

# 수열합성법에 의한 $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 산화물의 합성 및 광촉매 활성

송영인 · 홍성수<sup>†</sup>

부경대학교 화학공학과  
(2015년 9월 3일 접수, 2015년 10월 9일 심사, 2015년 10월 15일 채택)

## Synthesis of $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ Oxides Prepared Using Hydrothermal Process and their Photocatalytic Activity

Young In Song and Seong-Soo Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinunro, Yongdang-dong, Nam-ku, Busan, 48547, Korea  
(Received September 3, 2015; Revised October 9, 2015; Accepted October 15, 2015)

### 초 록

$\text{PbMoO}_4$  및  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  산화물을 수열합성법으로 합성하여 XRD, DRS, Raman, SEM 및 PL 등에 의해 특성분석을 하였고, 자외선 및 가시광 조사 하에서 rhodamine B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. XRD 및 Raman의 분석 결과로부터 대부분의 촉매들은 크롬이온의 첨가와 무관하게 잘 결정화된  $\text{PbMoO}_4$  구조를 가지고 있었으며 51에서 59 nm의 크기를 나타내었다.  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  산화물의 DRS 곡선은 가시광 영역으로 강한 흡수선을 나타내었다.  $\text{PbMoO}_4$  산화물은 가시광 조사 하에서 낮은 광촉매 활성을 나타내었으나 크롬이온의 첨가량이 증가할수록 활성이 증가하였다. 모든 촉매들은 540-580 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

### Abstract

Both lead molybdate ( $\text{PbMoO}_4$ ) and chromium substituted lead molybdate ( $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ) were successfully synthesized using a conventional hydrothermal method and characterized by XRD, DRS, Raman, SEM and PL. We also investigated the photocatalytic activity of these materials for the decomposition of rhodamine B under UV-visible irradiation. The XRD and Raman results revealed the successful synthesis of well-crystallized  $\text{PbMoO}_4$  crystals with the diameter of 51-59 nm, regardless of the addition of chromium ion. The DRS spectra of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts showed new intensive absorption bands in the visible region. The  $\text{PbMoO}_4$  catalysts showed the lowest photocatalytic activity and the activity increased with an increase of chromium substitution amounts under visible irradiation. PL peaks appeared at about 540-580 nm for all catalysts and excitonic PL signals were proportional to the photocatalytic activity for the decomposition of rhodamine B.

**Keywords:**  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts, hydrothermal process, photocatalytic decomposition of Rhodamine B

## 1. 서 론

불균일 광촉매반응은 유기화합물을 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[1]. 광촉매 반응은 다른 처리 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있으며, 이 기술은 매우 친환경적이며 상온에서 쉽게 반응이 진행될 수 있으며, 낮은 농도의 유기물을 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 재결합하지 않고 전달되어야 하며 그리고 세 번째로 촉매

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

$\text{PbMoO}_4$  산화물은 molybdates계에 속하는 회중석 구조(scheelite structure)를 가지고 있으며 광발광체, 고상 레이저, 광섬유, 섬광물질, 자성물질 및 촉매와 같은 넓은 분야에서 사용되고 있다[3-5]. 또한 이들은  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  및  $\text{Pb}^{+2}$ 와 같은 양이온이 A에 위치하면 이들은 회중석 구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 예전에  $\text{PbMoO}_4$ 는 높은 밴드갭( $E_g = 3.3$  eV) 때문에 자외선 조사 하에서 물의 분해에 의한 수소생성용 광촉매로써 연구되어져 왔다[6]. 그러나 이들은 자외선의 영역에서만 광촉매 활성을 보여주기 때문에 대부분이 가시광선으로 되어 있는 태양광을 이용하는데 한계점을 보여주고 있다. 따라서 가시광 영역에서 광활성을 나타내는 촉매의 개발을 위한 노력이 요구되었다. 이를 위해 비교적 넓은 밴드갭을 가진 광촉매에 금속의 치환이나 도핑을 통하여 반도체의 금지대에 공여체 준위 및 수용체 준위를 만

