

X-Zeolite@HKUST-1 코어-셸 복합체 합성을 통한 톨루엔 흡착 성능 및 구조 안정성 향상

김연빈*** · 강선영** · 최재령** · 김주환** · 조은영** · 박혜령** · 문성준** · 리오이룬헬레나*† · 이희정**†

*부산대학교 재료공학과, **한국재료연구원

(2025년 11월 17일 접수, 2026년 2월 10일 수정, 2026년 3월 3일 채택)

Enhanced Toluene Adsorption Performance and Structural Stability through the Synthesis of X-Zeolite@HKUST-1 Core-Shell Composite

Yeonbhin Kim***, Seonyeong Kang**, Jae Ryung Choi**, Ju Hwan Kim**, Eunyeong Cho**,
Hye-ryeong Park**, Seong Jun Moon**, Oi Lun Helena Li*†, and Hee Jung Lee**†

*Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Composites & Convergence Material Research Division,

Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

(Received November 17, 2025; Revised February 10, 2026; Accepted March 3, 2026)

초록: 대기오염과 인체에 위해를 초래하는 톨루엔($C_6H_5CH_3$)의 효율적인 제거가 필요하다. 톨루엔 제거를 위한 다공성 소재로 metal-organic frameworks(MOFs)가 널리 연구되고 있으나, 분말형 MOFs는 취급성, 기계적 안정성의 한계로 산업 적용이 제한된다. 이를 해결하기 위해 견고한 다공성 구조를 가진 상업용 제올라이트 X 표면에 HKUST-1을 별도의 바인더 사용 없이 직접 성장시킨 제올라이트 X@HKUST-1 코어-셸 복합체를 제작하였다. 톨루엔 가스 검지관 시험 결과, 제올라이트 X@HKUST-1은 동일 조건에서 제올라이트 X 대비 톨루엔 제거 속도와 용량이 크게 향상되었으며, 1 시간 이후 제거율이 100.0%에 도달해 14.4%에 그친 제올라이트 X와 뚜렷한 차이를 보였다. 또한 안정성 평가에서 입자 형태를 유지한 시료는 초기 질량 대비 71.07%의 잔존량을 나타내 16.87% 수준의 제올라이트 X 대비 내구성이 크게 개선되었다. 코어-셸에 포함된 HKUST-1의 함량이 1.80 wt%에 불과함에도 우수한 톨루엔 흡착 성능과 구조적 안정성을 동시에 확보해 환경 정화 분야 적용 가능성을 확인하였다.

Abstract: Effective removal of toluene ($C_6H_5CH_3$) is essential for protecting both the environment and human health. Although Metal-Organic Frameworks (MOFs) have been widely studied as porous adsorbents for toluene removal, powder form of MOFs has limitations in handling, and mechanical stability, which restrict their industrial application. To overcome these drawbacks, an X-Zeolite@HKUST-1 core-shell composite was fabricated by the direct growth of HKUST-1 on the surface of X-Zeolite without a binder. In the toluene gas detector tube tests, X-Zeolite@HKUST-1 exhibited significantly enhanced toluene removal performance compared with X-Zeolite, achieving 100.0% removal after 1 h, whereas X-Zeolite achieved only 14.4%. In the structural stability evaluation, the sample that maintained its particle morphology retained 71.07% of its initial mass, showing significantly improved durability compared to Zeolite X, which retained only 16.87%. Despite containing only 1.80 wt% HKUST-1, the composite demonstrated excellent adsorption performance and mechanical durability, indicating its strong potential for environmental purification applications.

Keywords: metal-organic frameworks, zeolite, core-shell, toluene, adsorption.

서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)은 상온에서 높은 증기압을 갖는 탄화수소계 화합물로 도료, 인쇄,

석유화학, 자동차 및 다양한 산업공정에서 발생한다. VOC는 광화학 스모그, 오존층 파괴, 2차 유기 에어로졸(secondary organic aerosol, SOA) 형성 등 대기오염의 주요 원인 물질로 작용한다. 특히, 대표적인 방향족 VOC인 톨루엔은 산업 현장에서 널리 사용되는 용제 중 하나로, 대사 장애, 신경계 손상, 간 및 신장 독성, 피부 자극, 발암 등의 독성을 유발하는 유해 화학물질로 알려져 있다. 낮은 농도에서도 인체에 만성적인 영향을 미칠 수 있어, 톨루엔의 효율적인 제거는 환경적·보건학

†To whom correspondence should be addressed.
helenali@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-8911-5573
hj0889@kims.re.kr, ORCID[®] 0000-0002-8663-8624

