방법에 따라 입자의 크기나 형태가 달라지는 것으로 보고되고 있으며[8], 특히 고 상반응법이나 화학적 침전법에 의해 제조되는 PbMoO4의 입 자는 급속한 결정 성장 때문에 불규칙한 형태와 비교적 큰 결정을 갖게 된다[8]. 따라서 재래식 합성기술은 높은 소성온 도와 장시간의 열처리로 인한 입자 크기의 조절의 어려우며 불순물의 함유등과 같은 많은 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 마이크로파를 이용한 공 정이 많이 사용되고 있다. 최근 제올라이트나 다른 무기화합 물의 결정화에서 재래식 합성에 비해 높은 수율과 짧은 결정 화 시간 등 때문에 마이크로파를 이용한 가열 방법이 많이 사용되고 있다[10]. 본 연구실에서 메조동공체와 금속산화물 의 합성에서 마이크로파 공정을 이용하면 빠른 결정화 및 좁 은 입도 분포 등 많은 장점을 나타내는 것을 보고한 바 있다 [10,11].

본 연구에서는 PbMoO4를 수열합성법 및 마이크로파 공정 을 이용하여 제조하였다. 또한 마이크로파의 조사 시간에 따 른 그들의 물리적 특성을 조사하였다. 또한, Rhodamine B의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매 제조

본 촉매는 기존의 수열합성법과 마이크로파 공정을 사용하 여 촉매를 합성하였다. 먼저 수열합성법에서는 100 mL 용량 을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에 Pb(NO₃)₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄과 에틸렌 글리콜 20 mL를 넣고 혼합된 용액을 잘 저어주면서 4몰의 NaOH 용액으로 혼합물의 pH를 11로 조 절하였다. 이 용액을 온도를 160℃로 유지하면서 고압반응기 에서 12시간 동안 수열 합성하였다(이하 HT로 표시). 한편, 마이크로파 공정을 이용한 합성법에서는 위의 용액을 마이크 로파를 흡수할 수 있는 teflon-lined ultem polyetherimide 반응 기에 넣고 주문 제작된 300 W, 2.45 GHz 마이크로웨이브 장 치(LG Electronic Co.)에서 온도를 105℃로 유지하면서 마이 크로파 주사 시간을 변화시키면서 합성하였다(MW로 표시). 이렇게 제조된 물질을 상온으로 식힌 다음 여과과정을 통해 얻어지는 고체 분말을 충분히 세척하여 불순물을 제거한 후 120℃에서 12시간 동안 건조시켜 제조하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절 기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu Kα radiation)를 사용 하여 결정성을 확인하였으며, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠 간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS, Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 미세 구조 관찰 및 모양, 크기분포 등은 scanning electron microscope (HITACHI S-2400, Japan)를 사용하여 관찰하였고, 촉매의 분 광학적 특징을 살펴보기 위해 상온에서 광원으로 Xe 램프를 장착한 photoluminescence spectrometer (PL, KIMMON KOHA, Japan)를 사용하였다. 제조된 촉매의 micro-Raman 스펙트라 는 Raman spectrometer (Dimension -pl-Raman, USA)를 사용 하여 측정하였다. 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 반응활성 조사

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 Rhodamine B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 10 ppm, 촉매 첨가량을 0.1 g/mL, 반응액 양을 100 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe 램프 조절기, Xe 램프, 냉각필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어 져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래 에 교반기를 설치한다. 이는 광촉매반응시 반응기에 spin bar 를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해 서이다. 광원으로는 Xe램프를 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광 원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 반응물은 일정 시 간마다 채취하여 UV-vis spectrophotometer (Mecasys Optizen Pop)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광파장은 664 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 물리화학적 특성

수열합성법과 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO4 산화 물들의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과 를 Figure 1에 나타내었다. 순수한 PbMoO4 산화물은 사면체 구조를 가지며, JCPDS No.가 44-1486으로 알려져 있다[12]. Figure 1에 나타나듯이 제조 방법에 관계없이 20=17.5, 27.5, 29.5, 33.7, 44.9 및 57.2°에서 PbMoO4 산화물의 특성 결정면 인 (101), (112), (204), (200), (204) 및 (303)을 잘 나타내고



Figure 1. X-ray diffraction patterns of PbMoO₄ catalysts prepared by different method.

있다. 그러나 제조방법에 따라 서로 다른 피크의 세기를 나타 내는데, 이것은 다른 합성조건에 따른 결정면의 이방성 성장 때문으로 생각된다.

