Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 3, 1991
Printed in the Republic of Korea

무공성 Perovskite 표면에서의 N_2와 Ar 기체의 흡착

趙顯禹 · 金貞洙 · 李廣純* · 安雲善†
성균관대학교 화학과
*성심여자대학 화학과
(1990. 12. 26 접수)

Adsorption of N_2 and Ar Gases on the Non-porous Perovskite Surfaces

Hyun-Woo Cho, Jung-Soo Kim, Kwang-Soon Lee*, and Woon-Sun Ahn†
Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
**Department of Chemistry, Song-Sim College for Women, Buchen 422-743, Korea*
(Received December 26, 1990)

요 약. Citrate 공침법으로 합성한 여러가지 perovskite형 복합산화물 흡착제에 대한 질소와 아르곤의 흡착등온곡선을 액체질소 온도에서 BET 중량 흡착장치를 사용하여 측정하였다. 여러 universal adsorption isotherm을 이용하여 흡착층의 통계적 두께 t를 구한 후, 측정한 흡착량을 각각의 통계적 두께 t에 대해서 도시하였다. 이 V-t plot으로부터 얻은 t-method 표면적과 BET 표면적을 비교하였다. 그리고 이 도시 결과에 입각해서 여러 universal adsorption isotherm의 적합성을 고찰하였다.

ABSTRACT. Multilayer adsorption isotherms of nitrogen and argon on the perovskite-type mixed oxides, synthesized by a citrate coprecipitation method, are determined at the liquid nitrogen temperature using a gravimetric adsorption apparatus. The volume of the adsorbed gas are plotted against the statistical thickness of the adsorbed layer, calculated from several universal adsorption isotherms one after another. The t-method area obtained from this plot is compared with the BET area and finally the appropriateness of universal adsorption isotherms is then discussed on the basis of the plot.

서 론

고체 표면에서의 기체의 물리흡착은 분자간 상호작용이라든지 촉매반응 등과 관련되어 많은 연구가 이루어졌다[1]. 근래에 와서는 LEED, AES, photoelectron spectroscopy 등 많은 정교한 표면 기기들이 개발되어 기체-액체-고체 응축이라든지, registry-disregistry transition 등의 2차원 상전이를 연구할 수 있게 되었다[2,3]. 그러나 흡착질 기체의 압력이 증가함에 따라 전자살의 산란이 심해지기 때문에[4] 이러한 기기들을 가지고 다분자층 흡착을 연구하는데는 문제가 있다.

일반적으로 아단분자층에서 다분자층 영역에 이르는 흡착은 재래의 volumetric 흡착장치나 gravimetric 흡착장치를 이용해서 연구하여야 한다. 이들 흡착장치로부터 흡착등온곡선을 얻는 경우에는 흡착제들이 최소한 흡착제 단위 g당 수 m^2의 표면적을 가져야 하기 때문에 흡착제들은 미세한 분말 형태나 다공성 형태로 준비하여야 한다. 이러한 흡착제에서의 흡착은 단순한 물리흡착 뿐만 아니라 Kelvin 응축과 pendular ring 응축에 기인하는 흡착이 함께 일어나게 된다.

응축의 기여가 없는 순수한 물리흡착만으로 이루어진 흡착등온곡선의 개념을 처음으로 생각한 사람은 Shull 이다[5]. 그는 1,100~16,000Å 사이의 크기를 갖는 결정성 물질의 흡착제에다 질소기체를 흡착시켜서 얻은 9개의 isotherm으로부터 평균 흡착곡선을 구한 다음에 이 등온선상의 흡착량을 단분자층 용량으로 나누어서 흡착층의 통계적 두께 t를 구한 후,

이 통계적 두께를 흡착질의 상대 증기압력에 대해 도시하여 이른바 universal adsorption isotherm을 얻었다. 그 후 축적된 데이타와 흡착실험 기술의 발전 등에 힘입어 Cranston & Inkley[6], de Boer & Broekhoff[7], 그리고 Sing 등[8]이 universal adsorption isotherm을 제안하였다. 한편, 최근에는 Frenkel-Halsey-Hill(FHH) 등[9,10]이 이론적으로 유도한 흡착등온식을 universal adsorption isotherm으로 쓰려는 시도도 이루어졌다[11]. Universal adsorption isotherm은 고체의 표면적이나 동공-크기 분포를 결정하는데 이용되며, 이론적으로 유도한 해석함수꼴의 흡착등온식을 이용하면 대단히 편리하다.

