

양이온 교환 및 염 함침을 통한 메조다공성 실리카와 유기-금속 구조체의 수분 흡착 특성 조절

이은경^{1,2}, 조강희¹, 김상겸^{1,3}, 임종성^{2,*}, 김종남^{1,*}

¹한국에너지기술연구원

대전 유성구 가정로 152

²서강대학교 화학생명공학과

서울특별시 마포구 백범로 35

³충남대학교 에너지과학기술대학원

대전 유성구 대학로 99

(2016년 12월 19일 접수; 2017년 8월 29일 수정본 접수; 2017년 8월 30일 채택)

Control of Water-Adsorption Properties of Mesoporous Silica and MOF by Ion Exchange and Salt Impregnation

Eun Kyung Lee^{1,2}, Kanghee Cho¹, Sang Kyum Kim^{1,3}, Jong Sung Lim^{2,*}, and Jong-Nam Kim^{1,*}

¹Korea Institute of Energy Research

152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Republic of Korea

²Department of Chemical Biomolecular Engineering, Sogang University

35, Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul, 04107, Republic of Korea

³Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Republic of Korea

(Received for review December 19, 2016; Revision received August 29, 2017; Accepted August 30, 2017)

요 약

90 °C 이하의 저온열원 구동 수분 흡착식 냉방 시스템에 사용되는 흡착제는 효과적인 냉열 생산을 위해서 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3에서 높은 수분 흡-탈착량 차를 보이는 것이 좋다. 메조다공성 실리카(MCM-41)와 다공성 유기-금속 구조체(MIL-101)의 경우 최대 수분 흡착량은 많지만 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서 각각 0.027 g_{water} g_{ads}⁻¹, 0.074 g_{water} g_{ads}⁻¹의 낮은 수분 흡-탈착량 차를 갖는다. 이 연구에서는 메조다공성 실리카와 다공성 유기-금속 구조체의 표면 성질을 조절하여 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3에서 수분 흡-탈착량 차를 증가시켰다. 주로 수분 흡착이 상대습도(P/P₀) 0.5 ~ 0.7에서 일어나는 메조다공성 실리카의 경우 알루미늄을 관능화 시킨 후에 염기도가 다른 여러 양이온(Na⁺, NH₄⁺, (C₂H₅)₄N⁺)들로 교환하거나 염(CaCl₂)을 20 wt% 함침하여 각각의 흡착제들에 대해 35 °C에서 수분 흡착 등온선을 측정하였다. 양이온 교환 후 수분 흡착이 주로 일어나는 구간이 상대습도(P/P₀) 0.5 부근으로 이동하였으나 여전히 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3에서 낮은 수분 흡-탈착량 차를 보였다. 하지만 흡습성을 갖는 염(CaCl₂)을 20 wt% 함침한 메조다공성 실리카는 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3에서 수분 흡-탈착량 차가 0.027 g_{water} g_{ads}⁻¹에서 0.152 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 증가하였다. 수분 흡착이 상대습도(P/P₀) 0.3 ~ 0.5에서 주로 일어나는 다공성 유기-금속 구조체에도 염(CaCl₂)을 20 wt% 함침하였더니 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3에서 수분 흡-탈착량 차가 0.330 g_{water} g_{ads}⁻¹까지 증가하였다.

주제어 : MCM-41, MIL-101, 이온 교환, 염 함침, 수분 흡착

Abstract : The adsorbent used in water-adsorption cooling system utilizing low-temperature heat of below 90 °C is required to exhibit high water uptake capacity at a relative humidity (P/P₀) between 0.1 and 0.3. Mesoporous silica (MCM-41) and MOF (MIL-101) exhibit quite large water adsorption capacity under saturated water vapor at 35 °C. However, these adsorbents show

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limjs@sogang.ac.kr, jnkim@kier.re.kr; Tel: +82-2-713-7896, +82-42-860-3112; Fax: +82-2-711-0439, +82-42-860-3102

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.055 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/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

small water adsorption capacity ($0.027 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$, $0.074 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$, respectively) in the relative humidity (P/P_0) range of 0.1 to 0.3. In this study, the surface properties of mesoporous silica and MOF were modified by simple methods to develop an adsorbent having a higher water uptake than the conventional water adsorbents at a relative humidity (P/P_0) of 0.1 ~ 0.3. In the case of mesoporous silica (MCM-41) exhibiting mainly water adsorption at $P/P_0 = 0.5 \sim 0.7$, aluminum species was functionalized on the mesopore walls and then cations existing near the aluminum were exchanged with various cations (e.g., Na^+ , NH_4^+ , and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$). In addition, 20 wt% (to total weight of the composites) of hygroscopic inorganic salt (CaCl_2) was impregnated on the MCM-41. In the case of the MIL-101 (MOF), 20 wt% of hygroscopic inorganic salt (CaCl_2) was impregnated on the MIL-101. The MCM-41 which was ion-exchanged with various cations has main adsorption branch around 0.5 of P/P_0 which was slightly shifted with low-pressure direction in comparison with pristine MCM-41. However, tiny increases were observed on the adsorption in the range of P/P_0 between 0.1 and 0.3. After salt impregnation on the MCM-41, the adsorption capacity under $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ at 35°C was increased from $0.027 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ to $0.152 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$. In the case of MIL-101, the amount of water adsorption at 35°C under $P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$ was increased from $0.074 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ to $0.330 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ after the salt impregnation.

Keywords : MCM-41, MIL-101, Ion exchange, Salt impregnation, Water adsorption

1. 서론

에너지 수요의 증가에 대처하고 화석연료 사용에 따른 기후변화를 경감하기 위하여 마땅한 활용처가 없는 저온 폐열과 신재생 열에너지를 효율적으로 활용하는 기술이 주목받고 있다. 경제의 발전에 따라 쾌적한 주거 및 근무환경 추구하고 지구 온난화로 인한 기온 상승으로 냉방수요가 급격히 증가하여 세계에서 생산된 전력의 15%, 전체 가정, 상업용 건물의 45% 에너지가 냉방에 사용되고 있고 그 비율이 점차 증가하는 점을 고려했을 때, 기존 전기압축식 냉방 기술을 대체하는 저온 열원 구동 냉방기술이 요구되고 있다[1-6]. 조만간에 신재생 열에너지 공급 의무화제도(Renewable Heat Obligation, RHO)가 시행될 예정임에 따라 이에 대비하기 위하여 하절기에 활용도가 낮은 신재생열에너지를 이용한 냉방기술의 개발이 필요하다. 현재까지 세계적으로 대부분의 냉방이 프레온계 냉매를 사용하는 전기 압축식 냉동기로 이루어지므로 하절기 전력 부족, 온실가스 배출, 오존층 파괴 등의 문제를 야기해 왔다. 최근 이러한 문제들의 해결책으로 주목 받고 있는 흡착식 냉방기는 저온 열원($60 \sim 90^\circ\text{C}$)으로 구동되고 냉매로 물, 메탄올, 에탄올, 암모니아 등을 사용하여 냉방열($5 \sim 15^\circ\text{C}$) 또는 냉장열($-20 \sim 0^\circ\text{C}$)을 생산할 수 있는 새로운 시스템이다. 흡착식 냉방기는 열원으로 저온 산업 폐열, 태양열 에너지, 지열, 지역난방수 등을 사용하고, 냉매로 물을 사용하기 때문에 전기압축 프레온 냉방기에 비해 친환경적이고 에너지를 절약할 수 있는 시스템이다[7-9].