또한, 촉매들의 결정크기는 X-선 회절 피크에 상응하는 라 인의 넓이로부터 미세 결정크기 *L*을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구할 수 있다[13].

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

위의 식으로부터 얻어진 촉매들의 결정의 크기는 42에서 59 nm의 크기를 보여주었으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

Figure 2에서는 마이크로파의 주사시간을 달리하여 제조한 PbMoO4 산화물의 XRD 결과를 나타내었다. 마이크로파의 주 사시간과 무관하게 PbMoO4 산화물의 특성피크가 잘 나타났 으며, 주사시간이 길어짐에 따라 피크의 세기가 증가하는 것

 Table 1. The physical properties and photocatalytic activity of various

 PbMoO₄ catalysts prepared by different method

Catalyst	Particle size (nm)	Surface area (m ² /g)	$k^{a)}$ (x10 ⁻³ min ⁻¹)
PbMoO ₄ (HT)	59	0.84	9.1
PbMoO ₄ (MW)60 ^{b)}	52	2.34	20.0
PbMoO ₄ (MW)45 ^{c)}	42	2.23	15.0
PbMoO ₄ (MW)60 ^{c)}	52	2.34	20.0
PbMoO ₄ (MW)75 ^{c)}	46	2.22	43.2
PbMoO ₄ (MW)90 ^{c)}	59	2.80	33.2

^{a)} apparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of Rhodamine B

 $^{b)}$ irradiation time of microwave=60 min, pH of solution=11, synthesis temperature= 100 $^\circ\!\mathrm{C}$

^{c)} pH of solution=11, synthesis temperature=100 °C



Figure 2. X-ray diffraction patterns of PbMoO₄ catalysts prepared by microwave-assisted process at different microwave irradiation time.

을 볼 수 있다. 또한 Scherrer 식에서 얻어진 결정의 크기는 주사 시간이 길어질수록 42 nm에서 59 nm로 증가하는 것으 로 나타났다.

한편 수열합성법과 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO4 산화물의 비표면적을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 수열 합성법으로 제조된 촉매들에 비해 마이크로파 공정으로 제조 된 PbMoO4 촉매의 비표면적이 큰 것으로 나타났다.

Figure 3에 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO4 산화물의 150~1000 cm⁻¹의 범위에서 얻어진 Raman 스펙트럼의 결과를 나타내었다.

먼저 869.5 cm⁻¹에서의 피크는 PbMoO₄ 결정 내의 [MoO₄] 덩어리의 대칭성 신축진동모드인 $\nu_1(A_g)$ 때문인 것으로 알려 져 있다[14]. 또한, 767.0 및 741.2 cm⁻¹에서의 피크들은 각각 비대칭성 신축 진동모드인 ν_3 (Bg) 및 ν_3 (Eg)에 기인하는 것으 로 생각된다. 그리고 346.7 및 317.2 cm⁻¹에서의 두 피크는



Figure 3. Raman spectra of PbMoO₄ catalysts prepared by different method.



Figure 4. Diffuse reflectance absorption spectra of PbMoO₄ catalysts prepared by different method.

[MoO₄]⁻² 사면체의 약한 *v*₄ (B_g) 및 강한 *v*₂ (A_g) 진동모드로 해석된다. 이러한 결과는 PbMoO₄ 화합물에 대한 다른 보고 와 잘 일치하고 있다[14]. 따라서 XRD 및 Raman 결과로부터 불순물이 나타나지 않았으며, 잘 결정화된 PbMoO₄ 화합물이 합성되었음을 알 수 있다.

광촉매들의 빛의 흡수에 대한 성질은 diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS)에 의해 확인할 수 있다. Figure 4에 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO₄ 산화물 의 DRS 결과를 나타내었다. Figure 4에서 나타나듯이 모든 촉매들은 자외선 영역에서 비슷한 흡수스펙트럼을 보여주고 있으며, 띠간격(band gap)은 약 3.2 eV로 PbMoO₄ 화합물에 대한 다른 결과와 비슷한 값을 나타내었다[12]. PbMoO₄ 화합 물의 밴드 구조는 Mo_{4d} (conduction band, CB)와 O_{2p} 및 Pb_{6s} (valence band, VB)의 혼성화로 이루어져 있다.

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부 에서 생기는 전자/전공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되



Figure 5. PL spectra of PbMoO₄ catalysts prepared by different method.



