



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0080181  
(43) 공개일자 2020년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 20/10 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 20/10 (2013.01)  
G21F 9/12 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0174147  
(22) 출원일자 2019년12월24일  
심사청구일자 2019년12월24일  
(30) 우선권주장  
1020180169650 2018년12월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
서강대학교산학협력단  
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)  
(72) 발명자  
윤경병  
서울특별시 종로구 평창3길 26-6(평창동)  
문원경  
서울특별시 마포구 백범로15길 10, 303호(대흥동)  
(74) 대리인  
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 20 항

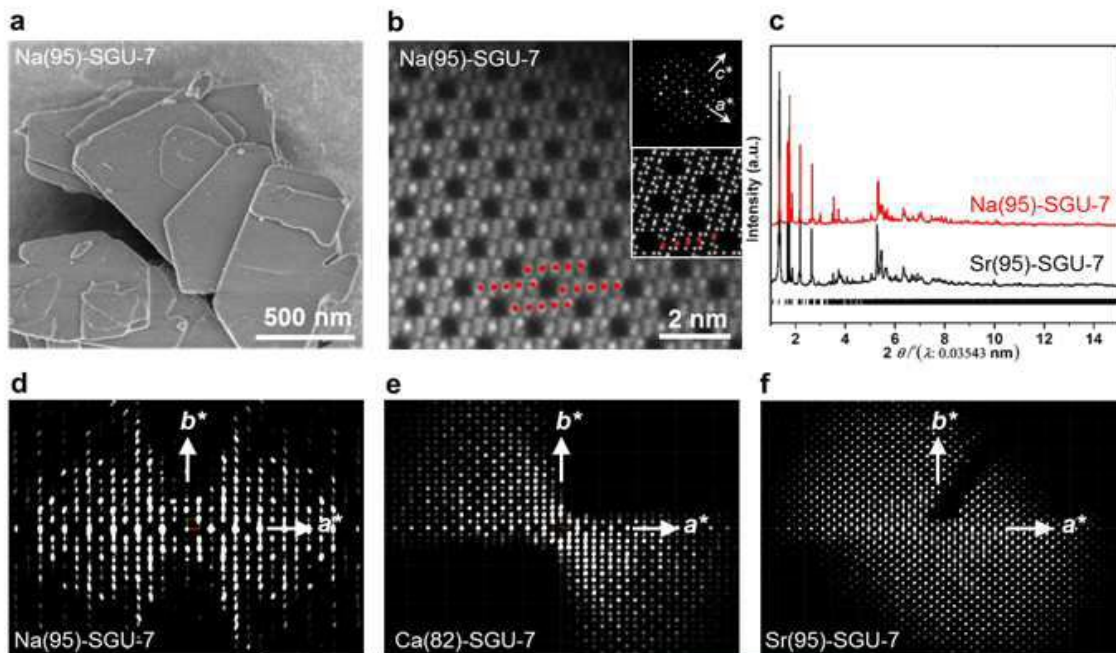
(54) 발명의 명칭 **충상 바나도실리케이트를 이용한 Sr(II) 이온 흡착제 및 이를 이용한 Sr(II) 이온의 제거 방법**

(57) 요약

원자력 발전소는, 미사용된 연료 및 다른 유용한 동위 원소와 같은 유용한 종 (species)뿐만 아니라, 인체에서 혈액암 및 골암 (bone cancers)을 유발하는 생물학적으로 매우 독성인,  $^{90}\text{Sr}$ 을 포함하는 매우 유해한 방사능 종들을 함유하는 폐핵연료봉을 생산하였다. 상기 폐연료봉은 궁극적으로 재처리되어 그것들로부터 유용한 종들을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



추출하고 유해한 방사능 종들을 제거하여야 한다. 재처리 과정 중 어려운 작업들 중 하나는 고농축  $\text{Na}^+$ 의 액체 폐기물 (5 M)에서 미량의  $^{90}\text{Sr}$  ( $\sim 8 \times 10^{-11}$  M)을 제거하는 것이다. 미국 환경 보호국 (US Environmental Protection Agency)에서 정한 음용수 중  $^{90}\text{Sr}$ 의 농도 한계가  $6.3 \times 10^{-16}$  M이기 때문에, 630 억 이상의 Na에 비하여  $^{90}\text{Sr}$ 에 대하여 630 억 배 이상의 매우 높은 선택성을 갖는  $^{90}\text{Sr}$  흡착제를 개발하여 상기 미량의  $^{90}\text{Sr}$  ( $\sim 8 \times 10^{-11}$  M)을 제거할 수 있어야 한다. 그러나, 현재까지, 상기 고농축  $\text{Na}^+$  용액으로부터 상기 미량의  $^{90}\text{Sr}$ 을 제거하는 능력을 나타내는 물질들은 없다. 본원은 상기 고농축  $\text{Na}^+$  조건 하에서  $^{90}\text{Sr}$ 을 포집할 수 있는 신규 물질을 제시한다. 상기 물질은 또한  $^{90}\text{Sr}$ 로 오염된 지하수와 토양으로부터  $^{90}\text{Sr}$ 을 제거하는 매우 높은 능력을 갖는다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 과제고유번호   | 1711076706              |
| 부처명      | 과학기술정보통신부               |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명    | 기후변화대응기술개발(R&D)         |
| 연구과제명    | 인공광합성 디바이스 제작           |
| 기 여 율    | 1/1                     |
| 주관기관     | 서강대학교 산학협력단             |
| 연구기간     | 2018.07.31 ~ 2019.07.30 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

층상 바나도실리케이트를 포함하는,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 층상 바나도실리케이트는 미세다공성 구조인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

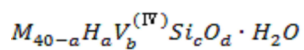
상기 층상 바나도실리케이트는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 바나듐(V)을 포함하는 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상인 것이고,

$0 \leq a \leq 5$ ;

$1 \leq b$ ; 및

$d=2(b+c+10)$ 임.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

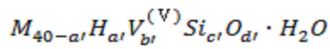
상기 층상 바나도실리케이트는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 환원시켜 수득되는 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상이고,

$0 \leq a' \leq 5$ ;

$1 \leq b'$  ; 및

$d' = 2(b' + c' + 10)$ 임.

#### 청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기  $\text{M}^+$  및/또는  $\text{H}^+$ 는 상응하는 2가 양이온인  $\text{Sr}^{2+}$ 과 수성 이온-교환하여 치환되는 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 층상 바나도실리케이트는  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 전보다  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

흡착 대상인 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온은 방사성 Sr인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제는 분말, 발포체, 필름, 또는 상기 흡착제가 충전된 고정층 컬럼 형태인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제.

#### 청구항 11

50 ppm 이하의  $\text{Sr}^{2+}$  이온 및 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온을 포함하는  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수로부터  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법으로서,

상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 1 M 내지 8 M인 것인,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하는 것을 포함하는,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 농도는 30 ppm 이하인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 2 M 내지 6 M 인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수의 pH는 3 내지 14인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 경쟁 금속 이온은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , 및  $\text{K}^+$ 에서 선택되는 하나 이상인 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 16

제 11 항에 있어서,

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제에 포함되는 층상 바나도실리케이트는  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 전보다  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것인,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법.

#### 청구항 17

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제 및

상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 수용하되 이온은 통과 가능한 용기를 포함하는, 음용수 정제용 티백.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 음용수 정제용 티백은 음용수 내 방사성 Sr을 제거하기 위한 것인, 음용수 정제용 티백.

#### 청구항 19

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는, 오염수 처리 방법.

## 청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 오염수는 지하수, 바닷물, 또는 핵폐기물 용액인 것인, 오염수 처리 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본원은 층상 바나도실리케이트를 이용한  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 포함하는 음용수 정제용 티백, 및 오염수 처리 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 전세계 전기에 대한 원자력 발전소의 기여는 현재 중요하고 (11%) 향후 계속 증가할 것이다. 그러나, 원자력 발전소는 미사용된 연료뿐 아니라 유용하고 유해한 핵분열 생산물을 함유하는 폐핵연료봉들(spent nuclear fuel rod)을 생산한다. 따라서, 상기 폐핵연료봉들은 재처리되어 미사용된 연료를 회수하고 유용하고 유해한 핵분열 생산물을 분리한다. 상기 유해한 핵분열 생산물 중,  $^{90}\text{Sr}$ 은 핵분열 수율이 높고 (연료로서 U-235의 경우 5.73%), 그것의 반감기(half-life)는 중간 (28.8 년)이며, 그것은 인간 뼈 및 동물 뼈에 용이하게 축적되어 고에너지  $\beta$ 선 방출에 의하여 혈액암 및 골암을 일으키기 때문에 생물학적 독성이 가장 높은 종이다. 따라서, 미국 환경 보호국(EPA; Environmental Protection Agency)은 음용수 중  $^{90}\text{Sr}$ -유도 방사능의 상한을 8 pCi/L 또는 0.3 Bq/L로 설정하였고, 이러한 상한은 화학 농도의 관점에서  $^{90}\text{Sr}$  ~0.057 ppq (parts per quadrillion) 또는  $6.3 \times 10^{-16}$  M과 상응한다. 이것은, 환경에 방출되기 전에 재처리한 액체 폐기물에서 실질적으로 모든  $^{90}\text{Sr}$ 이 제거되어야만 한다는 것을 의미한다. 이와 관련하여, 상기 재처리한 액체 폐기물 중  $^{90}\text{Sr}$  농도는 ~ 7 ppt (parts per trillion) 내지 26 ppb (parts per billion) 범위이다. 실제, 상기 하한의  $^{90}\text{Sr}$  농도 (~7 ppt) 자체는 상기 용액에서 단일 성분으로 존재할 때에도 용액으로부터 제거되기에 이미 매우 낮은 농도이다. 한편, 상기 재처리한 액체 폐기물은 보통 115,000 ppm (parts per million) 또는 5 M을 초과하는 농도로,  $\text{Na}^+$ 를 함유한다. 그러므로,  $^{90}\text{Sr}$ 보다 적어도 630 억 배 더 높은 농도의 Na를 함유하는 재처리한 폐기물 용액으로부터 ~7 ppt의  $^{90}\text{Sr}$ 를 추출할 수 있는  $^{90}\text{Sr}$  제거제들을 개발하기 위해 노력들이 집중되고 있다. 상기  $^{90}\text{Sr}$  제거제는 또한 그러한 높은 방사선 조사 조건 하에서 상기  $^{90}\text{Sr}$  제거 작업을 성공적으로 수행할 수 있도록 방사선 차폐성을 가져야 한다.

[0003] 상기 배경 기술을 바탕으로,  $^{90}\text{Sr}$  제거제들로서 다양한 무기 화합물들이 조사되었다. 그것들은 티타노실리케이트(CST), 층상 금속 칼코겐화물(KMS-1), 마이카스(micas), 금속 치환 니오브산염, 안티몬 실리케이트, 티타네이트, 및 산화망간이다. 그러나, KMS-1, 티타네이트, 및 CST을 제외하고, 다른 물질들의  $\text{Sr}^{2+}$  제거 능력은 저농축 Na 조건에서 평가되었다. 상기 세 가지 예외적 경우에도, 그것들의 성능은 고농축 Na 조건 (> 5 M)에서 평가되었음에도 불구하고, 상기 시험된 초기  $\text{Sr}^{2+}$  농도 (24 ppb 내지 20 ppm)는 실제 재처리한 액체 폐기물 중  $^{90}\text{Sr}$  농도의 하한 (~ 7 ppt)보다 훨씬 더 높았다. 따라서, 현재까지,  $^{90}\text{Sr}$  농도가 ~ 7 ppt에 가까우면서  $\text{Na}^+$ 의 농도가 5 M 이상인 용액으로부터  $^{90}\text{Sr}$ 을 제거하는 능력을 나타내는 물질은 없었다. 본 발명자들은 5 M  $\text{Na}^+$  용액에서 6.2 ppt 또는  $6.8 \times 10^{-11}$  M의 농도로부터  $^{90}\text{Sr}$ 을 포집하는 가장 높은 능력을 나타내는, 신규 층상 바나도실리케이트 물질인, SGU-7을 보고한다.

[0004] Akhilesh Tripathi, Timothy Highbanks, 및 Abraham Clearfield은 바나도실리케이트 클러스터로 구성된 최초의 프레임 워크에 대하여 개시하고 있다 [Akhilesh Tripathi, Timothy Highbanks, 및 Abraham Clearfield, "The

First Framework Solid Composed of Vanadosilicate Clusters", J. Am. Chem. Soc. 125, 35, pp. 10528 - 10529, (2003) 참조].

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0005] 본원은 층상 바나도실리케이트를 이용한  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 포함하는 음용수 정제용 티백, 및 오염수 처리 방법에 관한 것이다.
- [0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 층상 바나도실리케이트를 포함하는,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 50 ppm 이하의  $\text{Sr}^{2+}$  이온 및 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온을 포함하는  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수로부터  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법으로서, 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 1 M 이상인 것인, 제 1 측면에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하는 것을 포함하는,  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제 및 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 수용하되 이온은 통과 가능한 용기를 포함하는, 음용수 정제용 티백 을 제공한다.
- [0010] 본원의 제 4 측면은, 제 1 측면에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는, 오염수 처리 방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [0011] 본원의 구현예들에 따르면, 고농축 경쟁 금속 이온(예를 들어,  $\text{Na}^+$ )의 용액에 혼합되어 있는  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 흡착할 수 있는 물질로서, 층상 바나도실리케이트를 제시한다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따르면, 상기 층상 바나도실리케이트를 포함하는  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하면  $\text{Sr}^{2+}$  이온으로 인해 오염된 지하수와 토양으로부터  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 효과적이고 매우 높은 비율로 제거할 수 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따르면, 신규 층상 바나도실리케이트 물질인, SGU-7은 5 M Na 용액에서 6.2 ppt 또는  $6.8 \times 10^{-11}$  M의 농도로부터  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 포집하는 우수한 능력을 가진다.
- [0014] 폐핵연료봉의 재처리 과정으로부터 생산된 고농축의  $\text{Na}^+$  (5 M 또는 115,000 ppm)의 액체 폐기물로부터의 미량의  $^{90}\text{Sr}$  (parts per trillion or ppt level)의 포집 (capture)은 원자력 발전소의 연속적 작동을 위해 중요하다. 그러나, 어떠한 흡착제들도 그러한 능력들을 보여주지는 못했다. 본원의 구현예들에 따르면, 본 발명자들은 현재  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$  의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 신규 층상 바나도실리케이트, SGU-7이 6.2 ppt의  $^{90}\text{Sr}$ 를 함유하는 5 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터  $^{90}\text{Sr}$ 를 효과적으로 포집할 수 있다는 것을 발견하였다. SGU-7은 또한 2 M NaCl 용액으로부터 1-ppb 수준의  $^{226}\text{Ra}$ , 및 지하수로부터  $\text{Cs}^+$  및  $\text{Sr}^{2+}$ 를 효과적으로 포집할 수 있어, 그것은  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , 및  $^{137}\text{Cs}$ 로 오염된 지하수 및 토양을 개선하는 데 즉각적으로 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은, 구조적 분석을 위한 SGU-7 샘플들의 SEM, TEM 이미지 및 회절 데이터로서, 도 1a는 플레이트 형태의 Na(95)-SGU-7의 전형적 SEM 이미지이고, 도 1b는 Fourier 회절도 (Fourier diffractogram)를 이용한 [010]에

따른 환형 암 필드 (ADF; An angular dark field) 이미지 및 시뮬레이션된 ADF 이미지로서, 적색 구체 (sphere)는 V 원자의 위치를 나타낸다. 또한, 도 1c는 Na(95)-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7의 싱크로트론 분말 x-선 회절(PXRD, Powder x-ray diffraction) 패턴; 도 1d 내지 1f는 각각의 Na(95)-SGU-7, Ca(82)-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7 [001]에 따라 관측된 3D(EDF) 데이터 투사 이미지이다.

도 2는, [010]에 따른 Na-SGU-7의 STEM (scanning transmission electron microscope) 이미지 및 EDS (energy dispersive spectrometry) 분석 이미지로서, 도 2(a)는 저배율 ADF, 도 2(b)는 적색 화살표에 따른 강도 프로파일을 이용한 실험 고해상도 ADF 이미지, 도 2(c)는 강도 프로파일을 이용하여 시뮬레이션된 고해상도 ADF 이미지, 도 2(d)는 실험 ADF 이미지, 도 2(e) 실험 ABF 이미지, 및 도 2(f)는 EDS 스펙트럼이며, 여기서, 도 2(d) 및 2(e)의 삽입도는  $p2$  대칭을 적용한 후 필터링된 이미지 (원자 구조적 모델과 오버레이됨)이다. 상기 구조적 모델의 산소와 양이온은 명확한 비교를 위해 생략되었으며, EDS 스펙트럼에서 Cu, Fe 및 Co는 장치, 그리드 (grid) 및 홀더 (holder)에서 발생한다.

도 3은, Na-SGU-7의 고해상도 투과 전자 현미경 (HRTEM; High resolution transmission electron microscopy) 이미지로서, 도 3(a)는 [100], 도 3(b)는 [010], 도 3(c)는 [001], 및 도 3(d)는 [101]의 서로 상이한 영역 축을 따라 찍은 이미지이며, 도 3(e)는 표시된 결정축을 표시한 육방정계 2D 나노시트 형태를 나타내는 이미지이고, 도 3(f)는 표시된 영역으로부터의 상응하는 TEM 이미지이다.

