

## Na<sup>+</sup> 경쟁이온이 존재하는 수용액에서 Zeolite A 내 Sr<sup>2+</sup> 이온의 선택성 및 분포에 관한 결정학적 연구

김후식<sup>1</sup> · 박종삼<sup>2</sup> · 임우택<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 응용화학과, <sup>2</sup>대구보건대학교 방사선과

### Crystallographic Study on the Selectivity and Distribution of Sr<sup>2+</sup> Ions Within Zeolite A In the Presence of Competing Na<sup>+</sup> Ions in Aqueous Exchange Solution

Hu Sik kim<sup>1</sup>, Jong Sam Park<sup>2</sup> and Woo Taik Lim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Andong National University

<sup>2</sup>Department of Radiologic Technology, Daegu Health College

**요약:** 이온교환 용액내 Na<sup>+</sup> 이온의 몰농도 증가에 따른 zeolite A의 Sr<sup>2+</sup> 이온교환 특성을 연구하기 위하여, Sr<sup>2+</sup> 및 Na<sup>+</sup> 이온으로 교환된 4개의 zeolite A 단결정을 혼합 이온교환 용액을 이용하여 회분법으로 준비하였다. 이들 이온교환용액의 전체 몰농도는 0.05 M이며, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:NaNO<sub>3</sub> 몰비는 각각 1:1(crystal 1), 1:100(crystal 2), 1:250(crystal 3), and 1:500(crystal 4) 이다. 이들 단결정은 623 K와 1×10<sup>-4</sup> Pa의 진공하에서 2 일간 탈수 시켰다. 이들의 구조는 단결정 싱크로트론 X-선 회절법으로 입방공간군 Pm3-m을 사용하여 해석하였으며 crystals 1, 2, 3 및 4의 최종 오차 인자를 각각 0.047/0.146, 0.048/0.142, 0.036/0.128, and 0.040/0.156로 정밀화하였다. Crystal 1과 2에서는 6개의 Sr<sup>2+</sup> 이온이 결정학적으로 서로 다른 3개의 위치에서 발견되었다. Crystal 3에서는 1개의 Sr<sup>2+</sup> 이온과 10개의 Na<sup>+</sup> 이온이 large cavity와 sodalite 내부에서 발견 되었다. Crystal 4 에서는 단지 12개의 Na<sup>+</sup> 이온만이 3개의 서로 다른 결정학적 자리에 점유하고 있었다. Sr<sup>2+</sup> 이온의 이온교환율은 초기 Na<sup>+</sup> 이온의 농도가 증가하고 Sr<sup>2+</sup> 이온의 농도가 감소함에 따라 100에서 16.7 및 0%로 급격하게 감소 하였다. 또한, Sr<sup>2+</sup> 이온 교환률이 감소 함에 따라 제올라이트 골격의 단위 격자 상수 값이 감소 하였다.

**핵심어:** 제올라이트 A, 이온교환, 스트론튬 이온, 소듐 이온, 결정학

**Abstract:** To study the properties of Sr<sup>2+</sup> exchange into zeolite A with increasing the molar concentration of Na<sup>+</sup> in given exchange solution, four single crystals of fully dehydrated Sr<sup>2+</sup>- and Na<sup>+</sup>- exchanged zeolite A were prepared by the bath method using mixed ion-exchange solutions. The Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:NaNO<sub>3</sub> molar ratios of the ion exchange solution were 1:1(crystal 1), 1:100(crystal 2), 1:250(crystal 3), and 1:500 (crystal 4), respectively, with a total concentration of 0.05 M. The single-crystals were then vacuum dehydration at 623 K and 1×10<sup>-4</sup> Pa for 2 days. Their single-crystal structures were determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction techniques in the cubic space group Pm3-m, at 100(1) K, and were then refined to the final error indices of R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>=0.047/0.146, 0.048/0.142, 0.036/0.128, and 0.040/0.156 for crystals 1, 2, 3, and 4, respectively. In crystals 1 and 2, the 6 Sr<sup>2+</sup> ions are found at three different crystallographic sites. In crystal 3, 1 Sr<sup>2+</sup> and 10 Na<sup>+</sup> ions are found in large cavity and sodalite unit. In crystal 4, only 12 Na<sup>+</sup> ions occupy three equipoints. The degree of Sr<sup>2+</sup> ion-exchange decreased sharply from 100 to 16.7 to 0% as the initial Na<sup>+</sup> concentration increase and the Sr<sup>2+</sup> concentration decrease. In addition, the unit cell constant of the zeolite framework decreased with this lower level of Sr<sup>2+</sup> exchange.