이러한 universal isotherm으로부터 흡착층의 통계적 두께 t를 흡착기체의 압력의 함수로 구한 다음에 실제로 흡착된 기체의 부피를 이 통계적 두께에 대하여 도시한 것이 이른바 V-t plot 이다. 이 도시와 결과로부터 흡착제의 표면적을 구할 수 있고[12], 또한 이 직선의 기울기의 벗어남으로부터 흡착제의 동공 모형을 설정하면 동공-크기 분포를 구할 수 있다[13].

본 연구자들[14]은 이미 BN powder, γ-alumina, 및 silica-gel 등에 대한 질소의 흡착등온곡선을 측정한 다음, 여러 universal adsorption isotherm의 타당성을 검토하고, 또한 동공-크기 분포를 구하여 본 결과[11] FHH 흡착등온식이 상당히 적합하다는 사실을 알게되었다.

본 연구에서는 여러 가지 perovskite형 복합산화물 즉 $LaNiO_3$, $LaFeO_3$, $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$, $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$ 및 $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$를 합성하여 이들에 대한 질소 흡착등온곡선과 아르곤 흡착등온곡선을 측정하였고, 이어서 여러 universal adsorption isotherm의 타당성을 고찰하였다. 이 연구는 보다 더 광범위한 흡착제에 대해서 쓸 수 있는 universal adsorption isotherm을 찾아서 확인하기 위한 시도의 일환이기는 하지만 특히 같은 흡착제 시료에 대해서 질소와 아르곤 기체를 동시적으로 이용하므로써 목적하는 바 효과를 크게 하려고 시도하였다.

실 험

재료(Material). 흡착질 : 질소기체(순도 99.995% 대성산소 주식회사), 아르곤기체(순도 99.999%, Union Gas 주식회사)

흡착제 : $LaNiO_3$, $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$, $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$, $LaFeO_3$, $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$는 다음과 같은 방법으로 합성하였다[15].

1) $LaNiO_3$의 합성은 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 같은 당량 만큼씩 혼합하여 시트르산과 함께 증류수에 녹인 후, 70℃ 물 중탕에서 저어주면서 vacuum aspiration시켜 겔 상태로 만들었다.

2) 170℃의 기름 중탕에서 2시간 동안 분해시킨 후, agate mortar에서 잘 갈아주었다.

3) 4시간 동안 850℃에서 하소하였다.

4) X-ray diffractometer로 합성물을 확인하였다.

다른 perovskite형 복합산화물과 Sr이 혼입된 복합산화물도 같은 방법으로 합성, 확인하였다.

장치 및 측정. 본 실험에서 사용한 흡착등온곡선 측정장치는 석영막대 미량저울[16]로서 이미 앞의 보문[14]에서 그 내용을 소개하였다. 이 저울의 감도는 2.23 μg/mV이었으며, 감도곡선의 상관계수는 0.9998이었다. 시료는 0.8~1.0g을 0.1 mg의 정확도까지 칭량하여 시료 bucket에 담아서 저울에 매달고, 250℃에서 12시간 동안 가열하여 탈착시켰다. 이어서 시료 온도를 액체질소 온도로 냉각시킨 다음에 흡착질 기체를 측정장치 안으로 서서히 주입시키면서 여러 상대 증기압력에서 흡착량을 측정하고, 부력효과를 보정해 준 다음에 흡착등온곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

액체질소 온도하에서 perovskite형 복합산화물 즉, $LaNiO_3$, $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$, $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$, $LaFeO_3$, $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$에 대한 질소의 흡착 실험결과 및 아르곤의 흡착 실험결과를 각각 *Table* 1과 2에 나타내었다. 흡착된 기체의 양은 흡착제 단위 g당 STP(0℃, 1 atm) 상태로 환산하여 나타낸 것이며, 또한 모든 흡착 데이터들은 흡착가지를 가지고 측정한 것이다.

