

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0132172

(43) 공개일자 2022년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/18 (2006.01) *G21F 9/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/18 (2013.01)*G21F 9/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0037122

(22) 출원일자 2021년03월23일

심사청구일자 2021년03월23일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

박민범

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호

안혜진

경기도 시흥시 장곡로53번길 10, 218동 1003호

권성준

인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107동 901호

(74) 대리인

차준용

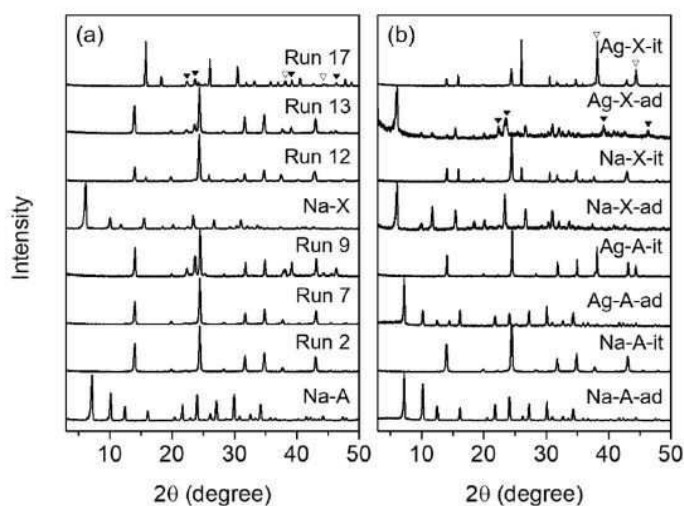
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질 및 방사성 요오드 고정화 방법

(57) 요약

본 발명은 방사성 요오드가 흡착된 FAU 제올라이트로서, 상기 FAU 제올라이트는 Na-X 제올라이트이고, 상기 Na-X 제올라이트는 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환되어 상기 방사성 요오드가 소달라이트-케이지(*sod-cage*) 내에 고정된 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질을 제공한다. Na-X는 Ag-X보다 CH_3I 흡착 능력이 낮았지만 흡착 요오드의 98%를 고정시킬 수 있었다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711106093
과제번호	2019R1F1A1061214
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	방사능 물질 저감을 위한 맞춤형 나노다공성 소재 설계 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2019.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

방사성 요오드가 흡착된 FAU 제올라이트로서, 상기 FAU 제올라이트는 Na-X 제올라이트이고, 상기 Na-X 제올라이트는 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환되어 상기 방사성 요오드가 소달라이트-케이지(*sod-cage*) 내에 고정된 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Na-X 제올라이트는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1.2인 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트의 소달라이트-케이지(*sod-cage*) 당 고정된 방사성 요오드의 비율($\text{I}^-/\text{sod-cage}$)이 0.8인 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트는 I 3d XPS 스펙트럼에서 I $3d_{5/2}$ XPS 피크가 619.5 eV에서 측정되는 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Na-X 제올라이트에 흡착된 CH_3I 의 흡착량은 140-280 mg/g-zeolite인 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질.

청구항 6

FAU 제올라이트로서 Na-X 제올라이트에 방사성 요오드를 흡착시키는 단계;

상기 요오드 흡착 Na-X 제올라이트를 제올라이트간(Interzeolite) 변환하여 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 변환하는 단계; 및

상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트의 소달라이트-케

이지(*sod-cage*)에 상기 방사성 요오드를 고정화하는 단계;를 포함하는,
소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 Na-X 제올라이트는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1.2인 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트의 소달라이트-케이이지(*sod-cage*) 당 고정된 방사성 요오드의 비율($\text{I}^-/\text{sod-cage}$)이 0.8인 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질 및 방사성 요오드 고정화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 2011년 후쿠시마 원전 참사를 계기로 각종 방사성 원소가 환경에 방출되면서 상기 방사성 원소의 위험에 대한 국민의 인식이 높아졌다. 그 중에서, 방사성 요오드는 대표적인 방사성 원소이다. 갑상선이 요오드를 쉽게 흡수하기 때문에 인간 갑상선암을 일으킨다. 대표적인 방사성 요오드 동위원소는 ^{131}I 와 ^{129}I 이다.

[0004] ^{131}I 는 8일의 짧은 반감기와 고도의 방사능을 가지고 있다. 그러나 ^{129}I 는 1.6×10^7 년의 비교적 긴 반감기와 대부분의 지질학적 환경에서 높은 이동성을 가지고 있어 가장 높은 복용량 기여자 중 하나이다. 심각한 원전사고가 발생하면 방사성 요오드화합물 중 가장 큰 비중을 차지하는 요오드화 메틸(CH_3I)과 같은 유기 요오드화합물 형태로 대기 중으로 방사성 요오드가 배출될 수 있다. 원전사고에서 방출된 가스에 포함된 휘발성 CH_3I 를 선택적으로 제거하기 위해 제올라이트 등의 흡착제를 사용한 건식 여과 시스템을 사용하여 CH_3I 를 포획하여 흡착물 내에 흡착할 수 있다.

[0005] 많은 연구에서 다양한 금속 이온 교환 제올라이트를 사용한 CH_3I 의 흡착 제거에 대해 조사하였다. 유사한 금속 함량을 가지며 다양한 금속으로 이온 교환 Y 제올라이트(프레임워크 타입 FAU) 평가에서 Ag-Y와 Cu-Y가 가장 높은 흡착 성능을 보였다.

[0006] 다른 요오드화 금속물과 비교했을 때, 요오드화 은(AgI)과 요오드화 구리(CuI)는 용해도가 훨씬 낮은 제품(각각 25 °C에서 $K_{sp} = 8.5 \times 10^{-17}$, 1.1×10^{-12})이기 때문에 비교적 강한 금속성 화학 결합을 가지고 있다. Ag로 이온 교환한 다양한 Zeolite 구조에 대한 CH_3I 흡착 성능의 비교도 보고되었다. CH_3I 가 Ag-zeolite에 흡착될 때, Ag^+ 는 I^- 와 결합되어 AgI의 형태로 저장될 수 있으며, CH_3^+ 는 zeolite 프레임워크 음전하 또는 추가 프레임워크 OH^- 에 결합된다. 다양한 Ag-zeolite 구조 중 Ag-X(FAU)와 Ag-Y는 가장 높은 수용 용량을 보였다. 반면, Na^+ 와 같은

다른 양이온과 교환된 zeolite 흡착물도 Ag-zeolite만큼 좋은 CH_3I 흡착 능력을 보였다.

- [0007] 유해물질의 제거 흡착에 사용되는 다른 기술과 달리, 흡착제의 촉매 변환과 재생에 의해 방사성 동위원소를 제거할 필요는 없다. 안전을 위해 흡착된 방사성 원소를 영구적으로 고정시키는 것이 훨씬 더 중요하다. CH_3I 를 흡착하여 제올라이트 구조 내부에 형성된 메탈 요오드 화합물은 예를 들어 요오드화 나트륨(NaI)(ca. 3.1 Å)와 AgI (ca. 2.8 Å)의 크기가 일반적으로 제올라이트 기공 크기(<10 Å)보다 작기 때문에 다시 탈착될 가능성이 있다. 방사성 요오드는 고온(>800°C)과 고압(>100MPa)을 가해 요오드가 함유된 제올라이트를 구조적으로 변형시켜 소달라이트(SOD)와 캔크리닛(CAN)과 같은 제올라이트 구조로 고정할 수 있는 것으로 알려졌다. 이것은 열간등방압 가압성형(Hot Isostatic Pressing, HIP) 기술로 알려져 있다.
- [0008] 또는 일부 제올라이트들은 가벼운 열수 조건(<200 °C 및 <2 MPa)에서 다른 구조로 변환될 수 있는데, 이를 제올라이트간 변환 기법(Interzeolite transformation)이라고 한다.
- [0009] 프레임워크 밀도(FD)가 낮은 제올라이트 구조는 오스왈드의 규칙에 의해 기술된 바와 같이 FD가 높은 구조로 변환될 가능성이 높다는 것은 잘 알려져 있다. 예를 들어, Si/Al = 1인 Zeolite A(LTA)는 쉽게 SOD 구조로 변환되며, Si/Al = 1 (FD = 12.9T/1000 Å³)과 유사한 구조적 특성을 갖지만 더 높은 FD = 17.2 T/1000 Å³를 갖는다. 또한, Si/Al = 1.2 (FD = 12.7 T/1000 Å³)를 갖는 zeolite X도 특정 열수 조건 하에서 SOD 구조로 변환될 수 있으며 ANA, *BEA, CHA, MAZ, MER 등의 다양한 프레임워크로 변환될 수 있다고 보고되었다.
- [0010] 도 1과 같이, 모든 SOD, LTA 및 FAU 구조에는 *sod*-cage라는 공통 하위 구조 단위가 있다. SOD는 *sod*-cage의 4-링을 공유하여 연결되며, LTA와 FAU의 *sod*-cage는 각각 이중 4-링(d4r)과 이중 6-링(d6r)으로 연결된다. 이에 따라 LTA와 FAU는 각각 8-링(4.1 Å³)과 12-링(7.4 Å³)의 열린 기공을 가지고 있어 CH_3I 와 금속 요오드화물과 같은 작은 분자가 통과할 수 있는 반면 SOD는 열린 기공을 가지고 있지 않다. 소달라이트는 기공이 열려 있지 않아 CH_3I 를 효율적으로 흡착할 수 없지만, 방사성 요오드가 *sod*-cage에 갇히게 되면 소달라이트를 효율적인 고정화 기질로 활용할 수 있다.
- [0011] Si/Al = 1인 SOD 구조는 12개의 4면체 원자(6Si + 6Al)와 단위 셀당 2개의 *sod*-cage를 가지고 있다. 따라서 SOD에서 하나의 *sod*-cage는 하나의 음이온(예: OH^- 또는 할로젠 원자)을 중심으로 정사면체 구조를 형성하는 4개의 양이온(예: Na^+)을 가지고 세 개의 프레임워크 알루미늄 원자들의 불균형으로 인하여 세 개의 음전하뿐만 아니라 하나의 중심 음이온을 보상한다.
- [0012] SOD는 *sod*-cage에 존재하는 중심 음이온의 유형에 따라 각각 OH^- 와 I^- 에 의해 점유되는 수산화소달라이트(HSOD) 또는 요오드화소달라이트(ISOD)가 될 수 있다. 요오드화나트륨(NaI)과 함께 제올라이트 A(LTA)를 Si와 Al 소스로 사용했을 때, 요오드화소달라이트(ISOD)는 콜로이드 실리카와 알루미늄에이트 나트륨과 같은 일반적인 Si와 Al 전구체(소스)를 각각 사용했을 때보다 더 잘 형성되었다고 보고되었다. 또한, 요오드화소달라이트(ISOD)는 메타카울린, NaI , NaOH 를 사용하여 두 종류의 붕산염 나트륨과 혼합하여 펠릿을 형성한 후 850 °C 이하의 온도로 가열하여 요오드를 고정시켰다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2075011호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명에서는 먼저 Na-A, Na-X, Na-Y 제올라이트의 인터제올라이트 변환에 의해 ISOD의 합성 및 특성화를 수행했다. 그런 다음, 이러한 결과를 바탕으로 CH_3I 의 흡착 용량을 Na^+ 및/또는 Ag^+ 가 이온 교환되는 zeolite A 및 X