도 4는, Na-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7의 결정 구조를 3D-EDT (3-dimensional electron diffraction tomography) 데이터를 사용하여 분석하고 싱크로트론 PXRD 데이터에 대해 정밀 분석한 이미지로서, 도 4(a) 및 4(c)는, 각각 3D EDT 데이터를 사용하여 분석된 Na-SGU-7 및 Sr-SGU-7의 원자 구조 모델이며, 도 4(b) 및 4(d)는 싱크로트론 PXRD 데이터에 대한 정밀 분석된 Na-SGU-7 및 Sr-SGU-7의 구조적 모델로서, 청색과 황색의 다면체는 각각  $\text{VO}_6$ 와  $\text{SiO}_4$ 를 나타내고 보라색과 녹색 구체는 각각 Na와 Sr 이온을 나타낸다. 여기서, 녹색과 백색의 혼합 구체는 1보다 작은 사이트 점유를 나타내며, 명확성을 위해 물 분자는 표시하지 않았다.

도 5는, Na-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7 Rietveld 정밀 분석 이미지로서, 도 5(a)는 Na-SGU-7의 Rietveld 정밀 분석 결과 (삽입도는 피크 모양 이방성을 나타냄, 정밀 분석 결과:  $R_{\text{exp}}=0.026$ ,  $R_p=0.06$ ,  $R_{\text{wp}}=0.086$ ,  $R_{\text{bragg}}=0.042$ )이고, 도 5(b)는 Na-SGU-7의 정밀 분석된 구조적 모델이다. 또한, 도 5(c)는 Sr(95)-SGU-7 샘플 ( $R_{\text{exp}}=0.027$ ,  $R_p=0.057$ ,  $R_{\text{wp}}=0.077$ ,  $R_{\text{bragg}}=0.036$ )의 Rietveld 정밀 분석 결과이고, 도 5(d)는 Sr(95)-SGU-7의 정밀 분석된 구조적 모델 (황색: Na, cyan: Sr 및 적색: O. 일부 양이온은 공유된 점유로 인해 부분적으로 백색을 나타냄)이다.

도 6은, 잘 정의된 5핵 바나테이트 ( $\text{V}_5$ ) 체인들의 개략도로서, 도 6(a)는 각 시트에 배열된  $\text{V}_5$  체인들의 개략도이고, 도 6(b)는  $\text{V}_5$  체인들의 개략도이다.

도 7은, Na-SGU-7의 결정 구조적 모델로서, (a) [101], (b) 및 (c) [010] 배향에 따라 본 Na-SGU-7의 결정 구조이며, 양이온들은 명확성을 위해 생략되었고, 녹색, 청색 및 적색 구체는 각각 바나듐, 실리콘 및 산소 원자를 나타낸다.

도 8은, 고농축  $\text{Na}^+$  핵 폐기물 용액으로부터 방사성  $^{90}\text{Sr}$  및  $^{226}\text{Ra}$ 의 포집 (capture) 데이터로서, 도 8(a)는 초기 pH=14에서 35 ppb의  $\text{Sr}^{2+}$ 를 포함하는 5 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터 수득되는 공지된 레퍼런스 물질들과 Na-SGU-7의  $\log K_d$ ,  $K_d$  및 이온 교환도 (각 막대의 상단)의 비교 데이터이고, 도 8(b)는 중성 조건 하에서 5.4 ppt의  $^{90}\text{Sr}$ 을 함유하는 2 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터 Na-SGU-7 및 Na-CST의  $^{90}\text{Sr}$  포집 능력의 비교 데이터이고, 도 8(c)는 중성 조건에서 6.2 ppt의  $^{90}\text{Sr}$ 을 포함하는 5 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터 Na-SGU-7 및 Na-CST의 방사성  $^{90}\text{Sr}$  포집 기능 비교 데이터이고, 도 8(d)는 1.1 ppb의  $^{226}\text{Ra}$  ( $5 \times 10^{-9}$  M)를 포함하는 2 M  $\text{Na}^+$  용액에서 Na-SGU-7 및 Na-4-Mica의 방사성  $^{226}\text{Ra}$  포집 능력 비교 데이터이며, 상기 모든 실험은 1 L/g 조건 하에서 수행되었다.

도 9는, 시뮬레이션된 지하수에서 Na-SGU-7과의  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환의  $\text{Sr}^{2+}$  및  $\text{Cs}^+$  제거 및 동역학 데이터로서, 도 9(a)는 모의 지하수에서 Na-SGU-7 및 공지된  $\text{Sr}^{2+}$  흡착제의  $\log K_d$ ,  $K_d$  및 이온 교환도 비교 데이터이고, 도 9

(b)는 12 시간 후  $[Sr^{2+}]_i = 42 \text{ ppb}$  인 1 L/g 조건하에서 Na-SGU-7을 이용하여 지하수에서  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  및  $K^+$ 의 제거량과  $Na^+$  증가량 (각 양이온의 초기 양에 대한 %)의 플롯이며, 도 9(c)는  $[Sr^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서 수행된 Na-SGU-7에 의한  $Sr^{2+}$  제거 동안 시간에 따른  $Sr^{2+}$  농도 (왼쪽 y 축 및 적색 곡선) 및  $Sr^{2+}$  제거도 (오른쪽 y 축 및 청색 곡선)의 플롯이다. 또한, 도 9(d)는 pH = 7인 1 L/g 지하수 조건 하에서 Na-SGU-7에 의한  $Sr^{2+}$  제거도 및 0.043 ppm 내지 31 ppm의  $[Sr^{2+}]_i$ 에 대한 상응하는  $\log K_d$ 의 플롯이고, 도 9(e)는  $[Sr^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1-당량 조건 하에서  $Sr^{2+}$  제거 동안 pH에 대한 Na-SGU-7에 의한  $Sr^{2+}$  흡수 플롯 (mg/g)이며, 도 9(f)는  $[Sr^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서 pH (3, 7, 13 및 14)에 대해 Na-SGU-7에 의한 지하수로부터  $Sr^{2+}$  제거도 (%)의 플롯이다. 또한, 도 9(g)는  $[Sr^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서 pH (3, 7, 13 및 14)에 대해 Na-SGU-7에 의한 5 M  $Na^+$  용액으로부터  $Sr^{2+}$  제거도 (%)의 플롯이며, 도 9(h)는  $[Cs^+]_i = 8 \text{ ppb}$  및 24 ppb의 각각의 경우에 대해  $[Cs^+]_i$ 에 대해 1 L/g 조건 하에서 지하수로부터  $\log K_d$  값 및  $Cs^+$  제거도의 플롯이다.

도 10은, 산성 조건 및 염기성 조건 하에서 Na-SGU-7의 안정성에 관한 데이터로서, 도 10(a)는 순수한 Na-SGU-7의 SEM이미지이고, 도 10(b)는 산성 (pH=3) 용액에 12 시간 동안 침지 후, 도 10(c)는 pH= 13의 염기성 용액에 12 시간 동안 침지 후 및 도 10(d)는 pH= 14의 염기성 용액에 12 시간 동안 침지 후 Na-SGU-7의 SEM 이미지들이며, 도 10(e)는 그것들에 상응하는 X-선 회절 패턴이다.

도 11은, Na-SGU-7 및 Na-CST의 성능에 대한 pH의 효과에 관한 데이터로서, 도 11(a)는  $[Sr^{2+}]_i=1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서 pH (3, 7, 13, 및 14)에 관한 상기  $Sr^{2+}$ -제거제로서 Na-SGU-7를 갖는 지하수로부터  $Sr^{2+}$  제거도 (%)의 플롯이고, 도 11(b)는  $[Sr^{2+}]_i=1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서 pH (3, 7, 13, 및 14)에 관한 상기  $Sr^{2+}$ -제거제로서 Na-CST-7를 갖는 5 M  $Na^+$  용액으로부터  $Sr^{2+}$  제거도 (%)의 플롯이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "ppm"은 용액의 농도 단위로서 백만분율(part per million,  $10^{-6}$ )을 의미하며, "ppb"는 용액의 농도 단위로서 10억분율(part per billion,  $10^{-9}$ )을 의미하며, "ppt"는 용액의 농도 단위로서 1조분율(part per trillion,  $10^{-12}$ )을 의미하며, "ppq"는 용액의 농도 단위로서 1,000조분율(parts per quadrillion,  $10^{-15}$ )을 의미한다.
- [0026] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 제 1 측면은, 층상 바나도실리케이트를 포함하는,  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 제공한다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 미세다공성 구조일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 바나듐(V)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:
- [0032] [화학식 1]
- $$M_{40-a}H_aV_b^{(IV)}Si_cO_d \cdot H_2O$$
- [0033]
- [0034] 상기 화학식 1에서,
- [0035] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상인 것이고,  $0 \leq a \leq 5$ ;  $1 \leq b$ ; 및  $d = 2(b+c+10)$ 임.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 것일 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 환원시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:
- [0039] [화학식 2]
- $$M_{40-a'}H_{a'}V_{b'}^{(V)}Si_{c'}O_{d'} \cdot H_2O$$
- [0040]
- [0041] 상기 화학식 2에서,
- [0042] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상이고,  $0 \leq a' \leq 5$ ;  $1 \leq b'$ ; 및  $d' = 2(b' + c' + 10)$ 임.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 유기 환원제 및/또는 무기 환원제로 환원시켜 상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트를 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 여기에서, 상기 유기환원제는 카르복실기, 히드록실기, 알데히드기, 아민기, 설파이트기, 바이설파이트기, 카보네이트기, 바이카보네이트기, 아인산기, 차아인산기, 티올기, 시안기, 티오시안기, 암모늄기, 히드라지닐, 보로 히드라이드기, 아미드기, 실란기, 아미노기, 카르바모일기, 우레아기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 작용기를 가지는 유기 환원제를 1종 이상 포함하는 것일 수 있고, 상기 유기환원제의 비제한적인 예로서 옥살산이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기 환원제의 비제한적인 예는 무기산, 금속의 할

로겐염, 금속의 티오설페이트염, 금속의 설파이트염, 금속의 바이설파이트염, 아철산염, 금속의 아황산염, 수소화금속, 금속 보로하이드라이드, 금속의 암모늄염, 금속의 과황산염, 금속의 과요오드산염, 차아인산, 차아인산 암모늄, 금속의 차아인산염, 금속의 에틸렌디아민테트라아세트에시드염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기  $M^+$  및/또는  $H^+$ 는 상응하는 2가 양이온인  $Sr^{2+}$ 과 수성 이온-교환하여 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는  $Sr^{2+}$  이온-교환 전보다  $Sr^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 흡착 대상인 상기  $Sr^{2+}$  이온은 방사성 Sr인 것일 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 흡착제는 분말, 발포체, 필름, 또는 상기 흡착제가 충전된 고정층 컬럼 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 제 2 측면은, 약 50 ppm 이하의  $Sr^{2+}$  이온 및 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온을 포함하는  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수로부터  $Sr^{2+}$  이온을 제거하는 방법으로서, 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 약 1 M 내지 약 8 M인 것인, 제 1 측면에 따른  $Sr^{2+}$  이온 흡착제를 이용하는 것을 포함하는,  $Sr^{2+}$  이온을 제거하는 방법을 제공한다.

[0049] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는  $Sr^{2+}$  이온의 농도는 약 50 ppm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는  $Sr^{2+}$  이온의 농도는 30 ppm 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는  $Sr^{2+}$  이온의 농도는 약 50 ppm 이하, 약 40 ppm 이하, 약 30 ppm 이하, 약 20 ppm 이하, 약 10 ppm 이하, 약 5 ppm 이하, 약 1 ppm 이하, 약 900 ppb 이하, 약 800 ppb 이하, 약 700 ppb 이하, 약 600 ppb 이하, 약 500 ppb 이하, 약 400 ppb 이하, 약 300 ppb 이하, 약 200 ppb 이하, 약 100 ppb 이하, 약 50 ppb 이하, 약 40 ppb 이하, 약 30 ppb 이하, 약 20 ppb 이하, 약 10 ppb 이하, 약 5 ppb 이하, 약 1 ppb 이하, 약 900 ppt 이하, 약 800 ppt 이하, 약 700 ppt 이하, 약 600 ppt 이하, 약 500 ppt 이하, 약 400 ppt 이하, 약 300 ppt 이하, 약 200 ppt 이하, 약 100 ppt 이하, 약 50 ppt 이하, 약 45 ppt 이하, 약 40 ppt 이하, 약 35 ppt 이하, 약 30 ppt 이하, 약 25 ppt 이하, 약 20 ppt 이하, 약 15 ppt 이하, 약 10 ppt 이하, 약 9 ppt 이하, 약 8 ppt 이하, 약 7 ppt 이하, 약 6 ppt 이하, 약 5 ppt 이하, 약 4 ppt 이하, 약 3 ppt 이하, 약 2 ppt 이하, 또는 약 1 ppt 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 약 1 M 내지 약 8 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 약 2 M 내지 약 6 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수에 포함되는 상기 하나 이상의 다른 경쟁 금속 이온의 총 농도는 약 1 M 내지 약 8 M, 약 1 M 내지 약 7 M, 약 1 M 내지 약 6 M, 약 1 M 내지 약 5 M, 약 1 M 내지 약 4 M, 약 1 M 내지 약 3 M, 약 1 M 내지 약 2 M, 약 2 M 내지 약 8 M, 약 2 M 내지 약 7 M, 약 2 M 내지 약 6 M, 약 2 M 내지 약 5 M, 약 2 M 내지 약 4 M, 약 2 M 내지 약 3 M, 약 3 M 내지 약 8 M, 약 3 M 내지 약 7 M, 약 3 M 내지 약 6 M, 약 3 M 내지 약 5 M, 약 3 M 내지 약 4 M, 약 4 M 내지 약 8 M, 약 4 M 내지 약 7 M, 약 4 M 내지 약 6 M, 약 4 M 내지 약 5 M, 약 5 M 내지 약 8 M, 약 5 M 내지 약 7 M, 약 5 M 내지 약 6 M, 약 6 M 내지 약 8 M, 약 6 M 내지 약 7 M, 약 7 M 내지 약 8 M 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수의 pH는 약 3 내지 약 14인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기  $Sr^{2+}$  이온 제거 대상 오염수의 pH는 약 3 내지 약 14, 약 3 내지 약 13, 약 3 내

지 약 12, 약 3 내지 약 11, 약 3 내지 약 10, 약 3 내지 약 9, 약 3 내지 약 8, 약 3 내지 약 7, 약 3 내지 약 6, 약 3 내지 약 5, 약 3 내지 약 4, 약 4 내지 약 14, 약 4 내지 약 13, 약 4 내지 약 12, 약 4 내지 약 11, 약 4 내지 약 10, 약 4 내지 약 9, 약 4 내지 약 8, 약 4 내지 약 7, 약 4 내지 약 6, 약 4 내지 약 5, 약 5 내지 약 14, 약 5 내지 약 13, 약 5 내지 약 12, 약 5 내지 약 11, 약 5 내지 약 10, 약 5 내지 약 9, 약 5 내지 약 8, 약 5 내지 약 7, 약 5 내지 약 6, 약 6 내지 약 14, 약 6 내지 약 13, 약 6 내지 약 12, 약 6 내지 약 11, 약 6 내지 약 10, 약 6 내지 약 9, 약 6 내지 약 8, 약 6 내지 약 7, 약 7 내지 약 14, 약 7 내지 약 13, 약 7 내지 약 12, 약 7 내지 약 11, 약 7 내지 약 10, 약 7 내지 약 9, 약 7 내지 약 8, 약 8 내지 약 14, 약 8 내지 약 13, 약 8 내지 약 12, 약 8 내지 약 11, 약 8 내지 약 10, 약 8 내지 약 9, 약 9 내지 약 14, 약 9 내지 약 13, 약 9 내지 약 12, 약 9 내지 약 11, 약 9 내지 약 10, 약 10 내지 약 14, 약 10 내지 약 13, 약 10 내지 약 12, 약 10 내지 약 11, 약 11 내지 약 14, 약 11 내지 약 13, 약 11 내지 약 12, 약 12 내지 약 14, 약 12 내지 약 13, 또는 약 13 내지 약 14일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 제거 대상 오염수의 pH가 약 3 미만인 경우,  $\text{Sr}^{2+}$ 의 흡수도 또는 제거도가 급격히 낮아질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

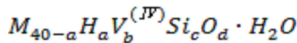
[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 경쟁 금속 이온은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , 및  $\text{K}^+$ 에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제는 층상 바나도실리케이트를 포함하는 것으로서, 상기 층상 바나도실리케이트는 미세다공성 구조일 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 바나듐(V)을 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:

[0057] [화학식 1]



[0058]

[0059] 상기 화학식 1에서,

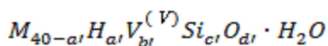
[0060] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상인 것이고,  $0 \leq a \leq 5$ ;  $1 \leq b$ ; 및  $d = 2(b+c+10)$ 임.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 것일 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 환원시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0064] [화학식 2]



[0065]

[0066] 상기 화학식 2에서,

[0067] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상이고,  $0 \leq a' \leq 5$ ;  $1 \leq b'$ ; 및  $d' = 2(b' + c' + 10)$ 임.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기  $M^+$  및/또는  $H^+$ 는 상응하는 2가 양이온인  $\text{Sr}^{2+}$ 과 수성 이온-교환하여 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온

흡착제에 포함되는 층상 바나도실리케이트는  $Sr^{2+}$  이온-교환 전보다  $Sr^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 흡착 대상인 상기  $Sr^{2+}$  이온은 방사성 Sr인 것일 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 흡착제는 분말, 발포체, 필름, 또는 상기 흡착제가 충전된 고정층 컬럼 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른  $Sr^{2+}$  이온 흡착제 및 상기  $Sr^{2+}$  이온 흡착제를 수용하되 이온은 통과 가능한 용기를 포함하는, 음용수 정제용 티백을 제공한다.

[0073] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음용수 정제용 티백은 음용수 내 방사성 Sr을 제거하기 위한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

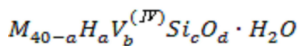
[0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음용수 정제용 티백에 포함되는 상기 용기는 부직포 형태 또는 플라스틱 형태 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $Sr^{2+}$  이온 흡착제는 층상 바나도실리케이트를 포함하는 것으로서, 상기 층상 바나도실리케이트는 미세다공성 구조일 수 있다.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 바나듐(V)을 포함하는 것일 수 있다.