본 연구에서는 질소의 흡착량을 universal adsorption isotherm으로부터 구한 통계적 두께에 대해서 도시하였다. 통계적 두께 t는 흡착등온식을 통해서 흡착질의 상대 증기압력의 함수로 주어지며, 또한편으로는 다음과 같이 흡착량을 측정해서 구할

Table 1. Physisorbed amount of nitrogen on various adsorbents at 77± 0.2 K

$LaNiO_3$		$La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$		$La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$		$LaFeO_3$		$La_{0.09}Sr_{0.1}FeO_3$	
P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)
0.0014	0.4172	0.0049	0.4816	0.0013	0.5005	0.0012	1.6757	0.0014	0.9837
0.0490	0.5157	0.0168	0.5819	0.0105	0.5817	0.0135	2.1440	0.0176	1.4123
0.0667	0.5489	0.0536	0.6591	0.0267	0.6232	0.0271	2.2739	0.0407	1.5859
0.0880	0.5907	0.0810	0.7028	0.0471	0.6580	0.0520	2.4864	0.0661	1.7506
0.1007	0.6109	0.1046	0.7356	0.0670	0.6940	0.0788	2.6872	0.0947	1.9059
0.1232	0.6484	0.1363	0.7806	0.0879	0.7275	0.1048	2.8629	0.1186	2.0164
0.1503	0.6854	0.1595	0.8127	0.1059	0.7518	0.1319	3.0492	0.1484	2.1500
0.1754	0.7211	0.1833	0.8480	0.1238	0.7747	0.1590	3.2202	0.1710	2.2626
0.1976	0.7560	0.2118	0.8831	0.1450	0.8033	0.1851	3.4048	0.2009	2.3899
0.2259	0.7865	0.2342	0.9009	0.1711	0.8370	0.2099	3.5652	0.2271	2.4893
0.2511	0.8180	0.2724	0.9593	0.1989	0.8759	0.2374	3.7306	0.2509	2.5760
0.2871	0.8708	0.3080	1.0004	0.2249	0.9115	0.2647	3.9152	0.2791	2.6616
0.3216	0.9144	0.3420	1.0407	0.2478	0.9419	0.2913	4.0790	0.3108	2.7921
0.3597	0.9623	0.3754	1.0886	0.2911	0.9856	0.3295	4.2978	0.3570	2.9293
0.4039	1.0123	0.4082	1.1333	0.3297	1.0408	0.3703	4.4890	0.3912	3.0418
0.4355	1.0508	0.4416	1.1791	0.3701	1.0946	0.4084	4.6777	0.4379	3.2071
0.4687	1.0890	0.4792	1.2279	0.4107	1.1464	0.4660	4.9657	0.4758	3.3398
0.5007	1.1270	0.5225	1.2846	0.4542	1.1992	0.5261	5.2213	0.5216	3.4798
0.5386	1.1809	0.5574	1.3329	0.4975	1.2579	0.5930	5.5690	0.5690	3.6591
0.5778	1.2306	0.6073	1.4097	0.5528	1.3327	0.7038	6.2557	0.6176	3.8250
0.6138	1.2792	0.65883	1.4929	0.6051	1.4026	0.7912	6.9848	0.6758	4.0969
0.6547	1.3534	0.7062	1.5727	0.6586	1.4808	0.8917	8.2485	0.7324	4.3848
0.6929	1.4250	0.7641	1.6915	0.7104	1.5723	0.9413	9.7537	0.7980	4.7982
0.7379	1.5086	0.8132	1.8121	0.7639	1.6775			0.8604	5.3071
0.7886	1.6064	0.8714	1.9660	0.8120	1.7873			0.9301	6.26408
0.8271	1.7023	0.9261	2.1757	0.8713	1.9571			0.9788	7.5878
0.8657	1.8088	0.9767	2.4708	0.9133	2.1189				
0.9192	1.9912			0.9763	2.5119				
0.9713	2.2761								

수도 있다.

$$t(\text{Å}) = \frac{\overline{V}}{22414\,S} V_{ad}\,10^4 \qquad (1)$$

여기서 S는 흡착제의 비표면적(m^2/g), $\overline{V}$는 흡착질의 몰부피(ml/mole), 그리고 V_{ad}는 표준상태로 환산한 흡착제 단위 g당의 흡착량 측정값(ml/g)을 나타낸다.