©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

적 측면에서 중요한 과제로 인식되고 있다.^{1,6}

톨루엔 제거 기술 중 흡착(adsorption)은 공정이 단순하고, 운전 비용이 낮으며, 재생이 용이하다는 장점으로 산업 현장에서 널리 사용되고 있다. 실제 공정에서는 경제성이 중요하기 때문에 비교적 저렴하고 범용적으로 사용 가능한 흡착제가 적용되며 대표적인 예로는 활성탄(activated carbon), 실리카(silica gel) 및 제올라이트(zeolite) 등이 있다. 활성탄은 높은 비표면적과 다양한 미세기공 구조를 지니지만 기계적 안정성이 낮고, 사용 과정에서 구조 붕괴 및 탈루 현상이 빈번하게 발생한다. 실리카겔은 제조 공정이 간단하고 비용이 저렴하다는 장점이 있으나, 열적 안정성이 낮아 구조적 변형이 발생하기 쉽다. 이에 비해, 제올라이트는 높은 열적·화학적 안정성과 균일한 기공 구조를 지니 VOC 제거용 흡착제로 널리 연구되어 왔다.⁷ 하지만 비교적 낮은 비표면적과 작은 기공 크기를 지니고 있으며, 친수성(hydrophilic) 표면 특성으로 인해 비극성 휘발성 유기화합물인 톨루엔에 대한 흡착능이 제한적이라는 보고가 많다.⁸ 특히, 제올라이트는 Si-O-Al 골격 내 Al 원자에 의해 형성되는 음전하를 보상하기 위한 양이온으로 인해 표면 극성이 강하게 되어 비극성 분자에 대한 선택성이 낮은 경향을 보인다. 최근에 다공성 계층 구조를 도입한 hierarchical zeolite가 보고되었으나, 복잡한 합성과정과 낮은 표면 소수성으로 인해 여전히 한계가 있다. 따라서 톨루엔과 같은 비극성 방향족 VOC에 대한 구조적으로 안정한 흡착제가 요구된다.

이러한 한계를 극복하기 위한 대안으로 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)가 주목을 받고 있다. MOFs는 금속 클러스터와 유기 리간드가 배위결합으로 이루어진 결정성 다공체로, 매우 큰 비표면적을 가지며, 일부 MOFs에서는 7000 m²/g 수준까지 보고된 바 있다.⁹ 금속 또는 리간드를 변경함으로써 기공 구조를 제어하여 기공 크기, 형태, 기능성을 정밀하게 설계할 수 있다. 이런 특징으로 MOFs는 다차원적인 채널 및 기능을 가지게 되어 흡착물질의 확산이나 담체 내부 접근성이 우수하다는 보고가 있다.¹⁰⁻¹²

그중 HKUST-1은 약하게 물(H₂O) 또는 합성에 사용된 용매와 결합되어 있는데, 열처리나 진공으로 탈착되면 노출된 Cu²⁺ 이온이 노출된 금속 사이트(open metal site, OMS)를 형성하여 외부 분자들과 직접 배위할 수 있는 활성점이 될 수 있다.¹³ OMS는 전자쌍을 잃어 전자쌍을 받아들일 수 있는 수용체가 되어 루이스 산(Lewis acid)의 성질을 가진다. 그리고 방향족 리간드와 톨루엔 사이의 π - π interaction을 유도하여 에너지적으로 안정한 결합을 유도할 수 있다.¹⁴

이에 따라, 본 연구에서는 제올라이트 X@HKUST-1의 코어-셸 복합체를 설계하여 두 소재의 장점을 결합하고자 하였다. 제올라이트 X 코어는 우수한 기계적 강도와 열적 안정성을 제공하며, 표면의 HKUST-1 셸은 OMS와 π - π interaction을 통한 톨루엔 흡착에 기여할 수 있다. 또한 코어-셸 구조는 제올라이트의 기공과 MOFs의 복합화로 새로운 중간 기공을 형

성시켜, 제올라이트 내 일부 미세기공의 접근성을 향상시키고 확산경로를 확장하여 흡착 성능을 증가시킬 수 있다.¹⁵

본 연구에서 제안한 복합 구조 기반 흡착제는 톨루엔 저감에 특화된 차세대 흡착소재로서 높은 응용 잠재력을 가진다. 산업현장에서는 도료, 인쇄, 석유화학, 자동차 도장라인 등에서 배출되는 톨루엔 농축 폐가스 제거에 효과적으로 사용될 수 있으며, 실내 공기질 관리, 밀폐 공간 정화, 차량용 흡착 필터 등에 활용 가능할 것으로 기대된다.

실 험

시약 및 재료. HKUST-1 및 제올라이트 X@HKUST-1을 제조하기 위해 사용된 Copper(II) nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O) 그리고 1, 3, 5-벤젠트리카르복실산(1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid, BTC)는 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구매하였다. 메탄올(99.5%)은 Samchun Chemical(Seoul, Korea)에서 구매하였다. 제올라이트 X는 Sigma-Aldrich(MO, USA)에서 구매하였다.

HKUST-1 합성. 1.576 g(0.0075 mol)의 C₆H₃(CO₂H)₃을 50 mL의 메탄올에 용해하여 ligand solution을 제조하고, 1.812 g(0.0075 mol)의 Cu(NO₃)₂·3H₂O를 50 mL의 메탄올에 용해하여 metal solution을 제조하여 두 용액을 혼합하였다. 25 °C에서 3시간 동안 반응을 진행하고, 합성 완료된 HKUST-1은 메탄올로 2회 세정하였다. 세정 후 150 °C에서 16시간 동안 진공 건조하였다.

