

알칼리족 금속이 첨가된 LaCoO_3 산화물에서 메틸 오렌지의 광촉매분해 반응

홍성수[†]

부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신전로 365
(2017년 5월 17일 접수, 2017년 7월 7일 수정본 접수, 2017년 7월 14일 채택)

Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange over Alkali Metal Doped LaCoO_3 Oxides

Seong-Soo Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinsun-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea
(Received 17 May 2017; Received in revised form 7 July 2017; accepted 14 July 2017)

요 약

마이크로파 공정으로 제조된 순수한 LaCoO_3 와 금속이온이 첨가된 LaCoO_3 페로브스카이트 산화물에서 메틸오렌지의 광촉매 분해반응의 활성을 조사하였다. 순수한 LaCoO_3 와 세슘 이온이 첨가된 LaCoO_3 산화물들은 제조법과 무관하게 페로브스카이트 구조를 보여주었다. UV-Vis DRS 결과에 의하면 모든 촉매들은 가시광 영역에서 흡수스펙트럼을 나타내었다. 화학흡착된 산소종은 메틸오렌지의 광촉매 분해반응에서 중요한 역할을 하였으며, 화학흡착된 산소의 비율이 높을수록 더 높은 광촉매 활성을 보여주었다.

Abstract – We have investigated the photocatalytic activity for the decomposition of methyl orange on the pure LaCoO_3 and metal ion doped LaCoO_3 perovskite-type oxides prepared using microwave process. In the case of pure LaCoO_3 and cesium ion doped LaCoO_3 catalysts, the formation of the perovskite crystalline phase was confirmed regardless of the preparation method. From the results of UV-Vis DRS, the pure LaCoO_3 and cesium ion doped LaCoO_3 catalysts have the similar absorption spectrum up to visible region. The chemisorbed oxygen plays an important role on the photocatalytic decomposition of methyl orange and the higher the contents of chemisorbed oxygen, the better performance of photocatalyst.

Key words: Photocatalytic decomposition of methyl orange, Microwave process, Metal ion doped LaCoO_3 perovskite-type oxide

1. 서 론

불균일 광촉매반응은 유기화합물의 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.

이산화티탄은 낮은 생산비용, 무독성 및 광안정성 때문에 광촉매로써 널리 사용되고 있다[2-4]. 그러나 이산화티탄은 387 nm 이하의 자외선만을 흡수하므로 태양에너지의 3~5%의 영역만을 이용할 수 있다. 따라서 이산화티탄에 금속 및 비금속 이온의 담지, 귀금속의 치환이나 복합반도체 화합물의 제조 등을 통해 가시광 영역에서 광촉매의 효율을 높이기 위해 많은 연구가 보고되고 있다[5]. 태양광의 이용효율을 최대한 높이기 위한 노력의 일환으로 가시광 영역에서 높은 광활성을 보여주는 페로브스카이트형 구조를 가진 새로운 형태의 광촉매에 대한 연구가 이루어져 왔다[6].

ABO_3 형 구조를 가진 페로브스카이트형 산화물은 산소의 분리나 연료전지의 전극 등으로 널리 사용되고 있다. 또한, 이들은 탄화수소의 완전 산화반응을 포함한 많은 반응에서 높은 활성을 보여주고 있으며, 활성은 높지만 매우 비싸고 열적으로 안정하지 못한 귀금속 촉매를 대체 할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 특히 탄화수소의 산화반응[7], 염소계 VOC 화합물[8] 및 입자상 물질의 연소반응

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sshong@pknu.ac.kr

‡이 논문은 부경대학교 이재근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

등에서 높은 활성을 보여주는 것으로 알려져 있다. 그러나 광촉매로써의 성질에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 본 연구실에서 LaCoO_3 형 페로프스카이트 산화물을 다양한 방법으로 합성하고 그들의 광촉매 활성을 보고한바 있다[9,10]. 또한, 광촉매 반응에서 전자와 정공의 재결합을 막음으로서 활성을 증가시키기 위한 다양한 시도가 보고되고 있다[11]. 전이금속이나 귀금속 담지 및 알칼리족 금속들의 치환을 통한 가시광에서 광촉매 활성의 증가시킨다고 보고되고 있다[12].