**Keywords:** Zeolite A, Ion exchange, Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Crystallography

\*Corresponding author

Tel: +82-54-820-5454

E-mail: wtlm@anu.ac.kr

## 서 론

원자력 산업에서 발생하는 중·저준위 방사성 액체 폐기물의 대부분은  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ 과 같은 중·장 반감기 핵종과 Na, K, B 등과 같은 다량의 비 방사성 화학종, 그리고 단 반감기 핵종을 포함하고 있다(Ahmadpour *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2011; Faghihian *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2020). 특히  $^{90}\text{Sr}$ 은 방사성 폐액속에 존재하는 다양한 종류의 방사성 핵종중 가장 풍부한 방사성 핵종의 하나로, 반감기가 길고 용해도가 높으며, 인체에 흡수된 Sr은 Ca과 화학적 특성이 매우 비슷하여 Sr이 쉽게 Ca과 교환되어 유전적 변이, 백혈병, 빈혈증과 같은 다양한 질병을 유발시키며, 미량의 오염에도 장기간 노출시 인체 및 생태계의 위해성이 매우 큰 물질로 알려져 있다(Ma *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2019).

이런 이유로 방사성 폐액으로부터 Sr을 효과적으로 분리, 제거하는 기술개발이 전세계적으로 지속적인 관심의 대상이었으며 지난 수십년동안 화학적 침전, 열적처리, 용매추출, 분리막, 흡착, 이온교환법등 다양한 방법들이 연구 개발되어왔다(EI-kamash, 2008; Kim *et al.*, 2020). 이들 방법 중 특히 제올라이트를 이용한 이온교환법은 높은 열적 및 화학적 안전성, 편리성, 높은 선택성 및 낮은 비용과 같은 장점으로 인해 액체 방사성 폐기물 처리에 가장 효과적인 방법중 하나로 평가되고 있다(Abusafa and Yucel, 2002; Tripathi *et al.*, 2003; EI-kamash, 2008). 이에 천연 제올라이트 뿐만 아니라 Zeolite A, X, Y, Mordenite, Chabazite, Zeolite Rho, Titanosilicate 등과 같은 다양한 종류의 합성 제올라이트들을 이용한 방사성 핵종 제거 연구가 활발하게 진행 되어왔다(Tripathi *et al.*, 2003; Bascetin and Atun, 2006; Chegrouche *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2017). 그러나 일반적으로 이들 물질은 단일 이온으로 Sr이 용해된 용액에서는 Sr에 대한 아주 높은 선택성과 제거율을 보여주고 있으나, 경쟁이온이 존재할 경우 상대적으로 낮은 선택성과 제거율을 가지는 것으로 보고 되고 있다(Tripathi *et al.*, 2003; EI-kamash, 2008; Kim *et al.*, 2019). 따라서 제올라이트를 방사성 핵종 제거를 위한 효과적인 이온교환제로 개발하기 위해서는 무엇보다도 경쟁이온 존재하에서 Sr 이온의 선택성 및 분포에 관한 결정 학적인 정보가 매우 중요하다고 할 수 있다(Kim *et*

*al.*, 2019; Kim *et al.*, 2020). 하지만 현재까지 수 많은 연구자들의 다양한 노력에도 불구하고 경쟁이온 존재하에서 제올라이트의 이온교환 과정 중  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 구조적 분포 및 선택성에 관한 체계적인 연구가 여전히 부족한 실정이다. 그런 이유로 본 연구에서는  $\text{Na}^+$  경쟁 이온의 존재하에 제올라이트 A의  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 이온교환 특성에 관한 연구를 수행 하였다.