FHH, de Boer & Broekhoff 그리고 Sing의 universal adsorption isotherm을 이용하여 t를 상대압력의 함수로 구하고, 이 t에 대해서 흡착량을 도시한 결과를 *Fig.* 1~3에 나타내었다. 이 *V-t* 도시의 기울기는 (1)식에 의해서 흡착제의 표면적과 관계한다. 이들 그림에서 실선들은 각 흡착제에 대한 *V-t* 도시의 기울기를 나타낸 것이며, 점선은 BET 표면적에 해당하는 직선의 기울기를 그린 것이다. Shull과 Cranston & Inkley의 universal adsorption isotherm을 사용하였을 경우는 모두 *Fig.* 2와 비슷한 결과를 나타내었으며, 그림으로 나타내지는 않았다. 이 *V-t* 도시의 기울기로부터 구한 흡착제의 표면적을 BET 도시결과로부터 구한 표면적과 함께 *Table* 3에 나타내었다.

일반적으로 흡착제 표면에 모세관 응축이 일어나지 않을 때는 *V-t* 도시가 직선을 나타낸다. 즉, 흡착제가 무공성인 경우에는 도시결과가 직선을 나타낸다. *V-t* 도시의 기울기가 negative deviation을

Table 2. Physisorbed amount of argon on various adsorbents at 77± 0.2 K

$LaNiO_3$		$La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$		$La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$		$LaFeO_3$		$La_{0.09}Sr_{0.1}FeO_3$	
P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)	P/P_o	V_{ad}(ml/g, STP)
0.0025	0.3379	0.0026	0.4172	0.0024	0.2270	0.0019	0.8582	0.0024	0.5851
0.0054	0.4217	0.0057	0.4932	0.0055	0.3036	0.0052	1.2693	0.0055	0.8158
0.0281	0.5783	0.0158	0.6011	0.0281	0.4571	0.0176	1.7613	0.0164	1.1840
0.0548	0.6388	0.0367	0.6774	0.0558	0.5162	0.0532	2.1403	0.0367	1.4125
0.1045	0.7116	0.0612	0.7204	0.1025	0.5751	0.1014	2.3976	0.0583	1.5419
0.1543	0.7739	0.1016	0.7683	0.1528	0.6159	0.1506	2.5962	0.1012	1.7116
0.2020	0.8264	0.1428	0.8031	0.2020	0.6578	0.2016	2.7910	0.1500	1.8609
0.2538	0.8851	0.1809	0.8350	0.2533	0.6989	0.2520	2.9825	0.1946	1.9799
0.3046	0.9358	0.2207	0.8661	0.3091	0.7509	0.3024	3.1832	0.2374	2.0921
0.3553	0.9895	0.2615	0.8977	0.3578	0.9725	0.3548	3.3922	0.2831	2.2086
0.4066	1.0449	0.3023	0.9308	0.4121	0.8424	0.3996	3.5935	0.3297	2.3359
0.4564	1.0952	0.3431	0.9638	0.4558	0.8851	0.4541	3.8261	0.3784	2.4701
0.5066	1.1412	0.3823	0.9993	0.5046	0.9328	0.5044	4.0449	0.4280	2.6183
0.5574	1.1904	0.4194	1.0383	0.5881	1.0172	0.5574	4.2768	0.4827	2.7836
0.6076	1.2409	0.4546	1.0737	0.6609	1.0889	0.6302	4.6000	0.5267	2.9250
0.6805	1.3186	0.5026	1.1217	0.7629	1.1876	0.7056	4.9273	0.6172	3.1892
0.7685	1.4040	0.5720	1.1934	0.8378	1.2651	0.7845	5.2879	0.6775	3.3975
0.8343	1.4818	0.6529	1.2848	0.9026	1.3583	0.8564	5.6878	0.7840	3.7436
0.9092	1.5905	0.7282	1.3680	0.9941	1.4639	0.9137	6.0153	0.8609	4.0265
1.0052	1.7558	0.8192	1.4590					0.9273	4.2900
		0.9082	1.5552					1.0037	4.6965
		0.9906	1.6864						