Figure 6. SEM images of PbMoO₄ catalysts prepared by different method.

는 분석방법이다. 여기광의 파장은 300 nm로 조사하였다. 촉 매가 방출되는 빛의 발광에너지는 330~700 nm 범위에서 측 정하였다. Figure 5에 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제 조한 PbMoO4 산화물의 PL 분석 결과를 나타내었다. 제조 방 법에 관계없이 모두 같은 모양의 PL 피크를 나타내고 있으며, 530 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드를 나타내었다.

또한 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정 도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결함이 나 공백은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소공백은 산소의 흡착을 증가시켜 산소공백과 결합된 전자와 흡착된 산소 간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소 공백의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산 소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라 서 산소광백이나 결함은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화 반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정도가 커 지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다. 따라서 마이크로파 공 정으로 제조된 PbMoO4 산화물의 PL 피크는 수열합성법으로 제조된 촉매보다 강한 세기를 보여주고 있으며, 높은 광촉매 활성을 보여주고 있다(Table 1).

수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO4 산화물 의 형태를 SEM으로 측정하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었 다. Figure 6에서 나타나듯이 수열합성법으로 제조된 PbMoO4 산화물은 서로 다른 크기를 가진 입자들이 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있는 반면에 마이크로파 공정으로 제조된 촉매는 균일 한 입자 크기를 보여주고 있다.

3.2. 광촉매 활성

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위 해 반응물 Rhodamine B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, PbMoO₄ 산화물 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV 를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 유기물질의 광분해 반응의 경우 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나 타내면 다음과 같다[15].

$$-\frac{dc}{dt} = kC \tag{1}$$

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C=C_{o} \exp(-kt)$$
(2)

여기서 C。는 초기 유기물질의 농도이며 k는 반응온도나 반응물 의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받는 속도 상수를 나타낸다. 수열합성법 및 마이크로파 공정으로 제조한 PbMoO4 산화 물 촉매에 대한 Rhodamine B의 광분해 반응성을 Figure 7과 Table 1에 나타내었다. 수열합성법으로 제조된 촉매에 비해 마이크로파 공정으로 제조된 PbMoO4 산화물 촉매가 높은 광 분해 활성을 보여주었으며, 반응 2시간 만에 거의 95% 이상 의 분해가 진행되었다. 일반적으로 광분해 활성은 입자의 크 기, 표면적 및 결정성 등 많은 인자들의 영향을 받는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 마이크로파 공정으로 제조된 촉매의 경우가 표면적이 크고, 입자의 크기가 작으므로 광분해 활성 을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한, 앞에서도 언급하였던 것처럼 PL 특성피크의 세기가 클수록 전자와 정공의 재결합 을 효과적으로 막음으로써 Rhodamine B의 광분해 활성을 증 가시키게 된다. Figure 5에 보여주듯이 마이크로파 공정으로 제조된 PbMoO4 촉매의 PL 특성피크의 결과와 광분해 활성의 결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

마이크로파의 주사시간을 달리하여 제조한 PbMoO4 산화 물의 광분해 활성을 Figure 8과 Table 1에 나타내었다.







Figure 8. Photocatalytic decomposition of Rhodamine B over PbMoO₄ catalysts prepared microwave-assisted process at different microwave irradiation time.



Figure 9. PL spectra of PbMoO₄ catalysts prepared microwaveassisted process at different microwave irradiation time.

촉매 제조 시 마이크로파의 주사 시간이 길어질수록 Rhodamine B의 광분해 활성이 증가하다가 90분 동안 마이크로파를 주사 하여 제조한 촉매에서는 오히려 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Figure 9에 나타난 것처럼 PL 분석 결과와도 잘 일치하고 있는데, PL 특성피크의 강도의 순서와 광촉매 활성의 순서가 일치하는 것을 볼 수 있다. Figure 9에 나타나듯이 주사시간과 무관하게 530 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 75분간 마이크로파를 주사 하여 제조한 촉매가 가장 큰 피크를 보여주었으며, 가장 높은 광분해 활성을 나타내었다.