와 비교하고, CH_3I 가 ISOD로 흡착한 인터제올라이트 변환에 의해 *sod*-cage에서 요오드의 고정화 능력을 연속적으로 평가하였다. 본 발명에서 사용된 모든 요오드화합물은 방사능 요오드가 사용되지 않았다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명은 요오드 함유 LTA(Zeolite A)와 FAU(Zeolite X와 Y)를 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트 간 변환하여 *sod*-cage에서 방사성 요오드를 고정시키는 기술을 제공한다. 분말 XRD, 성분 분석, SEM-EDS, ^{127}I MAS NMR(magic angle spinning nuclear magnetic resonance) spectroscopy, I 3d XPS 등 다양한 특성화 방법을 사용하여 *sod*-cage 내에 요오드의 고정화가 확인되었다. Zeolite A(Na-A)와 X(Na-X) 모두 NaI와 AgI가 존재하는 상황에서 SOD 구조로 잘 변환되었지만, NaI를 사용할 때만 요오드 이온은 *sod*-cage에서 고정되었다. Na^+ 및/또는 Ag^+ 이온이 교환되는 제올라이트 A와 X에 대해 요오드화메틸(CH_3I) 흡착 능력을 평가했고, Ag^+ 와 제올라이트 X는 각각 Na^+ 와 제올라이트 A보다 흡착 특성이 우수했다. 그러나, CH_3I 흡착 능력과 인터제올라이트 변환에 의한 요오드의 연속적인 고정화를 모두 고려할 때, Na-X는 연구된 제올라이트 중에서 흡착제의 가장 좋은 후보자로 결정되었다. 비록 Na-X 제올라이트가 Ag-X 제올라이트의 절반의 CH_3I 흡착 용량을 보였지만, CH_3I 흡착에 따른 Na-X의 상호 변환에 의해 98% 이상의 요오드가 SOD 구조의 *sod*-cage에서 성공적으로 고정되었다.
- [0017] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 방사성 요오드가 흡착된 FAU 제올라이트로서, 상기 FAU 제올라이트는 Na-X 제올라이트이고, 상기 Na-X 제올라이트는 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환되어 상기 방사성 요오드가 소달라이트-케이지(*sod*-cage) 내에 고정된 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질을 제공한다.
- [0018] 상기 Na-X 제올라이트는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1.2인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트의 소달라이트-케이지(*sod*-cage) 당 고정된 방사성 요오드의 비율($\text{I}^-/\text{sod-cage}$)이 0.8인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트는 I 3d XPS 스펙트럼에서 I 3d_{5/2} XPS 피크가 619.5 eV에서 측정되는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 Na-X 제올라이트에 흡착된 CH_3I 의 흡착량은 140-280 mg/g-zeolite인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면으로는 FAU 제올라이트로서 Na-X 제올라이트에 방사성 요오드를 흡착시키는 단계; 상기 요오드 흡착 Na-X 제올라이트를 제올라이트간(Interzeolite) 변환하여 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 변환하는 단계; 및 상기 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환된 Na-X 제올라이트의 소달라이트-케이지(*sod*-cage)에 상기 방사성 요오드를 고정화하는 단계;를 포함하는, 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면 방사성 요오드가 흡착된 FAU 제올라이트로서, 상기 FAU 제올라이트는 Na-X 제올라이트이고, 상기 Na-X 제올라이트는 소달라이트(Sodalite, SOD) 구조로 제올라이트간(Interzeolite) 변환되어 상기 방사성 요오드가 소달라이트-케이지(*sod*-Cage) 내에 고정된 것을 특징으로 하는 소달라이트 구조로 제올라이트간 변환을 통한 방사성 요오드 고정화용 흡착 물질을 제공한다.
- [0025] 본 발명에서는 Na- 제올라이트와 Ag- 제올라이트 흡착제를 사용한 CH_3I 흡착 후 인터제올라이트 변환에 의해 요오드를 *sod*-cage에 고정시키는 연구가 수행되었다. 처음에는 Na-A, Na-X, Na-Y에 대해 NaI 또는 AgI가 있는 상태에서 인터제올라이트 변환이 수행되었다. 흡착 능력이 가장 높은 것으로 알려진 Na-Y는 다른 두 제올라이트와는 달리 SOD 구조로 잘 변환되지 않은 것으로 확인됐다. SOD 구조로 변환될 수 있는 네 개의 제올라이트의 CH_3I 흡착 용량은 동일한 조건에서 비교되었다. 흡착력은 $\text{Ag-X} > \text{Ag-A} > \text{Na-X} > \text{Na-A}$ 순으로 나타났다. 따라서 쉽게

예상할 수 있듯이 Na^+ 보다는 Ag^+ , LTA보다는 FAU가 흡착 능력이 높았다. 반면 CH_3I 흡착 샘플의 인터제올라이트 변환에 의한 요오드의 고정화 능력을 평가했을 때, Ag-A는 흡착 능력이 뛰어나고 불순물 없이 SOD 구조로 잘 변환되었지만, 흡착된 요오드는 *sod-cage*에서 잘 고정되지 않았다. Na-X는 Ag-X보다 CH_3I 흡착 능력이 낮았지만 흡착 요오드의 98%를 고정시킬 수 있었다. 전체적인 결과에서, 인터제올라이트 변환에 의한 CH_3I 흡착과 고정화 모두를 고려했을 때, 평가된 4개의 제올라이트 중 방사성 요오드 제거에 가장 효율적인 후보가 Na-X 제올라이트라는 것을 보여주었다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 LTA(좌) 및 FAU(우)에서 SOD(중간)로의 인터제올라이트 변환에 대한 개략도이다.

도 2는 (a) Na-A와 Na-X의 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 대표 제품 및 (b) CH_3I 흡착 후 Na-A, Ag-A, Na-X 및 Ag-X 와 그들의 인터제올라이트 변환 제품의 파우더 XRD 패턴을 나타내는 도면이다 (비교를 위해 상위 Na-A와 Na-X의 XRD 패턴도 표시됨), (여기서, AgI 및 Ag 금속의 X선 피크는 각각 닫힌 역삼각형(▼) 및 열린 역삼각형(▽)으로 표시됨).

도 3은 Na-A와 Na-X(왼쪽)의 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 대표적인 제품 및 CH_3I 가 흡착된 Na-A, Ag-A, Na-X, Ag-X의 상호 변환 제품 (오른쪽)의 SEM 이미지이다.

도 4는 Na-A와 Na-X의 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 대표적인 제품 및 CH_3I 가 흡착된 Na-A, Ag-A, Na-X, Ag-X의 인터제올라이트 변환 제품의 ^{127}I MAS NMR 스펙트럼이다.