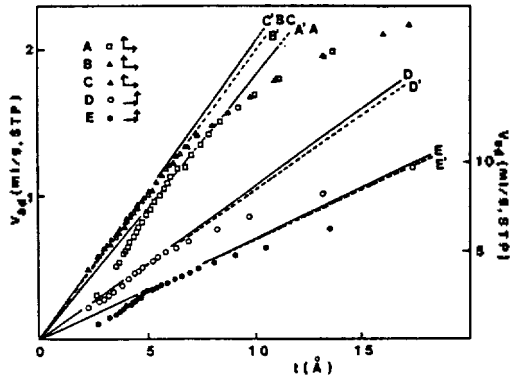

Fig. 1. The *V-t* plot based on FHH's universal adsorption isotherm. A, □ : $LaNiO_3$; B, △ : $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$; C, ▲ : $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$; D, ○ : $LaFeO_3$; E, ● : $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$.

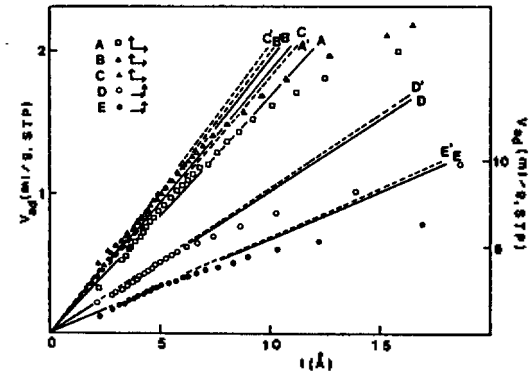

Fig. 2. The *V-t* plot based on de Boer's universal adsorption isotherm. A, □ : $LaNiO_3$; B, △ : $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$; C, ▲ : $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$; D, ○ : $LaFeO_3$; E, ● : $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$.

일으키는 경우에는 흡착이 일어나는 동안에 Kelvin 응축이 일어나지 않으면서 표면적이 감소하며, 이러한 deviation은 흡착제가 slate-shaped 동공을 갖는 경우에 나타난다. 또한, positive deviation의 경우는 흡착제가 원통형 동공과 같은 모세관을 가지고 있어서 순수한 물리흡착과 Kelvin 응축이 동시에 일어난다고 생각된다[11]. 본 실험에서 사용한 perovskite형 복합산화물에서 모든 *V-t* 도시들이 큰 *t*값에

이를 때까지 직선을 나타내고 있으며, 그리하여 이 흡착제들은 무공성 물질로 사려된다.

FHH 흡착등온식을 사용한 *Fig.* 1에 의하면 *V-t* 도시의 기울기(실선)가 BET 표면적에 해당하는 기울기(점선)와 아주 잘 맞는다. de Boer & Broekhoff의 흡착등온식의 경우는 *Fig.* 2에서 보는 바와 같이 두 기울기가 비교적 잘 맞는다. Shull, Cranston & Inkley의 universal adsorption isotherm을 사용하였을 경우 *Fig.* 2와 비슷하게 두 기울기가 비교적 잘 일치하였다. 그러나 Sing의 흡착등온식을 썼을 경우에는 *Fig.* 3에서 보는 것처럼 두 기울기가 많이 벗어난다. 이는 Sing의 흡착등온식이 silica-gel group과 alumina group을 흡착제로 써서 얻은 흡착등온식이기 때문일 것이다. Shull과 Cranston & Inkley, 그리고 de Boer & Broekhoff 흡착등온식의 경우 두 기울기가 비교적 잘 맞는 이유는 이들 흡착등온식이 결정성 물질과 무공성 물질에 대한 질소 흡착등온곡선을 평균하여 얻은 흡착등온식이기 때문으로 생각되며, 흡착제로 사용한 시료들이 모두 무공성이라는 결과와도 잘 일치한다. 또한 FHH 흡착등온식이 아주 잘 맞는 이유는 흡착질간의 상호작용은 물론 흡착제와 흡착질간의 상호작용을 고려하는 2개의 파라미터가 들어있기 때문이라고 생각된다. 즉,

$$\ln(P_o/P) = b/\theta^s$$

여기서 θ는 덮임률을 나타낸다. 파라미터 b는 첫 번째 흡착층의 내부에서의 분자간 상호작용 에너지와 관계되고, 파라미터 s는 흡착질과 고체 표면 사이의 상호작용을 고려해 주는 파라미터이다. 그러나 실제로 이 흡착등온식을 사용할 때는 b와 s를 adjustable 파라미터로 취급한다. T. Hill[8]이 이론적으로 계산한 파라미터 b와 s의 값은 2와 3 사이의 값을 갖는데, 본 연구에서 취한 파리머터들도 *Table* 3에 나타낸 바와 같이 거의 모두 2와 3 사이의 값을 갖는다.