4. 결 론

PbMoO₄ 산화물을 수열합성법과 마이크로파 공정으로 합 성하여 XRD, DRS, BET, Raman, SEM 및 PL 등에 의해 특성 분석을 하였다. 또한 제조된 촉매들을 사용하여 자외선 조사 하에서의 Rhodamine B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였 다. XRD 및 Raman의 분석 결과에 의하면 대부분의 촉매들은 제조방법과 무관하게 잘 결정화된 PbMoO4 구조를 가지고 있 었으며 42에서 59 nm의 크기를 나타내었다. 마이크로파 공정 으로 제조된 PbMoO4 촉매는 통상적인 수열합성법으로 제조 된 촉매에 비해 균일한 입자를 가지고 있으며, 높은 광분해 활성을 나타내었다. 마이크로파 주사 시간을 75분으로 제조 한 PbMoO4 촉매가 가장 높은 광분해 활성을 나타내었다. 모 든 촉매들은 530 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가 하는 것으로 나타났다.

감사

본 연구는 한국연구재단의 학술연구비(No. 2011-0006722)로 수행된 연구결과입니다.

References

- Konstantinou, I. K., and Albanis, T. A., "TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations," *Appl. Catal. B*, 49, 1-14 (2004).
- Zhang, K. L., Liu, M. U., Huang, F. Q., Zheng, C., and Wang, W. D., "Study of the Electronic Structure and Photocatalytic Activity of the BiOCl Photocatalyst," *Appl. Catal. B*, 68, 125-129 (2006).
- Chen, H., Ge, C., Li, R., Wang, J., Wu, C., and Zeng, X., "Growth of Lead Molybdate Crystals by Vertical Bridgman Method," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5812-5822 (2009).
- Liu, J., Ma, J., Lin, B., Ren, Y., Jiang, X., Tao, J., and Zhu, X., "Room Temperature Synthesis and Optical Properties of SrMoO₄ Crystallites by w/o Microemulsion," *Ceramic. Inter.*, 34, 1557-1560 (2008).
- Xing, G., Liu, R., Zhao, C., Li, Y., Wang, Y., and Wu, G., "Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Uniform PbMoO₄ Polyhedral Crystals Synthesized by Microemulsion-

based Solvothermal Method," Ceramic. Inter., 37, 2951-2956 (2011).

- Wu, S., Dong, H., and Wei, W., "Investigations on the Local Structures and the EPR Parameters for Er³⁺ in PbMoO₄ and SrMoO₄," *J. Alloy Compd.*, **375**, 39-43 (2004).
- Kudo, A., Steinberg, M., Bard, A. J., Campton, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., Webber, S. E., and White, J. M., "Photoactivity of Ternary Lead-group IVB Oxides for Hydrogen and Oxygen Evolution," *Catal. Lett.*, **5**, 61-66 (1990).
- Zeng, H. C., "Correlation of PbMoO₄ Crystal Imperfections to Czochralski Growth Process," *J. Cryst. Growth.*, **171**, 136-145 (1997).
- Jia, G. H., Tu, C. Y., You, Z. Y., Li, J. F., Zhu, Z. J., Wang, Y., and Wu. B. C., "Czochralski Technique Growth of Pure and Rare-earth-doped SrWO₄ Crystals," *J. Cryst. Growth.*, 273, 220-225 (2004).
- Jung, W. Y., and Hong, S. S., "Synthesis of LaCoO₃ Nanoparticles by Microwave Process and their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation," *J. Ind. & Eng. Chem.*, 19, 157-160 (2013).
- Jung, W. Y., Lim, K. W., Kim, J. H., Lee, M. S., and Hong, S. S., "Synthesis of Pb-substituted LaCoO₃ Nanoparticles by Microwave Process and Their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation," *J. Nanosci. & Nanotech.*, **13**, 6160-6164 (2003).
- Bi, J., Wu, L., Zhang, Y., Li, Z., Li, J., and Fu, X., "Solvothermal Preparation, Electronic Structure and Photocatalytic Properties of PbMoO₄ and SrMoO₄," *Appl. Catal. B*, **91**, 135-143 (2009).
- Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction," Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
- Phuruangrat, A., Thongtemb, T., and Thongtem, S., "Synthesis of Lead Molybdate and Lead Tungstate Via Microwave Irradiation Method," *J. Cryst. Growth.*, **311**, 4076 (2009).
- Jung, W. Y., Lee, G. D., Park, S. S., Lim, K. W., Lee, M. S., and Hong, S. S., "Synthesis of TiO₂ Supported on SBA-15 Using Different Method and Their Photocatalytic Activity," *J. Nanosci. & Nanotech.*, **11**, 7446-7450 (2011).