X-Zeolite@HKUST-1 합성. 제올라이트 X@HKUST-1의 제조과정을 Figure 1에 명시하였다. 제올라이트 X 표면에 HKUST-1을 직접 성장시키기 위해 1.576 g(0.0075 mol)의 C₆H₃(CO₂H)₃을 50 mL의 메탄올에 용해하여 X-Zeolite를 담지시켰

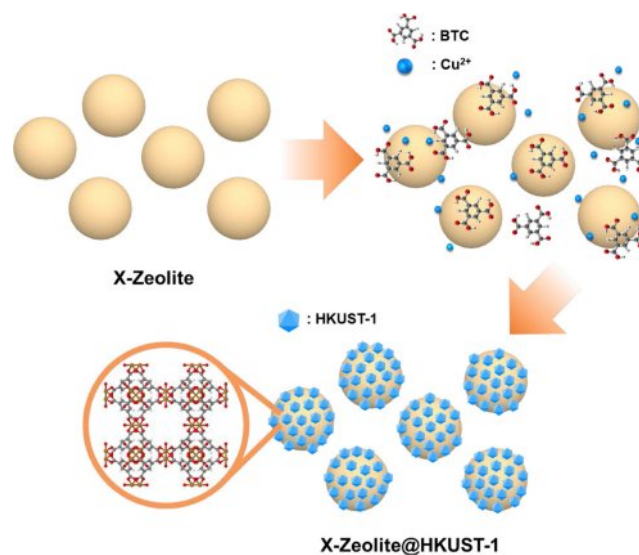


Figure 1. Illustration of synthetic strategy of X-Zeolite@HKUST-1.

다. 1.812 g (0.0075 mol)의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 50 mL의 메탄올에 용해하여 추가로 혼합하였다. MOFs가 제올라이트 X 표면에 성장할 수 있도록 25 °C에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 제조된 제올라이트 X@HKUST-1은 메탄올로 2회 세정하였다. 세정 후 150 °C에서 16시간 동안 진공 건조하였다.

결과 및 토론

HKUST-1, 제올라이트 X 및 제올라이트 X@HKUST-1 합성에 따른 구조 분석. Figure 2는 HKUST-1, 제올라이트 X 그리고 제올라이트 X@HKUST-1의 실물 이미지와 FE-SEM 이미지이다. Figure 2(a), (d), (g)에서 확인할 수 있듯이 합성된 HKUST-1은 진한 파란색의 미세 분말 형태로 관찰되며, 약 2 μm 크기의 octahedral 형상으로 구성되어 있다. HKUST-1은 구리 이온(Cu^{2+})과 BTC를 유기 리간드로 구성하는 금속-유기 골격체이다. BTC와 상호 연결된 Cu node로 구성된 paddle wheel 유형의 기하학 구조를 가지고 있으며, 두 개의 Cu^{2+} 금속 이온은 paddle wheel 구조의 네 개의 카복실레이트 그룹에 배위되어 화학식 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 을 가지는 3차원 다공성 구조를 형성한다.¹⁶⁻¹⁸ Figure 2(b), (e), (h)에서 보듯이 제올라이트 X는 3-4 μm 크기의 비정형의 다면체가 몽쳐져 육안으로 열린 황갈색을 띠는 약 1.2-1.5 mm 크기의 구형 입자이다. 제올라이트 X는 FAU(Faujasite)형 구조를 가지는 입방정계(cubic) 결정으로, SiO_4 및 AlO_4 사면체가 산소 원자를 공유하여 3차원 알루미늄실리케이트(aluminosilicate)골격을

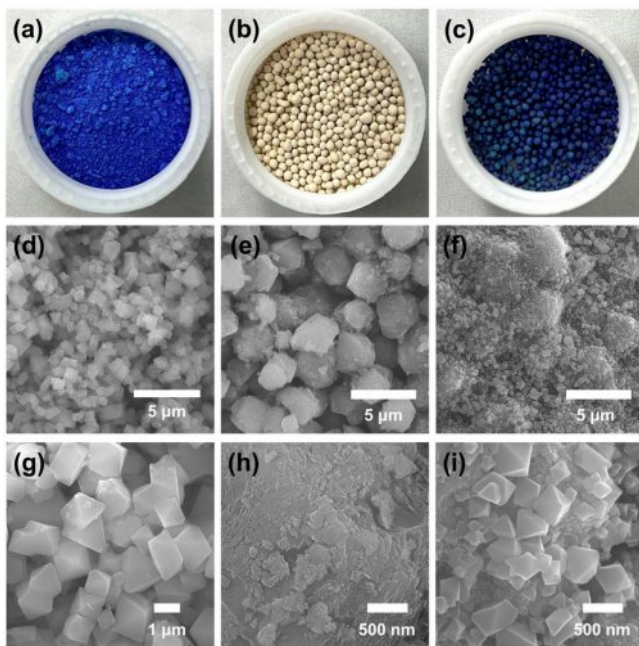


Figure 2. Photographs and FE-SEM images of (a, d, g) HKUST-1; (b, e, h) X-Zeolite; (c, f, i) X-Zeolite@HKUST-1, respectively.