<sup>†</sup> Corresponding Author: Pukyong National University,  
Department of Chemical Engineering, 365 Sinunro, Yongdang-dong, Nam-ku,  
Busan, 48547, Korea  
Tel: +82-51-629-6433 e-mail: sshong@pknu.ac.kr

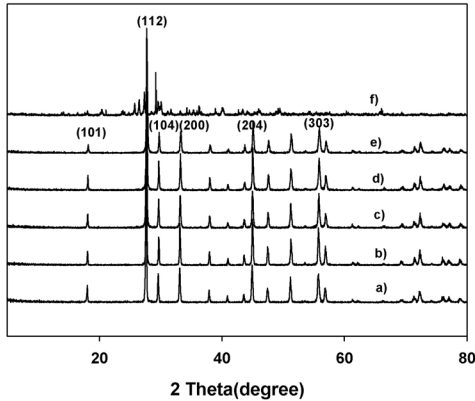


Figure 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared by hydrothermal method : a)  $x = 0$ , b)  $x = 0.0025$ , c)  $x = 0.005$ , d)  $x = 0.01$ , e)  $x = 0.02$ , f)  $x = 1.0$ .

들어 가시광에서 광활성을 나타내는 연구가 보고되었다[7-9].  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  및  $\text{ZnS}$ 와 같은 광촉매나 반도체 전극에 금속 이온을 도핑시켜 가시광 영역에서 광활성을 증가시킨 많은 연구가 보고되었다[10,11]. 특히  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SrTiO}_3$ 에  $\text{Cr}^{+3}$ 의 도핑은 반도체 전극의 광전류를 변화시켜 유기화합물의 광촉매 분해 반응의 활성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다[7,8]. 또한,  $\text{PbMoO}_4$ 의 밴드구조는  $\text{Mo}_{4d}$  (전도대, conduction band)와  $\text{O}_{2p}$  및  $\text{Pb}_{6s}$  (가전자대, valence band)의 혼성체로 구성되어 있다[8]. 따라서 Cr 이온이  $\text{PbMoO}_4$ 의 속으로 치환되면 전도대와 가전자대 사이의  $\text{Cr}_{3d}$  궤도로부터 얻어진 고립된 수용체 준위가 얻어짐으로써 에너지 밴드갭을 줄여 가시광선 영역에서도 광활성을 보여주는 것으로 보고되고 있다. 또한, 회중석 구조 내에  $\text{Mo}^{+6}$ 의 위치에 같은 6족의  $\text{Cr}^{+6}$  이온을 치환시킴으로써 전자 수용체 준위의 생성 뿐만 아니라 전하의 균형을 잘 유지할 수 있게 된다[8].

본 연구에서는 가시광 영역에서도 광활성을 나타내는 Cr 이온이 치환된  $\text{PbMoO}_4$ 를 수열합성법 공정을 이용하여 제조하였다. 또한 SEM, DRS, PL, XRD 및 Raman 등을 이용하여 치환된 Cr 이온의 양에 따른 촉매들의 물리적 특성을 조사하였다. 그리고 Rhodamine B의 분해반응에서 자외선 및 가시광 하에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

본 촉매는 기존의 수열합성법을 사용하여 촉매를 합성하였다. 100 mL 용량을 가진 teflon-lined 스테인레스 스틸 고압반응기에  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  및 양론비에 따른  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 ethylene glycol 20 mL를 넣고 혼합된 용액을 충분히 교반시키면서 반응시킨다. 또한, 4몰의 NaOH 용액을 주입하여 혼합 용액의 pH를 11로 조절하였다. 이 용액을 온도를  $160^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 고압반응기에서 12 h 동안 수열 합성시켰다. 이렇게 제조된 물질을 상온으로 식힌 다음 여과과정을 통해 얻어지는 고체 분말을 충분히 세척하여 불순물을 제거한 후  $120^\circ\text{C}$ 에서 12 h 동안 건조시켜 제조하였다.