$\text{Sr}^{2+}$  이온이 교환 된 제올라이트 A는  $\text{Sr}^{2+}$ 과  $\text{Na}^+$  이온이 혼합된 이온교환 용액으로부터 합성을 수행하였으며, 이온교환 용액내  $\text{Sr}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$  이온의 농도 변화에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 이온교환 경향과 이온교환 site의 선택성의 변화를 연구하고자 하였다.

## 실험 방법

### 이온교환

본 연구에서 사용된 무색의 제올라이트 A 단결정,  $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$ 은 Charnell의 합성 방법으로 본 연구실에서 합성 되었다(Charnell, 1971).

수화된 Sr, Na-A 제올라이트를 합성하기 위해 사용한 이온교환 방법은 배치(batch)법(static ion-exchange method)을 사용하였다. 4개의 15 ml conical tube에  $\text{Na}_{12}\text{-A}$  단결정 0.01 g을 각각 넣고, 전체 농도 0.05 M이고 Sr:Na의 몰비가 1:1, 1:100, 1:250, 1:500인  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  :  $\text{NaNO}_3$ 의 혼합 용액 10 ml를 각각 넣은 후 Shaking incubator를 이용하여 실온에서 8 시간 동안 교반 시켰다. 교반 뒤 다시 새로운 용액으로 교환하여 추가로 이온 교환을 10회 수행하였다. 이온교환 과정을 마친 생성물은 충분한 양의 증류수를 사용하여 5 회간 세척하였고, 오븐을 사용하여 323 K에서 24 시간 동안 건조과정을 거쳤다. 일련의 과정을 거친 수화된 결정의 색은 무색을 나타내었다.

### 진공 탈수

다양한 혼합용액으로부터  $\text{Sr}^{2+}$  과  $\text{Na}^+$  이온으로 교환된 제올라이트 A 결정들 중 하나를 fine pyrex capillary 안에 고정시킨 후 결정이 들어있는 capillary를 진공 라인에 도입하여  $1 \times 10^{-4}$  Pa 진공도, 623 K 온도에서 48시간 동안 탈수과정을 거쳤다. 이 후 실온까지 온도를 낮춘 후 결정이 들어있는 capillary 내 진공을 유지한 채 torch를 사용하여 측정 가능한 크기로 봉하여 잘라내었다. 일련의 과정을 거친 탈수된 결정의 색은 옅은 갈색을 나타내었다.

## X-선 회절

4개의 단결정 시료의 회절 데이터는 단결정 싱크로트론 X-선(포항가속기연구소 2D 빔라인)을 사용하여 액체질소를 이용 100(1) K 조건에서 수집하였다. Preliminary cell 상수와 orientation matrix는 프레임 당 1초 노출시간과 5°의 scan 간격으로 360° 범위(1축 회전) 72 프레임 수집하였다. HKL3000sm 프로그램을 사용하여 기본 scale 파일을 얻었고(Minor *et al.*, 2006), Reflection은 DENZO 프로그램의 자동화 indexing 과정에 의하여 성공적으로 index하였다(Minor *et al.*, 2006). 불필요한 데이터들은 Lorentz와 polarization 효과에 의해 보정하였다. XPREP 프로그램(Bruker-AXS, 2001)에 의해 *Pmm* 공간군을 결정하였으며 실험조건과 결정학적 조건은 Table 1에 자세하게 언급하였다.

## 구조해석 및 정밀화(Refinement)

Full-matrix least-squares 정밀화(SHELXL97) (Sheldrick,

2008)는 Kim의 연구에 의한 탈수된  $[Mg_{1.5}Na_9][Si_{12}Al_{12}O_{48}]$ -LTA 내 [(Si,Al), O(1), O(2) 및 O(3)]의 골격원자 파라미터들을 사용하여 각 시료의 데이터들을 정밀화하였다(Kim *et al.*, 1989). 초기 정밀화에서 이방성의 열적 파라미터( $U_{aniso}$ )를 적용한 crystal 1, 2, 3 및 4는 각각  $R_1/wR_2=0.4858/0.8556$ ,  $0.4902/0.8542$ ,  $0.3470/0.7754$  그리고  $0.3146/0.7439$ 로 높은 오차 값으로 수렴되었다. 이 후 새로운 원자위치에 대한 정밀화는 연속적으로 Difference Fourier electron density map을 이용하여 수행 하였다(Table 2).