흡착식 냉방 장치는 Figure 1과 같이 일반적으로 냉매를 흡착하는 흡착탑, 증발기, 응축기로 구성되어 있다[10,11]. 증발기에서 냉매가 증발한 후 흡착탑으로 이동되어 흡착되는 동안 증발기에서는 증발잠열로 인하여 냉열이 발생한다. 냉매가 흡착탑에 포화 흡착되면 흡착탑으로 저온폐열이나 신재생 열원, 지역난방수와 같은 열원을 공급하여 가열함으로써 흡착되어 있던 냉매가 탈착된 후 응축기로 이동하여 응축되고, 이 응축액은 증발기로 재순환된다. 연속적인 냉열 생산을 위하여 흡착탑은 2개 이상을 사용하며 한 흡착탑이 냉매를 흡착하는 흡착단계에 있을 때 다른 흡착탑은 가열되어 흡착제를 재생하는 단계로 운전된다. 가장 환경친화적인 물을 냉

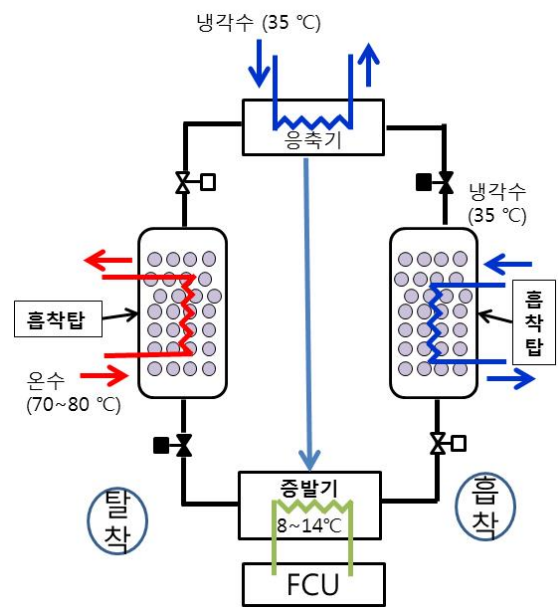


Figure 1. Schematic diagram of adsorption chiller.

매로 사용할 경우에 흡착탑 온도 $30 \sim 35^\circ\text{C}$, 증발기 수증기 압력 $8 \sim 12 \text{ Torr}$ ($8 \sim 14^\circ\text{C}$ 포화수증기압)에서 수분을 흡착시키고 흡착탑 온도 $60 \sim 90^\circ\text{C}$, 응축기 수증기 압력 42 Torr (35°C 포화수증기압)에서 흡착제에 흡착된 수분을 탈착시키는 사이클을 통해 증발기에서 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 정도의 냉열을 생산할 수 있다. 이 때 탈착과 흡착시의 상대습도(P/P_0)는 $0.1 \sim 0.3$ 범위이다.

흡착식 냉방기에는 주로 활성탄, 실리카, 제올라이트, 알루미늄도스페이트 등과 같이 물리적 흡착이 뛰어난 다공성 물질을 흡착제로 사용한다[12-20]. 흡착식 냉방기의 성능을 더욱 향상시키기 위하여 위에서 언급한 흡탈착 조건 사이에서 냉매의 흡탈착량 차와 열 및 물질 전달 속도가 증진된 흡착제 개발이 필수적이다. 이를 위해, 많은 신규 흡착제 개발 연구가 진행되고 있다. 다양한 흡착제의 수분 흡착 성능을 쉽게 평가하기 위해선 일반적으로 상온($30 \sim 35^\circ\text{C}$)에서 흡착제들의 수분 흡착 곡선을 구하고 장치의 실제 구동압력 범위인

상대습도(P/P_0) 0.1 ~ 0.3 사이의 흡착량 차이를 계산하여 그 값을 비교한다. 실리카겔(Fuji silysia Chemical)은 강한 친수성으로 인해 낮은 상대습도에서 흡착을 시작하고 상대습도가 증가함에 따라 흡착량이 지속적으로 증가하는 경향을 가지지만 흡착식 냉방 장치 상의 구동압력 범위($P/P_0 = 0.1 \sim 0.3$)에서 단위 흡착제 당 흡착하는 물의 양이 $0.11 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 정도로 낮은 편이다[21]. FAU (Faujasite), LTA (Linde Type A)의 구조를 갖는 제올라이트의 경우에도 실리카겔과 비슷하게 낮은 상대습도에서 수분 흡착이 진행되지만(흡착량: $0.22 \sim 0.35 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$), 탈착 온도가 매우 높은 문제점이 있다[22]. 일본 미쓰비시케미칼(Mitsubishi Chemical)에서 새로 개발한 AQSOA™ 제품군 중 하나인 FAM-Z01은 제올라이트 유사물질로 알루미늄과 규소로 이루어진 기존 제올라이트들과 다르게 알루미늄과 인을 주성분으로 포함하고, 수분 친화력이 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다[8, 9]. 이 흡착제는 흡착식 냉동기 구동 범위인 상대습도 0.1 ~ 0.3 사이에서 수분 흡착량이 급격하게 증가하며 이 구간에서 약, $0.171 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 의 수분 흡탈착량 차를 보인다.

활성탄은 구체적인 제조방법이나 원료 성분에 따라 수분 흡착 성질이 달라지는데, 일반적으로 포화수증기압 하에서 최대 수분 흡착량이 실리카겔에 비해 매우 크나 대부분 상대습도 0.5 이상에서 흡착이 진행되는 단점이 있다[23]. 메조다공성 실리카와 다공성 유기-금속 구조체 중 한 종류인 MIL-101의 경우도 비슷하게 포화수증기압 하에서 최대 수분 흡착량은 많지만($0.6 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 이상) 상대습도 0.4 이상에서 주로 수분 흡착이 일어난다[24-27]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 메조다공성 실리카 물질에 CaCl_2 나 LiCl 등의 흡습성 염을 함침하여 낮은 수증기압에서의 수분 흡착량을 증진시키는 연구들이 진행되었다[14,15,17,18,28-30]. 이러한 흡착제들을 일반적으로 염함침 다공성 복합물질(Composites salt inside porous matrix, CSPM)이라고 부르기도 한다. 여러 연구 결과에 따르면, 흡습성 염을 함침할 경우 메조다공성 실리카 흡착

제의 최대 수분 흡착량은 줄어들지만, 함침된 염의 높은 수분 친화력 때문에 0.3 이하의 낮은 수증기압에서 수분 흡착량이 상당량 증가하였다. 하지만, 흡습성 염의 높은 수분 흡착력 때문에 탈착 시 에너지가 더 많이 소모된다.