### 2.2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation)를 사용하여 결정성을 확인하였으며, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠간격을 알아보기 위해

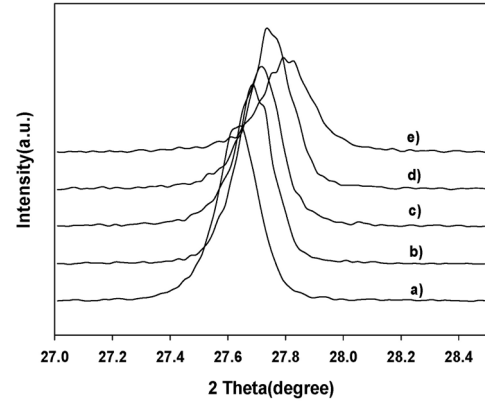


Figure 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared by hydrothermal method : a)  $x = 0$ , b)  $x = 0.0025$ , c)  $x = 0.005$ , d)  $x = 0.01$ , e)  $x = 0.02$ .

UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS)(Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 미세구조 관찰 및 모양, 크기분포 등은 Scanning Electron Microscope (HITACHI S-2400, Japan)를 사용하여 관찰하였고, 촉매의 분광학적 특징을 살펴보기 위해 상온에서 광원으로 Xe 램프를 장착한 photoluminescence spectrometer (PL, KIMMON KOHA, Japan)를 사용하였다. 제조된 촉매의 micro-Raman 스펙트럼은 Raman spectrometer (Dimension -pl-Raman, USA)를 사용하여 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, 냉각 필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 광원으로는 300 W Xe램프를 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 가시광 하에서 활성을 조사할 때는 410 nm cut-off 필터를 사용하여 자외선을 차단하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 UV-vis spectrophotometer (Mecasys Optizen Pop)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광파장은 664 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 물리화학적 특성

수열합성법으로 제조한  $\text{PbMoO}_4$  및  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  산화물들의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 순수한  $\text{PbMoO}_4$  산화물은 사면체 구조를 가지며, JCPDS No.가 44-1486으로 알려져 있다[12]. Figure 1에 나타내듯이 크롬이온의 첨가된  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  산화물 역시  $\text{PbMoO}_4$  산화물과 마찬가지로  $2\theta = 17.5, 27.5, 29.5, 33.7, 44.9$  및  $57.2^\circ$ 에서 특성 결정면인 (101), (112), (204), (200), (204) 및 (303)을 잘 나타내고 있다. 그러나  $\text{PbCrO}_4$  산화물은  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  산화물과는 완전히 다른 결정을 나타내었다.

Figure 2에서  $\text{PbMoO}_4$  산화물의 주 특성 결정면인 (112) 피크의 정

**Table 1. The Physical Properties and Photocatalytic Activity of PbMoO<sub>4</sub> and PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Catalysts Prepared Using Hydrothermal Method**

Catalyst	Particle size (nm)	k' (× 10 <sup>-3</sup> , min <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	
		under UV light	under visible light
PbMoO <sub>4</sub>	59	9.1	2.6
PbMo <sub>0.9975</sub> Cr <sub>0.0025</sub> O <sub>4</sub>	59	8.8	3.5
PbMo <sub>0.995</sub> Cr <sub>0.005</sub> O <sub>4</sub>	52	8.6	4.9
PbMo <sub>0.99</sub> Cr <sub>0.01</sub> O <sub>4</sub>	52	7.2	6.0
PbMo <sub>0.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	51	6.5	7.2

<sup>a</sup>apparent first-order constant ( $k_{app}$ ) of photocatalytic degradation of Rhodamine B

확한 위치를 나타내기 위해 결정각 27에서 28.5°까지의 XRD 특성피크를 나타내었다. 크롬이온의 양이 증가함에 따라 피크의 크기는 크게 변화하지 않고 (112) 피크가 높은 회절각으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 얻어진 결정이 회중석 구조인 PbMoO<sub>4</sub>와 회중석 구조가 아닌 PbCrO<sub>4</sub>의 혼합물이 아니고 크롬이온이 치환된 순수한 회중석 구조를 가진 PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 산화물이라는 것을 의미한다.

또한, 촉매들의 결정크기는 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기  $L$ 을 Scherrer식을 사용하여 아래와 같이 구할 수 있다[13].