[0078] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:

[0079] [화학식 1]



[0080]

상기 화학식 1에서,

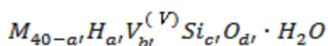
[0082] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상인 것이고,  $0 \leq a \leq 5$ ;  $1 \leq b$ ; 및  $d = 2(b+c+10)$ 임.

[0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 것일 수 있다.

[0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 환원시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0086] [화학식 2]



[0087]

상기 화학식 2에서,

[0089] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상이고,  $0 \leq a' \leq 5$ ;  $1 \leq b'$ ; 및  $d' = 2(b' + c' + 10)$ 임.

[0090] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0091] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기  $M^+$  및/또는  $H^+$ 는 상응하는 2가 양이온인  $Sr^{2+}$ 과 수성 이온-

교환하여 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제에 포함되는 층상 바나도실리케이트는  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 전보다  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것을 아니다.

[0092] 본원의 일 구현예에 있어서, 흡착 대상인 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온은 방사성 Sr인 것일 수 있다.

[0093] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제는 분말, 발포체, 필름, 또는 상기 흡착제가 충전된 고정층 컬럼 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 본원의 제 4 측면은, 제 1 측면에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는, 오염수 처리 방법을 제공한다.

[0095] 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

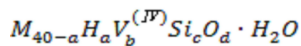
[0096] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 오염수는 지하수, 바닷물, 또는 핵폐기물 용액인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제는 층상 바나도실리케이트를 포함하는 것으로서, 상기 층상 바나도실리케이트는 미세다공성 구조일 수 있다.

[0098] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 4<sup>+</sup>의 산화수를 갖는 바나듐(V)을 포함하는 것일 수 있다.

[0099] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:

[0100] [화학식 1]



[0101]

[0102] 상기 화학식 1에서,

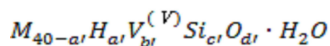
[0103] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상인 것이고,  $0 \leq a \leq 5$ ;  $1 \leq b$ ; 및  $d = 2(b+c+10)$ 임.

[0104] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0105] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 층상 바나도실리케이트는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 의 단위 셀 파라미터, 및  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹을 갖는 것일 수 있다.

[0106] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 층상 바나도실리케이트는 하기 화학식 2에 따른 바나도실리케이트를 환원시켜 수득되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0107] [화학식 2]



[0108]

[0109] 상기 화학식 2에서,

[0110] 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상이고,  $0 \leq a' \leq 5$ ;  $1 \leq b'$ ; 및  $d' = 2(b' + c' + 10)$ 임.

[0111] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na, Li, 및 K에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 M은 Na일 수 있다.

[0112] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기  $M^+$  및/또는  $H^+$ 는 상응하는 2가 양이온인  $\text{Sr}^{2+}$ 과 수성 이온-교환하여 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온

흡착제에 포함되는 층상 바나도실리케이트는  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 전보다  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 후에 더 안정한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0113] 본원의 일 구현예에 있어서, 흡착 대상인 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온은 방사성 Sr인 것일 수 있다.

[0114] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 흡착제는 분말, 발포체, 필름, 또는 상기 흡착제가 충전된 고정층 컬럼 형태인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0116] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

## [실시예]

### [0119] 1. $\text{Sr}^{2+}$ 흡착제들 및 관련 물질들의 제조

#### [0120] (1) 사용된 물질들

[0121] 소듐 실리케이트 용액 I (17% 내지 19%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 35% 내지 38%  $\text{SiO}_2$ , Kanto), 소듐 실리케이트 용액 II (10.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 ~ 26.5%  $\text{SiO}_2$ , Sigma-Aldrich), 소듐 실리케이트 용액 III (27%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Merck), 테트라에틸 오쏘실리케이트 ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98%, Acros), 바나듐(V) 옥사이드 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ , 99%, Aldrich), 티타늄 이소프로폭시드 [ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , 98%, Junsei],  $\text{TiCl}_3$  용액 (3% HCl에서 20%, Alfa Aesar),  $\text{TiCl}_3$  용액 (10% m/m HCl에서 15% m/m  $\text{TiCl}_3$  용액, Merck), 구리 설페이트 5 수화물 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Alfa-Aesar), 옥살산 이수화물 ( $\text{H}_2\text{O}_4\text{C}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Sigma-Aldrich), 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95%, Duksan), 염산 (HCl, 36.5% 내지 38.0%, Sigma-Aldrich), 소듐 히드록시드 (NaOH, 93%, Samchun), 소듐 클로라이드 (NaCl, 99%, Samchun), 포타슘 클로라이드 (KCl, 99%, Oriental), 포타슘 플루오라이드 (KF, 95%, Samchun), 스트론튬 클로라이드 6 수화물 ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.5%, Samchun), 포타슘 카보네이트 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 99%, Aldrich), 망간 분말, (Mn, 325 메쉬, 99.3%, 금속 기준, Alfa Aesar), 주석 분말 (Sn, <150  $\mu\text{m}$ , 99.5% 미량 금속 기준, Sigma-Aldrich), 황 분말 (S, 98%, Junsei), 소듐 테트라페닐보레이트 (NaTPB, 99.5%, Acros), 에틸렌디아민테트라 아세트산 디소듐 염 이수화물 (EDTA, 99% 내지 101%, Sigma-Aldrich), 에탄올 (EtOH, 95%, SK), 플로고파이트 운모 (phlogopite mica) (K-PMica, near Perth, Ontario, Canada)를 구입하여 추가 정제없이 사용하였다.

#### [0122] (2) Na-SGU-7의 제조

[0123]  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 옥살산, NaOH, NaCl 및  $\text{H}_2\text{O}$  (증류수 및 탈이온수)로 형성된 젤 (gel)을 제조하였으며, 여기에서 상기 합성 젤의 몰비는  $\text{SiO}_2$ :  $\text{V}_2\text{O}_5$ :  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :  $\text{Na}_2\text{O}$ : NaCl:  $\text{H}_2\text{O}$ 로 5.49: 1: 3.67: 5.30: 9.99: 365이다. 상기 젤을 하기와 같이 제조하였다.

[0124] 실리콘 소스 용액의 제조: NaOH 용액 (3 g NaOH 및 20 g  $\text{H}_2\text{O}$ )을 12.2 g의  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (17% 내지 19%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 35% 내지 38%,  $\text{SiO}_2$ , Kanto) 및 12 g의 물로 형성된 소듐 실리케이트 용액에 첨가하였다. NaCl 용액 (8 g의 NaCl 및 33 g의 물)을 상기 혼합물에 첨가하였고 상기 혼합물을 격렬하게 교반하였다.

[0125] 바나듐 소스 용액의 제조: 옥살산 (6.4 g)을 물 (25 g)을 함유하는 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였고 옥살산이 용해될 때까지 가열하였다. 이어서,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (2.5 g)를 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 불균일 혼합물을 20 분 동안 가열하였고, 이 때 황색  $\text{V}_2\text{O}_5$  분말이 상기 용액에서 완전히 용해되었고, 상기 용액은 녹색을 띤 청색으로 변화하였다. 상기 녹색을 띤 청색 V 소스 용액을 실온으로 냉각한 후 이어서 소듐 실리케이트 용액에 점진적으로 첨가하였다. 상기 혼합물은 매우 점성을 가졌다; 따라서 상기 혼합물을 스패툴라 (spatula)를 사용하여 균질화시키고 계속해서 교반하였다. 실온에서 15 시간 숙성시킨 후, 상기 젤을 50 mL 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮기고, 정적 조건 하에서 220°C의 예열 오븐에 40 시간 동안 정치시켰다. 보라색 결정체를 원심 분리에 의해 수집하고 다량의 물로 세척한 다음 마지막으로 에탄올로 세척하고 80°C에서 3 시간 동안 건조하였다.

[0126] (3) Na-CST의 제조 (소듐 결정질 규소 티타네이트,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

[0127] 공지된 절차에 따라 결정질 규소 티타네이트의 소듐 형태 (Na-CST)를 합성하였다. 플라스틱 비이커에서 티타늄 이소프로폭시드 [ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ] 및 테트라에틸 오소실리케이트 [TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ]를 혼합함으로써 상기 젤을 제조하였다. 티타늄 이소프로폭시드 (4.56 g)를 3.33 g의 TEOS와 혼합하였고, 여기에서 Ti: Si의 몰비는 1:1이었다. NaOH 용액 (6.32 M, 26 mL)을 백색 분말 침전 시, 격렬한 교반을 하는 상기 혼합물에 첨가하였다. 불균일 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반한 다음 15 mL의 증류된 탈이온수를 이용하여 65 mL 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮겼다. 그 후, 상기 오토클레이브를 10 일 동안 170°C에서 예열 오븐에 정치시켰다. 원심 분리에 의해 고체를 수집하고, 다량의 물로 세척한 다음, 100°C에서 1 시간 동안 건조하였다.

[0128] (4) H-CST의 제조 (수소 결정질 규소 티타네이트,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )

[0129] 공지된 절차에 따라 결정질 규소 티타네이트의 소듐 형태 (Na-CST,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )를 수소 결정질 규소 티타네이트로 전환하였다 (H-CST,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). 먼저, 500 mg의 Na-CST 분말을 70 mL의 0.1 M HCl 수용액에 분산시켰다. 상기 용액을 실온에서 1 시간 동안 교반하였다 (300 rpm). 원심 분리에 의해 고체를 수집하고, 다량의 물로 세척한 다음, 100°C에서 1 시간 동안 건조하였다.

[0130] (5) KMS-1의 제조 [ $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$  ( $x=0.5-0.95$ )]

[0131] 공지된 절차에 따라 KMS-1을 합성하였다. 간단히 말해서, 원소 Sn (7.14 g), Mn (1.656 g), S (5.78 g),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.16 g), 및 물 (40 mL)을 혼합함으로써 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반하여 테플론-라이닝 스테인레스-스틸 오토클레이브에 옮겼다. 상기 오토클레이브를 정적 조건 하에서 200°C에서 96 시간 동안 예열 오븐에 정치시켰다. 열수 반응 후, 상기 오토클레이브를 실온에서 자연적으로 냉각시켰다. 갈색 다결정 생성물을 원심 분리에 의해 수집하고 물로 세척하여 60°C에서 6 시간 동안 건조하였다.

[0132] (6) 토평택틱 (topotactic) 침출에 의한 K-고갈된 플로고파이트 운모의 제조

[0133] 공지된 절차에 따라 K-고갈된 플로고파이트 운모를 제조하였다. 간단히 말해서, Perth, Ontario, Canada 근처에서 플로고파이트 운모 [ $\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ , 이상적인 공식]의 큰 결정들을 수득하였다. 상기 결정들을 손에 의해 작은 조각들로 쪼개고 이어서 물이 있는 상태에서 그라인더를 이용하여 그것들을 분쇄하였다. 분쇄 후, 상기 운모 슬러리를 물에 분산시키고 1 시간 동안 침전시켰다. 1  $\mu\text{m}$ 보다 작은 크기를 갖는 상기 운모 입자들을 함유하는 상기 상층액 용액은  $\text{Sr}^{2+}$  제거 연구를 위해 수집하였다. 상기 플로고파이트 운모 (크기 <1  $\mu\text{m}$ , 3 g)를 70°C에서 24 시간동안 1.0 M 소듐 클로라이드 (NaCl), 0.2 N 소듐 테트라페닐보레이트 (NaTPB), 0.01 M 디소듐 에틸렌디아민테트라 아세트산 (EDTA)을 함유하는 용액 100 mL와 함께 교반하였다. 상기 절차를 4 번 반복하여 상기 운모의 갤러리 (galleries)로부터 K<sup>+</sup>의 최대 제거를 확증하였다. 상기 샘플을 원심 분리에 의해 수집하고 40% 0.5 M NaCl 및 60% 아세톤 (v/v)을 함유하는 용액으로 반복적으로 세척하여 상기 샘플로부터 상기 침전된 포타슘 테트라페닐보레이트 (NaTPB)를 제거하였다. 초기 세척 후, 상기 K-고갈된 플로고파이트 [ $\text{Na}_{0.90}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{1.75}\text{Si}_{2.75}\text{AlO}_{8.25}(\text{OH})_2$ ]를 다량의 탈이온수로 세척하여 혼합된 NaCl을 모두 제거한 후 그것들을 공기 중에서 건조하였다.

[0134] (7) ETS-10의 제조

[0135] 먼저 물 (60 g)에서  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (18.4 g, 17% 내지 19%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 35% 내지 38%  $\text{SiO}_2$ , Kanto)를 용해시킴으로써 실리콘 소스 용액을 제조하였다. 여기에서, NaOH 용액 (2.4 g의 NaOH 및 20 g의 물)을 격렬히 교반하여 첨가하고, 상기 혼합물을 2 시간 동안 교반하였다. 티타늄 소스 용액의 제조를 위해, 티타늄 이소프로폭시드 (5.7 g),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.5 g), 및 물 (35 g)을 함께 혼합하고 100°C에서 90 분 동안 가열한 후, 최종적으로 10 mL의 물을 상기 혼합물에 첨가하고 실온에서 냉각시켰다. 상기 티타늄 소스 용액을 상기 실리콘 소스 용액에 적가하여 첨가하고, 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 희석한 KF 용액 (1.2 g의 KF 및 15 g의 물)을 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 숙성시키고 테플론-라이닝 오토클레이브로 옮기고, 정적 조건 하에서 200°C에서 22 시간 동안 가열하였다. 상기 오토클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 상기 결정들을 원심 분리에 의해 수집하고, 다량의 물로 세척하였다. 주사 전자 현미경 (SEM)은 전형적 결정 크기 200 nm 내지 300 nm를 나타내고, 이들 결정들은 또한 AM-6 및 SGU-29 합성의 시드로서 사용될 수 있다.

[0136] (8) AM-6의 제조

[0137] 실리콘 소스 용액의 제조: NaOH 용액 (3 g NaOH 및 20 g의 물)을 12.2 g의  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (17% 내지 19%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 35% 내지 38%,  $\text{SiO}_2$ , Kanto) 및 40 g의 물로 구성된 상기 소듐 실리케이트 용액에 첨가하였다. 희석한 KCl 용액 (3 g의 KCl 및 10 g의 물)을 상기 혼합물에 첨가하고 상기 혼합물을 격렬하게 교반하였다.

[0138] 바나듐 소스 용액의 제조:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.9 g)를 물 (10 g)을 함유하는 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 상기 플라스크에  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1.7 g) 및 EtOH (4 g)를 순차적으로 첨가하였다. 상기 불균일 혼합물이 청색 용액으로 변하는 동안, 상기 혼합물을 40 분 동안 환류시켰다. 상기 청색 바나듐 소스 용액을 상기 실리콘 소스 용액에 적가 방식으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 15 시간 동안 숙성시키고; 시드 ETS-10 (50 mg)을 상기 젤에 첨가하고 상기 젤을 50 mL 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮기고 정적 조건 하에서,  $230^\circ\text{C}$ 에서 48 시간 동안 예열 오븐에 정치시켰다. 상기 침전된 담황색 결정들을 수집하고, 세척하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 건조하였다.

[0139] (9) SGU-29의 제조

[0140] 공지된 절차에 따라 SGU-29를 합성하였다. 소듐 실리케이트 (40 g, 10.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 ~ 26.5%  $\text{SiO}_2$ , Sigma-Aldrich), 1.3 g의 NaOH, 12 g의 KCl, 18.5 g의 NaCl, 및 60 g의 물을 혼합함으로써 상기 실리콘 소스 용액을 제조하였다. 상기 혼합물을 실온에서 3 시간 동안 격렬하게 교반하였다 (800 rpm). 1.2 g의  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 함유하는 30 g의 물에서  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (9 g)를 용해시킴으로써 구리 소스 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 구리 소스 용액을 상기 소듐 실리케이트 용액에 적가 방식으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 15 시간 동안 숙성시키고, 물에서 희석된  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가함으로써 상기 pH를 10.66 (필요한 경우)으로 조정하였다. 상기 시드 ETS-10 (100 mg)을 상기 젤에 첨가하고 상기 젤을 상기 50 mL 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮기고 정적 조건 하에서 24 시간 동안  $215^\circ\text{C}$ 에서 예열 오븐에 정치시켰다. 상기 침전된 열은 자주색 결정들을 8,000 rpm에서 원심 분리에 의해 수집하고, 다량의 물로 세척하였다. 상기 샘플을  $100^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 건조하였다.

[0141] (10) ETS-4의 제조

[0142]  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH, KF, 및  $\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 상기 젤을 제조하였으며, 여기에서  $\text{SiO}_2$ :  $\text{TiO}_2$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\text{Na}_2\text{O}$ : KF:  $\text{H}_2\text{O}$ 의 관점에서 상기 합성 젤의 물비는 각각 5.3: 1: 2.11: 7.26: 0.95: 303이다. 실리콘 소스 용액은 먼저 58 g의 물에 18.3 g의  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  용액 (17% 내지 19%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 및 35% 내지 38%,  $\text{SiO}_2$ , Kanto)을 용해시킴으로써 제조하였다. 여기에, NaOH 용액 (4 g의 NaOH 및 20 g의 물)을 격렬히 교반하면서 첨가하고, 상기 혼합물을 2 시간 동안 교반하였다. 티타늄 소스 용액의 제조를 위해, 티타늄 이소프로폭시드 (6 g),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4.5 g), 및 물 (20 g)을 함께 혼합하여  $100^\circ\text{C}$ 에서 90 분 동안 가열한 후, 마지막으로 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ 를 상기 혼합물에 첨가하고 실온에서 냉각시켰다. 상기 티타늄 소스 용액을 상기 실리콘 소스 용액에 적가하여 첨가하고, 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하였다. 희석한 KF 용액 (1.2 g의 KF 및 15 g의 물)을 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 16 시간 동안 숙성시키고 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮기고, 정적 조건 하에서  $200^\circ\text{C}$ 에서 22 시간 동안 가열하였다. 상기 오토클레이브를 실온에서 냉각한 후, 상기 결정들을 원심 분리에 의해 수집하고, 다량의 물로 세척하고 2 시간 동안  $80^\circ\text{C}$ 에서 건조하였다.