이 연구에서는 수분 흡착식 냉방 장치에 적합한 수분 흡착제를 개발하기 위하여 Figure 2에 보이듯이 최대 수분 흡착량이 높은 메조다공성 실리카와 유기-금속 구조체의 기공 표면 성질을 개질하여 상대습도(P/P_0) 0.1 ~ 0.3 사이 구간에서 높은 흡탈착량 차를 갖도록 시도하였다. 메조다공성 실리카에 알루미늄을 접목하여 이온 교환 자리를 만든 후 염기도가 다른 여러 양이온(Na^+ , NH_4^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$) 들로 교환하거나, 메조다공성 실리카와 다공성 유기-금속 구조체에 흡습성이 높은 염(CaCl_2)을 함침시켰다.

2. 실험방법

2.1. Al-MCM-41- H^+ 합성

MCM-41에 양이온 교환 자리를 만들어주기 위하여 우선 MCM-41에 알루미늄을 관능화시켰다. 이 때 관능화시킨 알루미늄 양은 MCM-41에 포함되어 있는 규소의 1/20(몰 비율) 정도 이다. 플라스크에 염화 알루미늄 수화물(Sigma-Aldrich, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.0 g을 에탄올(Samchun) 100 mL에 완벽하게 녹여주고, 계속 용액을 교반하면서 10 g MCM-41 (Sigma-Aldrich)를 추가로 넣어준다. 30 min 동안 추가 교반을 해준 후 회전 증발농축기(rotary evaporator)를 이용하여 에탄올 용매를 제거하여 주었다. 얻어진 분말 형태의 혼합물을 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2 h 동안 소성시켜 결과물을 얻었다.

2.2. 유기-금속 구조체(MIL-101) 합성

질산크롬(III) 무수물(Sigma-Aldrich, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) 5.3 g, 테레프탈산(Sigma-Aldrich, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(COOH)}_2$) 2.2 g, 아세트산(Sigma-Aldrich, CH_3COOH) 0.77 mL를 증류수 65 g에 넣고 30 min 동안 충분히 섞어주고, 고압-고온 반응기에 이동하여 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8 h 동안 수열처리 한다.

5.3 g 크롬 (III) 니트레이트 논하이드레이트(Sigma Aldrich)와 2.2 g 테레프탈산(Sigma Aldrich), 65 g 증류수, 0.8 mL 아세트산(Sigma Aldrich)을 섞어 오토클레이브에서 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 h 동안 반응한다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 고체 결과물을 얻은 후 증류수로 여러 차례 세척한다. 고체 결과물을 속슬렛 추출법(디메틸포름아마이드를 추출 용매로 사용)을 통해 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24 h 동안 추가 정제해주고 마지막으로 0.03 M 불화암모늄 수용액으로 환류(reflux) 시켜 주었다. 정제과정을 마친 MIL-101 결과물을 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 h 동안 건조한다.

2.3. MCM-41에 대한 양이온 교환

알루미늄을 관능화한 MCM-41 (Al-MCM-41-H^+) 2.0 g을 1-M 염화나트륨(Sigma-Aldrich, NaCl), 염화암모늄(TCI, NH_4Cl) 또는 염화테트라에틸암모늄(TCI, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$) 수용액 100 mL에 분산시킨 후 상온에서 24 h 동안 교반한다. 이 용액을 여과

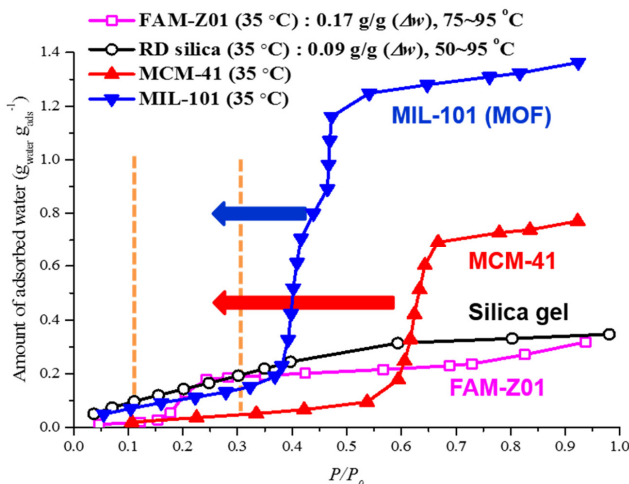


Figure 2. Water adsorption isotherms of MOF (MIL-101), MCM-41, Silica gel, and FAM-Z01 at 35 °C.

하여 고체 결과물을 얻은 후 80 °C에서 6 h 동안 건조한다. 위와 같은 양이온 교환 과정을 총 2회 추가 반복한다.

2.4. MCM-41, MIL-101에 대한 무기염 함침

MCM-41에 염을 함침하는 방법은 건식함침법(Incipient wetness method)을 통해 진행하였다. 먼저 염화칼슘 무수물(Sigma-Aldrich, CaCl₂) 0.4 g을 증류수 1.8 g 증류수에 완전히 녹인 후 MCM-41 또는 MIL-101 1.5 g에 건식 함침한다. 용액을 다 함침 시킨 결과물을 80 °C에서 6 h 동안 건조한다. 결과적으로 함침 된 CaCl₂양은 총 질량 대비 20%정도다.

2.5. 구조 분석 방법

Rigaku Multiflex diffractometer 장비로 CuKα 방사선(40kV, 40mA)을 사용하여 제조된 시료들의 X-ray diffraction 패턴을 얻었다. ASAP 2020 (Micromeritics) 장비를 이용하여 부피 측정법으로 액체 질소 온도에서 질소 물리흡착 곡선을 구하고 추가적인 계산을 통해 비표면적, 기공 직경, 기공 부피를 구한다.