본 연구에서는 마이크로파 공정으로 LaCoO_3 페로프스카이트 산화물 합성하였다. 여기에 여러 가지 방법으로 알칼리족 금속을 도핑시켰다. 제조된 촉매들의 물리적 및 화학적 특성을 XRD, UV-Vis DRS 및 XPS 등을 이용하여 조사하였다. 그리고 제조된 광촉매를 이용하여 제논 램프를 이용하여 가시광 영역에서 methyl orange에 대한 광분해 반응 활성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

LaCoO_3 페로프스카이트 산화물은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1로 넣고 연소제로서 첨가된 글루콘산(malic acid) 1.5몰과 혼합하였다. 그리고 혼합용액을 충분히 교반시키면서 마이크로파를 주사하였다. 이 때, 300 W, 2.45 GHz의 마이크로웨이브 장치(LG 전자)를 사용하였으며, 위에서 얻어진 전체 용액에 5 분간 마이크로파를 조사하였다. 얻어진 물질을 160 °C의 건조기에서 충분히 건조시킨 다음 전기로에서 350 °C에서 30분, 500 °C에서 30분, 650 °C에서 5시간 동안 소성시켜 페로프스카이트형 산화물을 제조하였다.

한편, 알칼리족 금속의 함침법(wet-impregnation method)에 의한 담지법은 먼저 해당 금속의 질산염을 일정량을 증류수에 용해시킨 후 해당 금속의 질산염 수용액을 담체가 약간 젖을 만큼 몇 방울 떨어뜨린 후 물리적인 힘을 가하여 혼합한 다음 건조기에서 건조시킨다. 해당 금속의 질산염 수용액이 완전히 첨가될 때까지 이와 같은 과정을 반복한다. 두 번째로 침전법(impregnation method)에 의한 제조법은 해당 금속의 질산염을 일정량을 증류수에 용해시킨 후 LaCoO_3 산화물 및 요소를 첨가하여 30분간 90 °C에서 교반시키면서 반응시킨 다음 80 °C에서 2시간 동안 건조시켜 제조하였다. 마지막으로 접착법(chelation method)은 먼저 5 g의 APTS (3-Amino Propyl Triethoxy Silane, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_3$)를 에탄올에 녹인 후 LaCoO_3 산화물을 첨가한다. 이 혼합물을 충분히 교반하여 여러 번의 세척과정을 거쳐 APTS가 결합된 LaCoO_3 산화물을 제조하였다. 이것을 에탄올에 일정량의 알칼리족 금속 질산염을 투입하여 3 시간 동안 상온에서 교반하고 세척과정을 거친 다음 80 °C에서 2 시간 동안 건조시켜 제조하였다.

2-2. 촉매 특성분석

제조된 촉매들의 결정성의 변화를 살펴보기 위해 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD, Philips X'pert diffractometer, Cu-K α)를 이용하였다. 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠간격을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였다. 또한, 촉매 표면의 조성을 알아보기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, THERMO VG SCIENTIFIC Multi

Lab 2000)를 사용하였다.

2-3. 반응활성 조사

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 methyl orange에 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 설치하였다. 이것은 광촉매반응시 반응기에 spin bar를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해서이다. 광원으로는 300 W Xe 램프를 (Oriol사) 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 가시광 하에서 활성을 조사하기 위해서 410 nm cut-off 필터를 사용하여 자외선을 차단하였다. 반응물은 일정 시간마다 3.5~4.5 mL씩 채취하였고, UV (Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광파장은 664 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

여러 가지 방법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO_3 페로프스카이트형 산화물들의 결정성을 알아보기 위해 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 나타나듯이 담지방법에 관계없이 제조된 촉매들은 페로프스카이트 결정 구조를 가진 것으로 확인되는 $2\theta = 33^\circ$ 부근에서 강한 회절선을 보여주고 있다. 또한, 촉매들의 결정크기는 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 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 31에서 53 nm의 크기를 보여주었으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