[0143] (11) AM-1의 제조

[0144] 공지된 절차에 따라 AM-1을 합성하였다. 간단히 말해서, NaOH 용액 (2.85 g NaOH 및 13 g의 물)을 20.1 g의 소듐 실리케이트 용액 (27%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Merck)에 첨가하고 상기 혼합물을 10 분 동안 교반하였다. 이어서, 16.5 g의  $\text{TiCl}_3$  용액 (3% HCl에서 20%, Alfa Aesar)을 적가 방식으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 5 시간 동안 실온에서 격렬하게 교반하였고, 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮기고, 정적 조건 하에서  $230^\circ\text{C}$ 에서 96 시간 동안 가열하였다. 상기 오토클레이브를 실온에서 냉각한 후, 상기 결정들을 원심 분리에 의해 수집하고 다량의 물로 세척하고 2 시간 동안  $80^\circ\text{C}$ 에서 건조하였다. 0.5  $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$  크기의 결정을 획득하기 위해; 이들 AM-1 결정들의 100 mg을 막자사발 (mortar)과 막자 (pestle)를 이용하여 분쇄하고, 동일한 스타팅 젤에 시드로서 첨가하여  $230^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 동안 신규 열수 반응을 일으켰다.

[0145] (12) AM-4의 제조

- [0146] 공지된 절차에 따라 AM-4를 합성하였다. NaOH 용액 (14.76 g NaOH 및 39 g의 물)을 27.1 g의 소듐 실리케이트 용액 (27% SiO<sub>2</sub>, 8% Na<sub>2</sub>O, Merck)에 첨가하고 상기 혼합물을 30 분 동안 교반하였다. 이어서, 27.1 g의 TiCl<sub>3</sub> 용액 (10% m/m HCl에서 15% m/m TiCl<sub>3</sub> 용액, Merck)을 적가 방식으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반하고 테플론-라이닝 오토클레이브에 옮겼다. 상기 수열 반응은 정적 조건 하에서 230℃에서 96 시간 동안 수행하였다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 상기 생성물을 원심 분리에 의해 수집하고, 다량의 물로 세척하고 80℃에서 2 시간 동안 건조하였다. 1 μm 내지 2 μm 크기의 결정을 획득하기 위해; 이들 AM-4 결정들의 100 mg을 막자사발과 막자를 이용하여 분쇄하고, 동일한 스타팅 젤에 시드로서 첨가하여 230℃에서 24 시간 동안 신규 열수 반응을 일으켰다.
- [0147] **(13) NaX의 제조**
- [0148] 90 mL의 1 M NaCl 용액을 함유하는 유리 바이알에 1 g의 제올라이트 X 분말을 넣고 이어서 70℃에서 120 분 동안 교반함으로써 Na<sup>+</sup>와 구입한 제올라이트 X (UOP로부터의 Lot 번호 943196110142)를 이온 교환하였다. 상기 절차를 두 번 반복하였다. 이온-교환 후, AgNO<sub>3</sub> 용액을 사용한 상기 클로라이드 시험이 음성이 될 때까지 상기 샘플을 다량의 물로 세척하였다.
- [0149] **(14) Ca(81)-SGU-7의 제조**
- [0150] 90 mL의 0.50 M 수성 CaCl<sub>2</sub> 용액을 함유하는 유리 바이알에 1 g의 SGU-7 분말을 넣음으로써 Na-SGU-7을 Ca<sup>2+</sup>와 이온 교환한 후 이어서 70℃에서 180 분 동안 교반하였다. 최대의 이온 교환도를 달성하기 위해 상기 절차를 3 회 반복하였다.
- [0151] **(15) Sr-SGU-7의 제조**
- [0152] 90 mL의 0.25 M SrCl<sub>2</sub> 용액을 함유하는 유리 바이알에 1 g의 SGU-7 분말을 넣음으로써 Na-SGU-7을 Sr<sup>2+</sup>와 이온 교환한 후 이어서 70℃에서 180 분 동안 교반하였다. 상기 절차를 세 번 반복하였다. 이온 교환 후 AgNO<sub>3</sub> 용액을 사용한 상기 클로라이드 시험이 음성이 될 때까지 상기 샘플을 다량의 물로 세척하였다.
- [0154] **2. Na-SGU-7 (순수한 SGU-7)의 구조 분석 등**
- [0155] 상기 획득된 보라색 순수한 SGU-7 결정의 주사 전자 현미경 (SEM; scanning electron microscope) 이미지는 그것들의 형태가 1.25 μm 내지 1.5 μm의 평균 크기와 약 20 nm 내지 30 nm (도 1a 참조)의 두께를 갖는 얇은 슈도 육방정계 플레이트 (pseudo hexagonal plate)를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 결정의 매우 얇은 플레이트 형상과 분말 XRD 프로파일에서 반사의 심한 중첩 때문에, 분말 XRD로 단위-셀 파라미터를 획득하는 것조차 어렵다. 3D-EDT는 SGU-7의 구조 분석을 가능하게 하였으며, 자세한 내용은 이후 설명한다. 순수한 SGU-7의 고해상도 스캐닝 투과 전자 현미경 (STEM) ADF 이미지를 도 1b에 나타내었다. ADF 모드에서, 콘트라스트는 샘플의 두께와 상기 구조를 형성하는 원소의 원자 번호에 의존하므로, 더 무거운 원자들은 가벼운 원자들보다 더 밝게 표시되어야만 한다. 도 1b는 [010] 배향의 결정을 나타낸다. 상기 투사에 따라, O (산소)가 훨씬 더 가볍고 그것의 기여가 현저히 낮기 때문에 관찰된 콘트라스트는 Si와 V 원자 컬럼의 존재와 주로 관련된다. 이 경우, 상기 투사된 이미지에서 두 원소들 사이의 근접성은 상기 획득된 신호가 조합된 Si와 V에 기인되도록 한다. 도 1b에서, 실험 ADF 현미경 사진은 삽입도에 나타난 시뮬레이션된 것과 함께 제시된다. 이것은 약 18.5 Å 길이의 4 개의 체인들로 둘러싸인 상기 플레이트에 수직인 동공/채널 (어두운 콘트라스트)을 함유한다는 것을 명확하게 나타낸다. 각 체인은 3.7 Å로 분리된 5 개의 강한 산란체 (적색 점으로 표시됨)를 함유한다. V 원자들은 ETS-10 및 ETS-4에서 관찰된 -Ti-O-Ti- 체인들과 유사한 방식으로 -V-O-V- 체인을 형성한다. 상기 -V-O-V- 체인을 따라 강도 프로파일을 분석함으로써, 중앙 신호가 다른 4 개의 신호들과 비교하여 더 강렬하다는 것이 관찰될 수 있다 (도 2). 이것은 그것들의 더 짧은 거리로 인해 개별적으로 분리 분석될 수 없는 더 높은 원자 밀도를 획득하게 하는 V 컬럼들 (상기 투사)에 훨씬 더 가까운 Si 원자 컬럼들의 존재에 기인하지만 그것들 모두 더 높은 콘트라스트를 제공하는 데 기여한다. 상기 획득된 결정학적 데이터를 기반으로 한 상기 시뮬레이션된 이미지가 삽입도에 나타나있다. 상기 시뮬레이션은 15 mrad 수렴 반각 (convergence half-angle) 및 30 mrad ADF 내부 수집 각도 (inner collection angle)의 현미경 파라미터로 20 nm의 슈퍼셀 (supercell)을 생산하여 QSTEM 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. 상기 실험 이미지 (원시 데이터)와 상기 시뮬레이션된 것으로부터 추출된 상기 강도

프로파일들은 서로 매우 유사하며, 여기서 Si 외에 5 개의 신호(강도 프로파일에서 5개의 최대값)는 5개의 원자 V 컬럼들의 존재로 인해 식별될 수 있다. 두 경우 모두, 상기 5 개의 중앙에서의 신호는 상기 투사에서 Si의 V 에 대한 더 가까움으로 인해 다른 것과 비교하여 약간 높으며, 이는 제안된 모델과 측정된 고해상도 이미지의 우수한 일치를 증명한다 (도 2).

[0156] 77K (Type I 등온선)에서 N<sub>2</sub> 흡착 등온선을 기반으로 한 순수한 SGU-7의 측정된 Brunauer-Emmet Teller (BET) 표면적은 0.406 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>의 동공 부피를 가지는 500 m<sup>2</sup>/g이며, 이것은 상기 물질이 전형적 미세다공성 물질임을 나타낸다. 상기 순수한 SGU-7의 단위 셀 조성은 Na<sub>38</sub>H<sub>2</sub>Si<sub>80</sub>V<sub>20</sub>O<sub>220</sub>·55H<sub>2</sub>O로 결정되었다. 따라서, 상기 순수한 SGU-7은 양이온 사이트의 5%에 상응하는 2H<sup>+</sup> 이온을 함유한다. Na<sup>+</sup>가 95%의 백분율로 상기 순수한 샘플 중 주요 양이온이기 때문에, 상기 순수한 SGU-7은 이후 Na-SGU-7로 표시된다. Na-SGU-7 중 V 원자들의 산화 상태는 IV이다. 이것은 자화율 (magnetic susceptibility), V 2p 코어-수준 X-선 광전자 분광분석법 (XPS; X-ray photoelectron spectroscopy), 및 전자 스핀 공명 (ESR; electron spin resonance) 데이터에 의해 결정되었다.

[0157] Na-SGU-7의 Na<sup>+</sup> 및 H<sup>+</sup> 이온들은 Na<sup>+</sup> 및 H<sup>+</sup> 이온들을 상응하는 2가 양이온 (M<sup>2+</sup>)으로 수성 이온 교환함으로써 Ca<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup>와 같은 2가 양이온으로 용이하게 치환되었다. 최대 Ca<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup>로 교환된 SGU-7의 단위 셀 조성은 각각, Ca<sub>16.4</sub>Na<sub>7.2</sub>Si<sub>80</sub>V<sub>20</sub>O<sub>220</sub>·74H<sub>2</sub>O 및 Sr<sub>19</sub>Na<sub>2</sub>Si<sub>80</sub>V<sub>20</sub>O<sub>220</sub>·82H<sub>2</sub>O이다. 상기 M<sup>2+</sup>-교환된 SGU-7 샘플들은 M<sup>2+</sup>(x)-SGU-7로 표시되며 여기에서 M<sup>2+</sup>가 주요 2가 양이온을 나타내고 괄호 안의 x는 백분율로서 이온 교환도를 나타낸다. 따라서, 상기 최대 Ca<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup>-교환된 SGU-7 샘플들은 각각, Ca(82)-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7로 표시된다. 최대 이온 교환도의 비교는 SGU-7이 Ca<sup>2+</sup>보다 Sr<sup>2+</sup> 이온에 대해 가장 높은 친화도를 갖는다는 것을 나타낸다. 또한, SGU-7의 결정성은, 싱크로트론 (synchrotron) 분말 X-선 회절 데이터 (도 1c)에서 나타난 것과 같이, 이온 교환 후 높게 유지되었다.

[0158] 유럽의 싱크로트론 방사 시설 (European Synchrotron Radiation Facility) (ESRF, 프랑스)에서 ID22 빔라인에서 측정된 Na-SGU-7 (적색) 및 Sr(95)-SGU-7 (흑색) (도 1c)의 고해상도 PXRD 데이터는 그것들이 높은 결정성을 가짐을 나타낸다 (하기 [표 1] 참조).

[0159] [표 1]

| 이름                  | Na(95)-SGU-7                                                       | Sr(95)-SGU-7                                                                       |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 분석 기술               | 싱크로트론 분말 XRD                                                       | 싱크로트론 분말 XRD                                                                       |
| 파장                  | 0.3543 Å                                                           | 0.3543 Å                                                                           |
| 소스                  | 유럽 싱크로트론 방사능 시설 (ESRF, France)에서의 ID22 빔라인                         | 유럽 싱크로트론 방사능 시설 (ESRF, France)에서의 ID22 빔라인                                         |
| 단위 셀에서의 화학적 조성      | Na <sub>59</sub> Si <sub>96</sub> V <sub>20</sub> O <sub>332</sub> | Sr <sub>25</sub> Na <sub>8</sub> Si <sub>96</sub> V <sub>20</sub> O <sub>337</sub> |
| 결정계                 | 단결정                                                                | 단결정                                                                                |
| 공간 그룹               | <i>P</i> 12 <sub>1</sub> / <i>a</i> 1 (no. 14)                     | <i>C</i> 12/ <i>m</i> 1 (no. 12)                                                   |
| 단위 셀                | <i>a</i> = 23.5144(2) Å                                            | <i>a</i> = 23.4286(7) Å                                                            |
|                     | <i>b</i> = 29.9247(-8) Å                                           | <i>b</i> = 29.9712(2) Å                                                            |
|                     | <i>c</i> = 12.2871(1) Å                                            | <i>c</i> = 12.3063(8) Å                                                            |
|                     | <i>β</i> = 100.772(9)°                                             | <i>β</i> = 101.441(5)°                                                             |
| 부피[Å <sup>3</sup> ] | 8493.623                                                           | 8469.647                                                                           |
| R <sub>p</sub>      | 0.0601                                                             | 0.0567                                                                             |
| R <sub>wp</sub>     | 0.0854                                                             | 0.0768                                                                             |

[0160]

[0161] 그러나, 상기 단위 셀은 정확하게 결정될 수 없었으며 상기 SGU-7의 결정 구조는 심한 선호 배향, 피크 중첩 및 이방성으로 인해 분말 회절 데이터로부터 해결될 수 없었다. 그러므로, Na-SGU-7, Ca(82)-SGU-7, 및 Sr(95)-

SGU-7의 초기 결정 구조 모델들은 여러 개의 단일 서브- $\mu\text{m}$  크기 결정들에 대해 수득된 전자 회절 데이터로부터 수득되었다. 3D EDT 데이터셋을 수집하여 각각 EDT-COLLECT 및 EDT-PROCESS 소프트웨어 (Analitex)를 사용하여 처리하였다. 모든 샘플들에 대해 전자빔-틸트 스텝  $0.15^\circ$ 를 사용하는 경우 역 공간 적용 범위는  $105^\circ$  내지  $115^\circ$ 였다. 라우에 (Laue) 클래스  $2/m$ 과 상기 단위 셀 파라미터는 부분적으로 재구성된 3D 역 공간으로부터 결정되었다 (도 1d 내지 도 1f). 상기 결정된 Na-SGU-7의 단위 셀 파라미터는  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 이다 (하기 [표 2] 참조).

[0162] [표 2]

| 이름                    | Na(95)-SGU-7                                              | Sr(95)-SGU-7                                              |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 분석 기술                 | 3D EDT                                                    | 3D EDT                                                    |
| 파장                    |                                                           |                                                           |
| 소스                    |                                                           |                                                           |
| 단위 셀에서의 화학적 조성        | $\text{Na}_{56}\text{O}_{260}\text{Si}_{96}\text{V}_{20}$ | $\text{Sr}_{14}\text{V}_{20}\text{Si}_{96}\text{O}_{536}$ |
| 결정계                   | 단결정                                                       | 단결정                                                       |
| 공간 그룹                 | $P12_1/a1$ (no. 14)                                       | $C12/m1$ (no. 12)                                         |
| 단위 셀                  | $a = 23.578 \text{ \AA}$                                  | $a = 23.700 \text{ \AA}$                                  |
|                       | $b = 30.039 \text{ \AA}$                                  | $b = 29.600 \text{ \AA}$                                  |
|                       | $c = 12.311 \text{ \AA}$                                  | $c = 12.000 \text{ \AA}$                                  |
|                       | $\beta = 100.15^\circ$                                    | $\beta = 101.00^\circ$                                    |
| 부피 [ $\text{\AA}^3$ ] | 8582.9                                                    | 8263.6                                                    |
| $R_p$                 | --                                                        | --                                                        |
| $R_{wp}$              | --                                                        | --                                                        |

[0163]

[0164] Na-SGU-7의 경우, 반사 조건은  $\{h0l: h=2n\}$ 과 같이 요약되며, 이것은 가능한 공간 그룹들  $P1a1$ ,  $P12_1/a1$  및  $P12_1/a1$ 을 시사한다. Na-SGU-7의 최종 공간 그룹은 SAED(선택된 영역 전자 회절, selected area electron diffraction) 패턴에서 관찰된 추가 반사 조건  $\{0k0: k=2n\}$ 을 이용하여  $P12_1/a1$ 인 것으로 추가 확인되었다. 상기 결정된 대칭성은 상기 3D EDT 데이터셋으로부터 추출된 반사 강도를 기반으로 하는 Na-SGU-7의 *ab initio* 구조 솔루션 (solution)에 사용되었다.

[0165] Sr(95)-SGU-7 및 Ca(82)-SGU-7 샘플들로부터 기록된 상기 3D EDT 데이터는 결정들의 대칭이  $P12_1/a1$ 에서  $C12/m1$ 로 점진적으로 변화하는 것을 나타낸다 (상기 [표 2] 및 도 1e 및 1f 참조). Na-SGU-7, Sr(60)-SGU-7, Sr(95)-SGU-7, 및 Ca(82)-SGU-7의 구조적 분석으로부터, 본 발명자들은 하기의 결론을 내릴 수 있다: (1)  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환도 또는  $\text{Ca}^{2+}$  이온 교환도가 60% 미만일 때,  $\text{Sr}^{2+}$  양이온 또는  $\text{Ca}^{2+}$  양이온은  $\text{Na}^+$  이온을 대체함으로써 Na-SGU-7의 층-내 위치를 차지한다. 상기 대칭성은 변하지 않지만 ( $P12_1/a1$ ), 조건  $\{hkl: h+k=2n\}$ 에서 반사 강도는 현저하게 감소한다. (2)  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환도 또는  $\text{Ca}^{2+}$  이온 교환도가 80% 내지 95%에 도달하면,  $\text{Sr}^{2+}$  또는  $\text{Ca}^{2+}$ 는 더 높은 대칭 층간 (interlayer) Wyckoff 위치를 차지하고 있는 층간  $\text{Na}^+$  이온들을 대체하기 시작한다. 이것은 상기 공간 그룹의 변화를  $C12/m1$ 로 유도한다. 1가  $\text{Na}^+$  양이온을 2가 양이온 (예:  $\text{Sr}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$ )으로 대체하는 것은 상기 단위 셀에서 전하 균형을 유지하기 위하여  $\text{Na}^+$  양이온의 양은 2 배가 요구된다.