2.6. 수분 흡착 특성 분석 방법

수분 흡착 등온선은 BELSORP-aqua3 장비를 이용하여 부피 측정법으로 35 °C에서 구했다. 수분 흡착 등온선을 측정하기 전에 MCM-41 및 MCM-41에 양이온 교환한 시료들은 150 °C에서 8 h 동안 진공 건조 하고, MCM-41 또는 MIL-101에 염을 함침한 시료들은 120 °C에서 12 h 동안 진공 건조한다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 XRD 패턴 분석 결과로 흡착제의 구조적인 특성을 분석하기 위해 측정하였다. 결과에서 보여지는 것처럼 MCM-41의 XRD 패턴은 2θ = 2 ~ 3°, 4 ~ 5° 사이에서 비교적 날카로

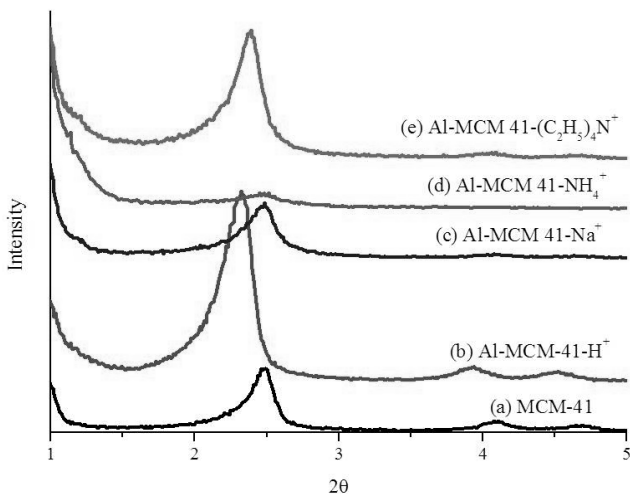


Figure 3. XRD patterns of the synthesized MCM-41 samples. : (a) MCM 41, (b) Al-MCM 41-H⁺, (c) Al-MCM 41-Na⁺, (d) Al-MCM 41-NH₄⁺ (e) Al-MCM 41-(C₂H₅)₄N⁺.

Table 1. Physical properties of MCM-41 and MIL-101 samples

	S _{BET} ^{a)} (m ² g ⁻¹)	V _{total} ^{b)} (cm ³ g ⁻¹)	D ^{c)} (nm)
MCM-41	1,453.0	1.31	3.8
Al-MCM-41-H ⁺	991.7	0.74	3.8
Al-MCM 41-Na ⁺	984.3	0.75	3.8
Al-MCM 41-NH ₄ ⁺	1,031.1	0.76	3.8
Al-MCM 41-(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	948.2	0.68	3.7
MCM-41-CaCl ₂	465.7	0.26	3.3
MIL-101	2,758.6	1.34	2.2
MIL-101-CaCl ₂	1,877.9	0.94	2.3

^{a)}S_{BET} (m² g⁻¹) is BET surface area was calculated from edges obtained at relative pressure (P/P₀) between 0.05 and 0.3 of the isotherms using BET equation

^{b)}V_{total} is pore volume was calculated at single point

^{c)}D is pore size was calculated desorption average pore diameter

운 피크가 관찰되었다. 이는 MCM-41이 균일한 육각형 구조의 메조기공 구조를 갖는다는 것을 뜻한다. MCM-41의 표면 특성은 질소 흡착 분석을 통해 얻어졌다. 질소 흡착으로 분석한 결과 MCM-41의 BET 표면적 1453.0 m² g⁻¹, 기공 부피는 1.31 cm³ g⁻¹, 평균 기공 사이즈는 3.8 nm으로 Table 1에 정리하였다.

Figure 4는 MCM-41의 수분 흡착 등온선(35 °C에서 측정)으로, 상대습도(P/P₀) 0.5 ~ 0.7 구간에서 곡선이 급격하게 올라가는 S 곡선 형태를 보이는 것을 확인 할 수 있다. 이는 일반적으로 흡착제의 기공 사이즈가 균일하게 분포 되어있을 경우 나타나는 특징이다[31]. 반면에 RD 실리카의 경우 기공 사이즈가 일정하지 않기 때문에 수분 흡착 등온선이 넓은 상대습도 구간에서 서서히 올라가는 경향을 보여주었다(Figure

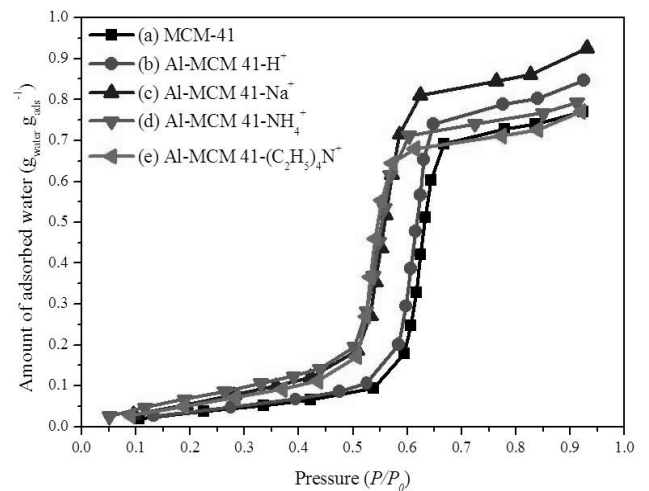


Figure 4. Water adsorption isotherms of MCM-41 samples at 35 °C: (a) MCM-41, (b) Al-MCM-41-H⁺, (c) Al-MCM-41-Na⁺, (d) Al-MCM 41-NH₄⁺ (e) Al-MCM-41-(C₂H₅)₄N⁺.

2). MCM-41의 최대 수분 흡착량은(상대습도 1.0 이하에서) $0.770 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 으로 크지만 흡착식 냉방기 구동 조건과 비슷한 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서는 수분 흡-탈착량 차가 $0.027 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 으로 매우 작다. 다른 논문에서 나와있는 FAM-Z01의 경우 303 K에서 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간의 수분 흡-탈착량 차가 $0.176 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 인 것에 비해 매우 작은 양이다[32,33].

MCM-41을 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서 수분 흡-탈착량 차를 증가시키기 위해 알루미늄을 실리카와 1 : 20의 비율로 관능화시켰다. 이는 MCM-41의 메조기공 표면에 알루미늄을 관능화 시키면 약한 음전하를 띠는 지점을 늘려 물질의 친수성을 높일 수 있기 때문이다. Figure 3에서 MCM-41에 알루미늄을 관능화 시킨 후 XRD 패턴 결과를 보면 MCM-41의 XRD 패턴에서 나타났던 피크들이 관능화 처리 후에도 여전히 잘 유지 되고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 알루미늄을 이용한 관능화 과정을 거친 후에도 MCM-41이 갖고 있는 고유의 결정 구조를 유지하는 것을 나타내는 것이다. 반면에, Table 1을 보면 MCM-41에 알루미늄을 관능화 시킨 샘플의 77 K에서의 질소 흡착 결과 평균 기공 사이즈는 3.8 nm로 관능화 시키기 전의 MCM-41의 기공사이즈를 유지함과 동시에 BET 표면적은 $991.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 기공 부피는 $0.74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 로 처리전보다 약간씩 줄어든 것을 확인할 수 있다. 위와 같은 결과는 관능화 처리 중 샘플 기공에 알루미늄들이 채워졌기 때문이다.