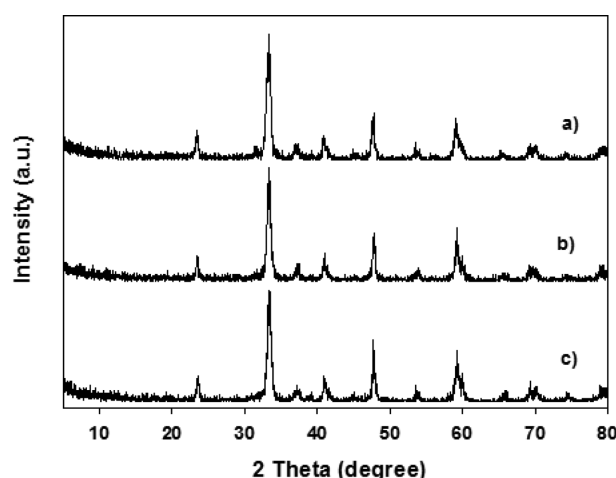


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 1.0 wt% Cs/ LaCoO_3 perovskite oxides prepared using different method: (a) wet-impregnation method, (b) precipitation method, (c) chelation method.

Table 1. Textural properties of 1.0 wt% Cs/LaCoO₃ catalysts prepared using different doping method and their photocatalytic activity

Catalyst	Particle size (nm)	Band gap (eV)	Activity k ($\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$)
pure LaCoO ₃	31	1.1	7.5
Wet-impregnation	35	1.0	8.8
Precipitation	32	1.4	5.1
Chelation	53	1.4	6.4

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of methyl orange

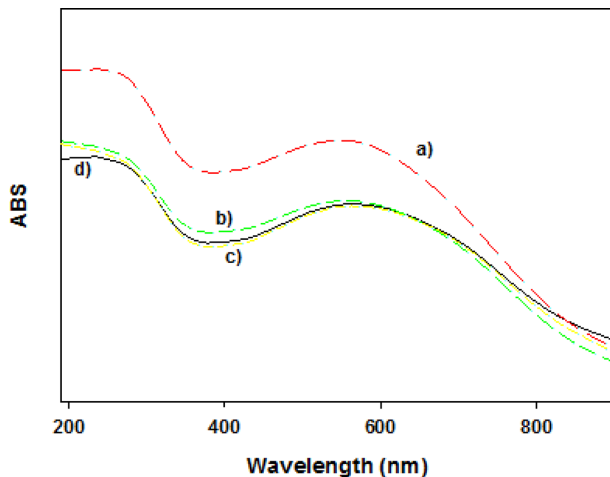


Fig. 2. UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure LaCoO₃ and 1.0 wt% Cs/LaCoO₃ perovskite oxides prepared using different method: a) wet-impregnation method, b) precipitation method, c) chelation method, d) pure LaCoO₃.

광촉매들의 빛의 흡수에 대한 성질은 diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DRS)에 의해 확인할 수 있다. Fig. 2에 여러 가지 방법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물들의 UV-Vis DRS 결과를 나타내었다. Fig. 2에 나타나듯이 세슘 이온이 담지되지 않은 순수한 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물과 세슘 이온이 담지된 촉매에서 제조방법에 상관없이 모두 가시광 영역에서 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물은 알칼리금속 이온의 첨가와 상관없이 가시광 영역에서의 광활성을 나타내고 있는 것을 의미한다. 그러나 세슘 이온의 첨가방법에 따라 가시광 영역에서의 흡수스펙트럼이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 침전법이나 접촉법에 의해 세슘 이온을 담지시킨 경우에는 순수한 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물과 흡수스펙트럼이 크게 변화하지 않았으나, 함침법으로 세슘 이온을 담지시킨 촉매에서는 더 높은 파장쪽으로 흡수스펙트럼이 이동하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Table 1에서 보여주듯이 광촉매 활성의 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다.

촉매 표면에 존재하는 산소의 종류를 알아보기 위해 XPS를 사용하여 Fig. 3에 서로 다른 방법으로 제조된 세슘 이온이 담지된 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물 촉매들의 O_{1s}에 대한 결과를 나타내었다.