[0166] Na-SGU-7의 원자 구조를 추가로 조사하기 위해, 상이한 영역 축을 따라 고해상도 TEM 이미지를 수득하였다. 상응하는 이미지는 도 3에 나타내었다.  $b$  축을 따른 층의 패키징은  $[100]$  및  $[001]$  배향 (도 3a 및 도 3c)을 따라 이미지들에서 관찰될 수 있고, 이것은 확인된 구조 모델과 일치한다. 상기 층  $[010]$  배향에 따른 이미지들은 도 3b 및 도 3f에 표시된다. 원과 작은 점의 밝은 콘트라스트는 각각 크고 작은 동공에 상응한다. 상기 큰 동공은 그것들의 크기로부터 판단된 10-멤버링된 고리와 유사하다. 상기 SGU-7의 확인된 구조는 AM-14, 바나도실리케이트와 관련될 수 있고, 이것의 X-선 분말 회절 패턴 및 결정 형태는 상기 SGU-7의 것과 유사하다. 그러나, AM-14의 구조적 세부 사항 및 특정한 특성들은 보고되지 않았다. 층상 구조의 관점에서, SGU-7은 또한 KMS-1과 비교

될 수 있다. 그러나,  $2K^+$  이온을  $Sr^{2+}$  이온으로 대체할 때 KMS-1의 층간 거리가 증가하는 반면, SGU-7의 층간 거리는 일정하게 유지되는 점 (도 1c)에서 그것들의 거동들은 완전히 상이하다. STEM 관찰 하에서 일부 소수의 상이 관찰되었고, 이것의 구조는 본원에서 자세히 논의하지 않을 것이다.

[0167] Na-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7 (도 1c), 및 Ca(82)-SGU-7의 싱크로트론 PXRD 패턴은 3D EDT 데이터로부터 결정된 단위 셀 및 공간 그룹을 사용하여 인덱싱할 수 있고 상기 정밀 분석된 단위 셀 파라미터는 Ca(82)-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7 샘플들에 대해 약간 변화한다. 원자 결정 구조들은 Rietveld 정밀 분석 (도 4b 및 도 4d)을 통해 추가 정밀 분석되었다. 큰 피크 모양의 이방성이 존재하며 (도 5a 및 그 삽입도), 이것은 SEM 이미지에 의해 관찰된 결정 모폴로지와 일치한다. 아마도 전자 회절에서 강한 동적 산란효과로 인하여, 모든 양이온들이 *ab initio* 구조 솔루션에 위치될 수는 없다. 싱크로트론 PXRD 데이터를 사용하는 미분 Fourier 맵 (difference Fourier map)은 상기 바나도실리케이트 시트 내  $Na^+$  양이온의 존재를 명확하게 나타낸다. 지그-재그 10-고리 채널들과 상기 바나도실리케이트 시트 사이에 위치한 추가  $Na^+$  이온들과 물 분자가 결정되며 정밀 분석되었다 (도 5b). Na-SGU-7의 경우 결정 구조 변화가 120°C에서 발생하며, 이것은 상기 샘플의 탈수가 상기 구조와의 간섭없는 불가능함을 나타낸다. 따라서, 상기 추가  $Na^+$  및 물 분자의 가능한 위치는 호환되는 물-물 및  $Na^+$ -물 거리에 의존하여 확인되었다. 인접한 바나도실리케이트 시트들 사이의 가교는 Na-O 상호 작용에 의해 확보된다. Sr(95)-SGU-7의 경우, 상기 바나도실리케이트 시트들 사이의 모든  $Na^+$  원자들이  $Sr^{2+}$ 로 대체되었으며 (도 5d), 이것은 EDT 데이터에서 관찰된 공간 그룹 변화를 유도한다.

[0168] SGU-7 샘플들은 바나도실리케이트 시트의 완전한 분리를 가진 잘 정의된 층상 구조를 나타내며, 이것은 상기 *b* 축을 따라 적층되어, Na-SGU-7 (도 4a 및 도 4b) 및 Sr(95)-SGU-7 (도 4c 및 도 4d)의 경우에 나타낸 것과 같이 물과 양이온들을 위한 그들 사이에 큰 층간 공간을 제공한다. Na-SGU-7 및 Sr(95)-SGU-7의 경우,  $Na^+$  및  $Sr^{2+}$  이온들은 각각 그것들의 말단 산소 원자를 통해 인접한 바나테이트 시트들을 연결한다. 상기 층 내에서 결정된 원자 배열은 세 가지 경우에 대해 기본적으로 동일하다. 가장 놀랍게도, SGU-7에서 5 개의 바나테이트 이온들은 유한한 선형 체인으로 결합하며, 이것은 각 시트에서 잘 정의된  $O-[VO_4-O]_5$  체인들을 형성한다 (도 6 및 도 7b). 이것은, 각각  $TiO_6$ 와  $VO_6$  정팔면체의 정의되지 않은 무한수 ( $n=\infty$ )의 모서리 공유에 의해 형성된 무한한 1차원 바나테이트 및 티타네이트 체인을 가지는  $-O-[VO_4-O]_n-$  및  $-O-[TiO_4-O]_n-$ 는 AM-6 및 ETS-10의 경우들과 대조적이다. 와이어에서 이들 5 개의 V-원자들은 표시된 산란자에 상응할 수 있다 (도 1b). 따라서, SGU-7은 잘 정의된 체인 길이를 갖는 올리고머형 5핵 (oligomeric pentanuclear) 바나테이트 체인들의 물리화학적 특성들을 연구할 수 있는 독특한 기회를 제공한다. 상기 5핵 바나테이트 ( $V_5$ ) 체인들은 [101] 배향을 따라 연장되고  $[SiO_4]$  사면체에 의해 서로 단리된다 (도 7b). 결과적으로, 지그-재그 10-고리 채널들이 [010] 배향을 따라 형성된다 (도 7c). 상기 SGU-7의 명확한 층상 구조는 상기 층들에 수직으로 연장된 채널들로 가득차서,  $-O-VO_4-O-$ 의 연속 체인들을 끊어,  $V_5$  체인들로 그것들을 분리시킨다. AM-6의 무한  $-O-[VO_4-O]_n-$  체인 ( $V_\infty$ )은 라만 스펙트럼에서  $871\text{ cm}^{-1}$ 에서 세로 진동 피크를 나타낸다. SGU-7에서 상기  $V_5$  체인들은  $889\text{ cm}^{-1}$ 에서 더 강하고 샤프한 라만 밴드를 나타내고, 이것은  $18\text{ cm}^{-1}$ 만큼  $V_\infty$  와이어의 것보다 더 높고, 이것은  $V_5$ 의 길이가  $V_\infty$ 의 것보다 더 짧다는 사실에 기인한다.

### [0170] 3. 실험 방법

#### [0171] (1) $Sr^{2+}$ 포집

[0172]  $Sr^{2+}$ -제거제들에 의한  $Sr^{2+}$ -함유 용액들로부터  $Sr^{2+}$ 의 포집은 하기와 같이 수행되었다. 50 mL 유리 용기에 20 mL의  $Sr^{2+}$ -함유 용액 및 20 mg의 흡착제를 첨가하였다. 상기 혼합물을 초기에 5 분 동안 초음파 처리한 후, 온도-조절된 물 배쓰를 이용하여 25°C 또는 원하는 온도에서 12 시간 또는 24 시간 동안 교반하였다. 대부분의 실험들에서, 부피 대 질량 비 ( $V/m$ )는 1 L/g 또는  $Sr^{2+}$ -제거제의 1 g 당 1 L의 용액이었다. 상기 불균일 용액의 액체 부분만 원심 분리에 의해 단리하였다. 상기 상층액 중의  $Sr^{2+}$ 의 농도는 유도 결합 플라즈마-질량 분광분석법

(ICP-MS; inductively coupled plasma-mass spectroscopy)에 의해 결정되었다. 딸 핵종 (daughter nuclide)  $^{222}\text{Rn}$ 으로부터 방출된 알파 방사선을 측정함으로써 용액에서 방사능  $^{226}\text{Ra}$ 의 양을 측정하였다. 감마 계수기를 이용하여 방사능  $^{137}\text{Cs}$ 의 농도를 측정하였다. 각 데이터 포인트는 상기 세 개의 측정된 값의 평균값을 나타낸다.

**[0173] (2) 방사성  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  포집**

**[0174]** 28 Bq/mL 및 32 Bq/mL의 초기 활성을 갖는 방사성 폐기물 용액 (각각 5.4 ppt 및 6.2 ppt의  $^{90}\text{Sr}$ )을 Eckert & Ziegler (Georgia, USA)로부터 획득하였다. 필요한 양의  $\text{NaNO}_3$ 를 상기 용액에 첨가하여  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ -함유 2 M 및 5 M  $\text{Na}^+$  용액을 획득하였다.

**[0175]** 20 mg의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제를 20 mL의  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ -함유 2 M 또는 5 M  $\text{Na}^+$  용액 첨가함으로써 미량의 방사성  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 의 포집을 수행하였다. 상기 혼합물을 25°C에서 24 시간 동안 초음파 처리하고 자기적으로 교반하였다. 상기 용액을 8,000 rpm에서 원심 분리하고 여과하였다. 상기 상층액에서의  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 의 양을 Cerenkov 방사선 기술을 이용하여 측정하였다.

**[0176] (3) 방사성  $^{226}\text{Ra}^{2+}$  포집**

**[0177]** 약  $5 \times 10^{-9}$  M의 농도에서 물에  $^{226}\text{RaCl}_2$ 를 용해시킴으로써 43 Bq/mL (1.16 ppb)의 초기 활성을 갖는 방사성  $^{226}\text{Ra}^{2+}$  용액을 제조하였다. 상기 용액에 필요한 양의  $\text{NaCl}$ 을 첨가하여 2 M  $\text{Na}^+$  용액을 제조하였다.  $^{226}\text{Ra}^{2+}$  포집 후 상기 상층액에서의 방사성  $^{226}\text{Ra}^{2+}$ 의 농도를 액체 섬광 계수기를 이용하여  $^{222}\text{Rn}$  발산법(emanation method)에 의해 결정하였다.

**[0178] (4) pH-의존적  $\text{Sr}^{2+}$ -함유 용액들의 제조**

**[0179]** 초기  $\text{Sr}^{2+}$  농도가 1.02 ppm으로 조정된 상기  $\text{Sr}^{2+}$  용액에 필요한 양의  $\text{HCl}$  또는  $\text{NaOH}$ 를 첨가함으로써 상이한 pH를 갖는  $\text{Sr}^{2+}$ -함유 용액들을 제조하였다.

**[0180] (5) 1-당량 (1-equivalent) 조건에 따른 반응 혼합물의 제조**

**[0181]** 전형적 실험에서, 5 mg의 SGU-7 분말 및 1.027 L의 1.03 ppm의  $\text{Sr}^{2+}$  함유 용액을 2 L 유리 플라스크에 도입하였다. 상기 혼합물을 5 분 동안 초음파 처리하고 상기 용액을 교반하면서 12 시간 동안 실온으로 유지하였다. 상기 용액의 부피 대 질량 비율은 205 L/g이었다.

**[0183] 4. 분석 수단**

**[0184]** **수단.** 헬륨 (He) 충돌 모드 (Sr의 경우 검출 한계 0.2 ppt)의 개선된 성능을 갖는 옥토폴 반응 시스템 (ORS; octopole reaction system)을 갖춘 컴퓨터-조절된 Agilent (7700x 시리즈) 유도 결합 플라즈마 질량 분광기 (ICP-MS)를 이용하여 용액에서  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  및  $\text{Na}^+$  이온들의 농도를 결정하였다. Agilent로부터 제공된 표준 용액들을 희석함으로써 0 ppb 내지 1000 ppb 범위의 8 가지 표준 용액들을 제조하였다. 분석 동안 도구적 드리프트 및 매트릭스 효과들을 보정하기 위해 1 ppb  $^{153}\text{Eu}$  내부 표준을 갖는 5% 질산 용액에서 표준 샘플들을 제조하였다.  $\text{Na}^+$  고농축 용액들 (2 M 내지 5 M  $\text{Na}^+$  이온들)을 10 또는 20의 인자에 의해 더 낮은 상기  $\text{Na}^+$  농도로 희석하였다.

**[0185]** **특성 분석:** 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지들은 각각 15 kV 및 20 kV의 가속 전압에서 작동하는 필드-방사 (field-emission) 주사 전자 현미경 JEOL JSM-7600 및 Hitachi S-4300을 이용하여 획득하였다. 분말 X-선 회절 (XRD) 패턴들은 Rigaku D/MAX-2500/pc 회절계를 이용하여 획득하였다. HRTEM 이미지들 및 선택된 영역 전자 회절 (SAED) 패턴들은 JEM-2100F 뿐만 아니라 LaB6 필라멘트를 갖는 400 kV ( $\text{Cs}=0.8$  mm, 포인트 해상도=1.5 Å)에서 작동하는 JEOL JEM-4010 현미경에서도 수집하였다. 에너지 분산형 X-선 분광분석법 (EDX; Energy

dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 JEOL JEM-2100F에서 수행하였다. Gatan US1000 CCD 카메라 (2K x 2K)가 장착된, Schottky-타입 필드 방사 건으로 200 kV ( $C_s = 0.8$  mm, 포인트 해상도 =  $1.9$  Å)에서 작동하는 JEOL JEM 2100F 현미경에서 고-경사 시편 홀더를 이용하여 3D EDT 데이터 세트를 수집하였다. HRTEM 이미지들을 소프트웨어 Emap을 이용하여 시뮬레이션하였다. 상기 구조들은 Sir 2014를 이용하는 직접적인 방법으로 해결되었다. 300 kV에서 작동하는 JEOL Grand ARM을 이용하여 고해상도 구형 변형 보정된 ( $C_s$ -보정) 주사 투과 전자 현미경 (STEM)을 수행하였다. 상기 현미경은 콜드 필드 방사 건 및 상기 STEM과 TEM 모드를 위한 이중 교정기가 장착되어  $0.7$  Å의 경우 모두 포인트 분해능을 보장한다. 관찰 전에 상기 샘플들을 막자사발 및 막자를 이용하여 깊게 분쇄하고 무수 에탄올 (absolute ethanol)에 분산시켰다. 구멍이 많은 (holey) 탄소 구리 마이크로그리드 상에 상기 현탁액 몇 방울을 정치시켰다.

[0186] **다중-슬라이스 STEM 시뮬레이션:** [010] 방향을 따라 상기 SGU-7의 STEM-ADF 데이터를 시뮬레이션하기 위해 본 발명자들은 QSTEM 프로그램을 사용하였다. 사용된 상기 결정 슈퍼셀 치수는  $48.28 \times 103.22 \times 23.8$  Å<sup>3</sup>이며, 여기에서  $20$  Å은 상기 실험적 및 시뮬레이션된 데이터 사이의 우수한 일치 및 상기 SEM 관찰들로부터 수득한 정보로 인해 이상적 두께로서 사용되었다. 상기 사용된 파라미터들은:  $C_s = 0$  mm,  $U_{acc} = 300$  kV, 내부 수집 각도  $30$  mrad 및 반-수렴 각도  $15$  mrad이다.

[0187] 고려대에 위치한 한국 기초 과학 연구소에서 SQUID 자력계 (MPMS5)의  $1000$  G의 자기장에서  $4$  K 내지  $300$  K로부터 SGU-7 샘플의 제로-필드 냉각 (ZFC; Zero-field cooled) 민감도 측정을 수행하였다. Bruker A200 전자 스핀 공명 분광계에서 실온에서 전자 스핀 공명 (ESR; Electron spin resonance) 스펙트럼을 측정하였다.  $196^\circ\text{C}$ 로 냉각된, 여기 빔 소스로서  $\text{Ar}^+$  이온 레이저 (Spectra-Physics Stabilite 2017), 분광계 (Horiba Jobin Yvon TRIAX 550), 및 CCD 검출기 (Horiba Jobin Yvon Symphony)가 장착된 홈메이드 (homemade) 셋업에 상기 샘플들의 라만 스펙트럼을 기록하였다. 상기 여기 빔의 파장은  $514.5$  nm였다. 부산에 위치한 한국 기초 과학 연구소로부터, ESCALAB250 XPS 시스템을 이용하여 XPS 데이터를 측정하였다. ICP-MS (검출 한계  $1$  ppb), 7700 시리즈, Agilent Technologies를 이용하여  $\text{Sr}^{2+}$  흡수 및 화학적 조성을 결정하였다.

[0188] 유럽 싱크로트론 방사선 시설 (ESRF, 프랑스)의 ID22 빔라인에서 고분해능 분말 회절 데이터를 기록하였다. 샘플들을  $0.7$  및  $0.5$  직경의 보로실리케이트 모세관으로 포장하였다. 첫 번째 일련의 회절 패턴들을  $31$  keV의 에너지 ( $0.3999$  Å)에서 수집하여 Pawley fit에 사용하였다. 중요한 변화들을 유도하지 않고 물 분자들의 일부를 제거하려는 시도에서,  $35$  keV의 에너지 ( $0.3543$  Å)에서 *in situ* 펌핑과 적당한 가열 ( $50^\circ\text{C}$  내지  $100^\circ\text{C}$ ) 후에 두 번째 일련의 회절 패턴들을 수집하였다. 상기 패턴들을 Na-SGU7 및 Sr-SGU7의 Rietveld 정밀 분석에 사용하였다. TOPAS 소프트웨어 패키지를 이용하여 Pawley 및 Rietveld 정밀 분석을 수행하였다.