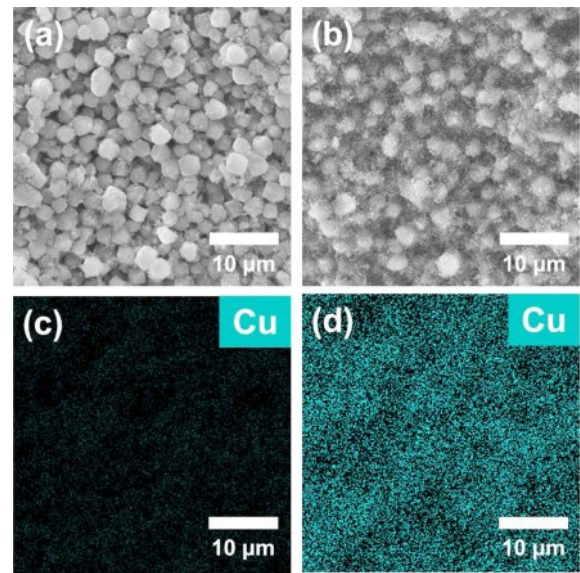


Figure 3. FE-SEM images and EDS mapping images (Cu) of (a, c) X-Zeolite; (b, d) X-Zeolite@HKUST-1.

형성한다. 이 골격은 소달라이트(sodalite) 단위를 기본 구성 요소로 하며, 규칙적인 3차원의 공동(supercage) 및 다공성 구조가 형성된다.¹⁹⁻²¹ 그리고, 500 nm 이내의 크기인 HKUST-1이 제올라이트 X의 표면에 형성되었으며 푸른 빛깔의 코어-셸이 형성되었음을 Figure 2(c), (f), (i)를 통해 확인할 수 있다.

Figure 3은 제올라이트 X 및 제올라이트 X@HKUST-1의 FE-SEM 그리고 EDS mapping 이미지를 나타낸다. MOFs를 복합화하는 과정에서 MOFs의 특성을 손상시키지 않으면서 제올라이트 X에 균일하게 코팅하는 것이 중요하다. 일반적인 복합화 공정에서 균일한 코팅을 위해 고분자 바인더를 사용하는데, 다공성 물질의 경우 고분자 바인더로 인해 기공이 막혀 다공성 물질의 흡착 능력을 비롯한 기공 특성을 온전히 활용할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 별도의 고분자 바인더를 사용하지 않고 제올라이트 X 표면에 HKUST-1을 직접적으로 균일하게 성장시켰다. 합성된 코어-셸 구조의 제올라이트 X@HKUST-1 복합체는 제올라이트 X와 비교하여 HKUST-1을 이루는 Cu 원소의 분포를 통해 성장 여부를 확인하였다. 제올라이트 X 표면에 HKUST-1을 성장시키기 전에는 Cu 원소가 검출되지 않았으나, 성장 이후에는 시료 전반에 걸쳐 Cu 원소가 균일하게 분포함이 관찰되었다. 이는 HKUST-1 결정이 제올라이트 X 입자 표면 전체에 고르게 성장하여 코어-셸 형태의 구조가 성공적으로 형성되었음을 나타낸다.

HKUST-1, 제올라이트 X 및 제올라이트 X@HKUST-1의 XRD 분석 결과를 Figure 4(a)에 나타내었다. XRD 패턴을 통해 HKUST-1과 제올라이트 X 각각의 특성 피크가 제올라이트 X@HKUST-1 복합체에서 모두 관찰되었다. HKUST-1의

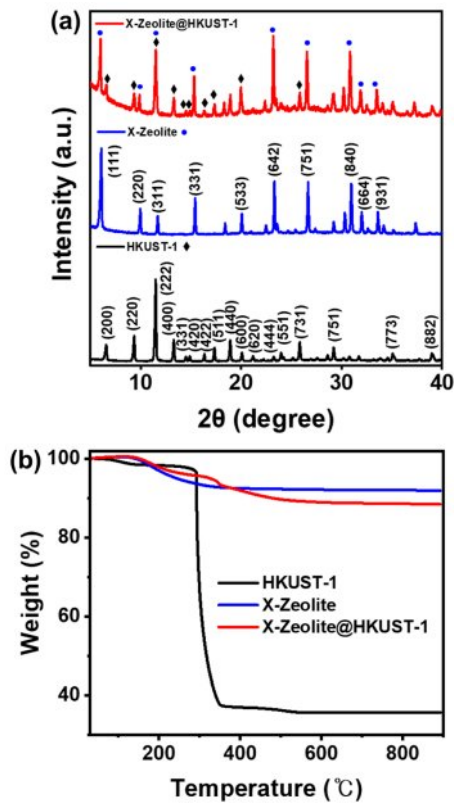


Figure 4. (a) XRD spectra; (b) TGA curves (measured under air atmosphere) of HKUST-1 (black), X-Zeolite (blue), and X-Zeolite@HKUST-1 (red).

주요 회절 피크인 $2\theta = 6.6^\circ, 9.5^\circ, 11.6^\circ$ 부근에서 각각 (200), (220), (222) 면이 나타났고,²² 제올라이트 X의 $2\theta = 6.1^\circ, 15.6^\circ, 23.5^\circ$ 부근에서 각각 (111), (331), (533) 면이 나타났다.²³ 두 결정상이 복합체 내에서 동시에 나타나 공존하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 HKUST-1이 제올라이트 X의 표면 위에서 성장하더라도 각 물질의 결정 구조가 유지된다는 것을 의미하며, 제올라이트 X를 지지체로 한 코어-셸 구조가 성공적으로 형성되었음을 뒷받침한다.