도 5는 Na-A와 Na-X의 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 대표적인 제품 및 CH_3I 가 흡착된 Na-A, Ag-A, Na-X, Ag-X의 인터제올라이트 변환 제품의 I 3d XPS 스펙트럼이다.

도 6은 100°C에서 Na-A, Ag-A, Na-X, Ag-X의 CH_3I 흡착 및 탈착 시 시간 함수로 TGA에 의해 결정된 중량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 7은 CH_3I 의 흡착 및 탈착을 위한 Na-zeolite 또는 Ag-zeolite 처리의 개략도이다.

도 8은 Na-A와 Na-X의 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 제품의 분말 XRD 패턴이다 (여기서, AgI 및 Ag 금속의 X선 피크는 각각 닫힌(▼) 및 열린 역삼각형(▽)으로 표시됨).

도 9는 AgI 분말의 ^{127}I MAS NMR 스펙트럼이다 (여기서, 스피닝 사이드 밴드는 별표로 표시됨).

도 10은 Ag-A 및 Ag-X 제올라이트의 분말 XRD 패턴이다.

도 11은 CH_3I 가 흡착된 Na-A, Ag-A, Na-X 및 Ag-X 제올라이트의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0030]

재료 및 방법

[0031]

1.1 합성

[0032]

인터제올라이트 변환에 사용된 Na-A(Si/Al = 1.0), Na-X(Si/Al = 1.2), Na-Y (Si/Al = 2.6) 및 CH_3I 흡착은 Zeobuilder(Na-A)와 Zeolyst(Na-X 및 Na-Y)에서 구입했다.

[0033]

Na-zeolite의 수열 상호 변환 합성은 문헌을 참조하여 수행되었으며, 합성 구성의 세부 사항은 표 1에 요약되어 있다. Na-zeolite, NaI(99.5%, Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA) 그리고/또는 AgI(99% Sigma-Aldrich)가

혼합되었다(용액 1). NaOH(H₂O, Sigma-Aldrich의 50%)를 탈이온(DI)수에 희석하여 1시간 동안 저었다(용액 2). 용액 1과 2를 혼합한 후, 혼합물을 1시간 동안 다시 저었다. 최종 합성 혼합물은 테플론-라인 23 mL 오토클레이브에 충전되어 180 °C에서 이틀 동안 가열되었다. 필요한 경우 Si/Al 비율을 수정하기 위해 다른 Al 소스로서 유사 보에마이트(99.9%, Sigma-Aldrich)를 합성 혼합물에 추가했다. 고상 제품은 여과하여 회수하고 증류수로 반복 세척한 후 상온(RT)에서 밤새 건조했다.

[0034] Ag-제올라이트는 Na-제올라이트의 이온 교환에 의해 준비되었으며 AgNO₃ (99.9%, 코지마화학 주식회사 일본 사이타마) 수용액(10 mL 용액당 1.0 g) 0.1M에 대해 10시간 동안 80°C에서 두 번 환류되었다.

[0035] 마지막 교환 주기 후 과량의 탈이온(DI)수(>1 L)로 샘플을 세척하여 제올라이트 기공에 교환되지 않은 은(Ag) 종을 제거하였다. 흡착 실험 전, 은(Ag) 로딩된 샘플은 이온 사이트를 균일하게 하고 질산염을 탈취하기 위해 550°C에서 2시간 동안 공기 중에서 소성되었다.

[0036] CH₃I가 흡착된 Na-zeolite와 Ag-zeolite의 인터제올라이트 변환은 위에서 설명한 것과 동일한 방식으로 수행되었다. CH₃I 흡착 샘플과 인터제올라이트 변환 후 샘플을 구별하기 위해, 각각 샘플 이름 끝에 -ad 및 -it 접미사가 추가되었다 (예: Na-X-ad 및 Na-X-it).

[0037] 하기 [표 1]은 인터제올라이트 합성 결과를 요약한 것이다.

표 1

Run No.	Parent Zeolite ²	IZA Code	Synthesis Composition					Product Phase ³
			Si/Al	NaOH/Al	M/Al		H ₂ O/Al	
					M = Na	M = Ag		
1	Na-A	LTA	1.0	1	-	-	80	SOD + GIS ⁴
2	Na-A	LTA	1.0	2	-	-	80	SOD
3	Na-A	LTA	1.0	3	-	-	80	SOD
4	Na-A	LTA	1.0	4	-	-	80	SOD
5	Na-A	LTA	1.0	1	0.3	-	80	SOD + GIS ⁴
6	Na-A	LTA	1.0	2	0.3	-	80	SOD
7	Na-A	LTA	1.0	4	0.3	-	80	SOD
8	Na-A	LTA	1.0	2	-	0.3	80	SOD + AgI + Ag
9	Na-A	LTA	1.0	4	-	0.3	80	SOD + AgI + Ag
10	Na-A	LTA	1.0	2	-	0.1	80	SOD + AgI + Ag
11	Na-X	FAU	1.2	2	-	-	80	SOD + ANA + U ⁵
12	Na-X	FAU	1.2	2	0.3	-	80	SOD + ANA
13	Na-X	FAU	1.2	2	-	0.3	80	SOD + AgI + Ag
14	Na-X	FAU	1.2	4	-	0.3	80	SOD + AgI + Ag
15	Na-X	FAU	1.2	4	-	0.1	80	SOD + AgI + Ag
16	Na-Y	FAU	2.6	4	0.3	-	80	ANA
17	Na-Y	FAU	2.6	4	-	0.3	80	ANA + AgI + Ag
18 ¹	Na-Y	FAU	1.0	2	0.3	-	80	SOD + LTA + U ⁵
19	Na-A-ad	LTA	1.0	4	-	-	80	SOD
20	Ag-A-ad	LTA	1.0	4	-	-	80	SOD + Ag
21	Na-X-ad	FAU	1.2	2	-	-	80	SOD + ANA
22	Ag-X-ad	FAU	1.2	2	-	-	80	SOD + ANA + Ag

[0038]

[0039] ¹ Si/Al = 1에 도달하기 위해 합성 혼합물에 Al 소스를 더 첨가함.

[0040] ² Run 1-18 및 19-22는 각각 흡착되지 않은 제올라이트와 CH₃I 흡착 Zeolite임.

[0041] ³ 달리 명시되지 않은 한 모든 제품은 180 °C에서 1일 동안 가열한 후 수득함. 가장 먼저 나타나는 제품이 주요 상임.

[0042] ⁴ 2일간 가열한 후 획득. ⁵ 확인되지 않은 상.

[0044] 1.2 특징

[0045] 분말 X선 회절(XRD) 패턴은 3~50° (스캔 속도= 4° min⁻¹)의 2 θ 범위에서 Cu-K α 방사선을 사용하여 SmartLab

X선 회절계(일본 리가쿠)에서 측정되었다. 원소 분석은 OPTIMA 7300DV 유도결합 플라즈마(ICP) 분광계(PerkinElmer, Shelton, CT, 미국)에서 수행되었다. 결정 형태와 평균 크기는 15kV의 가속 전압으로 작동하는 JSM-7800F 스캐닝 전자현미경(JEOL Ltd. 일본 도쿄)을 사용하여 결정되었다.

[0046] 또한 전자 이미지 수집 및 원소 분석은 SEM과 결합된 에너지 분산 X선 분광계(EDS)를 사용하여 수행되었다. ^{127}I MAS NMR 스펙트럼은 500 MHz Avance III HD 솔리드 스테이트 NMR 스펙트럼(Bruker, Billerica, MA, USA)에서 8 kHz의 회전 속도, 2 μs 의 $\pi/2$ rad 펄스 길이를 갖는 100.1 MHz의 ^{127}I 주파수, 1s의 재순환 지연 및 2000 펄스 지연의 수집으로 측정되었다. ^{127}I 화학적 이동은 NaI에 비례하여 보고되었다. XPS(X-ray 광전자 분광법)는 Al-K α 방사선($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)을 사용하여 PHI 5000 Versa Probe II(ULVAC-PHI 5000 Versa Probe, Japan)에서 수행되었다.

[0048] 1.3 CH_3I 흡착

[0049] 흡착 실험은 열중량 분석기(TGA, Hitachi STA7000)에서 수행되었으며, 표본 홀더에 흡착제 10 mg이 적재되었다. 도 7은 이전 연구에서 보고된 절차에 따라 CH_3I 흡착을 위해 제올라이트 흡착제에 대해 수행된 일련의 처리법을 보여준다. 실험에 앞서 흡착제는 대기압에서 흐르는 아르곤(Ar)(99.999%, 100 mL min^{-1}) 조건 하에서 1시간 동안 200 $^\circ\text{C}$, 대기압에서 일상적으로 작동한 뒤 100 $^\circ\text{C}$ 에서 약 20분간 유지시켜 TGA 무게 균형이 안정될 수 있도록 했다. 건식 여과 시스템의 대표적인 설계 온도는 상온(RT)-200 $^\circ\text{C}$ 로 알려져 있다.