[0189] **계산 세부 사항.** 분자 동역학 (MD; Molecular dynamics) 시뮬레이션들을  $298$  K에서 수행하였다. 모든 계산들을 BIOVIA Materials Studio 2016 패키지에 의해 수행하였다. 본 발명자들은  $0.01$ 의 Q 비율을 갖는 canonic (NVT) 앙상블 및 Nose 온도 조절기를 사용하였다. 운동 방정식을 효과적으로 통합하기 위해 매우 짧은 시간 단계  $1$  fs가 사용되었다. 초기  $300$  ps ( $3 \times 10^5$  단계) 평형 후,  $10$  ns ( $1 \times 10^7$  단계) 운영을  $2,500$  단계들마다 프레임 출력으로 진행하였다. 따라서, 총  $4,000$  개의 구성들이 평균 데이터를 얻는 데 이용되었다. 또한, 본 발명자들은 각 모델에서  $3$  회 이상의 시뮬레이션들을 수행하여 평균 값을 얻었다. Na-SGU-7 ( $\text{Na}_{38}\text{H}_2\text{Si}_{80}\text{V}_{20}\text{O}_{220}55\text{H}_2\text{O}$ ,  $P12_1/a1$ ,  $a = 23.58$  Å,  $b = 30.04$  Å,  $c = 12.31$  Å,  $\beta = 100.2^\circ$ ) 및 Na-CST ( $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Si}_4\text{O}_{28} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $P4_2/mcm$ ,  $a=b=7.8082$  Å,  $c=11.9735$  Å,  $a=\beta=\gamma=90^\circ$ )를 초기 구조 모델로서 사용하였다.  $\text{Sr}^{2+}$  이온-교환 모델을 얻기 위해, 본 발명자들은  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환 모델 하나만 만들어, 극도로 높은  $\text{Na}^+$  이온 농도 (ppm)와 비교하여 낮은  $\text{Sr}^{2+}$  농도 (ppt)의 실험적 조건들을 모방하였다. UFF (Universal Force Field)가 사용되었다. 전하 평형법을 이용하여 골격 전하를 할당하였다. Na, Sr, 및  $\text{H}_2\text{O}$ 의 O 및 H의 전하들은 각각  $+1$ ,  $+2$ ,  $-0.672$  및  $+0.336$ 으로 할당되었다. 정전기의 합산은  $1.0 e^{-5}$  kcal/mol의 정확도로 Ewald 방법에 의해 수행되었고 반데르발스 상호작용은  $18.5$  Å 컷오프 거리를 갖는 큐빅 스플라인 (spline) 방법을 이용하여 절단되고 장거리 보정을 적용하였다.

[0191] **5.  $\text{Na}^+$  고농축 용액으로부터 Na-SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ -포집 능력 평가**

[0192]  $\text{Sr}^{2+}$  제거를 위한 Na-SGU-7의 초기 평가는 35 ppb의  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{SrCl}_2$ 의 형태로서) 및 5.0 M의  $\text{Na}^+$  (115,000 ppm, 4 M의  $\text{NaNO}_3$ 의 형태로서)를 포함하는 pH = 14의 모의의 알칼리성 핵 폐기물 용액을 사용하여 수행되었다. 상기 실험은 20 mg의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제를 20 mL의 상기 모의의 폐기물 용액에 첨가함으로써 1 L/g 조건하에서 수행되었다. 상기 적용된 1 L/g 조건은 종종  $\text{Sr}^{2+}$ -오염된 용액들로부터  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제의 용량을 초기 평가하는데 사용된다. Na-SGU-7의 성능은 이어서 도 4a의 x-축에 나열된 12 개의 다른 경쟁  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제들의 성능들과 비교되었다.  $\text{Sr}^{2+}$ 의 농도로서 35 ppb를 선택한 이유는 재처리한 폐기물 용액 (26 ppb)에서  $^{90}\text{Sr}$ 의 농도의 상한과 근접하거나 약간 높기 때문이다. Na-SGU-7에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  교환도는 12 시간 후 99.1%이었고 그에 상응하는 분배 계수 ( $K_d$ )는 110,982 mL/g이었다. 따라서, Na-SGU-7은 시험한 13 개 샘플들 중에서 가장 높은 성능을 나타내었다 (하기 [표 3] 참조).

[0193] [표 3]

| 샘플        | 초기 농도 (ppb) | 최종 농도 (ppb) | $\text{Sr}^{2+}$ 제거 (%) | $K_d$ (mL/g) | Log $K_d$ (mL/g) |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------|--------------|------------------|
| Na-SGU-7  | 35          | 0.31        | 99.11                   | 110982       | 5.05             |
| Na-CST    | 35          | 0.69        | 98.03                   | 49798        | 4.70             |
| KMS-1     | 35          | 1.92        | 94.53                   | 17267        | 4.24             |
| ETS-10    | 35          | 3.69        | 89.46                   | 8488         | 3.93             |
| AM-6      | 35          | 5.18        | 85.19                   | 5751         | 3.76             |
| ETS-4     | 35          | 10.96       | 68.68                   | 2193         | 3.34             |
| AM-1      | 35          | 11.73       | 66.49                   | 1984         | 3.30             |
| AM-4      | 35          | 12.24       | 65.03                   | 1860         | 3.27             |
| NaMica    | 35          | 13.31       | 61.97                   | 1630         | 3.21             |
| LTA       | 35          | 13.72       | 60.81                   | 1552         | 3.19             |
| FAU (NaX) | 35          | 14.51       | 58.53                   | 1411         | 3.15             |
| SGU-29    | 35          | 18.80       | 46.29                   | 862          | 2.94             |
| H-CST     | 35          | 23.56       | 32.69                   | 486          | 2.69             |

[0194]

[0195] 시뮬레이션된 폐기물 용액 조성:  $\text{Sr}^{2+}$  (35 ppb),  $\text{Na}^+$  (115,000 ppm, 또는 5 M), pH = 14. 배치 조건 1 L/g, 25 °C에서 평형 시간 12 h.

[0197] 분배 계수  $K_d$ 는  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제의 1 g 당  $\text{Sr}^{2+}$ 의 제거된 양과 용액 1 mL 당 잔류  $\text{Sr}^{2+}$  양 (식 1)의 비율이며,

$$K_d = \frac{([\text{Sr}^{2+}]_i - [\text{Sr}^{2+}]_f)}{[\text{Sr}^{2+}]_f} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

[0198]

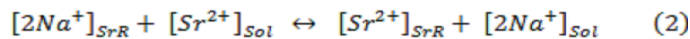
[0199] 여기서,  $[\text{Sr}^{2+}]_i$ 와  $[\text{Sr}^{2+}]_f$ 는  $\text{Sr}^{2+}$ 의 초기 농도 및 최종 농도이고,  $V$ 는 상기 용액의 mL 부피이며, 및  $m$ 은 g단위로  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제의 무게이다. 상기 결과를 바탕으로, 본 발명자들은, 가장 우수한 두 개의 샘플인 Na-SGU-7과 Na-CST를 각각 46,000 ppm (2 M) 및 115,000 ppm (5 M)의  $\text{Na}^+$ 의 존재 하에서 ppt 수준 방사능  $^{90}\text{Sr}$  제거를 위해 시험되는 두 개 후보자로서 선택하였다 (상기 [표 3] 참조).

[0200] 상기 시험한 2 M  $\text{Na}^+$  용액 중  $^{90}\text{Sr}$ 의 방사능은 28,100 Bq/L이며, 이것은 5.4 ppt 또는  $6.0 \times 10^{-11}$  M에 상응한다 (도 8b). 상기 결과는 Na-SGU-7이 상기 2 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터  $^{90}\text{Sr}$  이온들의 35.6% (20.82 picomole/Lg)를 여전

히 제거할 수 있으며, 여기서  $\text{Na}^+$  (2 M)의 농도가  $^{90}\text{Sr}$ 의 농도보다 330 억 배 더 높다. Na-SGU-7의 계산된  $K_d$ 는 536 mL/g이었다. 동일한 조건에서 Na-CST는  $^{90}\text{Sr}$ 의 7.5% 또는 1,790 Bq/Lg 만 제거할 수 있었으며, 이것은 NaSU-7의 것보다 5.4 배 더 낮다. 상기 Na-CST의  $K_d$ 는 69 mL/g이며, 이것은 Na-SGU-7 (536 mL/g)보다 7.8 배 더 낮다.

[0201] 상기 시험한 5 M  $\text{Na}^+$  용액에서  $^{90}\text{Sr}$ 의 상기 방사능은 32,100 Bq/L이고, 이것은 6.2 ppt 또는  $6.8 \times 10^{-11}$  M에 상응한다. Na-SGU-7은 상기 5 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터 상기  $^{90}\text{Sr}$  이온의 10.9% (7.21 picomole/Lg)를 여전히 제거할 수 있었고 (도 8c), 이것은 115,000 ppm의  $\text{Na}^+$  이온의 존재에도 불구하고  $^{90}\text{Sr}$ 의 3,400 Bq/Lg에 상응하며, 상기  $\text{Na}^+$  이온의 농도는  $^{90}\text{Sr}$ 의 것보다 730 억 배 더 높다. 상기 Na-SGU-7의 계산된  $K_d$ 는 119 mL/g이었다. 동일한 조건에서 Na-CST에 의해 제거된 상기 방사능은 4.4% (2.86 picomole/Lg) 또는 1,350 Bq/Lg이고, 이것은 Na-SGU-7의 것보다 2.5 배 더 낮았다. 상기 Na-CST의  $K_d$ 는 44 mL/g이며, 이것은 Na-SGU-7의 것보다 2.7 배 더 낮았다.

[0202] 상기 결과는 Na-SGU-7이 5 M  $\text{Na}^+$ 를 함유하는 상기 핵 폐기물 용액으로부터 심지어 ppt 수준의 방사능  $^{90}\text{Sr}$ 을 제거할 수 있는 가장 좋은 물질이라는 것을 명확히 나타낸다. 두 물질들의 상대적 양이온 교환 에너지를 조사하기 위해, 본 발명자들은 298K에서 Na-SGU-7과 Na-CST, 및 그것들의  $\text{Sr}^{2+}$ -교환 형태에 대한 분자 역학 시뮬레이션을 수행하였다. 두 경우에서,  $\text{Sr}^{2+}$  교환도는 단위 셀당 하나의  $\text{Sr}^{2+}$  이온 (1 puc)으로 제한되어  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환도가 매우 낮은 반면  $\text{Na}^+$ 의 농도는 매우 높은 실제 교환 조건에 가능한 가깝게 교환 조건을 만들었다. 본 발명자들이, Na-CST에 대해 사용된 단위 셀 공식, 대칭, 및 파라미터가  $\text{Na}_8\text{Ti}_8\text{Si}_4\text{O}_{28} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $P4_2/\text{mcm}$ , 및  $a=b=7.8082 \text{ \AA}$ ,  $c=11.9735 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  이었다. 상기  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환 과정은 식 (2)에 의해 표현되었다.



[0203]

[0204]  $E_1$   $E_2$   $E_3$   $E_4$

[0205] 여기서  $[\ ]_{\text{SrR}}$  및  $[\ ]_{\text{Sol}}$ 은 Sr-remover 및 용액에서 괄호 안의 종들의 농도를 각각 나타낸다.  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제 ( $\Delta E_R$ )에 대한 양이온 교환 반응 엔탈피 변화는 식 (3)으로부터 획득되었다.

$$\Delta E_R = (E_3 + E_4) - (E_1 + E_2) \quad (3)$$

[0207] 상기 획득된  $\Delta E_{\text{SGU-7}}$  및  $\Delta E_{\text{CST}}$ 는 각각, -99.19 kcal/mol 및 -64.89 kcal/mol이며, 이것은 Na-SGU-7가 Na-CST보다  $\text{Sr}^{2+}$ 에 1.5 배 더 높은 열역학 친화도를 가지는 것을 나타낸다.

[0208] 상기 결과는 Na-SGU-7가 극단적으로  $\text{Na}^+$ 가 풍부한 용액에서  $\text{Sr}^{2+}$ -제거에 있어서 Na-CST보다 더 우수한 이유를 설명한다. 이것은 또한 열역학적 안정성의 획득이 고농축  $\text{Na}^+$  조건 하에서  $\text{Sr}^{2+}$ 의 효과적 추출을 위한 원동력임을 나타낸다. 이것과 일치하여, 다양한 온도에서 획득된 SGU-7 및 CST의  $\text{Na}^+$ - 및  $\text{Sr}^{2+}$ -교환 형태의 *in situ* 분말 X-선 회절 패턴의 비교에 따르면, SGU-7의 열적 안정성이  $\text{Na}^+$ 를  $\text{Sr}^{2+}$ 로 대체할 때 70°C에서 180°C만큼 증가함을 나타낸다. 그러나, 상기  $\text{Sr}^{2+}$ -유도 열 안정성 증가는 CST로부터 관찰되지 않았다. 오히려, 최대로  $\text{Sr}^{2+}$ -교환된 CST는 225°C 이상의 온도에서 열 안정성 감소 현상을 나타낸다. 따라서 본 발명자들은 구조적 안정성의 획득이 극단적으로 고농축  $\text{Na}^+$  조건에서 CST보다 SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ 에 대한 특별하게 더 높은 친화도에 대한 주요 원동력으로 작용한다고 결론을 얻었다.

[0209] 6.  $\text{Na}^+$  고농축 용액으로부터 Na-SGU-7의  $^{226}\text{Ra}$ -포집 능력 평가

[0210] SGU-7이 고농축  $\text{Na}^+$  용액에서  $^{90}\text{Sr}$ 을 포집하는 뛰어난 능력을 가지고 있다는 정보를 얻은 후, 본 발명자들은 SGU-7의  $^{226}\text{Ra}$ -포집 능력을 설명하는 실험을 수행했으며, 이것은  $^{226}\text{Ra}$  및  $^{90}\text{Sr}$ 이 주기율표에서 동일한 족에 속하

기 때문이다. 실제로,  $^{226}\text{Ra}$ 은 자연에서 발견된 U의 가장 풍부한 (99.3%) 동위원소인  $^{238}\text{U}$ 로부터 생산된다.  $^{226}\text{Ra}$ 의 반감기는 1,622 년이며, 이는 방사성 폐암을 일으키는 발암성 가스인  $^{222}\text{Rn}$ 로 변환된다. 따라서, 지하수 및 방사성 액체 폐기물로부터 방사성  $^{226}\text{Ra}$ 의 효과적인 포집은 인간의 건강을 위해 매우 중요하다. 따라서, 본 발명자들은 중성 pH 조건하에서 2 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터 SGU-7의  $^{226}\text{Ra}$ -포집 능력을 평가했다. 본 발명자들이 2 M  $\text{Na}^+$  용액 조건을 선택한 이유 중 하나는 그 결과를  $^{226}\text{Ra}$ -포집 능력이 가장 높은 Na-4-Mica의 결과와 비교하기 위한 것이다. 또 다른 이유는 SGU-7이 2 M  $\text{Na}^+$  용액에서 효과적으로  $^{226}\text{Ra}$ 를 포집할 수 있다면 지하수로부터 반드시  $^{226}\text{Ra}$ 를 포집할 수 있기 때문이다.  $^{226}\text{Ra}$  용액 ( $^{226}\text{RaCl}_2$ 의 형태로서)의 초기 방사능은 43,000 Bq/L였고, 이는 화학적 농도로서 1.1 ppb에 대응한다.  $^{226}\text{Ra}$  포집 실험은 20 mL의  $^{226}\text{Ra}$  용액 및 20 mg의 Na-SGU-7을 이용하여 1 L/g의 조건하에서 수행되었다. 그 결과는  $\text{Na}^+$  (2 M)의 농도가  $^{226}\text{Ra}^{2+}$ 의 농도보다 4억 배가 높다는 사실에도 불구하고 Na-SGU-7은 2 M  $\text{Na}^+$  용액으로부터  $^{226}\text{Ra}$  이온들의 34.1% (1.71 nanomole/Lg)를 포집할 수 있음을 보여준다 (도 8d). 동일한 조건 하에서 Na-4-Mica는 5.5% (0.28 nanomole/Lg)만 포집하였고, 이것은 Na-SGU-7의 것보다 5.1 배 낮은 것이다. Na-SGU-7 및 Na-4-Mica의 계산된  $K_d$  값은 각각 516 mL/g 및 58 mL/g이었다. 따라서, SGU-7은 또한 2 M  $\text{Na}^+$  용액에서 우수한  $^{226}\text{Ra}$  포집 능력을 가진다.

## 7. 지하수로부터 Na-SGU-7의 $\text{Sr}^{2+}$ -포집 능력 평가

$\text{Sr}^{2+}$ 의 경우에서, 본 발명자들은 Na-SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ -포집에 대한 평가를 지하수로 확장하였다. 이를 위해,  $\text{Sr}^{2+}$ 로 오염된 모의의 중성 지하수로서 42 ppb  $\text{Sr}^{2+}$ , 131.3 ppm  $\text{Na}^+$ , 24.1 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , 10.1 ppm  $\text{Mg}^{2+}$ , 및 7.3 ppm  $\text{K}^+$  이온들은 포함하는 수성 용액이 사용되었다.  $\text{Sr}^{2+}$  제거 실험은 또한 20 mL의 지하수 및 20 mg의 흡착제를 사용하여 1 L/g의 조건하에서 수행되었다. Na-SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 능력과 12 개의 다른  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제들의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 능력을 비교하였다 (도 9a 및 하기 [표 4]). 또한, Na-SGU-7과 Na-CST의 차이는 작았지만, Na-SGU-7은  $\text{Sr}^{2+}$ -오염된 지하수로부터  $\text{Sr}^{2+}$  제거에서 가장 높은 성능을 보였다. 본 결과는 Na-SGU-7 또한 뜻하지 않게 오염된 토양과 지하수로부터  $^{90}\text{Sr}$ 의 효과적인 제거를 위해  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제로서 사용될 수 있음을 보여준다.