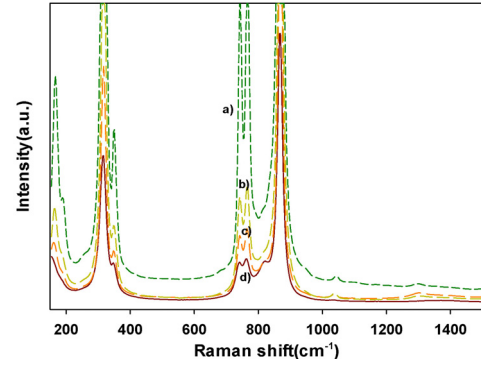
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

위의 식으로부터 얻어진 촉매들의 결정의 크기는 51에서 59 nm의 크기를 보여주었으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

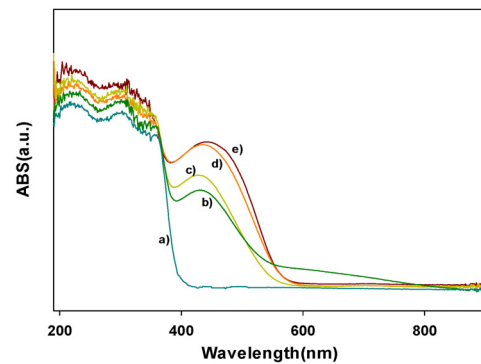
Figure 3에 크롬이온의 치환비율을 달리하여 수열합성법으로 제조한 PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 산화물의 150~1000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 얻어진 Raman 스펙트럼의 결과를 나타내었다. 크롬 이온의 치환량과 무관하게 네 개의 큰 특성피크를 나타내었다.

먼저 869.5 cm<sup>-1</sup>에서의 피크는 PbMoO<sub>4</sub> 결정 내의 [MoO<sub>4</sub>] 덩어리의 대칭성 신축진동모드인  $\nu_1$  (A<sub>g</sub>) 때문인 것으로 알려져 있다[14]. 또한, 767.0 및 741.2 cm<sup>-1</sup>에서의 피크들은 각각 비대칭성 신축 진동모드인  $\nu_3$  (B<sub>g</sub>) 및  $\nu_3$  (E<sub>g</sub>)에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 346.7 및 317.2 cm<sup>-1</sup>에서의 두 피크는 [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 사면체의 약한  $\nu_4$  (B<sub>g</sub>) 및 강한  $\nu_2$  (A<sub>g</sub>) 진동모드로 해석된다. 이와 같은 결과는 순수한 PbMoO<sub>4</sub> 화합물의 특성피크와 거의 같은 경향을 보여주고 있다[14]. 따라서 XRD 및 Raman 결과로부터 크롬 이온의 첨가와 무관하게 불순물이 나타나지 않았으며, 잘 결정화된 PbMoO<sub>4</sub> 화합물이 합성되었음을 알 수 있다.

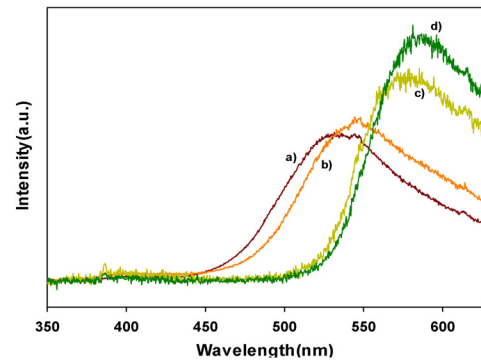
광촉매들의 빛의 흡수에 대한 성질은 diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS)에 의해 확인할 수 있다. Figure 4에 크롬이온의 치환비율을 달리하여 수열합성법으로 제조한 PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 산화물의 DRS 결과를 나타내었다. Figure 4에 나타났듯이 크롬이온이 첨가되지 않은 순수한 PbMoO<sub>4</sub> 화합물은 자외선 영역에서만 흡수스펙트럼을 보여주고 있으며, 띠틈간격(band gap)은 약 3.2 eV를 나타내었다. 그러나 크롬이온이 첨가됨에 따라 가시광 영역으로 흡수스펙트럼이 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한 크롬이온의 첨가량이 증가함에 따라 더욱 더 많은 가시광을 흡수하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 순수한 PbMoO<sub>4</sub> 화합물에 크롬이온의 첨가는 가시광 영역에서의 광활성을 나타내고 있는 것을 의미한다.