O_{1s}의 스펙트럼은 두 가지의 피크를 나타내고 있는데, 결합에너지가 528.5~529.2 eV에서 나타나는 피크는 결정산소(O_{lat}, lattice oxygen)에 기인하는 것이고, 530.4~532.2 eV에서 나타나는 피크는

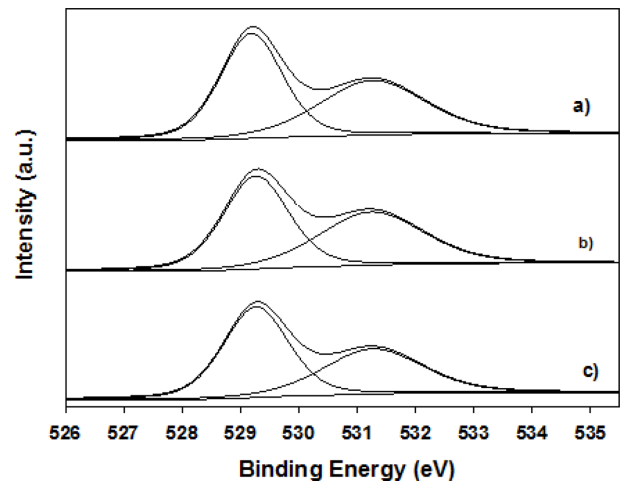


Fig. 3. XPS spectra of 1.0 wt% Cs/LaCoO₃ perovskite oxides prepared using different method: a) wet-impregnation method, b) precipitation method, c) chelation method.

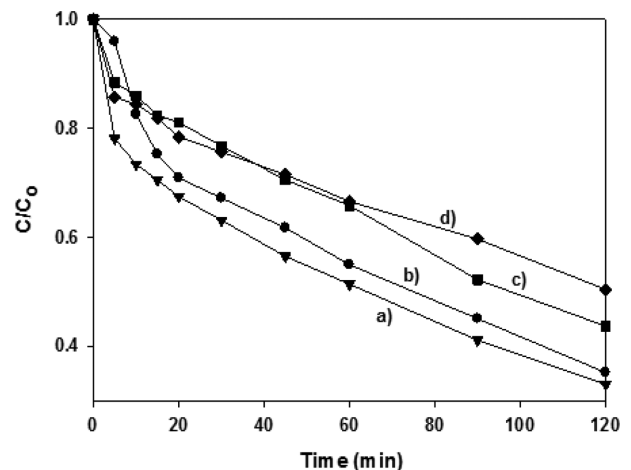


Fig. 4. Photocatalytic decomposition of methyl orange over pure LaCoO₃ catalysts(b) and 1.0 wt% Cs/LaCoO₃ perovskite oxides prepared using different method: a) wet-impregnation method, b) chelation method, c) precipitation method, d) pure LaCoO₃.

산소공극에 흡착된 산소(O_{ads}, adsorbed oxygen)에 기인하는 것으로 알려져 있다[14]. 또한, 두 가지의 산소 중에서 높은 에너지에서 나타나는 흡착산소(O_{ads})가 산화반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데[12], 결정산소에 비해 흡착산소의 비율이 커질수록 전자와 정공의 재결합을 방지하고 OH 라디칼과 같은 광분해 활성 물질의 생성을 촉진시킴으로써 광촉매반응의 활성이 증가하는 것으로 알려져 있다[15]. 실제로 이와 같은 결과는 서로 다른 방법으로 제조된 세슘 이온이 담지된 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물 광촉매 반응의 활성의 순서(Fig. 4)와 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다.

서로 다른 방법으로 제조된 세슘 이온이 담지된 LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 methyl orange에 대한 광분해 능력을 조사하였으며, 각각의 촉매들의 가시광 조사 하에서의 활성을 비교하였다. 또한, LaCoO₃ 페로브스카이트형 산화물들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 가시광을 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 유기물질의 광분해 반응의 경우 다음과 같은 속도식을 따른다고 알려져 있다[16].