[표 4]

| 샘플       | 화학조성                                                                                          | 초기 농도 (ppb) | 최종 농도 (ppb) | $\text{Sr}^{2+}$ 제거 (%) | $K_d$ (mL/g) | Log $K_d$ (mL/g) |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------------------|--------------|------------------|
| Na-SGU-7 | $\text{Na}_{1.9}\text{VSi}_4\text{O}_{10.95}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$                        | 42.2        | 0.29        | 99.31                   | 144517       | 5.16             |
| Na-CST   | $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                 | 42.2        | 0.30        | 99.29                   | 140611       | 5.15             |
| KMS-1    | $\text{K}_{2x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{3-x}\text{S}_6$ ( $x = 0.5-0.95$ )                        | 42.2        | 2.23        | 94.72                   | 17924        | 4.25             |
| FAU      | $\text{Na}_{88}(\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384})\cdot x\text{H}_2\text{O}$        | 42.2        | 4.29        | 89.84                   | 8846         | 3.95             |
| AM-1     | $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}\cdot x\text{H}_2\text{O}$                              | 42.2        | 5.69        | 86.52                   | 6418         | 3.81             |
| LTA(NaA) | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\cdot x\text{H}_2\text{O}$                                          | 42.2        | 14.97       | 64.53                   | 1819         | 3.26             |
| Na-Pmica | $\text{Na}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Mg}_{1.75}\text{Si}_{2.75}\text{AlO}_{8.25}(\text{OH})_2$ | 42.2        | 20.38       | 51.71                   | 1071         | 3.03             |
| SGU-29   | $\text{Na}_{1.15}\text{K}_{0.84}\text{CuSi}_5\text{O}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$          | 42.2        | 25.90       | 38.63                   | 629          | 2.80             |
| AM-6     | $\text{Na}_{1.12}\text{K}_{0.85}\text{VSi}_5\text{O}_{13}\cdot x\text{H}_2\text{O}$           | 42.2        | 26.29       | 37.70                   | 605          | 2.78             |
| ETS-10   | $\text{Na}_{1.11}\text{K}_{0.83}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot x\text{H}_2\text{O}$          | 42.2        | 26.45       | 37.32                   | 595          | 2.77             |
| ETS-4    | $\text{Na}_{1.41}\text{K}_{0.22}\text{TiSi}_{2.7}\text{O}_{8.2}\cdot x\text{H}_2\text{O}$     | 42.2        | 28.32       | 32.89                   | 490          | 2.69             |
| AM-4     | $\text{Na}_{1.8}\text{TiSi}_{1.8}\text{O}_{5.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$                     | 42.2        | 35.78       | 15.21                   | 179          | 2.25             |
| H-CST    | $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7\cdot x\text{H}_2\text{O}$                                  | 42.2        | 40.64       | 3.70                    | 38           | 1.58             |

지하수 조성:  $\text{Sr}^{2+}$  (0.042 ppm),  $\text{Na}^+$  (131 ppm),  $\text{Ca}^{2+}$  (24 ppm),  $\text{Mg}^{2+}$  (10 ppm),  $\text{K}^+$  (7 ppm). 배치 조건 1 L/g, 25°C에서 평형 시간 12 h.

[0217] 본 발명자들은 지하수로부터  $\text{Sr}^{2+}$ 의 소멸을 분석하는 동안, 지하수에서 상기 경쟁 이온들의 농도 변화 또한 분석하였다. 본 발명자들은 모의 지하수로부터 99.7%의  $\text{Sr}^{2+}$ 가 소멸되는 동안, 81.6%의  $\text{Ca}^{2+}$ , 63.7%의  $\text{Mg}^{2+}$ , 및 8.5%의  $\text{K}^+$  또한 소멸되었음을 확인하였다 (도 9b). 반면,  $\text{Na}^+$ 의 초기 농도 (131.3 ppm)는 다른 금속이온들보다 훨씬 높음에도 불구하고  $\text{Na}^+$ 의 농도는 42% (55.1 ppm)가 증가했다. 따라서, 본 결과는 SGU-7 내에 존재하는  $\text{Na}^+$  이온이  $\text{K}^+$ 의 초기 농도 (7.3 ppm)가  $\text{Na}^+$ 의 초기 농도 (131.3 ppm)보다 훨씬 작음에도 불구하고  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및 심지어  $\text{K}^+$ 로 대체되었음을 보여준다. 상기 결과는 SGU-7의 금속 이온에 대한 친화성이  $\text{Na}^+ \ll \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$  순서로 증가함을 보여준다. 이 결과는 또한, 금속 이온의 원자가 전하가 동일할 때, SGU-7이 1가 양이온보다 2가 양이온에 대해 더 높은 친화력을 가지며, 더 단단한 (더 작은) 양이온에 비해 더 부드러운 (더 큰) 양이온에 더 높은 친화력을 가짐을 보여준다. Na-CST는 또한 유사한 양이온 친화도 프로파일을 보여 주었다. 그러나, Na-CST의 경우, 호스트로의  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{K}^+$ 의 이온 교환량은 SGU-7로의 이온 교환량보다 더 높았다. 이 현상은 비록 소량이지만 Na-CST가 SGU-7보다  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{K}^+$ 에 대한 친화력이 더 높다는 것을 보여준다. 이 결과는 지하수로부터  $\text{Sr}^{2+}$ 를 포집하는 동안 SGU-7이 Na-CST보다 우수한  $\text{Sr}^{2+}$ -포집 능력을 보이는 이유를 설명한다.

#### [0218] $\text{Sr}^{2+}$ 의 제거 속도

[0219]  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 속도는  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제의 성능을 평가하면서 확인해야 할 중요한 점들 중 하나이다.  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 의 상기 1 L/g 조건하에서 지하수로부터 99% 이상의  $\text{Sr}^{2+}$  이온이 SGU-7에 의해 5 분 이내에 제거되었다 (도 9c). 본 결과는 지하수로부터 Na-SGU-7에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  제거 속도가 매우 빠름을 나타낸다. 확인해야 할 또 다른 중요한 점은 Sr-제거제의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 용량이다. 이는 주어진 양의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제 및 주어진 부피의 상기 용액에 대해  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제가 95% 이상의 양의  $\text{Sr}^{2+}$ 를 제거할 수 있는 최고의  $[\text{Sr}^{2+}]_i$ 를 수득함으로써 수행될 수 있고, 이는 용액에서 오염된  $\text{Sr}^{2+}$ 를 제거하기 위해 요구되는  $\text{Sr}^{2+}$  제거제의 양에 관한 매우 유용한 정보를 제공하기 때문이다. SGU-7은 1 L/g 조건 하에서  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 31.4 \text{ ppm}$ 의 지하수로부터 95.1 %의  $\text{Sr}^{2+}$ 를 제거 할 수 있음을 발견했다 (도 9d 및 하기 [표 5]). 상기 수득된  $K_d$  값은  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 31.4 \text{ ppm}$ 에서  $10^4 \text{ mL/g}$ 보다 높았다. 이 결과는 SGU-7이 지하수에서  $\text{Sr}^{2+}$  제거 용량이 매우 높다는 것을 나타낸다.

[0220] [표 5]

| 초기 농도<br>(ppm) | 최종 농도<br>(ppm) | $\text{Sr}^{2+}$ 제거<br>(%) | $K_d$<br>(mL/g) | Log $K_d$<br>(mL/g) |
|----------------|----------------|----------------------------|-----------------|---------------------|
| 0.043          | 0.0003         | 99.29                      | 140667          | 5.15                |
| 0.118          | 0.0006         | 99.50                      | 199678          | 5.30                |
| 0.556          | 0.0019         | 99.66                      | 290695          | 5.46                |
| 1.166          | 0.0038         | 99.67                      | 302646          | 5.48                |
| 5.628          | 0.0297         | 99.47                      | 188751          | 5.28                |
| 10.696         | 0.1070         | 99.00                      | 98963           | 5.00                |
| 21.272         | 0.4580         | 97.85                      | 45445           | 4.66                |
| 31.444         | 1.5480         | 95.08                      | 19313           | 4.29                |

[0221]

[0222] 지하수 조성:  $\text{Na}^+$ : 131 ppm,  $\text{Ca}^{2+}$ : 24 ppm,  $\text{Mg}^{2+}$ : 10 ppm,  $\text{K}^+$ : 7 ppm. 배치 조건 1 L/g, 25℃에서 평형 시간 12 h.

[0223]  **$\text{Sr}^{2+}$ -포집 능력에 대한 온도의 영향**

[0224]  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제를 얻기 위한 또 다른 중요한 정보는  $\text{Sr}^{2+}$ -포집 능력에 대한 온도의 영향이다. SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제 용량은 10℃ 내지 70℃의 온도에 관계없이 >99%로 동일하게 유지되었다.

[0225] **작동 가능한 pH 범위 및 '1-당량' 조건하에서  $\text{Sr}^{2+}$  제거도**

[0226]  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제의 품질을 평가하기 위해 확인해야 할 다른 두 가지 중요한 점은  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제가  $K_d > 10,000 \text{ mL/g}$  (또는  $\log K_d > 4$ )와 같이 상당히 높은 성능을 보이는 작동 가능한 pH 범위 및 '1-당량(one-equivalent)' 조건하에서  $\text{Sr}^{2+}$  제거제에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  제거 정도이다. 여기서, '1-당량' 조건은 상기 용액에 상주하는 총  $\text{Sr}^{2+}$  이온 수가 시험(대상) 농도(a concentration of interest)에서  $\text{Sr}^{2+}$  제거제에 상주하는 총  $\text{Sr}^{2+}$ -교환 가능 사이트 수와 같다는 것을 의미한다. 따라서,  $[\text{Sr}^{2+}]_i$ 가 감소되면, 상기 용액의 총 부피가 증가하여 주어진 양의  $\text{Sr}^{2+}$  제거제에 대해 1 당량의  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 유지한다. 예를 들어, SGU-7의 경우,  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 일 때, 그것의 이온 교환 자리에 기초하여 1 g의 SGU-7에 대하여 같은 수의  $\text{Sr}^{2+}$ 를 제공하기 위하여 205 L만큼의  $\text{Sr}^{2+}$  용액이 필요하다. 이것은 또한 일상적으로 사용되는 1 L/g 조건이  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 으로 SGU-7에 적용된 경우, SGU-7의 교환 가능한 부피의 아주 작은 부분만이 이용되었음을 보여준다. 그럼에도 불구하고, 1 L/g 조건이 널리 사용되는 이유는  $^{90}\text{Sr}$ 이 매우 낮은 농도에서도 강한 독성이 있기 때문에 이온 교환 평형을 상기 용액으로부터  $\text{Sr}^{2+}$ 를 완전히 제거하는 방향으로 밀어내는 것이다.  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 으로 이러한 '1-당량' 조건 하에서  $K_d > 10 \text{ mL/g}$ 인  $\text{Sr}^{2+}$  용액의 작동 가능한 pH는 3 내지 14 이었다. (도 9e). 이러한 pH 범위는 KMS-1의 것과 동일하다. 그러나, SGU-7의  $K_d$ 는 1,366,000 mL/g인 반면, KMS-1의  $K_d$ 는 25,000 mL/g이므로, pH = 3.2에서 SGU-7은 KMS-1보다 우수한 성능을 나타낸다 (하기 [표 6] 참조). 또한, KMS-1에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  흡수는 4 내지 6의 pH 범위에서 55 mg/g 초과인 반면, SGU-7에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  흡수는 3 내지 13의 pH 범위에서 105 mg/g 초과이다. 이는  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 능력에서 SGU-7이 KMS-1보다 우수하다는 것을 추가로 입증한다. 흥미롭게도, pH = 7 (109.0 mg/g)에서 SGU-7에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  흡수는 작지만 산성 또는 염기성 조건 (106.0 mg/g 내지 108.5 mg/g)보다 약간 높다. 이러한 현상은 산성 조건 하에서  $\text{H}^+$  및 염기성 조건 하에서  $\text{Na}^+$  이온과 같은 여분의 양이온이 존재하고, 이러한 여분의 양이온들이  $\text{Sr}^{2+}$ 의 SGU-7로의 이온 교환을 방해한다는 사실에서 발생하는 것으로 보인다. pH = 2에서, SGU-7에 의한  $\text{Sr}^{2+}$  흡수는 특히 매우 낮았다 (19.0 mg/g). 이는 SGU-7의 구조가 3 내지 14의 pH 영역에서 안정적이지만 (도 10) pH 2.6에서 붕괴되기 때문에 발생한다.

[0227] [표 6]

| 샘플                              | pH     | 초기 농도 (ppm) | 최종 농도 (ppm) | $\text{Sr}^{2+}$ 제거 (%) | $K_d$ (mL/g) |
|---------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------------------|--------------|
| Na-SGU-7 <sup>a</sup><br>KMS-1* | pH~3.2 | 4.10        | 0.003       | 99.93                   | 1365667      |
|                                 |        | 4.09        | 0.153       | 96.26                   | 24986        |

[0228]

[0229] 배치 조건 1 L/g, 25℃에서 평형 시간 12 h. \* [M. J. Monos, N. Ding and M. G. Kanatzidis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2008, **105**, 3696-3699.]에서부터 수득함.

[0230] 흥미롭게도, SGU-7의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거 용량이 지하수의  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 양보다 훨씬 큰  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서, pH는 3에서 14로 약간 증가함에도 불구하고,  $\text{Sr}^{2+}$ -제거도는 점차 증가하였다 (도 9f). 가장 현저하게,

5M  $\text{Na}^+$  용액에서,  $[\text{Sr}^{2+}]_i = 1.03 \text{ ppm}$ 인 1 L/g 조건 하에서, pH가 증가함에 따라 상기 용액으로부터의  $\text{Sr}^{2+}$ -제거도는 급격히 증가하였다 (도 9g). 따라서,  $\text{Sr}^{2+}$ -제거도는 pH 3 및 7에서 7.8% 및 14.5 %에 불과하지만, pH 13 및 14에서 각각 98.8% 및 99.1%이었다. 이것은 pH가 14인 방사성 액체 폐기물 용액의 폴로부터 직접적으로 방사성  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 를 제거하는 데 사용될 수 있기 때문에  $\text{Sr}^{2+}$ -제거제에 매우 바람직한 특성이다. Na-CST도 유사하게 작동하지만  $\text{Sr}^{2+}$  제거도는 낮다 (도 11).

[0231]

## 8. SGU-7의 $\text{Cs}^+$ -포집 능력 평가

[0232]

SGU-7은  $\text{Sr}^{2+}$  및  $\text{Ra}^{2+}$ 와 같은 더 부드러운 2가 양이온에 대해 높은 친화력을 보여 주지만, 본 발명자들은 SGU-7의  $\text{Cs}^+$ -포집 능력도 평가하였다.  $\text{Cs}^+$ 의 초기 농도 ( $[\text{Cs}^+]_i$ )가 각각 8 ppb 및 24 ppb 인 1 L/g 지하수 조건 하에서, 각각의  $\text{Cs}^+$  제거도는 각각 77% 및 75%이었다 (도 9h). 상응하는  $K_d$  값은 각각 3,367 mL/g 및 2,946 mL/g이었다.  $[\text{Cs}^+]_i$ 가 24 ppb (2,946 mL/g) 인 SGU-7의  $K_d$  값은 보고된 두 가지 최적의 물질들의  $K_d$  값인 17,500 mL/g (K-SGU-45) 및 3,300 mL/g 내지 4,900 mL/g (CST)보다 낮지만, 이는 여전히 3번째 최적의 물질인 2,300 mL/g (Na-PMica)보다 높으며, 이는 26 ppb의  $[\text{Cs}^+]_i$ 로 유사한 1 L/g 지하수 조건하에서 측정되었다. 이미 2 개의 2가 양이온인 각각 24.1 ppm 및 10.1 ppm의 상당한 양의  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$ 과, 다른 1가 양이온인 각각 131.3 ppm 및 7.3 ppm의 훨씬 더 많은 양의  $\text{Na}^+$  및  $\text{K}^+$ 가 있음에도 불구하고, SGU-7이 여전히 상기 지하수로부터  $\text{Cs}^+$ 를 포집할 수 있다는 사실은 사실상 상당히 흥미롭다. 이것은 다시 한 번 SGU-7이 더 부드러운 양이온에 훨씬 더 높은 친화력을 가짐을 보여준다.

[0233]

## 9. SGU-7의 재사용 실험

[0234]

SGU-7을 재사용하기 위한 가능한 수단으로서, 본 발명자들은 5 M NaCl 용액을 사용하여  $\text{Na}^+$  이온으로 Sr(95)-SGU-7로부터  $\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거하는 실험을 수행하였다. 500 mL의 5 M NaCl 용액으로 2 시간 동안 0.5g의 Sr(95)-SGU-7을 4 회 세척한 후에도, 여전히  $\text{Sr}^{2+}$ 의 2 %가 SGU-7 내에 남아있다. 이는 고도로 농축된  $\text{Na}^+$  용액에 의해 SGU-7이 재생되어 고도로  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ -오염된 용액에서  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  이온을 제거할 수 있음을 나타낸다. 그러나 42 ppb와 같이  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 의 농도가 매우 낮은 경우, 1 L/g 조건하에서 지하수로부터  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  제거도는 주기 수가 증가함에 따라 점진적으로 감소하며, 고농도  $\text{Na}^+$  이온을 사용하여 사용된 Na-SGU-7의 재생은 매우 소량의  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 로 오염된 상기 용액으로부터  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 를 제거하는데 효과적이지 않음을 나타낸다.