[0050] 초기 CH_3I 농도를 2000 ppm으로 일정하게 유지한 Ar (75 mL min^{-1})과 CH_3I (5000 ppm Ar balance, 50 mL min^{-1})의 혼합물을 TGA에 2시간 동안 공급하고 흡착제의 중량 변화를 지속적으로 실시간으로 기록하였다. 여기서는 합리적인 실험 시간에 Zeolite 흡착물을 CH_3I 로 포화시키기 위해 원전 사고의 실제 조건(0.1 ppm)에 비해 상대적으로 매우 높은 CH_3I 농도를 사용했다. 2시간 동안 흡착한 후, 1시간 동안 Ar 흐름에서 동일한 온도에서 물리적 흡착 CH_3I 를 제거하였다. 이와 별도로, 인터제올라이트 변환에 사용된 CH_3I 흡착 샘플은 위에서 설명한 동일한 절차를 사용하여 0.5 g의 제올라이트 흡착제를 적재한 연속 흐름 고정식 반응기에서 얻었다.

[0052] 2. 결과 및 토의

[0053] 2.1 소달라이트(SOD)로 인터제올라이트(Interzeolite) 변환

[0054] Na-zeolite가 서로 다른 구조로 인터제올라이트 변환 결과는 표 1에 요약되어 있다(run 1-18).

[0055] 도 2a는 1일 동안 180 $^\circ\text{C}$ 에서 가열한 후 얻은 대표적인 상호 변환 제품의 분말 XRD 패턴(run 2, 7, 9, 12, 13, 17)을 나타내며, 나머지 모든 제품의 XRD 패턴은 도 8에 나타나 있다.

[0056] 비교를 위해 상위(parent) Na-A와 Na-X의 XRD 패턴도 도 2a에 표시된다. $\text{Si}/\text{Al} = 1$ 을 사용하는 LTA zeolite는 SOD 구조로 쉽게 변환되는 것으로 알려져 있으므로, Na-A의 상호 변환은 다양한 열합성 조건 하에서 수행되었다(run 1-10).

[0057] LTA 상의 X선 피크는 1일 동안 180 $^\circ\text{C}$ 에서 NaOH ($\text{NaOH}/\text{Al} = 1$) 수용액 0.7M을 사용한 합성에서 여전히 관찰되었다(도 8). 그러나, 모든 LTA 구조가 사라졌고 SOD의 생성은 최대 이틀까지 확장 결정 후에 확인되었다(run 1). NaOH 농도가 2배 이상 증가했을 때($\text{NaOH}/\text{Al} = 2-4$) 1일 이내에 순수한 SOD 구조가 결정화되었다(run 2-4). 상기 제품들은 OH^- 매개하에서 결정화되었기 때문에, 이러한 소달라이트들은 HSOD 였고, 그들의 XRD 패턴은 문헌 결과와 잘 일치했다.

[0058] $\text{Si}/\text{Al} = 1$ 을 갖는 ISOD의 I/Al 비율은 0.3이었다. 이는 SOD 단위 셀당 2개의 요오드 음이온이 적합하기 때문이다. 따라서 합성 혼합물에서 $\text{NaI}/\text{Al} = 0.3$ 의 조건 하에서 인터제올라이트 변환이 수행되었다(run 5-7). 또한 합성 혼합물에서 NaOH/Al 비율이 2를 초과할 때만 순수 SOD 상을 얻었다.

[0059] Ag-zeolite는 Na-형태보다 CH_3I 흡착 능력이 뛰어난 것으로 알려져 있으므로 NaI 대신에 AgI 존재하에서(run 8-10) Na-A의 인터제올라이트 변환을 수행하려고 했다.

- [0060] 모든 run들에 대해 SOD 이외의 제올라이트 상은 확인되지 않았지만, 각각 $2\theta = 22.4^\circ$, 23.6° , 39.2° , 46.2° 및 $2\theta = 38.1^\circ$ 및 44.3° 에서 벌크 AgI 및 벌크 Ag 금속 상의 X선 피크가 SOD 상과 함께 관측되었다. 이는 NaI와 달리 대부분의 AgI 군집이 180°C 에서 수열 조건 하에서 용해되지 않았으며 생성된 SOD와 함께 물리적 혼합물로 존재했음을 의미한다. 그러나 금속 Ag의 존재가 확인되었기 때문에, Ag-I의 일부가 수열 조건 하에서 분리되었고, 분리된 I^- 는 Na^+ 와 함께 SOD의 *sod-cage*의 형성을 안정화하는 데 기여했다고 추측할 수 있다.
- [0061] 반면, Ag-zeolite를 사용하여 흡착된 CH_3I 의 양은 약 100 mg/g-zeolite 로 0.1 AgI/Al에 해당한다. 따라서 합성 혼합물에 AgI의 0.1배만 추가되었지만, AgI와 Ag에 대한 X선 피크는 여전히 관찰되었다 (run 10). 이는 인터제올라이트 변환에 의해 AgI가 SOD 구조에 고정되는 것이 어려울 수 있음을 시사하며, Na-zeolite는 CH_3I 흡착이 Ag-zeolite보다 다소 낮더라도 고정화 관점에서 더 나은 흡착제일 수 있다. 나트륨은 은보다 값이 싸기 때문에 경제적인 측면에서도 전자 쪽이 유리하다.
- [0062] 상기와 같이, FAU와 같은 큰 기공 제올라이트는 LTA zeolite와 같은 작은 기공 소재보다 CH_3I 흡착 능력이 우수하다.
- [0063] 따라서, 인터제올라이트 변환은 $\text{Si/Al} = 1.2$ 인 Na-X에 대해 수행되었으며, 이는 Na-A의 ($\text{Si/Al} = 1.0$)과 유사하다 (run 11-15).
- [0064] 아날심(Analcime, ANA) 상은 NaI의 유무에 관계없이 SOD와 함께 불순물 수준으로 관찰되었다. 이는 Na-A의 상호 변환에 비해 상대적으로 과도한 양의 실리카가 ANA 상의 안정화에 기여했음을 시사한다.
- [0065] FAU와 ANA는 공통적으로 6개의 링을 가지고 있기 때문에, 특히 Na^+ 와 Cs^+ 와 같은 특정 양이온 시스템에서 FAU의 상호 변환에 의해 ANA로 쉽게 변환될 수 있다.
- [0066] ANA 구조는 8링의 열린 기공(ca. $4.2 \text{ \AA}$)을 가지고 있기 때문에 방사능 요소를 고정하는 데 적합하지 않다. 그러나 run 12 샘플에서 ANA와 SOD 상의 두 개의 강한 X선 피크, 즉, 각각 (400)과 (211) Miller 지수에 대응하는 $2\theta = 26.0$ 및 24.4 를 비교할 때, ANA 부분은 샘플의 약 9%에 불과한 것으로 추정되었다.
- [0067] 이와는 대조적으로, 동일한 열 조건에서 NaI 대신 AgI가 추가되었을 때 (run 13-15), ANA 상이 관찰되지 않았지만, run 8-10 결과와 같이 벌크 AgI 및 Ag 금속상의 X선 피크도 관찰되었다.
- [0068] 제올라이트 흡착제 중 제올라이트 X보다 Si/Al 비율(2.6)이 높은 제올라이트 Y는 CH_3I 흡착 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 위에서 설명한 동일한 조건에서 Na-Y에 대해 추가적인 인터제올라이트 변환이 시도되었다. SOD 대신 순수 ANA 상만 형성되었고, NaI(run 16)와 AgI(run 17)가 있는 상태에서 벌크 AgI 및 Ag 금속상도 각각 관측되었다. 이는 훨씬 더 높은 실리카 함량 때문으로 설명할 수 있으며, 이는 SOD보다는 ANA 상을 더 안정시켰다. Na-Y의 인터제올라이트 변환이 Al 전구체를 더 넣음으로써 1.0의 더 낮은 Si/Al 비율로 시도되었을 때, SOD 상이 생성되었지만 순수하지는 않았다 (run 18).
- [0069] 위의 인터제올라이트 변환 결과로부터, Zeolite A와 X를 인터제올라이트 변환에 의해 CH_3I 흡착물로 사용하여 SOD 구조를 형성할 수 있다고 결론 내릴 수 있지만, Zeolite Y는 CH_3I 흡착 능력이 우수하지만 고정화 관점에서 적합하지 않다.
- [0070] 도 3(왼쪽)은 위에서 설명한 대표적인 상호 변환 제품의 SEM 이미지를 보여준다. NaI가 존재하는 상태에서 Na-A의 상호 변환에서 얻은 run 7 샘플은 $5 \mu\text{m}$ 크기의 응집된 SOD 입자만 보여주었고, NaI와 같은 불순물 상은 없었다. 또한 EDS 결과는 ICP에 의한 대량 분석(표 2의 $\text{I/Al} = 0.01$ 대 0.16)에 비해 입자 표면의 요오드 함량이 매우 낮다는 것을 보여주었다. 이것은 대부분의 요오드 이온들이 SOD의 *sod-cage*에서 고정화 되었음을 의미한다. NaI을 갖는 Na-X의 상호 변환으로 얻은 run 12 샘플의 SEM-EDS 결과도 입자 표면에 요오드가 거의 없었다(표 2).
- [0071] 또한, XRD에서 관찰된 바와 같이 SOD 입자 이외의 어떤 것의 약 $20 \mu\text{m}$ 크기의 다면체 불순물 결정체가 관찰되었다. 이것은 문헌에서 전형적인 ANA 제올라이트의 결정 형태와 일치한다. 한편, AgI가 존재하는 상태에서 합성된 run 9 및 13 샘플의 SEM-EDS 분석은 XRD 결과에 해당하는 SOD 입자와 함께 AgI 그리고/또는 Ag 금속의 존재를 명확히 보여주었다(도 2a).
- [0072] 하기 [표 2]는 인터제올라이트 변환¹에 의해 합성된 선택된 제품의 화학적 구성을 나타낸다.