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

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

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

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

여러 가지 방법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매를 사용하여 가시광 조사 하에서 methyl orange의 광분해 반응성을 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. Fig. 4에 나타나듯이 함침법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매가 가시광 조사 하에서의 가장 높은 광촉매 활성을 보여 주고 있다. 앞의 DRS 결과에서 나타나듯이 함침법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서 높은 파장의 가시광 영역으로 흡수스펙트럼이 이동하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 광촉매들의 빛의 흡수 성질은 광촉매 활성에 영향을 주고 있다. 이와 같은 결과는 함침법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서 가시광 영역에서의 많은 가시광의 흡수를 야기시켜 광활성의 증가를 보여주는 것으로 생각

Table 2. The results of XPS spectra and photocatalytic activity of 1.0 wt% Cs/LaCoO₃ oxides prepared by different method

Catalyst (Cs/LaCoO ₃)	BE of O _{1s} (ev)	Ratio of O _{ads} /O _{lat}	Activity ^a k (min ⁻¹ ×10 ⁻³)
Wet-impregnation	529.0	0.90	8.8
	531.4		
Precipitation	529.3	0.77	5.1
	531.4		
Chelation	529.5	0.80	6.4
	531.2		

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of methyl orange

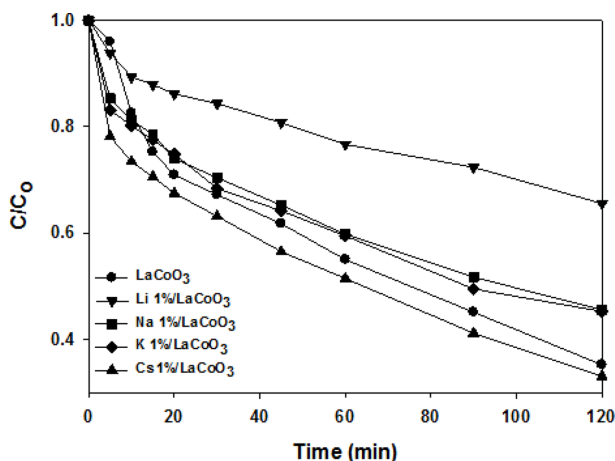


Fig. 5. Photocatalytic decomposition of methyl orange over pure LaCoO₃ catalysts and 1.0 wt% metal ion doped LaCoO₃ perovskite oxides.

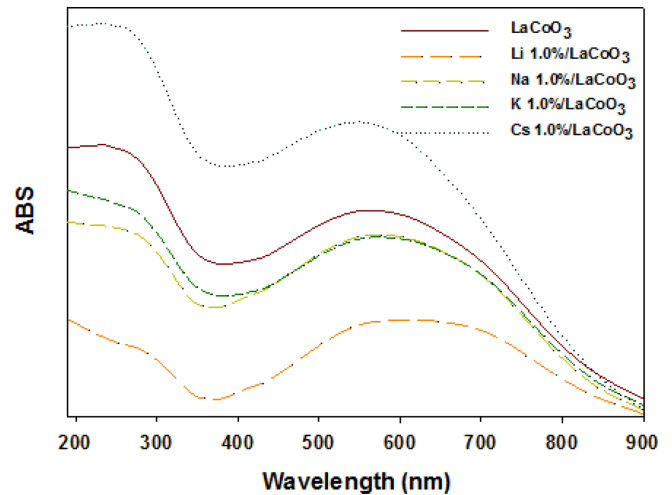


Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of pure LaCoO₃ 1.0 wt% metal ion doped LaCoO₃ perovskite oxides.

된다. Table 2에 여러 가지 방법으로 제조된 세슘 이온이 담지된 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매들의 XPS 스펙트라의 결과를 나타내었다. Table 2에 나타나듯이 화학흡착된 산소의 비율이 커질수록 촉매의 광활성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서도 언급한 것처럼 결정산소에 비해 흡착산소의 비율이 커질수록 전자와 정공의 재결합을 방지하고 OH 라디칼과 같은 광분해 활성물질의 생성을 촉진시킴으로써 광촉매반응의 활성을 증가시키기 때문으로 생각된다.

여러 가지 금속으로 담지된 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매를 사용하여 가시광 조사 하에서 methyl orange의 광분해 반응성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타나듯이 세슘 이온을 담지시킨 촉매만 순수한 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에 비해 가시광 하에서의 활성이 증가하였고, 다른 금속이온의 첨가시킨 경우에는 오히려 활성이 낮아지는 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 6의 DRS 결과와 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 6에 나타나듯이 Cs를 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서 높은 파장의 가시광 영역으로 흡수스펙트럼이 이동하는 것을 볼 수 있다. 그러나 다른 금속 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서는 순수한 LaCoO₃에 비해 가시광 영역에서의 흡수량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 앞에서 언급하였던 것처럼 광촉매들의 빛의 흡수 성질은 광촉매 활성에 영향을 주고 있으며, 이와 같은 결과는 함침법으로 세슘 이온을 담지시킨 LaCoO₃ 페로프스카이트형 산화물 촉매에서 가시광 영역에서의 많은 가시광의 흡수를 야기시켜 광활성의 증가를 보여주는 것으로 생각된다.