**Figure 3. Raman spectra of PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared by hydrothermal method : a) x = 0.0025, b) x = 0.005, c) x = 0.01, d) x = 0.02.**



**Figure 4. Diffuse reflectance absorption spectra of PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared by hydrothermal method : a) x = 0, b) x = 0.0025, c) x = 0.005, d) x = 0.01, e) x = 0.02.**



**Figure 5. PL spectra of PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalysts prepared by hydrothermal method : a) x = 0.0025, b) x = 0.005, c) x = 0.01, d) x = 0.02.**

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석방법이다. 여기광의 파장은 300 nm로 조사하였다. 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지는 330~700 nm 범위에서 측정하였다. Figure 5에 크롬이온의 치환비율을 달리하여 수열합성법으로 제조한 PbMo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 산화물의 PL 분석 결과를 나타내었다. 크롬이온의 치환량과 관계없이 모두 같은 모양의 PL 피크를 나타내고 있다. 순수한 PbMoO<sub>4</sub> 산화물의 PL 피크는 530 nm 부근에서 나타내었다. 그러나 크롬이온의 첨가량이 증가함에 따라 530 nm 부근에서의 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 높은 파장

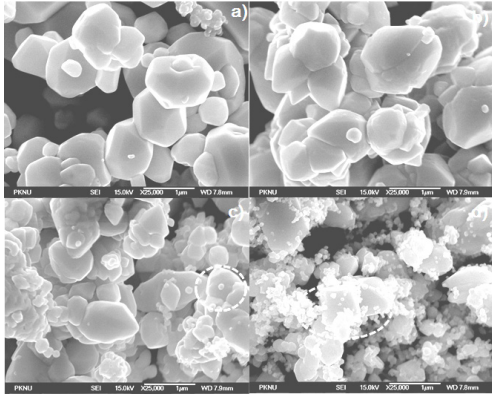


Figure 6. SEM images of  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared by hydrothermal method : a)  $x = 0.0025$ , b)  $x = 0.005$ , c)  $x = 0.01$ , d)  $x = 0.02$ .

으로 이동하였다. 이것은 크롬이온의 첨가에 따라 전자수용체 준위가 낮아졌기 때문으로 생각된다. 또한 크롬이온의 양이 증가함에 따라 피크의 크기가 점차 증가하였다.

PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결합이나 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 산소공백의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소공백이나 결합은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다.

크롬이온의 치환비율을 달리하여 제조한  $\text{PbMoO}_4$  산화물의 형태를 SEM으로 측정하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타나듯이 크롬의 치환 비율인  $x$  값이 0.005까지는 입자들이 다소 불규칙한 모양을 보여주면서 뭉쳐져 있는 것으로 볼 수 있다(Figure 6(a)와 (b)). 그러나  $x$  값이 0.01로 크롬의 치환량이 증가하면 18면체의 모양을 가진 입자들이 나타나는 것을 볼 수 있다(Figure 6(c)와 (d)).

### 3.2. 광촉매 활성

크롬이온의 치환비율을 달리하여 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 Rhodamine B에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 각각의 촉매들의 자외선 및 가시광 조사 하에서의 활성을 비교하였다. 또한,  $\text{PbMoO}_4$  산화물 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 자외선을 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

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

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 정리하면 최종적으로 다음과 같은 유사 1차 속도식으로 나타낼 수 있다.

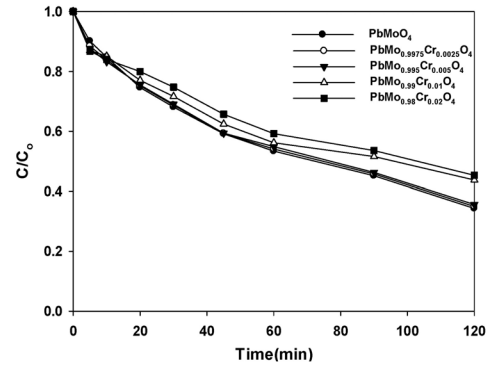


Figure 7. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared by hydrothermal method under UV light irradiation.