Air 분위기에서 수행한 TGA 분석 결과, 시료 간의 뚜렷한 차이가 확인되었다. Figure 4(b)에서, HKUST-1 단일 시료는 약 300°C 부근에서 구조적 분해가 시작되어 유기 리간드의 열분해와 함께 급격한 중량 감소를 보였고, 최종 잔존 질량이 약 35.69 wt% 수준으로 이는 HKUST-1의 이론적 잔여량 36.22%와 유사한 수준으로 확인되었다. 제올라이트 X는

150°C 이후 제올라이트 X 입자를 성형할 때 사용된 바인더가 서서히 분해되기 시작하여 최종 잔존 질량이 91.96 wt%로 감소함을 보였다. 제올라이트 X@HKUST-1 복합체의 경우, 전체 열분해 곡선은 제올라이트 X 열분해 곡선 형상을 대부분 유지하고, 최종적으로 88.51 wt%의 잔존율을 보였다. HKUST-1 단일 시료에서 관찰됐던 300°C 부근의 열분해 현상이 350°C 부근에서 관찰되며, 이를 통해 제올라이트 X와 복합화를 통해 HKUST-1의 열적 안정성이 증가한 것을 확인하였다.

XRF 분석을 통한 제올라이트 X의 원소 함유량과 제올라이트 X@HKUST-1 원소 함유량을 Table 1에 나타내었다. 제올라이트 X의 구성 원소인 O, Si, Al, Na가 관찰되었다. 반면, HKUST-1이 성장한 코어-셸 복합체에서는 Cu 원소 함유량이 0.52 wt%로 검출되었음을 확인하였으며, 이러한 Cu 원소 함유량의 증가 현상은 Cu 기반의 HKUST-1이 제올라이트 X 표면에 성공적으로 성장하였음을 뒷받침한다. 측정된 Cu 원소 함유량을 이용하여 HKUST-1의 이론적 구리 함량 28.93%를 기준으로 코어-셸을 이루는 HKUST-1의 함량을 환산하면 1.80 wt%로 추정된다. 이는 HKUST-1이 제올라이트 X 표면에 얇은 셸 형태로 성장하였음을 의미한다.

HKUST-1, 제올라이트 X 및 제올라이트 X@HKUST-1의 질소 흡착-탈착 등온선과 NLDFT 기반 기공 분포를 Figure 5에 나타내었다. 이에 대한 정량적 BET 비표면적 및 총 기공 부피 결과를 Table 2에 각각 제시하였다. 모든 시료는 유형 I의 질소 흡착-탈착 거동을 보여 micropore의 특성임을 확인하였다. HKUST-1 분말의 BET 비표면적과 총 기공 부피가 $1996\text{ m}^2/\text{g}$, $0.82\text{ cm}^3/\text{g}$ 로 측정되었으며, NLDFT 기공 크기 분포 분석 결과 0.68 nm 및 1.30 nm 에서 주된 기공 분포를 보였다. 제올라이트 X는 $703\text{ m}^2/\text{g}$, $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$, 제올라이트 X@HKUST-1은 $583\text{ m}^2/\text{g}$, $0.34\text{ cm}^3/\text{g}$ 의 값을 각각 나타냈고, 주요 기공 크기는 각각 0.91 nm (제올라이트 X), 1.05 nm (제올라이트 X@HKUST-1) 부근에서 관찰되었다. 제올라이트 X@HKUST-1의 표면적 감소는 기공 구조의 불일치로 인한 코어 기공의 부분적 차단에 기인한 것

Table 2. Surface Area and Total Pore Volume of HKUST-1, X-Zeolite, and X-Zeolite@HKUST-1

Sample	Surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)
HKUST-1	1996	0.82
X-Zeolite	703	0.40
X-Zeolite@HKUST-1	583	0.34

Table 1. Elemental Composition of Pristine X-Zeolite and X-Zeolite@HKUST-1 Measured by XRF

Sample	Element (wt%)	O	Si	Al	Na	C	Cu	Others
X-Zeolite		52.70	19.01	12.70	9.82	3.31	–	2.55
X-Zeolite@HKUST-1		51.47	19.21	12.76	9.10	3.96	0.52	2.97

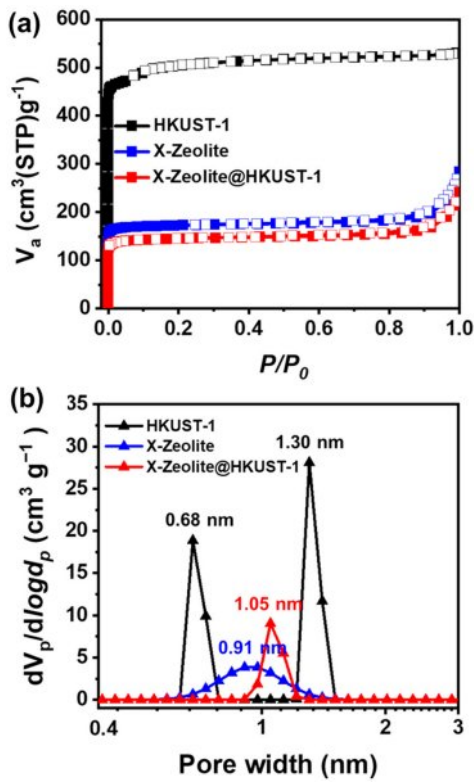


Figure 5. The N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distribution.