한편, 흡착층의 통계적 두께 t는 아래와 같이 덮임률 θ에다 분자 직경 σ를 곱한 것과 같다.

$$t(\text{Å}) = \theta\sigma$$

실제에 있어서 흡착질 분자의 직경은 파라미터로 취하고 있으며, 질소 분자의 경우는 3.54 Å, 그리고 아르곤 분자의 경우는 3.82 Å을 사용하였다.

Fig. 4는 $LaNiO_3$ 흡착제에 대하여 universal adsorption isotherm을 바꾸어 가면서 구한 *V-t* 도시를 나타낸 것이다. 점선은 BET 표면적에 해당하는 기울기를 그린 것이다. 그림에서 보면 FHH 흡착등온식을 사용했을 경우가 가장 잘 맞는 것을 알 수 있다.

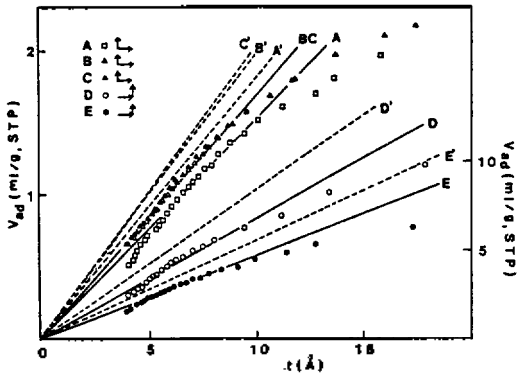

Fig. 3. The *V-t* plot based on Sing's universal adsorption isotherm. A, □ : $LaNiO_3$; B, △ : $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$; C, ▲ : $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$; D, ○ : $LaFeO_3$; E, ● : $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$.

Table 3. Surface area of adsorbents by N_2 adsorption and adjusted parameters of the FHH equation. The *t*-method area varies with the choice of universal adsorption isotherm

Adsorbent	BET area(m^2/g)	*t*-method area(m^2/g)					Parameters of the FHH equation	
		Shull	Cranston & Inkley	de Boer	Sing	FHH	*b*	*s*
$LaNiO_3$	2.81	3.06	2.51	2.66	2.38	2.81	2.07	1.64
$La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$	3.09	3.15	3.18	3.00	2.59	3.14	2.48	2.21
$La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$	3.16	3.04	2.82	2.92	2.59	3.15	2.41	2.17
$LaFeO_3$	13.07	10.60	12.05	12.86	10.60	13.39	2.52	2.34
$La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$	8.71	7.30	7.73	8.52	7.30	8.73	3.02	2.79

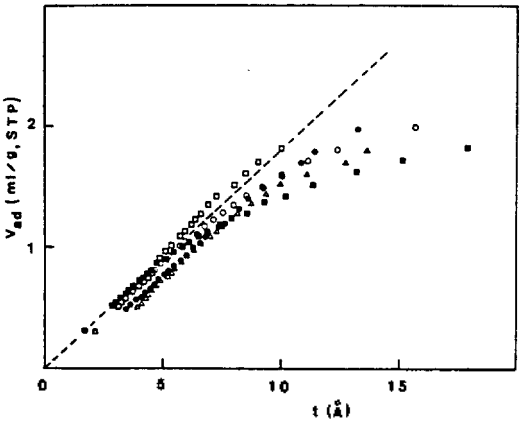

Fig. 4. The *V-t* plot of $LaNiO_3$ based on various universal adsorption isotherm. □ : Shull ; ● : Cranston & Inkley ; ○ : de Boer ; △ : Sing ; ■ : FHH.