표 2

Product	Na/Al	I/Al ²	Na/I	I-/Sod-Cage ³
Run 7	1.1	0.16 (0.01)	7.2	0.5
Run 12	0.60	0.34 (0.00)	1.8	1.0
Na-X-it	0.57	0.26 (0.06)	2.2	0.8
Ag-X-it	0.63	0.13 (0.04)	4.7	0.4

¹ 달리 명시되지 않은 한 유도결합플라스마(ICP) 분석에 의해 결정됨. ² 괄호 안에 제시된 값은 SEM-EDS 데이터의 I/Al 비율. ³ Si/Al = 1로 SOD를 가정한 *sod-cage* 당 요오드 수.

도 4는 인터제올라이트 변환에 의해 생성된 대표적인 합성 제품의 ¹²⁷I MAS NMR 스펙트럼을 보여준다. Run 7 제품의 경우 NaI에 해당하는 0 ppm에서 피크가 관찰되지 않았으며, -260 ppm에서 강한 ¹²⁷I NMR 피크만이 관측되었는데, 이는 *sod-cage* 내에 고정화된 요오드에 대한 전형적인 화학적 이동이다. 이는 거의 모든 요오드 이온들이 NaI가 존재하는 상태에서 Na-A의 상호 변환에 의해 순수한 SOD 상이 형성된 run 7 제품의 SOD 구조의 *sod-cage*에서 고정되었음을 강하게 나타낸다.

이 제품의 경우 원소 분석 결과에 따라 I⁻/*sod-cage*의 수는 약 0.5개로 추정할 수 있다(표 2). 즉, 약 한 개의 요오드 이온은 SOD 단위 셀당 두 개의 *sod-cage* 중 하나에서 고정된다.

또한 Na-X가 NaI가 존재하는 상태에서 합성된 run 12 제품에 대해서도 ¹²⁷I의 강력한 화학적 이동이 -260 ppm 근방에서 관찰되었다. 이 제품의 경우 SOD 구조의 *sod-cage*당 거의 1개의 요오드가 고정된 것으로 추정할 수 있다(표 2). 따라서 ANA 상은 run 12 샘플에서 불순물 수준으로 공존했지만, 합성에 사용된 대부분의 요오드는 주로 생성된 SOD 구조의 *sod-cage*에서 고정되었다.

반대로 Na-A와 AgI의 상호 변환에 의해 생성된 run 9 제품의 경우 -260 ppm에서 피크가 관찰되지 않았으며, -70 ppm 근처에서 강한 밴드만 관찰되었으며, 이는 벌크 AgI 클러스터에 해당된다(도 9). 이는 분말 XRD 및 SEM-EDS 분석 결과와도 잘 일치한다. 이 결과는 run 9 제품에서 생성된 SOD 구조의 *sod-cage*에 요오드가 없음을 나타낸다.

도 5는 인터제올라이트 변환에 의해 합성된 대표적인 제품의 I 3d XPS 스펙트럼을 보여준다. 617-620 eV와 629-632 eV의 두 가지 유형의 피크가 있으며, 이는 각각 I 3d_{5/2}와 I 3d_{3/2}에 해당한다. 여기서는 I 3d_{3/2}가 모든 샘플에 대해 거의 동일한 추세를 보여주기 때문에 I 3d_{5/2}를 기반으로 한다. FCC 구조를 가진 NaI 클러스터의 경우, 6개의 Na⁺ 이온은 1개의 I⁻ ion을 중심으로 조정되며, I 3d_{5/2}에 대한 XPS 피크는 618.4 eV에서 관측된다.

run 7 제품의 경우, I 3d_{5/2}에 대한 피크는 618.7 eV에서 관측되었으며, 이는 *sod-cage*에서 4개의 Na⁺로 조정된 I에 대한 전형적인 결합 에너지이다. 여기서 우리는 SOD의 *sod-cage*에서 요오드의 고정화가 run 12 제품에서 확인되었지만, 이 샘플에 대한 XPS 피크 I 3d_{5/2}는 run 7 제품보다 0.8 eV 높은 619.5 eV에서 관찰되었다는 점에 주목해야 한다. 이온의 결합 에너지는 주변 양이온의 종류와 수에 따라 변할 수 있다. 표 2와 같이, run 12의 Na/I 비율이 가장 낮기 때문에 분석된 검체 중 가장 강한 I 3d 결합 에너지가 관찰될 수 있다. 반면에, run 9와 13 제품의 경우, I 3d_{5/2}에 대한 XPS 피크는 619.3 eV에서 관찰되었으며, 이는 벌크 AgI 클러스터에 해당하는 일반적인 결합 에너지이다.

2.2. CH₃I 흡착 및 *sod-cage* 내 요오드의 고정화

Na-A, Na-X, Na-Y를 NaI 또는 AgI가 존재하는 상태에서 인터제올라이트 변환에서 얻은 제품의 특성을 바탕으로,

CH₃I의 흡착 성능 및 성공적인 인터제올라이트 변환에 의한 요오드 고정화를 비교하기 위해 4개의 서로 다른 Zeolite(즉, Na-A, Ag-A, Na-X, Ag-X)를 준비하였다. 도 10과 같이, Ag⁺ 교환된 Ag-A와 Ag-X Zeolite의 XRD 패턴은 각각 LTA 및 FAU 상 외에 Ag 금속 또는 Ag₂O와 같은 다른 회절이 보이지 않았다. 이는 Ag⁺ 이온이 대부분 제올라이트 기공에 분산돼 최종 고온 소성 후에도 제올라이트 외부 표면으로 확산되지 않았다는 결론을 뒷받침한다. 표 3과 같이 동일한 이온교환 방식으로 작성된 두 Ag-zeolite의 Ag 성분은 상당히 유사하며, 프레임워크 Al에서 생성된 음이온 사이트의 48%와 43%가 각각 Ag⁺로 교환되었다. 상용 Na-A와 Na-X의 원소 분석을 통해 Na/(Na/Al = 0.89)가 Na-X(Na/Al = 0.43)보다 두 배 많은 Na를 포함하는 것으로 확인되었다.

[0085] 하기 [표 3]은 본 발명에서 연구된 네 가지 흡착제에 대한 화학적 조성¹과 흡착량²을 나타낸다.

표 3

Adsorbent	Si/Al ³	Na/Al	Ag/Al	CH ₃ I/Adsorbent (mg/g)	I/Adsorbent (mg/g)
Na-A	1.0	0.89	-	6	5
Ag-A	-	-	0.48	260	230
Na-X	1.2	0.43	-	140	120
Ag-X	-	-	0.43	280	250

[0086]

[0087] ¹ 달리 명시되지 않은 한 ICP 분석에 의해 결정됨. ² 2시간 동안 CH₃I 흡착 후 TGA에 의해 결정되고 1시간 동안 물리흡착된 CH₃I를 연속적으로 탈착. ³ 공급업체가 제공함.

[0089] 도 6과 표 3은 4개의 Zeolite에 대해 100 °C에서 CH₃I 흡착 결과를 나타낸다. Na-A는 CH₃I를 거의 흡착하지 못했지만, 나머지 세 개의 제올라이트는 흡착 2시간 후 거의 포화 상태였으며, 흡착 CH₃I의 총량은 140-280 mg/g-zeolite로 문헌에서 보고된 값과 유사했다. Na-A와 달리 Ag-A는 CH₃I 흡착 능력이 약 260 mg/g-zeolite를 보였다.

[0090] Na-X의 흡착량은 Ag-A보다 적었지만 CH₃I 흡착 용량은 140 mg/g-zeolite였다. Ag-X는 Na-X의 CH₃I 흡착 용량의 약 두 배를 보였다. 이러한 흡착 결과에서 쉽게 예측할 수 있듯이, 따라서 CH₃I 흡착 용량 면에서 Na⁺보다 Ag⁺가 더 낮고, zeolite X가 zeolite A보다 더 나은 것으로 보인다.