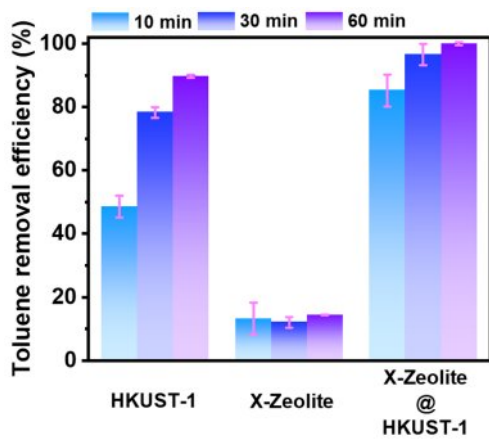


Figure 6. The time dependent toluene removal efficiency of HKUST-1, X-Zeolite, and X-Zeolite@HKUST-1.

으로 판단된다.²⁴

가스 검지관 테스트는 20 °C 및 상압 조건에서 진행되었으며, 29.2 ppm 농도의 톨루엔 가스를 주입한 3 L 용량의 Tedlar bag 내에서 시료의 시간 경과에 따른 톨루엔 흡착 제거 효율을 정량적으로 평가하기 위해 수행되었다(Figure 6).²⁵ HKUST-1, 제올라이트 X 및 제올라이트 X@HKUST-1 시료를 투입한 후 10, 30, 60분 지점에서의 잔류 톨루엔 농도를 검지관으로 측정하였다. 이를 통해 시간에 따른 흡착 제거량 및 효율을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 실험 결과, HKUST-1은 우수한 다공성 구조로 인해 10분 후 15 ppm, 30분 후 6.3 ppm, 60분 후 3 ppm으로 감소되어 최대 89.7%의 톨루엔 제거 효율을 나타냈다. 반면, 제올라이트 X는 극성 표면으로 인해 비극성 분자인 톨루엔과의 친화도가 상대적으로 낮을 뿐만 아니라, 톨루엔은 1 nm 미만 기공에는 진입이 어려운 경향이 있어 0.91 nm를 기준으로 넓은 기공 분포도를 갖는 제올라이트 X에서는 흡착이 제한될 수 있다.²⁶ 10분 후 25.3 ppm, 30분 후 25.7 ppm, 60분 후 25 ppm으로 감소되어 톨루엔 제거 효율이 최대 14.4%에 불과했다. 특히, 제올라이트 X@HKUST-1의 경우 10분 후 4.3 ppm으로 급격히 감소하였고, 30분 후 1.0 ppm, 60분 후 0.0 ppm으로 감소되어 최대 100%의 톨루엔 제거 효율을 보이며 가장 효과적인 톨루엔 제거율을 나타내었다. 이는 제올라이트 X@HKUST-1 코어-셸 구조를 통해 톨루엔 분자가 접근 가능한 HKUST-1의 표면 영역이 단일 HKUST-1 시료보다 넓게 분포된다. 이에 따라 내부 OMS와 π-π interaction 기반의 흡착이 촉진되어 톨루엔의 흡착 속도와 효율이 동시에 향상되었음을 나타낸다.

상대습도 20%, 대기온도 20 °C 및 상압 조건에서 톨루엔-공기 혼합 가스를 대상으로 검지관 테스트를 수행하였다. 해당 혼합가스 환경에서 코어-셸 구조의 제올라이트 X@HKUST-1 복합체 시료에 대한 잔류 톨루엔 농도를 가스 검지관으로 측정하여 제거 효율을 산출하였다(Figure 7). 시료를 투입한 후 10, 30, 60분 지점에서의 잔류 톨루엔의 농도는 4.0, 1.0, 0.0 ppm으로 감소하였으며, 이에 따라 86.3, 96.6, 100.0%의 톨루엔 제거 효율을 나타냈다. 일반적으로 수분은 흡착제의 활성 자리에 경쟁적으로 흡착하여 VOC 제거 성능을 저하시킬 수 있으나, 본 결과는 수분이 존재하는 상대습도 20% 조건에서도 코어-셸 복합체가 안정적으로 톨루엔을 제거할 수 있음을 보여준다.

Table 3. The Time-dependent Toluene Removal Performance of HKUST-1, X-Zeolite, and X-Zeolite@HKUST-1

Sample	Initial toluene (ppm)	10 min (ppm)	30 min (ppm)	60 min (ppm)	Toluene removal efficiency (%)
HKUST-1	29.2	15.0	6.3	3.0	89.7
X-Zeolite	29.2	25.3	25.7	25.0	14.4
X-Zeolite@HKUST-1	29.2	4.3	1.0	0.0	100.0

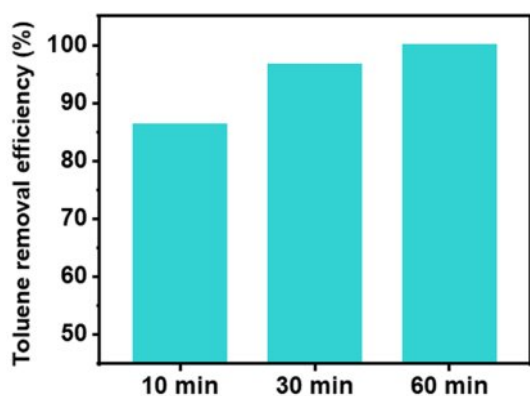


Figure 7. The time dependent toluene removal efficiency of X-Zeolite@HKUST-1 in toluene-air mixed gas under 20% relative humidity.