[0235]

## 10. 결론

[0236]

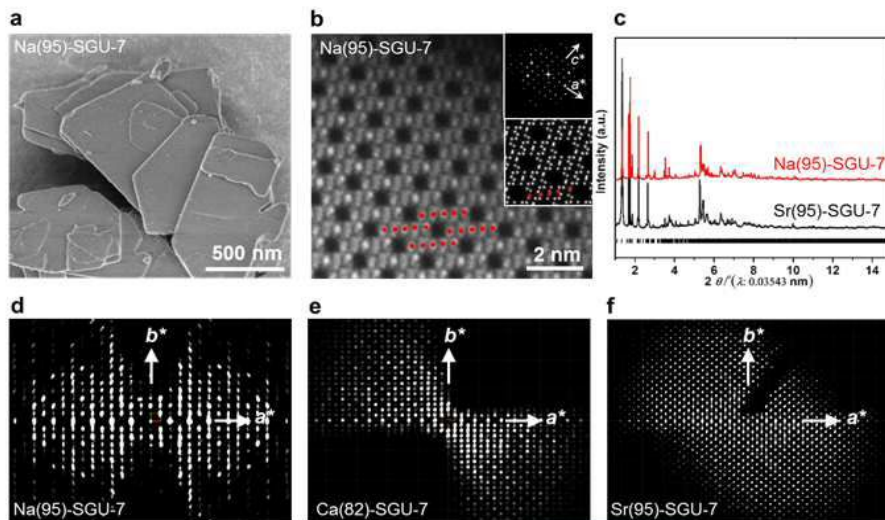
요약하면, SGU-7은 단위 셀 파라미터가  $P12_1/a1$ 의 공간 그룹으로  $a=23.58 \text{ \AA}$ ,  $b=30.04 \text{ \AA}$ ,  $c=12.31 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100.2^\circ$ 인 신규 층상 미세다공성 바나도실리케이트 물질이다. 상기 물질은 폐핵연료봉 재처리 과정 중에 생산되는 높은 pH (>13)의 극단적으로  $\text{Na}^+$ 가 풍부한 (> 5 M) 액체 폐기물로부터 극단적으로 생물 독성을 갖는 ppt 수준의 미량의  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 을 제거하는 우수한 능력을 나타내며, 심지어 31 ppm만큼 높은  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  농도의 우연히 오염된 지하수로부터 대부분의  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  이온들을 제거한다. 열역학 안정성의 획득 및 구조적 안정성의 증가는 지하수 중  $\text{Na}^+$  및 다른 양이온과 관련하여  $^{90}\text{Sr}^{2+}$ 에 대한 그것의 탁월한 친화도 및  $\text{Sr}^{2+}$ 에 대한 탁월한 선택도에 대한 원동력이며 고농축  $\text{Na}^+$  (> 5 M) 액체 폐기물 및 우연히 오염된 지하수로부터  $\text{Sr}^{2+}$ 를 효과적으로 제거하는 능력을 부여한다. 또한, 2 M NaCl 용액으로부터 1-ppb 수준의  $^{226}\text{Ra}^{2+}$ 와 지하수로부터 ppb 수준의  $\text{Cs}^+$ 를 효과적으로 포집할 수 있다. 이것의 고유한 구조는 단리된 5핵 바나테이트 ( $\text{V}_5$ ) 체인들의 주기적 네트워크를 포함하고, 이것의 광학적 및 전기적 특성들이 향후 다양한 응용 분야에 이용될 수 있다.

[0238] 기술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

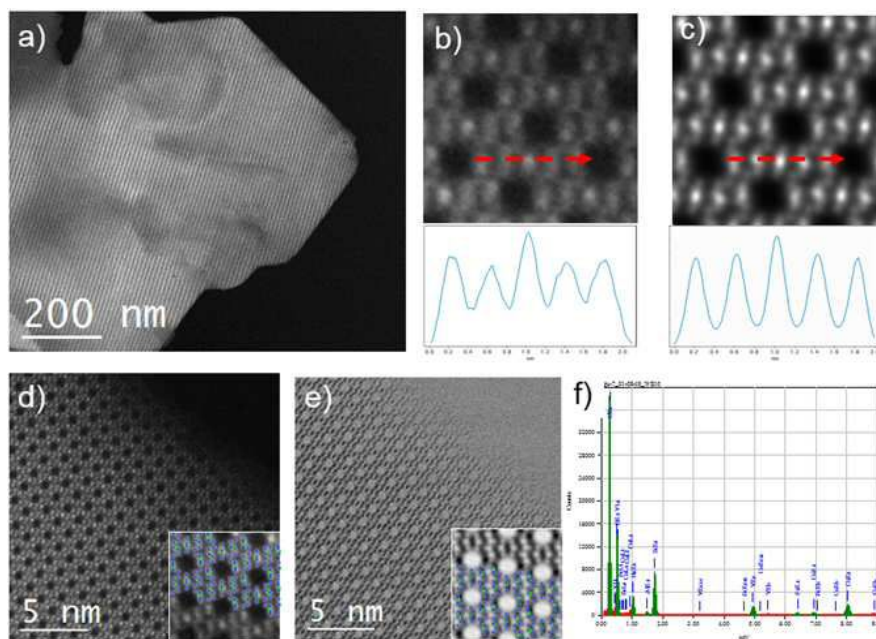
[0239] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

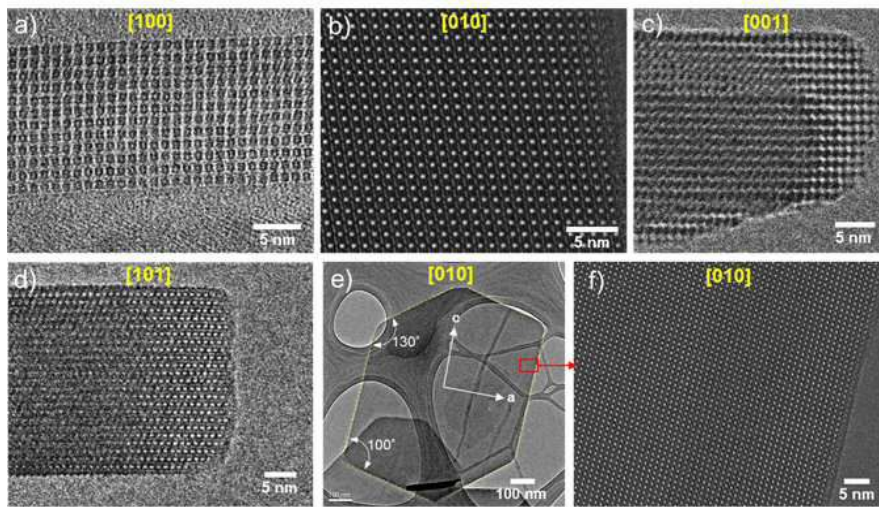
### 도면1



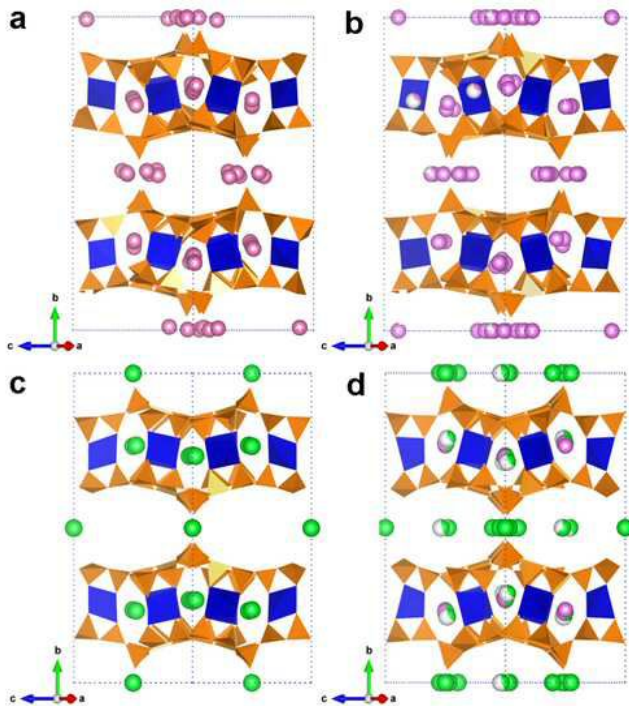
### 도면2



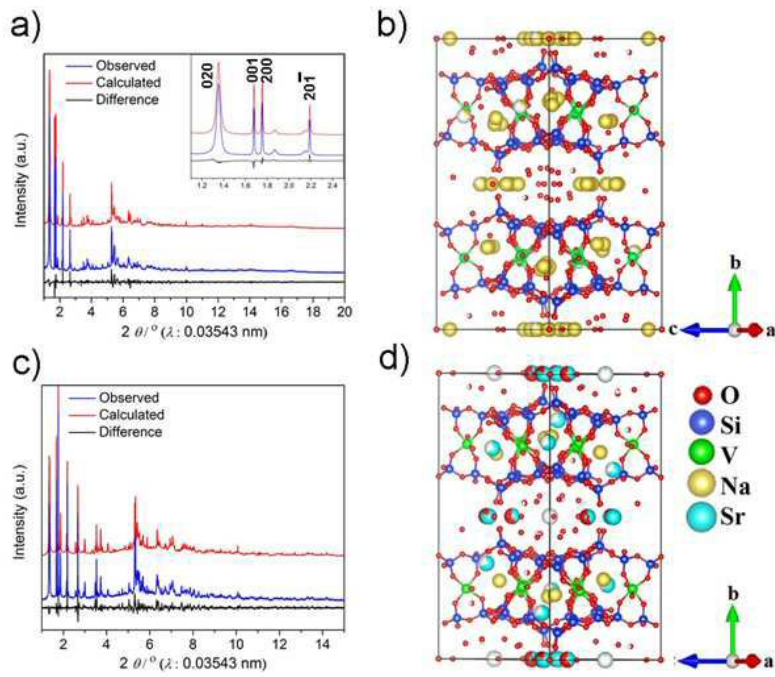
도면3



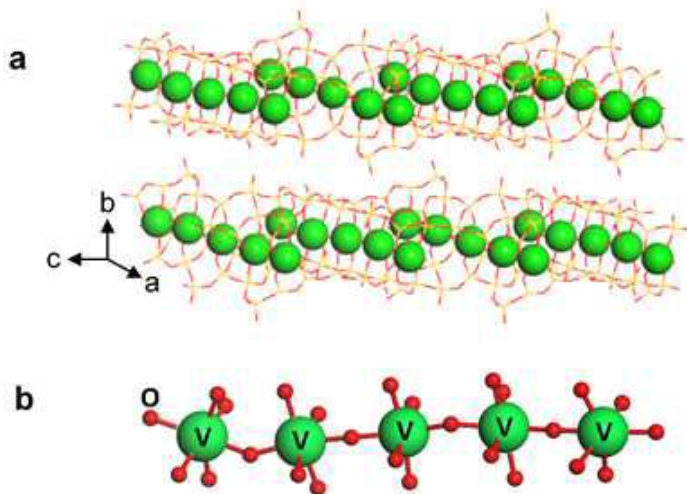
도면4



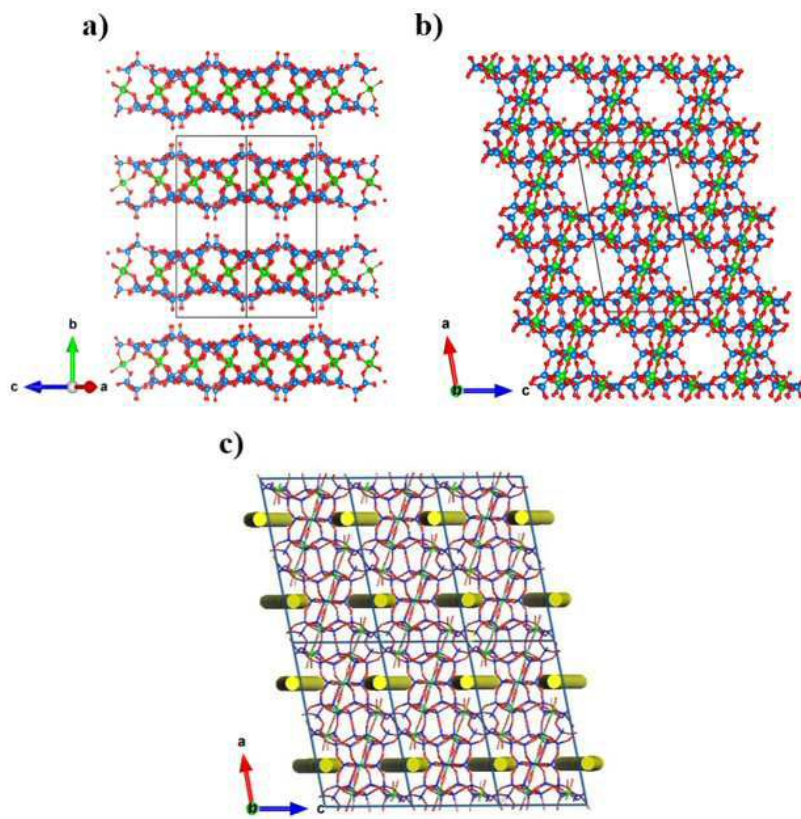
도면5



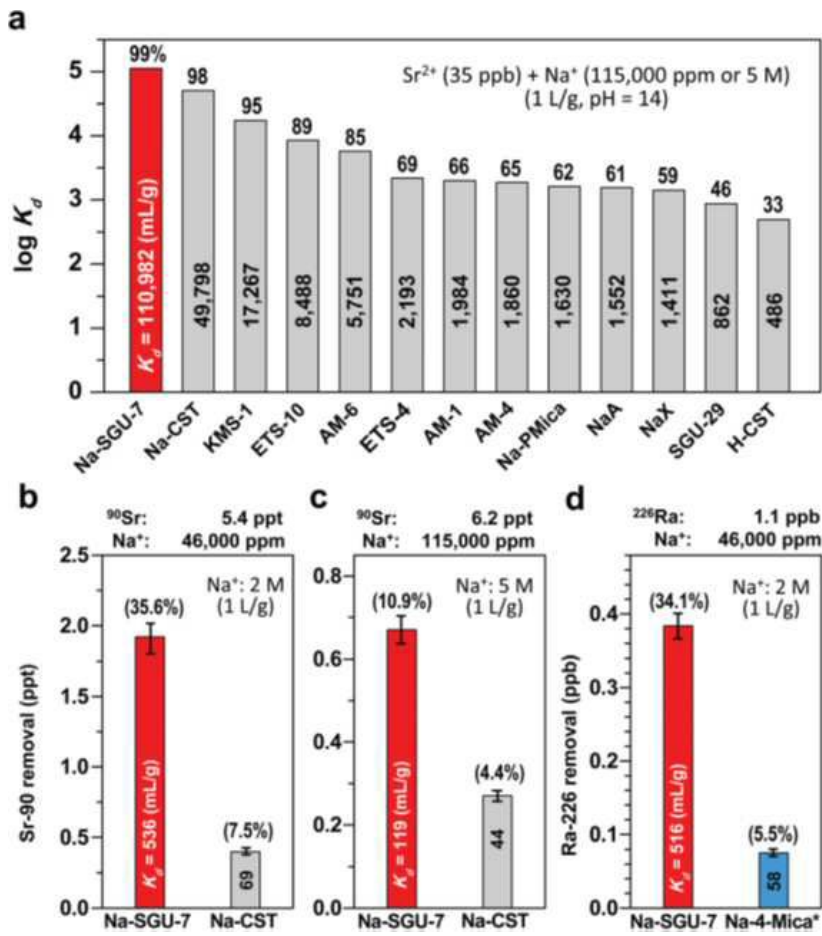
도면6



도면7

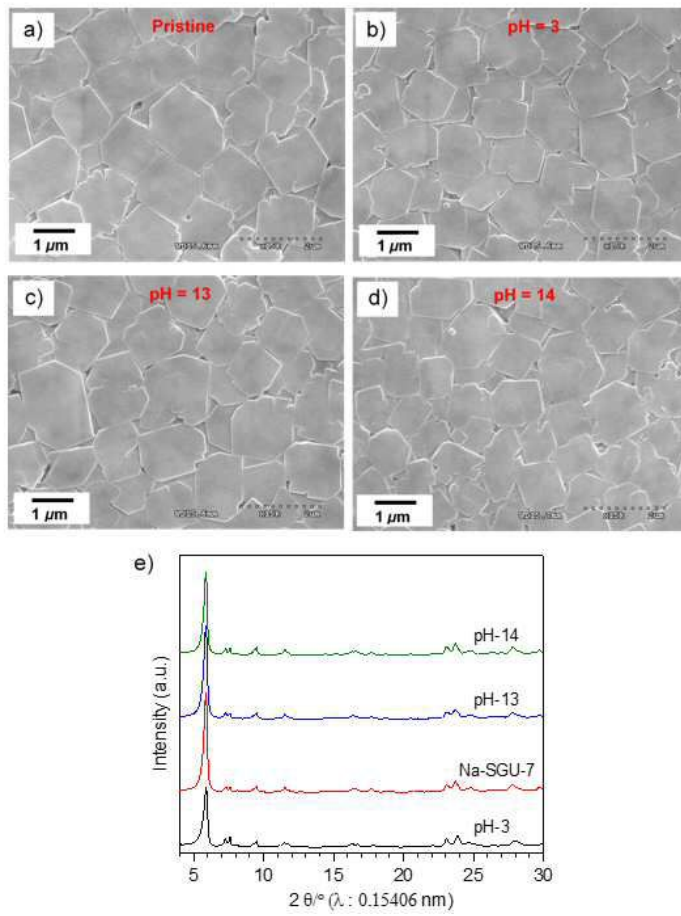


도면8





도면10



도면11