[0091] 도 2b와 같이 CH₃I 흡착 후 Na-A-ad 및 Na-X-ad 샘플은 각각 LTA 및 FAU 상 이외의 X선 피크를 나타내지 않았다. Ag-A-ad에서는 대량 AgI 클러스터에 대한 X선 피크가 관찰되지 않았지만 Ag-X-ad에서는 AgI의 특성 피크가 관찰되었다. 상기와 같이, 금속 사이트의 CH₃I 흡착 메커니즘 중 하나는 NaI 또는 AgI 종의 형성이며, 여기에서 CH₃-I의 연속적인 분리와 금속 요오드화물의 조합이 발생한다. 그러나 XRD 검출 가능한 AgI는 그러한 작은 zeolite 마이크로 세공 내부에서 형성되지 않을 수 있으므로 Ag-X-ad 결정체의 외부 표면에서 AgI 클러스터 또는 더 큰 입자가 형성될 수 있다(도 11).

[0092] Ag-Y 제올라이트의 슈퍼 케이지 안에서 AgI 종의 빠른 성장이 일어났고, 동시에 사용후 흡착제가 주변 환경에 노출되면서 외부 표면 쪽으로 확산된 것으로 알려졌다. 다만 LTA의 기공 크기는 FAU에 비해 훨씬 작기 때문에 공기에 노출된 뒤에도 기공 내부에 형성된 AgI가 기공 밖으로 빠져나오기가 상대적으로 어려워 Ag-A-ad에서는 특징적인 AgI X선 피크를 검출할 수 없을 수 있다.

[0093] 상기에서 논의한 4개의 CH₃I 흡착 샘플에 대해 인터제올라이트 변환에 의한 SOD 구조의 sod-cage에서 요오드를 고정시키는 능력이 평가되었다. 이러한 합성 결과는 표 1(run 19-22)에도 요약되어 있다. NaOH 농도가 과도한 결정화(NaOH/Al = 4) 하루 만에 순수 SOD 상(도 2b 및 도 3(오른쪽))이 Na-A-ad에서 상호 변환되었지만, 도 6과 표 3에 나타난 바와 같이, CH₃I 흡착량이 미미하기 때문에 ¹²⁷I MAS NMR(도 4)과 I 3d XPS(도 5) 스펙트럼에

서는 특성 피크가 관찰되지 않았다. Ag-A-it 샘플도 Na-A-it와 동일한 변환 조건에서 SOD 상을 형성했지만 Ag-metal 상도 관찰되었다. 이 경우 Na-A와 AgI의 상호 변환 결과와 달리 (표 1의 run 8-10) 벌크 AgI 상은 관찰되지 않았다.

[0094] 상기와 같이, CH₃I 흡착 후 LTA 기공 내에 형성된 AgI 분자 또는 나노미터 종은 벌크 AgI 클러스터와는 달리 인터제올라이트 수열 조건 하에서 분해될 수 있으며, 따라서 분해된 Ag⁺는 금속 클러스터를 구성할 수 있다. 더욱이, 분해된 I⁻는 합성 혼합물에서 Na⁺와 결합하며, 생성된 SOD의 *sod*-cage를 안정화시키는 데 기여할 수 있다. 단, 도 4 및 도 5와 같이 Ag-A-it의 경우, *sod*-cage에서 고정화된 요오드화물의 비율은 그리 높지 않았다.

[0095] FAU의 인터제올라이트 변환은 실리카뿐만 아니라 나트륨의 과다 농도(표 1의 run 11, 12, 16, 17)로 ANA 상을 생성할 수 있으므로, Na-X-ad의 상호변환에서는 NaOH 농도가 Na-A-ad 및 Ag-A-ad (표 1의 run 21)에 비해 1/2로 낮아졌다. 그러나, ANA 상은 여전히 SOD(도 2b의 Na-X-it)에 비해 약 15%의 비율로 형성되었으며, 이는 run 12의 결과와 유사하다. 여기에서 Na-X-it에 대한 ¹²⁷I MAS NMR(도 4)과 I 3d XPS(도 5) 결과가 모두 run 12의 결과와 유사하다는 점에 주목해야 한다. 따라서 요오드 이온은 SOD의 *sod*-cage에서 고정된 것으로 보인다.

[0096] Na-X-it에 대한 원소 분석 결과도 run 12 제품과 유사했으며, SOD 구조의 I⁻/*sod*-cage 수는 run 12의 1.0(표 2)보다 약간 적은 0.8로 추정된다.

[0097] 반면, ANA와 Ag 금속 상은 Na-X-ad에 대한 동일한 수열 조건을 가진 Ag-X-ad의 상호 변환에서 SOD 상과 함께 식별되었다(표 1의 run 22). Ag-A-it과 마찬가지로, 이 run에서는 벌크 AgI 상이 식별되지 않았다 (도 2와 도 3에서 Ag-A-it (오른쪽)). 단, 도 4와 같이 Ag-X-it의 ¹²⁷I MAS NMR 스펙트럼에서 AgI의 약한 밴드가 -70 ppm 전후로 확인되었으며 -260 ppm에서 강한 밴드가 나타났다. 이는 XRD 결과(도 2b)에서 확인된 Ag-X-ad의 일부 AgI 클러스터는 인터제올라이트 변환 후에도 남아 있음을 나타낸다. Ag-X-ad는 4개의 흡착제(도 6과 표 3) 중 가장 많은 양의 요오드를 흡착하였음에도 불구하고, Ag-X-it의 요오드는 Na-X-it의 절반밖에 되지 않았다(표 2의 I/AI = 0.13 대 0.26). 따라서 SOD에서 I⁻/*sod*-cage의 수도 절반으로 계산되었다(표 2의 0.4 대 0.8).

[0098] CH₃I 흡착 및 수열 인터제올라이트 변환에 대한 종합적인 결과는 Na-형태 제올라이트가 Ag-형태 제올라이트보다 CH₃I 흡착 용량은 낮지만 요오드 고정 용량은 더 높다는 것을 보여주었다. 또한 Na-A와 달리 Na-X의 순수 SOD로의 상호 변환은 상대적으로 어렵지만 Na-X의 CH₃I 흡착 용량은 훨씬 높다. 따라서, 네 가지 흡착제 중에서 Na-X 제올라이트가 최고의 흡착제로 결정된다. Na-X에서 CH₃I 흡착 및 물리적 흡착된 CH₃I의 연속 탈착 후 측정된 흡착 요오드의 양은 약 120 mg/g-zeolite(즉, 120,000ppm)였다(표 3).

[0099] 한편, Na-X-it 고형 샘플의 요오드 농도와 수열 인터제올라이트 변환 후 남은 합성액은 각각 117,000 ppm과 2,220 ppm으로 분석되었다. 이러한 결과는 질량 균형이 오차 범위 내에서 잘 일치함을 확인하였다(즉, 120,000 ~ 117,000+2220ppm).

[0100] 결과적으로, Na-X 흡착제를 사용할 경우, 요오드는 CH₃I 흡착 후 성공적인 인터제올라이트 고정화 공정을 통해 매우 높은 비율인 98%의 SOD 구조의 *sod*-cage에서 고정화될 수 있다.

[0102] 결론

[0103] 본 발명에서는 Na- 제올라이트와 Ag- 제올라이트 흡착제를 사용한 CH₃I 흡착 후 인터제올라이트 변환에 의해 요오드를 *sod*-cage에 고정시키는 연구가 수행되었다. 처음에는 Na-A, Na-X, Na-Y에 대해 NaI 또는 AgI가 있는 상태에서 인터제올라이트 변환이 수행되었다. 흡착 능력이 가장 높은 것으로 알려진 Na-Y는 다른 두 제올라이트와는 달리 SOD 구조로 잘 변환되지 않은 것으로 확인됐다. SOD 구조로 변환될 수 있는 네 개의 제올라이트의 CH₃I 흡착 용량은 동일한 조건에서 비교되었다. 흡착력은 Ag-X > Ag-A > Na-X > Na-A 순으로 나타났다. 따라서 쉽게 예상할 수 있듯이 Na⁺보다는 Ag⁺, LTA보다는 FAU가 흡착 능력이 높았다. 반면 CH₃I 흡착 샘플의 인터제올라이트 변환에 의한 요오드의 고정화 능력을 평가했을 때, Ag-A는 흡착 능력이 뛰어나고 불순물 없이 SOD 구조로 잘 변환되었지만, 흡착된 요오드는 *sod*-cage에서 잘 고정되지 않았다. Na-X는 Ag-X보다 CH₃I 흡착 능력이 낮았지만

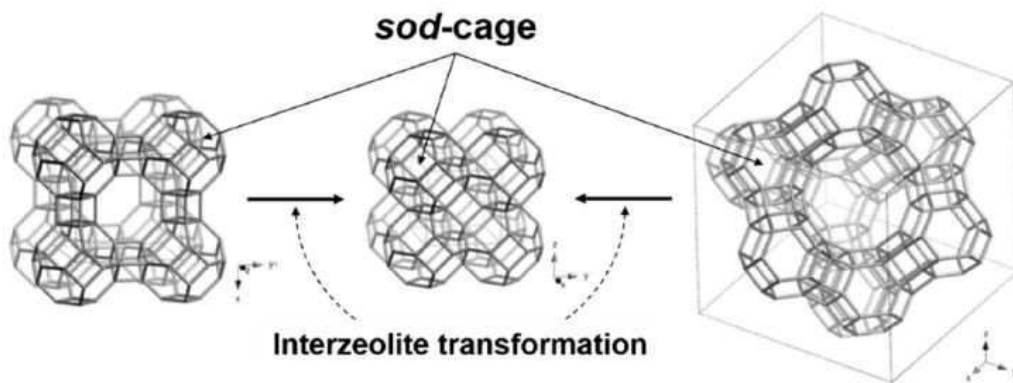
흡착 요오드의 98%를 고정시킬 수 있었다. 전체적인 결과에서, 인터제올라이트 변환에 의한 CH_3I 흡착과 고정화 모두를 고려했을 때, 평가된 4개의 제올라이트 중 방사성 요오드 제거에 가장 효율적인 후보가 Na-X라는 것을 보여주었다.