Figure 4에 MCM-41에 알루미늄을 관능화 시킨 샘플의 수분 흡착 등온선을 보면 수분 흡착 등온선은 기존의 MCM-41과 거의 같은 상대습도(P/P₀) 0.5 ~ 0.7 구간에서 등온선이 급격하게 올라가는 것을 확인할 수 있다. 이는 알루미늄을 관능화 한 후에도 메조기공 직경의 변화가 거의 없고 처리를 하였음에도 불구하고 메조기공 표면의 친수성의 변화도 거의 없었다는 것을 뜻한다. 알루미늄을 관능화 시킨 후 최대 수분 흡착량은 $0.874 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 으로 처리 전과 비슷한 값을 띠지만 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서는 여전히 $0.032 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ 의 작은 수분 흡-탈착량 차를 보였다.

MCM-41의 기공 표면에 친수성을 더욱 증가시키기 위해서 알루미늄을 관능화 시킨 샘플에 염기도가 다른 여러 양이온(Na⁺, NH₄⁺, (C₂H₅)₄N⁺) 들로 교환하였다. 위에서 언급한 것과 같이 MCM-41의 메조기공 표면에 알루미늄을 관능화 시키면 약한 음전하를 띠는 부분(알루미늄 원자 부분) 이 생기는데 관능화 처리 직후에는 이온-이온 결합을 통해 이 부분에 양성자를 붙들고 있지만 양이온 교환 과정을 통해 다른 양이온들로 치환이 가능하다. Na⁺, NH₄⁺, (C₂H₅)₄N⁺들로 치환한 샘플의 BET 표면적, 기공 부피는 각각 ($984.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), ($1031.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), ($948.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) 로 치환한 양이온의 종류에 따라 약간씩 차이가 있으나 전반적으로 양이온 치환 전과 비슷한 값들을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양이온 교환 과정에서 Al-MCM-41-H⁺의 기공 구조는 거의 변함이 없는 것을 뜻한다. 그리고 이온 교환 후 XRD 패턴을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Na⁺, NH₄⁺,

(C₂H₅)₄N⁺들로 치환한 샘플의 강도는 차이가 있지만 그래도 비슷한 2θ값에서 피크를 나타낸 것으로 보아 결정 구조가 유지되고 있음을 확인하였다.

반면, 수분 흡착 등온선 측정 결과에서는 양이온 교환 전과 후에 약간의 차이점을 확인할 수 있었다. Figure 4를 통해 알 수 있듯이 Na⁺로 치환한 샘플은 다른 양이온으로 치환한 샘플이나 양이온 치환을 진행하지 않은 원래 샘플보다 좀 더 높은 최대 수분 흡착량($0.926 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$)을 보였으며, 다른 압모습 계열 양이온으로 치환한 샘플들은 양이온 교환을 진행하지 않은 샘플에 비해 약간 낮아진 최대 수분 흡착량(NH₄⁺: $0.794 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$, (C₂H₅)₄N⁺: $0.770 \text{ g}_{\text{water}} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$)을 보였다. 하지만, 이 세가지 이온 교환 샘플들은 이온 교환을 하지 않은 샘플에 비해 수분 흡착 등온선이 급격하게 증가하는 상대습도(P/P₀) 구간이 약 0.6 부근에서 0.5 부근으로 약간 이동하였다. 이온 교환한 세가지 샘플들의 BET 표면적 및 기공 부피, 기공 직경이 이온 교환 전에 비해 거의 변화가 없다는 점을 감안하였을 때, 이 결과는 양이온 교환을 통해 우리가 원한 것처럼 기공 표면의 친수성이 일부 증가한 것을 뜻한다. 하지만, 양이온 교환한 샘플들의 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서 수분 흡-탈착량 차가 처리 전보다 약간 증가하였지만 여전히 흡착식 냉방기에 흡착제로 쓰일 정도로 충분히 높지 않다는 것을 확인할 수 있었다.

위와 같은 결과를 통해 MCM-41에 알루미늄을 관능화 하고, 관능화한 샘플에 양이온 교환을 하는 방법으로는 수분 흡-탈착량 차이를 높이는 데 한계가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 이러한 한계를 극복하기 위해 건식함침법을 사용하여 물과 상호작용이 큰 흡습성이 높은 무기염(CaCl₂)을 전체 무게 대비 20 wt% 함침시켰다.

Figure 5의 XRD 패턴을 보면 MCM-41에 염을 함침한 샘플은 원래의 MCM-41 시료가 보여주었던 XRD 피크들이 매우 약해진 것을 알 수 있다. 이는 염화칼슘을 함침하면서 MCM-41의 결정 구조가 심하게 무너졌거나 함침된 염화칼슘이 XRD 패턴 분석에 사용되는 X-ray를 많이 흡수해서 피크의 강도가 약하게 나오는 것일 수 있다. Table 1을 보면 질소 흡착 분석

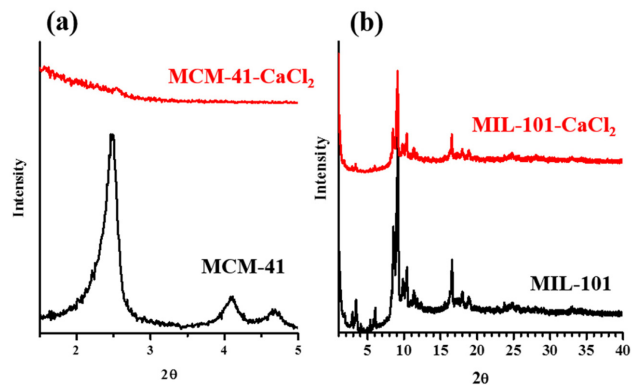


Figure 5. XRD patterns of MCM-41 and MIL-101 samples before and after impregnation of CaCl₂ salt: (a) MCM-41 and MCM-41-CaCl₂, (b) MIL-101 and MIL-101-CaCl₂.