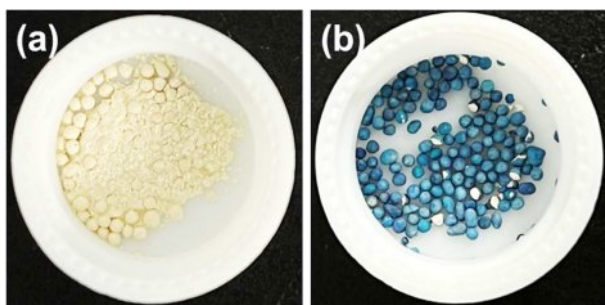


Figure 8. Photographs of pristine: (a) X-Zeolite; (b) X-Zeolite@HKUST-1 after the durability test.

Figure 8은 제올라이트 X와 제올라이트 X@HKUST-1의 물리적 내구성 평가 결과를 나타낸다. 각각의 시료 0.15 g을 snap tube에 취하고 2.8–3.2 mm 크기의 Yttria-stabilized zirconia (YSZ) 비드 약 0.8740 g과 함께 넣은 후, 3200 rpm에서 1분간 vortex mixer를 사용하여 내구성 평가를 수행하였다. 처리 이후에도 구형의 형태를 유지한 시료의 질량을 측정하여 물리적 내구성을 정량적으로 평가하였다. 그 결과, 제올라이트 X는 물리적 충격에 의해 구체가 분말화되어 잔존하는 구체의 질량이 0.0253 g 남아 초기 질량의 16.87%만이 남은 반면, 제올라이트 X@HKUST-1은 구형을 유지하는 복합체가 0.1066 g 남아 초기 질량의 71.07%가 잔존하였다. 동일한 조건에서 제올라이트 X 대비 제올라이트 X@HKUST-1의 구조적인 붕괴가 현저히 감소하였으며, 우수한 물리적 안정성을 보였다. 이러한 결과는 HKUST-1의 셸 형성이 제올라이트 표면의 기계적 결합력과 구조적 안정성을 향상시켜 입자의 파편화를 효과적으로 억제함을 나타낸다.²⁷

결론

본 연구에서 제올라이트 X 표면에 HKUST-1을 바인더 없이 직접 균일하게 성장시켜 코어-셸 구조의 제올라이트

X@HKUST-1 복합체를 제작하였다. 이를 통해 분말 형태의 MOFs 사용에서 발생할 수 있는 취급성 문제를 극복하였다. 상온-상압 조건 하에 톨루엔 가스 검지관 테스트를 진행하여 HKUST-1 분말과 제올라이트 X 대비 향상된 흡착속도와 효율을 확인하였다. 시료 내 HKUST-1의 함량이 1.80 wt%에도 불구하고, 제올라이트 X@HKUST-1은 톨루엔을 1 시간 이내 100% 제거하였다. 상대습도 20% 조건에서도 안정적인 제거 성능을 유지하였고, 복합화에 따른 톨루엔 흡착 시너지 효과를 명확히 확인할 수 있었다. 또한, 물리적 내구성 평가 결과, 제올라이트 X@HKUST-1은 71.07%의 구형 복합체가 잔존하여 제올라이트 X(16.87%) 대비 향상된 구조적 안정성을 보였다. 이는 HKUST-1 셸이 제올라이트 X 표면과의 견고한 계면 결합을 형성함으로써, 기계적 내구성과 구조적 안정성을 동시에 향상시킨 결과이다. 따라서 제올라이트 X@HKUST-1 복합체가 톨루엔 제거를 비롯한 다양한 휘발성 유기 화합물 흡착 및 정화분야에서 실질적인 산업 응용이 가능한 고성능 흡착 소재로 활용될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국재료연구원(KIMS)의 기본사업(PNKA310)과 (PNKA740)의 지원을 받았습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

- Colman Lerner, J. E.; Sanchez, E. Y.; Sambeth, J. E.; Porta, A. A. Characterization and Health Risk Assessment of VOCs in Occupational Environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmos. Environ.* **2012**, *55*, 440-447.
- Zhang, Z.; Jiang, Z.; Shangguan, W. Low-temperature Catalysis for VOCs Removal in Technology and Application: A State-of-the-art Review. *Catal. Today.* **2016**, *264*, 270-278.
- Li, L.; Liu, S.; Liu, J. Surface Modification of Coconut Shell Based Activated Carbon for the Improvement of Hydrophobic VOC Removal. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 683-690.
- Van Durme, J.; Dewulf, J.; Sysmans, W.; Leys, C.; Van Langenhove, H. Abatement and Degradation Pathways of Toluene in Indoor Air by Positive Corona Discharge. *Chemosphere* **2007**, *68*, 1821-1829.
- Wu, P.; Jin, X.; Qiu, Y.; Ye, D. Recent Progress of Thermocatalytic and Photo/Thermocatalytic Oxidation for VOCs Purification over Manganese-based Oxide Catalysts. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55*, 4268-4286.
- Xiao, Y.; Wu, Y.; Sun, C.; Sun, F.; Zhou, E.; Lei, C.; Zhang, D. UiO-66-NH₂ Incorporated Nanofibrous Membranes by Direct Electrospinning/in-situ Growth for Toluene Adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* **2025**, *13*, 115198-115208.
- Zhang, S.; Yao, L.; Xu, B.; Yang, L.; Dai, Z.; Jiang, W. Recent Advances in Zeolite-based Materials for Volatile Organic Compounds