[0105]

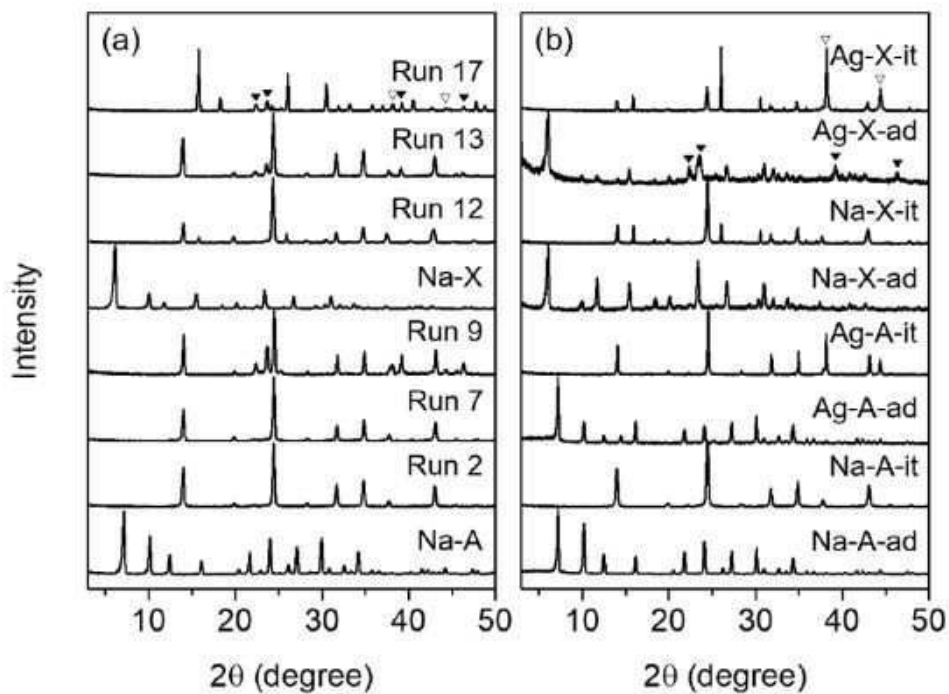
이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