결과 염(CaCl₂) 함침을 통해 MCM-41의 표면적이 465.7 m² g⁻¹으로 흡착 전보다 약 70% 줄어든 것을 확인 할 수 있다. 또한 기공 부피도 0.26 cm³ g⁻¹으로 흡착 전보다 약 80% 줄어들었다. 함침된 염의 양에 비해 기공 부피 감소가 매우 큰 것으로 볼 때, 염이 함침될 때 심한 기공 막음이나 기공 구조 붕괴를 일으킨 것으로 생각된다. 함침 된 염의 비율이 20 wt% 이고 일반적인 염화칼슘의 밀도가 2.15 g cm⁻³인 것을 고려했을 때, 염화칼슘이 MCM-41의 메조기공 막음 없이 기공 표면에 잘 분산이 되었다면 염 함침 후 MCM-41의 기공 부피는 0.95 cm³ g⁻¹ [1.31 cm³ g⁻¹ (함침 전 MCM-41 부피) X 0.8 (함침 후 MCM-41 질량 비율) - 0.2 (함침 된 CaCl₂ 질량 비율) / 2.15 g cm⁻³ (CaCl₂ 밀도)] 정도 되어야 하지만 실제 기공 부피는 그보다 훨씬 작다.

앞에서 언급한 것과 같은 특징을 갖는 염을 함침 한 MCM-41 샘플에 대해 수분 흡착 등온선 측정을 진행한 결과 Figure 6에서 보는 것처럼 기공부피 및 BET 표면적의 감소에도 불구하고 상대습도 1.0 이하에서 최대 수분 흡착량이 함침 전보다

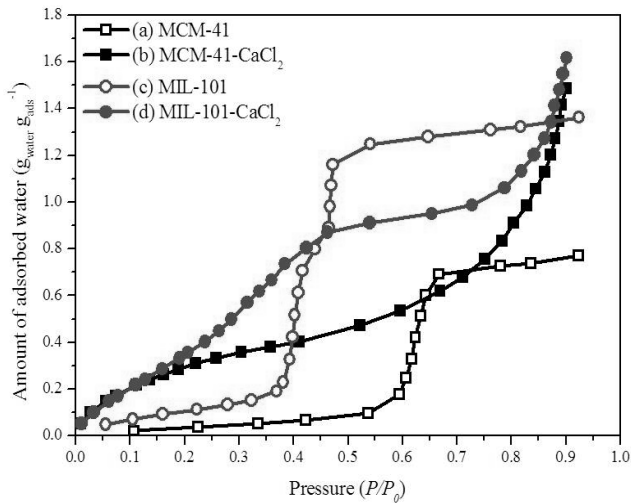


Figure 6. Water adsorption isotherms of MCM-41 and MIL-101 samples before and after impregnation of CaCl₂ salt at 35 °C : (a) MCM-41, (b) MCM-41-CaCl₂, (c) MIL-101, (d) MIL-101-CaCl₂.

Table 2. Amount of water uptake in the humidity range of P/P₀ 0.1 ~ 0.3

	Water uptake (g _{water} g _{ads} ⁻¹)
MCM-41	0.027
Al-MCM-41-H ⁺	0.032
Al-MCM 41-Na ⁺	0.052
Al-MCM 41-NH ₄ ⁺	0.056
Al-MCM 41-(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	0.046
MCM-41-CaCl ₂	0.152
MIL-101	0.074
MIL-101-CaCl ₂	0.330

훨씬 더 증가한 것을 확인할 수 있었다(Table 2 참고). 흡착 등온선에서 수분 흡착량이 염을 함침 하기 전 샘플에 비해 훨씬 완만하게 증가 했다. 저압 상대습도 구간(P/P₀ < 0.3)에서의 수분 흡착량도 염 함침 전보다 훨씬 증가하였고 특히 상대 습도 (P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서의 수분 흡-탈착량 차가 0.152 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 염 함침 전보다 약 5.5배 증가한 것을 알 수 있었다. 하지만 염 함침 후에도 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서의 수분 흡-탈착량 차 역시 원하는 만큼 충분히 높지는 않았다.

이번 연구에서 MCM-41뿐만 아니라 다공성 유기-금속 구조체(metal-organic framework, 줄여서 MOF) 중 한 종류인 MIL-101에 무기염(CaCl₂)을 함침시켜 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서의 수분 흡-탈착량 차를 극대화 시키는 시도도 해 보았다. 염을 함침 시키기 전 MIL-101은 Figure 5에서 볼 수 있듯이 XRD 분석 결과 2θ = 2.5 ~ 35°사이에서 여러 개의 비교적 날카로운 피크들을 나타내었고 이 피크들은 기존에 발표된 MIL-101의 XRD 피크들과 위치가 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 우리가 이번 연구에서 합성한 MOF가 규칙적인 MIL-101 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다. Table 1을 보면 질소 흡착 분석 결과 이번에 합성한 MIL-101의 BET 표면적은 2758.6 m² g⁻¹, 기공 부피는 1.34 cm³ g⁻¹인 것을 확인할 수 있었다. 이 값들은 이전에 발표된 MIL-101의 표면적 기공부피와 거의 흡사하며, 위에서 언급한 MCM-41과 비교해서는 표면적은 훨씬 크고 기공부피는 꽤 비슷하였다.

함침된 MIL-101에 염화칼슘을 20 wt% 건식함침 시키고 나서 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 Figure 5를 보면 알 수 있듯이 전반적으로 피크들의 세기는 줄어들었지만 이것들의 개형이나 위치는 일치하는 것으로 보아 MCM-41과 달리 염 함침 후에서 MIL-101의 구조가 잘 유지되는 것을 알 수 있었다. 또한, 염을 함침한 MIL-101에 대해 질소 흡착 분석을 진행한 결과 이 샘플의 BET 표면적은 1877.9 m² g⁻¹, 기공부피는 0.94 cm³ g⁻¹으로 모두 염 함침 전보다 약 30% 감소한 것을 알 수 있었다. 이러한 감소폭은 MCM-41의 경우보다 훨씬 작다. 특히, 20 wt%의 염화칼슘이 기공 내부에 함침될 때 차지하는 부피보다는 기공부피가 좀 더 감소하였지만 MCM-41에 비해서는 함침 후 기공 부피 감소폭이 훨씬 작은 것을 알 수 있었다. 이런 결과들을 토대로 보았을 때 MCM-41에 비해 MIL-101이 염화칼슘이 고르게 함침 시키는데 훨씬 더 적합하다고 말할 수 있다.