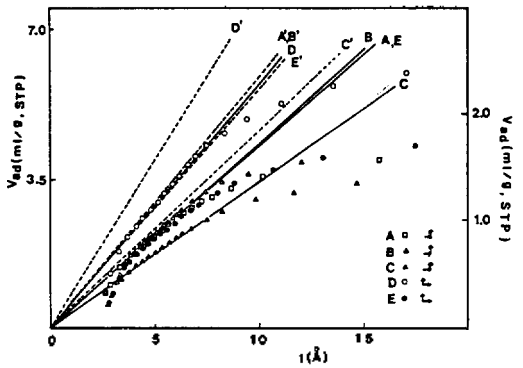

Fig. 5. The *V-t* plot for Ar adsorption based on FHH's universal adsorption isotherm. A, □ : $LaNiO_3$; B, △ : $La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$; C, ▲ : $La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$; D, ○ : $LaFeO_3$; E, ● : $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$.

있다. 본 실험에서 사용한 다른 흡착제의 경우에도 비슷한 경향의 그라프를 나타내었다.

FHH식은 흡착제와 흡착질 사이의 상호작용을 고려하고 흡착량을 해석함수로 구한 식이기 때문에, 질소 이외의 다른 기체를 흡착질로 사용할 경우에도 파라미터 값만 바꾸어 가지고 universal isotherm으로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서 아르곤기체의 흡착을 FHH 흡착등온식을 이용하여 구한 *t*에 대하여 도시하여 *Fig.* 5에 나타내었다. 이 *V-t* 도시로부터 구한 표면적과 BET 표면적을 *Table* 4에 나타내었다. 아르곤기체와 질소기체의 흡착등온곡선을 가지고 *V-t* 도시로부터 구한 표면적들은

Table 4. Surface area of adsorbents by Ar adsorption and adjusted parameters of the FHH equation

Adsorbent	BET area (m^2/g)	FHH area (m^2/g)	Parmeters of the FHH equation *b*	*s*
$LaNiO_3$	2.97	2.18	2.59	2.34
$La_{0.98}Sr_{0.02}NiO_3$	2.99	2.20	3.43	3.14
$La_{0.96}Sr_{0.04}NiO_3$	2.37	1.76	2.79	2.47
$LaFeO_3$	9.96	7.27	2.69	2.28
$La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$	7.13.	5.41	2.73	2.37

근사적으로 잘 맞으며, 또한 BET 표면적과도 잘 일치한다. FHH 흡착등온식을 제외한 다른 universal adsorption isotherm들은 흡착질을 질소기체로하여 얻었기 때문에 흡착질이 바뀌면 쓸 수가 없다. *Table* 4의 결과는 FHH 흡착등온식이 아르곤 기체를 흡착질로 사용하는 경우에도 무리없이 적용될 수 있음을 보여준다. 이것은 이 FHH 흡착등온식을 동공크기 분포를 계산하는데 필요한 universal adsorption isotherm으로써의 타당성을 높여주는 결과라고 생각된다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성 연구비의 지원에 의한 것이며, 이에 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. R. A. Pierotti and H. E. Thomas, "Surface and Colloid Science", E. Matejevic ed., Wilt-Interscience, New York, Vol. IV, p.83 (1971).
2. S. C. Fain and M. D. Chinn, *J. Phys., (Paris), Colloq.*, **38**, C4-99 (1977)
3. J. J. Lander and J. Morrison, *Surface Sci.*, **6**, 1 (1967).
4. W. A. Steel, "The Interaction of Gases with Solid Surface", Pergamon, Press, Oxford, 1974.
5. C. G. Shull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1405 (1948).
6. R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Adv. Catalysis*, **9**, 143 (1957).
7. J. H. de Boer, B. G. Lisen, and Th. J. Osinger, *J. Catalysis*, **4**, 635 (1965).
8. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York, 1982.

9. G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* **16**, 931 (1948).
10. G. D. Halsey, *Adv. Catalysis*, **4**, 263 (1952).
11. H. Cho, W. Ahn, and G. D. Halsey, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 94 (1988).
12. B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
13. R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, and E. E. Bodor, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 54 (1964).
14. Hyun-Woo Cho, Jung-Soo Kim, Eun-Ah Yoo, and Woon-Sun Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 244 (1988).
15. D. J. Anderson and F. R. Sale, *Power Metallurgy*, **1**, 14 (1979).
16. S. P. Wolsky and E. J. Zdanuk, "Ultra Micro Weight Determination in Controlled Environments", Interscience Publishers, 1969.