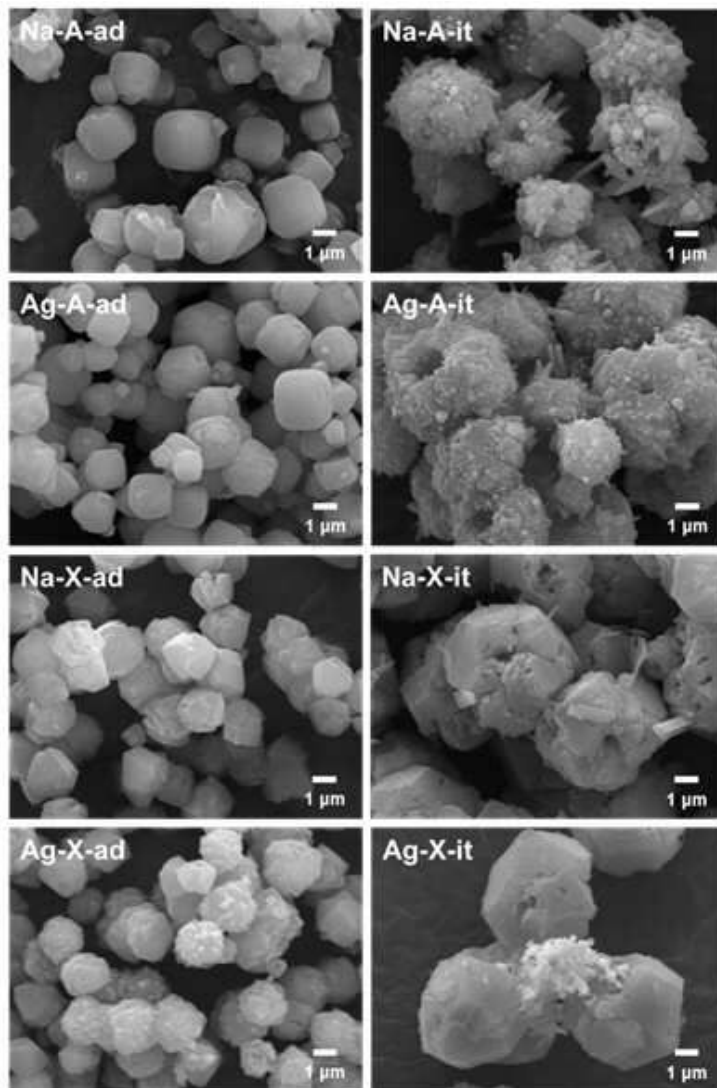
도면1



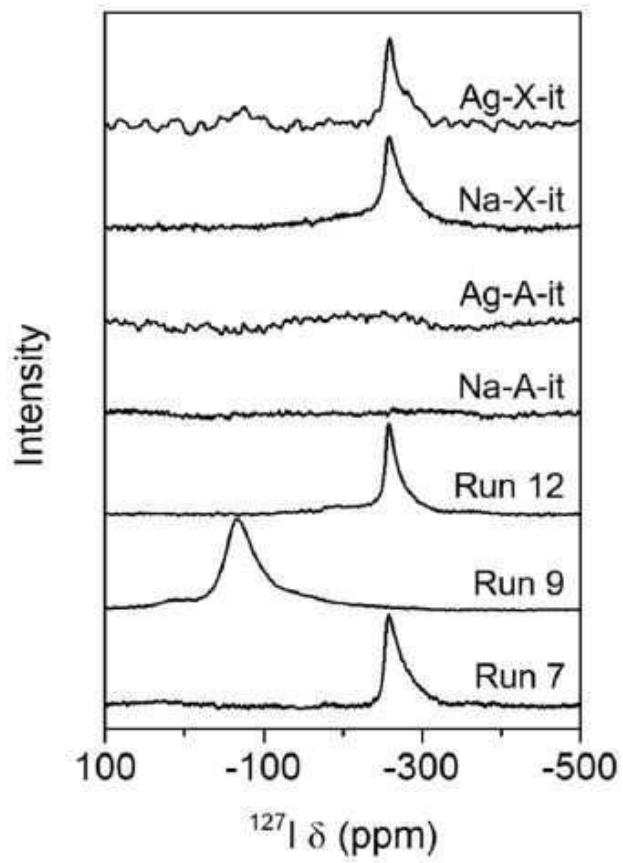
도면2



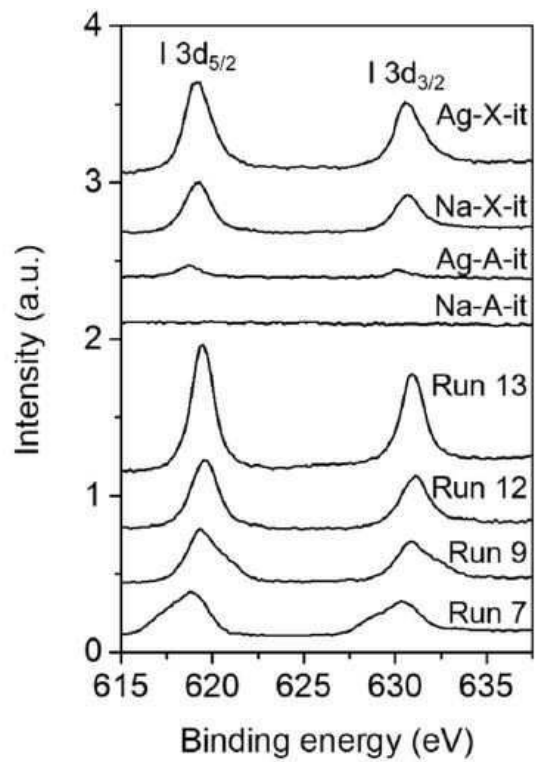
도면3



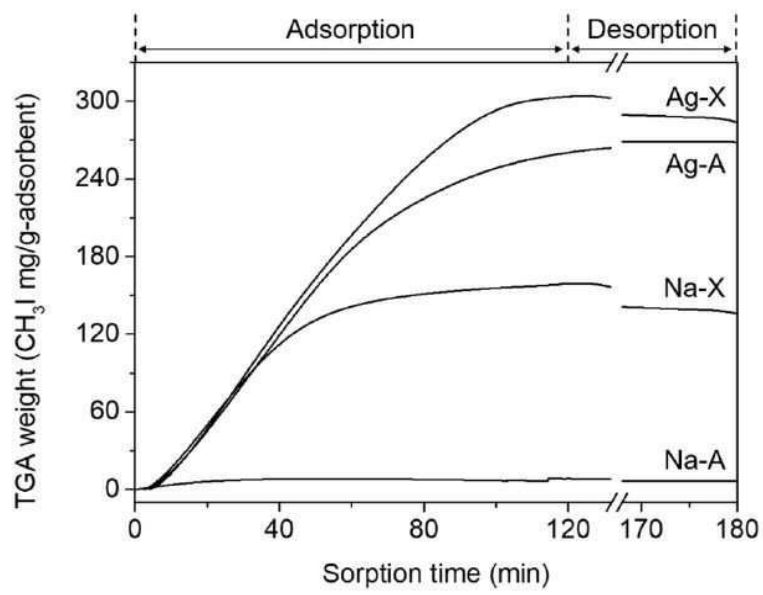
도면4



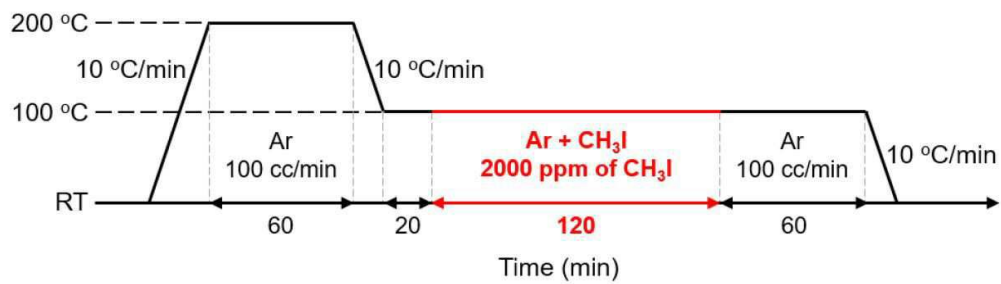
도면5



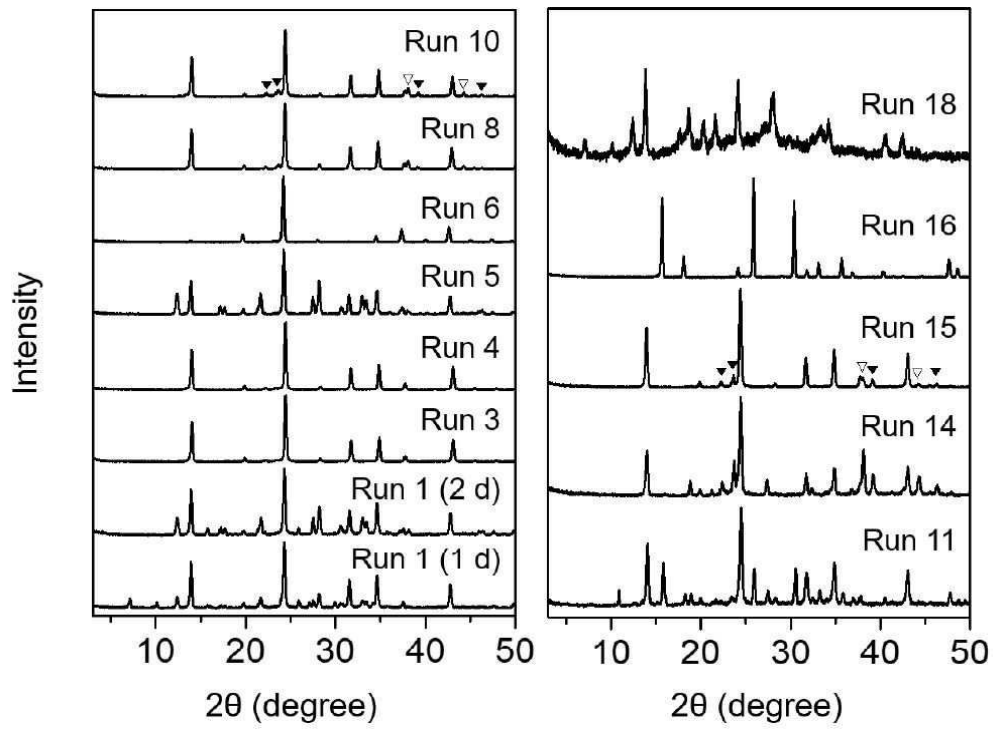
도면6



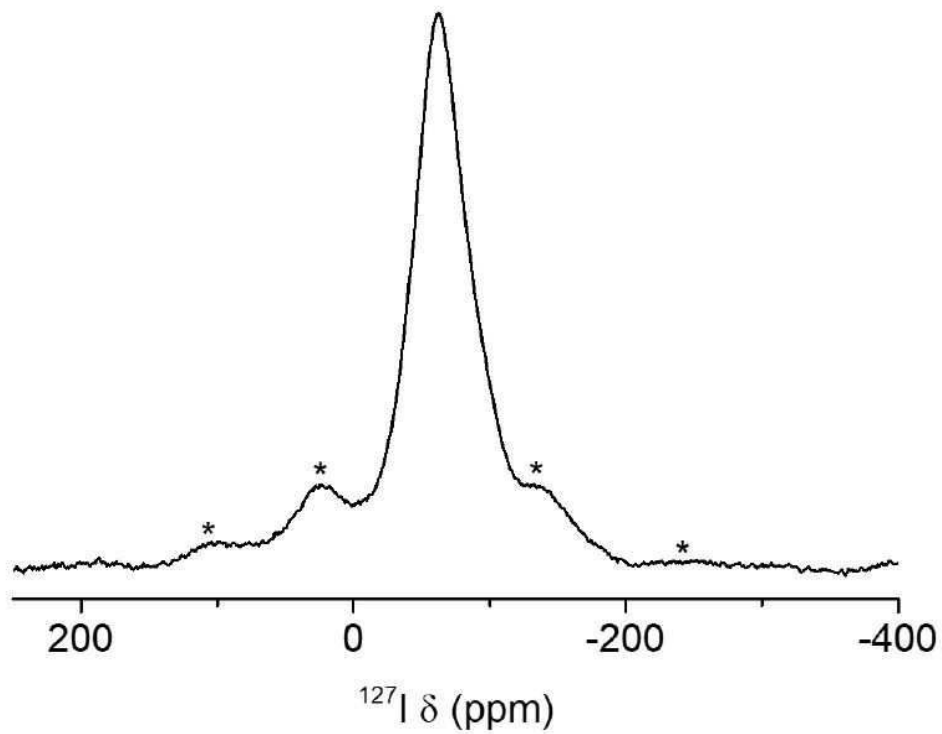
도면7



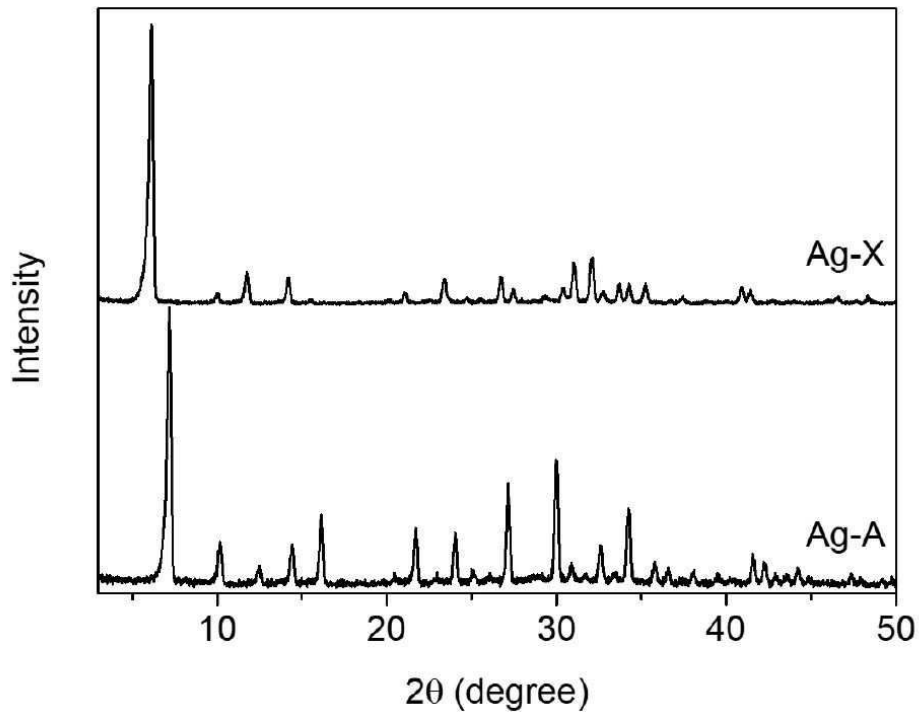
도면8



도면9



도면10



도면11