- Adsorption. Sep. Purif. Technol.* **2024**, 350, 127742-127759.
8. Kraus, M.; Trommler, U.; Holzer, F.; Kopinke, F.-D.; Roland, U. Competing Adsorption of Toluene and Water on Various Zeolites. *Chem. Eng. J.* **2018**, 351, 356-363.
 9. Abid, H. R.; Azhar, M. R.; Iglauer, S.; Rada, Z. H.; Al-Yaseri, A.; Keshavarz, A. Physicochemical Characterization of Metal Organic Framework Materials: A Mini Review. *Heliyon* **2024**, 10, e23840.
 10. Ahmadi, M.; Ebrahimmia, M.; Shahbazi, M.-A.; Keçili, R.; Ghorbani-Bidkorbeh, F. Microporous Metal-organic Frameworks: Synthesis and Applications. *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**, 115, 1-11.
 11. Lee, G.; Hossain, M. A.; Yoon, M.; Jhung, S. H. Nanoarchitectonics of Metal-organic Frameworks Having Hydroxy Group for Adsorption, Catalysis, and Sensing. *J. Ind. Eng. Chem.* **2023**, 119, 181-192.
 12. Oh, C.; Nandy, A.; Yue, S.; Kulik, H. J. MOFs with the Stability for Practical Gas Adsorption Applications Require New Design Rules. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2024**, 16, 55541-55554.
 13. Xiang, S.; Zhou, W.; Gallegos, J. M.; Liu, Y.; Chen, B. Exceptionally High Acetylene Uptake in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12415-12419.
 14. Vellingiri, K.; Szulejko, J. E.; Kumar, P.; Kwon, E. E.; Kim, K. H.; Deep, A.; Boukhvalov, D. W.; Brown, R. J. Metal Organic Frameworks as Sorption Media for Volatile and Semi-volatile Organic Compounds at Ambient Conditions. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 27813-27823.
 15. Al-Naddaf, Q.; Thakkar, H.; Rezaei, F. Novel Zeolite-5A@MOF-74 Composite Adsorbents with Core-Shell Structure for H₂ Purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, 10, 29656-29666.
 16. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Sci.* **1999**, 283, 1148-1150.
 17. Roy, S.; Darabdhara, J.; Ahmaruzzaman, M. Recent Advances in Cu-BTC MOF-based Engineered Materials for the Photocatalytic Treatment of Pharmaceutical Wastewater Towards Environmental Remediation. *RSC Sustain* **2023**, 1, 1952-1961.
 18. Bhunia, M. K.; Hughes, J. T.; Fetting, J. C.; Navrotsky, A. Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1. *Langmuir* **2013**, 29, 8140-8145.
 19. Zhu, L.; Seff, K. Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 9512-9518.
 20. Castagnola, N. B.; Dutta, P. K. Nanometer-Sized Zeolite X Crystals: Use as Photochemical Hosts. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 1696-1702.
 21. Yao, G.; Lei, J.; Zhang, X.; Sun, Z.; Zheng, S.; Komarneni, S. Mechanism of Zeolite X Crystallization from Diatomite. *Mater. Res. Bull.* **2018**, 107, 132-138.
 22. Yang, A.; Li, P.; Zhong, J. Facile Preparation of Low-cost HKUST-1 with Lattice Vacancies and High-efficiency Adsorption for Uranium. *RSC Adv.* **2019**, 9, 10320-10325.
 23. Deng, M.; Ai, Y.; Zhao, L.; Yang, P. Synthesis of Zeolite X from Waste Basalt Powder and Its Efficient Adsorption of Uranyl Ions in Solution. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2022**, 331, 4055-4065.
 24. Gebremariam, S. K.; Varghese, A. M.; Kuppireddy, S.; Al Wahedi, Y.; AlHajaj, A.; Karanikolos, G. N.; Dumée, L. F. MOF@MOF Core-shell Hybrid Adsorbents with Controlled Water Vapor Affinity Towards Enhanced and Steady CO₂ Capture in Moist Conditions. *CCST* **2025**, 14, 100356-100367.
 25. Kawamura, K.; Miyazawa, K.; Kent, L. The Past, Present and Future in Tube- and Paper-Based Colorimetric Gas Detectors. *Appl. Chem.* **2021**, 1, 14-40.
 26. Wang, Q.; He, D.; Mu, J. Hierarchically Porous Carbon from Cork with Tunable Pore Size and N-doped Structure for Adsorption of Toluene and CO₂. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 360, 131256-131266.
 27. Zarei-Shokat, S.; Abedi-Banaei, S.; Kashtiaray, A.; Yazdi, Z.; Amirhosseini, H.; Maleki, A. A Review of Core-shell Metal-organic Frameworks: Preparation and Biomedical Applications. *Mater. Adv.* **2025**, 6, 4174-4196.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.