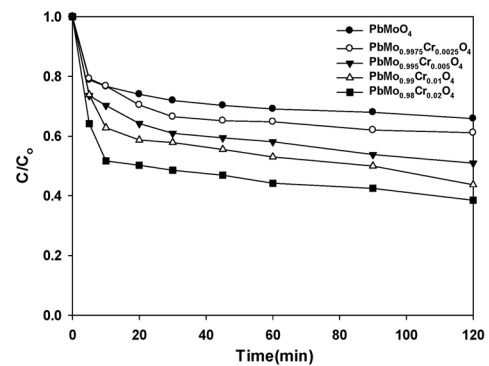


Figure 8. Photocatalytic decomposition of Rhodamin B over  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  catalysts prepared by hydrothermal method under visible light irradiation.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 와  $C$ 는 반응물의 초기농도 및 일정 반응시간( $t$ ) 후의 반응물 농도이며,  $k_{app}$ 는 유사 1차 속도상수이다. 이 속도상수는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받으며, 이 값이 커질수록 그 촉매의 반응성이 커진다는 것을 나타낸다.

크롬이온의 치환비율을 달리하여 제조한  $\text{PbMoO}_4$  산화물 촉매를 사용하여 자외선 및 가시광 조사 하에서 Rhodamine B의 광분해 반응성을 Figures 7, 8과 Table 1에 나타내었다. Figure 7에 나타나듯이 자외선 조사 하에서의 광촉매 활성은  $\text{PbMoO}_4$ 의 크롬이온의 치환량과 무관하게 거의 일정한 값을 보여 주고 있으며 오히려 치환량이 증가함에 따라 활성이 다소 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 크롬이온의 치환량이 증가함에 따라 광촉매의 내부결합이 증가하는 결정성이 감소하기 때문으로 생각된다. 그러나, 가시광 조사 하에서는 크롬이온의 치환량이 증가할수록 Rhodamine B의 광분해 활성이 증가하는 것을 볼 수 있다(Figure 8). 앞의 DRS 결과에서 나타나듯이  $\text{PbMoO}_4$  산화물에 크롬이온이 첨가됨에 따라 가시광 영역으로 흡수 스펙트럼이 이동하는 것을 볼 수 있다. 또한 크롬이온의 첨가량이 증가함에 따라 더욱 더 많은 가시광을 흡수하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 광촉매들의 빛의 흡수 성질은 광촉매 활성에 영향을 주고 있다. 이와 같은 결과는 순수한  $\text{PbMoO}_4$  화합물에 크롬이온의 첨가는 가시광 영역에서의 많은 가시광의 흡수를 야기시켜 광활성의 증가를

보여주는 것으로 생각된다. 실제로  $\text{PbMoO}_4$ 의 밴드구조는  $\text{Mo}_{4d}$ 와  $\text{O}_{2p}$  및  $\text{Pb}_{6s}$ 의 혼성체로 구성되어 있으며, 크롬이온이  $\text{PbMoO}_4$ 의 속으로 치환되면 전도대와 가전자대 사이의  $\text{Cr}_{3d}$  궤도로부터 얻어진 고립된 수용체 준위가 얻어짐으로서 에너지 밴드갭을 줄여 가시광선 영역에서도 광활성을 보여준다고 보고되고 있다[8]. 또한, 앞에서도 언급하였던 것처럼 PL 특성피크의 세기가 클수록 전자와 정공의 재결합을 효과적으로 막음으로써 Rhodamine B의 광분해 활성을 증가시키게 된다. Figure 5에 보여주듯이  $\text{PbMoO}_4$  촉매의 PL 특성피크의 결과와 가시광 조사 하에서 Rhodamine B의 광분해 활성의 결과가 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{PbMoO}_4$  및  $\text{PbCr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  산화물을 수열합성법으로 합성하여 자외선 및 가시광 조사 하에서의 Rhodamine B의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. 또한, 이들의 물리화학적 특성을 XRD, DRS, Raman, SEM 및 PL 등에 의해 조사하였다. 또한 제조된 촉매들의 XRD 및 Raman의 분석 결과로부터 대부분의 촉매들은 크롬이온의 첨가와 무관하게 잘 결정화된  $\text{PbMoO}_4$  구조를 가지고 있었으며, 51에서 59 nm의 크기를 나타내었다.  $\text{PbMoO}_4$  산화물에 크롬이온이 치환되면 DRS 곡선은 가시광 영역에서 강한 흡수선을 나타내었다.  $\text{PbMoO}_4$  산화물은 가시광 조사 하에서 낮은 광촉매 활성을 나타내었으나 크롬이온의 첨가량이 증가할수록 활성이 증가하였다. 모든 촉매들은 540-580 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년도)로 수행된 연구결과입니다.