MIL-101 샘플에 대해 염화칼슘을 함침하기 전과 후에 수분 흡착 특성 변화를 관찰하기 위해 두 샘플에 대해 수분 흡착 특성 분석을 진행하였다. Figure 6에서 보이는 것과 같이 염을 함침하기 전에는 상대습도 1.0 이하에서 최대 수분 흡착량이 약 0.130 g_{water} g_{ads}⁻¹인 것을 알 수 있다. MIL-101 역시 MCM-41처럼 특정 상대습도 구간에서 수분 흡착량이 급증하는 양상을 띠었는데 MCM-41보다는 좀 더 저압(P/P₀ = 0.3 ~ 0.5)에서 급격한 증가를 보였다. 이러한 급격한 증가 역시 MIL-101 내에 포함되어 있는 기공의 직경이 꽤 일정하기 때문에 나타나는 특징이라 볼 수 있다. 하지만, 좀 더 자세히

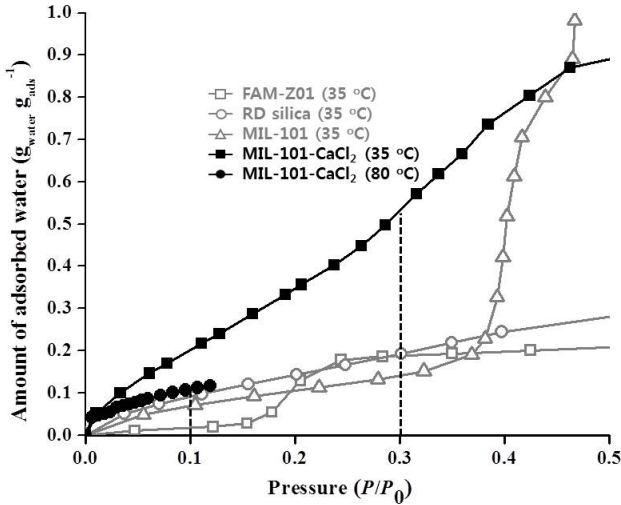


Figure 7. Water adsorption isotherms of MIL-101 containing CaCl₂ at 35 °C and 80 °C.

보면 MCM-41과는 약간 다르게 MIL-101의 경우 급격하게 올라가는 등온선 중간에 한번 변곡점이 있는 것을 볼 수 있는데 이는 MCM-41은 기공 사이즈가 일정한 기공이 분포하는 반면 MIL-101의 경우 오각형 창으로만 이루어진 메조기공 케이지와 오각형 창과 육각형 창으로 이루어진 메조기공 케이지의 두 종류 메조 기공이 분포하고 있기 때문이다[34]. 이에 따라 MIL-101은 중간에 한번 변곡점이 있는 수분 흡착 등온선을 보이는 것이다. 또한, Figure 6과 Table 2를 통해 염을 함침하기 전 MIL-101의 수분 흡착이 대부분 상대습도 0.3 ~ 0.5구간에서에서 진행되고, 상대습도 0.1 ~ 0.3 구간에서는 0.074 g_{water} g_{ads}⁻¹의 낮은 수분 흡-탈착량을 갖는 것을 알 수 있다. 반면, 염을 20 wt% 함침한 후에는 상대습도 1.0이하에서 최대 수분 흡착량이 1.62 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 약간 증가하였고, 수분 흡착 등온선이 염을 함침 하기 전보다 완만하게 증가하였다. 그 결과 상대습도 0.1 ~ 0.3 구간에서의 수분 흡-탈착량 차이가 0.330 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 기존의 MIL-101보다 4.45배 증가했음을 알 수 있었다. 특히, 염을 함침한 MIL-101 흡착제의 수분 흡-탈착량 차를 흡착 냉방기 운전조건에서 알아보기 위하여 80 °C에서 수분 흡착 등온 곡선을 측정하였다(Figure 7). 35 °C 상대습도 0.3에서의 흡착량과 80 °C 상대습도 0.1에서의 흡착량 차이가 0.410 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 기존의 상업화 된 흡착제인 FAM-Z01이나 RD Silica gel에 비해 매우 높게 나타나서 이를 흡착식 냉방기에 사용하면 냉방기의 크기를 많이 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 사이에서 기존의 수분 흡착제들보다 높은 수분 흡-탈착량 차이를 보이는 흡착제를 개발하고자 메조다공성 실리카(MCM-41)와 다공성 유기-금속 구조체(MIL-101)의 표면 성질을 조절하였다. 메조다공성 실리카의 경우 염기도와 분자량이 다른 여러 양이온

(Na⁺, NH₄⁺, (C₂H₅)₄N⁺)들로 교환하고 각각의 시료들에 대해 35 °C에서 수분 흡착 등온선을 측정한 결과 큰 기공을 갖는 메조다공성 실리카의 경우 양이온 종류에 따라 수분 흡-탈착량의 차는 크게 변하지 않았지만 흡착이 주로 일어나는 상대습도 구간이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 알루미늄을 점목한 순간 표면적이 줄어들을 확인하였다. 메조다공성 실리카와 다공성 유-무기 금속 구조체에 흡습성이 높은 염(CaCl₂)을 함침한 결과 상대습도(P/P₀) 0.1 ~ 0.3 구간에서 수분 흡-탈착량 차이가 메조다공성 실리카의 경우 0.027 g_{water} g_{ads}⁻¹에서 0.152 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 5.6배, 다공성 유-무기 금속 구조체의 경우 0.074 g_{water} g_{ads}⁻¹에서 0.330 g_{water} g_{ads}⁻¹으로 4.5배 증가한 것을 확인하였다. 이 연구를 통해, 적절한 기공 표면 성질 변화를 통해 수분 흡착식 냉방기에 적합하도록 수분 흡착 성질을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 특히, 흡습성 염(CaCl₂)을 함침한 MIL-101의 경우 수분 흡착식 냉방기 실제 구동 조건에서 큰 수분 흡-탈착량 차를 보여 이를 흡착식 냉방기에 사용한다면 냉방 성능을 증진시킬 수 있을 것으로 예상된다.

감사

본 연구는 2017년 한국에너지기술연구원(KIER)의 주요사업(B7-2437)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

References

1. Wang, L. W., Wang, R. Z., and Oliveira, R. G., "A Review on Adsorption Working Pairs for Refrigeration," *Renew Sustain. Energy Rev.*, **13**(3), 518-534 (2009).
2. Hong, S. W., Ahn, S. H., Kwon, O. K., and Chung, J. D., "Validity of Intra-Particle Models of Mass Transfer Kinetics in The Analysis of A Fin-Tube Type Adsorption Bed," *J. Mech. Sci. Technol.*, **28**(5), 1985-1993 (2014).
3. Hong, S. W., Ahn, S. H., Kwon, O. K., and Chung, J. D., "Optimization of A Fin-Tube Type Adsorption Chiller by Design of Experiment," *Int. J. Refrig.*, **49**, 49-56 (2015).
4. Hong, S. W., Kwon, O. K., and Chung, J. D., "Effect on The Switching Time on The Performance of Adsorption Chiller," *J. Mech. Sci. Technol.*, **30**(5), 2387-2395 (2016).
5. Hong, S. W., Kwon, O. K., and Chung, J. D., "Application of An Embossed Plate Heat Exchanger to Adsorption Chiller," *Int. J. Refrig.*, **65**, 142-153 (2016).
6. Meunier, F., "Adsorption Heat Powered Heat Pumps," *Appl. Therm. Eng.*, **61**(2), 830-836 (2013).
7. Clause, M., Alam, K. C. A., and Meunier, F., "Residential Air Conditioning and Heating by Means of Enhanced Solar Collectors Coupled to An Adsorption System," *Sol. Energy.*, **82**(10), 885-892 (2008).
8. Kayal, S., Baichuan, S., and Saha, B. B., "Adsorption Characteristics of AQSOA Zeolites and Water for Adsorption Chillers," *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **92**, 1120-1127 (2013).