4. 결 론

마이크로와 공정을 이용하여 순수한 LaCoO₃와 금속이온이 첨가된 LaCoO₃ 페로프스카이트 산화물을 성공적으로 합성하였으며, XRD, UV-DRS 및 XPS 등을 사용하여 물리적 및 화학적 성질을 조사하였으며, 가시광 조사하에서 이들 촉매들의 메틸오렌지의 광촉매 분해 반응의 활성을 조사하였다. 순수한 LaCoO₃와 금속이온이 첨가된 LaCoO₃ 산화물들은 제조법과 무관하게 페로프스카이트 구조를 잘 나타내었다. UV-Vis DRS 결과에 의하면 모든 촉매들은 가시광 영역

에서 흡수스펙트럼을 나타내었으며, 이 결과는 가시광 영역에서의 광촉매 활성을 보여주었다. 함침법으로 제조된 Cs/LaCoO₃ 페로프스카이트 산화물에서는 더 높은 파장 영역의 가시광으로 흡수스펙트럼이 이동하였으며, 이 결과는 광촉매 활성의 증가를 야기시켰다. 또한, 화학흡착된 산소종은 메틸오렌지의 광촉매 분해반응에서 중요한 역할을 하였으며, 화학흡착된 산소의 비율이 가장 높은 함침법으로 제조된 Cs/LaCoO₃ 페로프스카이트 산화물에서 가장 큰 광촉매 활성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년도)로 수행된 연구결과입니다.

Reference

1. 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).
2. Niu, X., Li, H. and Liu, G., "Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of REFeO₃ (RE=Sm, Eu, Gd)," *J. Mol. Catal.*, **232**, 89-93(2005).
3. Kim, S. H., Jeong, S. G., Na, S. E., Koo, S. J. and Ju, C. S., "Preparation of Photocatalysts by Hydrothermal Precipitation Method and Their Photocatalytic Performance of Brilliant Blue FCF," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 152-156(2016).
4. Kim, J. K., Lee, S. M., Hong, S. C., Lee, E. D. and Kang, Y., "Characteristics of CO Removal Process Using TiO₂ Photocatalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 116-120(2013).
5. Ji, T., Yang, F., Lv, Y., Zhou, J. and Sun, J., "Synthesis and Visible-light Photocatalytic Activity of Bi-doped TiO₂ Nanobelts," *Mater. Lett.*, **63**, 2044-2046(2009).
6. Ohno, T., Tsubota, T., Nakamura, Y. and Sayama, K., "Preparation of S, C Cation-codoped SrTiO₃ and Its Photocatalytic Activity under Visible Light," *Appl. Catal., A*, **288**, 74-79(2005).
7. Irusta, S., Pina, M. P., Menendez, M. and Sanatmaria, J., "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-based Perovskites," *J. Catal.*, **179**, 400(1998).
8. Schneider, R., Kießling, D. and Wendt, G., "Perovskite-type Oxides-Catalysts for the Total Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons," *Appl. Catal. B*, **19**, 143(2000).
9. 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(2013).
10. Ha, M. W., Jung, W. Y., Lim, K. W., Lee, M. S. and Hong, S. S., "Photocatalytic Decomposition of Methyl Orange over Perovskite-type Oxides under Visible Light Irradiation," *J. Nanosci. Nanotech.*, **13**, 2320-2324(2013).
11. 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).
12. 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).
13. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA(1978).
14. Gerischer, H. and Heller, A., "The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles," *J. Phys. Chem.*, **95**, 5261-5267(1991).
15. Cherry, M., Islam, M. S. and Catlow, C. R. A., "Oxygen Ion Migration in Perovskite-Type Oxides," *J. Solid State Chem.*, **118**, 125-132(1995).
16. 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).