#### References

1. I. K. Konstantinou and T. A. Albanis,  $\text{TiO}_2$ -Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations, *Appl. Catal. B*, **49**, 1-14 (2004).
2. K. L. Zhang, M. U. Liu, F. Q. Huang, C. Zheng, and W. D. Wang, Study of the Electronic Structure and Photocatalytic Activity of the  $\text{BiOCl}$  Photocatalyst, *Appl. Catal. B*, **68**, 125-129 (2006).
3. H. Chen, C. Ge, R. Li, J. Wang, C. Wu, and X. Zeng, Growth of Lead Molybdate Crystals by Vertical Bridgman Method, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 5812-5822 (2009).
4. J. Liu, J. Ma, B. Lin, Y. Ren, X. Jiang, J. Tao, and X. Zhu, Room Temperature Synthesis and Optical Properties of  $\text{SrMoO}_4$  Crystallites by w/o Microemulsion, *Ceramic. Inter.*, **34**, 1557-1560 (2008).
5. G. Xing, R. Liu, C. Zhao, Y. Li, Y. Wang, and G. Wu, Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform  $\text{PbMoO}_4$  polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method, *Ceramic. Inter.*, **37**, 2951-2956 (2011).
6. S. Wu, H. Dong, and W. Wei, Investigations on the Local Structures and the EPR Parameters for  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ , *J. Alloy Compd.*, **375**, 39-43 (2004).
7. A. Kudo, M. Steinberg, A. J. Bard, A. Campton, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, and J. M. White, Photoactivity of Ternary Lead-group IVB Oxides for Hydrogen and Oxygen Evolution, *Catal. Lett.*, **5**, 61- (1990).
8. H. C. Zeng, Correlation of  $\text{PbMoO}_4$  Crystal Imperfections to Czochralski Growth Process, *J. Cryst. Growth*, **171**, 136-145 (1997).
9. G. H. Jia, C. Y. Tu, Z. Y. You, J. F. Li, Z. J. Zhu, Y. Wang, and B. C. Wu, Czochralski Technique Growth of Pure and Rare-earth-doped  $\text{SrWO}_4$  Crystals, *J. Cryst. Growth*, **273**, 220-225 (2004).
10. W. Y. Jung and S. S. Hong, Synthesis of  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles by microwave process and their photocatalytic activity under visible light irradiation, *J. Ind. & Eng. Chem.*, **19**, 157-160 (2013).
11. W. Y. Jung, K. W. Lim, J. H. Kim, M. S. Lee, and S. S. Hong, Synthesis of Pb-substituted  $\text{LaCoO}_3$  Nanoparticles by Microwave Process and Their Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation, *J. Nanosci. & Nanotech.*, **13**, 6160-6164 (2003).
12. J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Z. Li, J. Li, and X. Fu, Solvothermal Preparation, Electronic Structure and Photocatalytic Properties of  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ , *Appl. Catal. B*, **91**, 135-143 (2009).
13. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
14. A. Phuruangrat, T. Thongtem, and S. Thongtem, Synthesis of lead molybdate and lead tungstate via microwave irradiation method, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4076 (2009).
15. W. Y. Jung, G. D. Lee, S. S. Park, K. W. Lim, M. S. Lee, and S. S. Hong, Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Supported on SBA-15 Using Different Method and Their Photocatalytic Activity, *J. Nanosci. & Nanotech.*, **11**, 7446-7450 (2011).