9. Hong, S. W., Ahn, S. H., Chung, J. D., Bae, K. J., Cha, D. A., and Kwon, O. K., "Characteristics of FAM-Z01 Compared to Silica Gels in The Performance of an Adsorption Bed," *Appl. Therm. Eng.*, **104**, 24-33 (2016).
10. Li, T. X., Wang, R. Z., and Li, H., "Progress in The Development of Solid-Gas Sorption Refrigeration Thermodynamic Cycle Driven by Low-Grade Thermal Energy," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **40**, 1-58 (2014).
11. Brown, J. S., and Domanski, P. A., "Review of Alternative Cooling Technologies," *Appl. Therm. Eng.*, **64**(1-2), 252-262 (2014).
12. Niazmand, H., Talebian, H., and Mahdavihah, M., "Bed Geometrical Specifications Effects on The Performance of Silica/Water Adsorption Chillers," *Int. J. Refrig.*, **35**(8), 2261-2274 (2012).
13. Zhang, L. Z., and Wang, L., "Effects of Coupled Heat and Mass Transfers in Adsorbent on The Performance of A Waste Heat Adsorption Cooling Unit," *Appl. Therm. Eng.*, **19**(2), 195-215 (1999).
14. Saha, B. B., Chakraborty, A., Koyama, S., and Aristov, Y. I., "A New Generation Cooling Device Employing CaCl₂-in-Silica Gel-Water System," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52** (1-2), 516-524 (2009).
15. Aristov, Y. I., Restuccia, G., Cacciola, G., and Parmon, V. N., "A Family of New Working Materials for Solid Sorption Air Conditioning Systems," *Appl. Therm. Eng.*, **22**(2), 191-204 (2002).
16. Aristov, Y. I., "New Composite Adsorbents for Conversion and Storage of Low Temperature Heat: Activity in The Borskov Institute of Catalysis," *J. Heat Transfer Soc. Jpn.*, **45** (192), 12-19 (2006).
17. Aristov, Y. I., "New Family of Materials for Adsorption Cooling: Material Scientist Approach," *J. Eng. Thermophys.*, **16**(2), 63-72 (2007).
18. Tso, C. Y., Chan, K. C., Chao, C. Y. H., and Wu, C. L., "Experimental Performance Analysis on An Adsorption Cooling System Using Zeolite 13X/CaCl₂ Adsorbent with Various Operation Sequences," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **85**, 343-355 (2015).
19. Aristov, Y. I., and Vasiliev, L. L., "New Composite Sorbents of Water and Ammonia for Chemical and Adsorption Heat Pumps," *J. Eng. Thermophys.*, **79**(6), 1214-1229 (2006).
20. Gordeeva, L. G., Savchenko, E. V., Glaznev, I. S., Malakhov, V. V., and Aristov, Y. I., "Impact of Phase Composition on Water Adsorption on Inorganic Hybrides Salt/Silica," *J. Colloid Interface Sci.*, **301**(2), 685-691 (2006).
21. Ng, K. C., Chua, H. T., Chung, C. Y., Loke, C. H., Kashiwagi, T., Akisawa, A., and Saha, B. B., "Experimental Investigation of The Silica Gel-Water Adsorption Isotherm Characteristics," *Appl. Therm. Eng.*, **21**(16), 1631-1642 (2001).
22. Meunier, F., "Theoretical Performances of Solid Adsorbent Cascading Cycles Using The Zeolite-Water and Active Carbon-Methanol Pairs: Four Case Studies," *J. Heat. Recov. Syst.*, **6**(6), 491-498 (1986).
23. Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M. S., Watanabe, F., and Matsuda, H., "Preparation of Activated Carbon from Petroleum Coke by KOH Chemical Activation for Adsorption Heat Pump," *Appl. Therm. Eng.*, **28**(8-9), 865-871 (2008).
24. Kittaka, S., Ueda, Y., Fujisaki, F., Iiyama, T., and Yamaguchi, T., "Mechanism of Freezing of Water in Contact with Mesoporous Silicas MCM-41, SBA-15 and SBA-16: Role of Boundary Water of Pore Outlets in Freezing," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17222-17233 (2011).
25. Jeremias, F., Froehlich, D., Janiak, C., and Henninger, S. K., "Water and Methanol Adsorption on MOFs for Cycling Heat Transformation Processes," *New J. Chem.*, **38**, 1846-1852 (2014).
26. Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., and Yaghi, O. M., "Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(11), 4369-4381 (2014).
27. Kim, S. N., Yang, S. T., Kim, J., Park, J. E., and Ahn, W. S., "Post-Synthetic Modification of Coordination Networks," *CrystEngComm.*, **14**, 4142-4147 (2012).
28. Aristov, Y. I., "Challenging Offers of Material Science for Adsorption Heat Transformation: A Review," *Appl. Therm. Eng.*, **50**(2), 1610-1618 (2013).
29. Glaznev, I., Ponomarenko, I., Kirik, S., and Aristov, Y. I., "Composites CaCl₂/SBA-15 for Adsorptive Transformation of Low Temperature Heat: Pore Size Effect," *Int. J. Refrig.*, **34**(5), 1244-1250 (2011).
30. Tokarev, M., Gordeeva, L., Rommanikov, V., and Glaznev, I., "New Composite Sorbent CaCl₂ in Mesopores for Sorption Cooling/Heating," *Int. J. Therm. Sci.*, **41**(5), 470-474 (2002).
31. Kim, C., Cho, K., Kim, S. K., Lee, E. K., Kim, J. N., and Choi, M., "Alumina-Coated Ordered Mesoporous Silica as An Efficient and Stable Water Adsorbent for Adsorption Heat Pump," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **239**, 310-315 (2017).
32. Kim, Y. -D., Thu, K., and Ng, K. C., "Adsorption Characteristics of Water Vapor on Ferroaluminophosphate for Desalination cycle," *Desalination*, **344**, 350-356 (2014).
33. Cho, K., Kim, S. K., Lee, E. K., and Kim, J. N., "Fine Control of Water-Adsorption Properties of Crystalline Microporous Aluminophosphates by Changing Porous Structure and Framework Composition for Application in Water Adsorption Chiller," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**(8), 5869-5877 (2017).
34. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., and Margiolaki, I., "A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area," *Science*, **309**(5743), 2040-2042 (2005).