단위세포당 양이온의 양이온의 전하를 고려하여 모든 위치에 대한 Sr<sup>2+</sup> 와 Na<sup>+</sup> 이온의 점유는 Table 3에 나타난 값으로 고정하였다.

초기 weight 값은 고정하였고 정제된 최종 weight 값은 Table 1에 정리 하였다. Sr<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, O<sup>-</sup> 그리고 (Si,Al)<sup>+75+</sup>의 원자 산란 인자를 사용하였다(Doyle and Turner, 1968; Ibers and Hamilton, 1974a). 모든 산란 인자는 비정상

**Table 1.** Summary of Experimental and Crystallographic Data

	crystal 1	crystal 2	crystal 3	crystal 4
Crystal cross-section (mm)	0.06	0.07	0.06	0.05
Ion exchange T (K)	294	294	294	294
Molar ratio of Sr <sup>2+</sup> :Na <sup>+</sup> in 0.05 M <sup>a</sup>	1:1	1:100	1:250	1:500
Dehydration T (K)	623	623	623	623
Crystal color	pale yellow	pale yellow	pale yellow	pale yellow
Data collection T (K)	100(1)	100(1)	100(1)	100(1)
Space group, Z	<i>Pmm</i> , 1	<i>Pmm</i> , 1	<i>Pmm</i> , 1	<i>Pmm</i> , 1
X-ray source	PLS (2D SMC) <sup>b</sup>			
Wavelength (Å)	0.70000	0.70000	0.70000	0.70000
Unit cell constant, a (Å)	12.338(1)	12.337(1)	12.284(1)	12.275(1)
2θ range in data collection (deg)	66.94	66.85	59.03	58.97
Total reflections harvested	750	792	599	603
No. of unique reflections, <i>m</i>	750	792	599	603
No. of reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$	698	737	579	563
No. of variables, <i>s</i>	31	31	35	33
Data/parameter ratio, <i>m/s</i>	24.2	25.5	17.1	18.3
Weighting parameters, <i>a/b</i>	0.082/3.0	0.089/2.5	0.058/1.9	0.071/1.8
Final error indices				
$R_1/wR_2(F_o > 4\sigma(F_o))^c$	0.0467/0.1462	0.0483/0.1420	0.0361/0.1276	0.0401/0.1552
$R_1/wR_2(\text{all intensities})^d$	0.0511/0.1599	0.0509/0.1496	0.0389/0.1375	0.0521/0.2016
Goodness-of-fit <sup>e</sup>	1.18	1.122	1.375	1.438

<sup>a</sup>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:NaNO<sub>3</sub> mol ratio in the exchange solution. <sup>b</sup>Beamline 2D-SMC at the Pohang Light Source, Korea. <sup>c</sup> $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$  and  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ;  $R_1$  and  $wR_2$  are calculated using only the reflections for which  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . <sup>d</sup> $R_1$  and  $wR_2$  are calculated using all unique reflections measured. <sup>e</sup>Goodness-of-fit =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-s)]^{1/2}$ , where *m* is the number of unique reflections and *s* is the number of variables.

**Table 2.** Steps of Structure Determination and Refinement

Step	Occupancy <sup>a</sup> at						$R_1$	$wR_2$
	Sr1	Sr2	Sr3	Na1	Na2	Na3		
crystal 1,  Sr <sub>6</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA								
1 <sup>b</sup>							0.4858	0.8556
2	3.5(1)						0.2268	0.6601
3	3.5(1)		1.5(1)				0.1636	0.3867
4	2.0(1)	2.1(1)	1.2(1)				0.0892	0.2303
5 <sup>c</sup>	3.6(1)	0.8(1)	1.2(1)				0.0415	0.1282
6 <sup>d</sup>	3.5	1	1.5				0.0467	0.1462
crystal 2,  Sr <sub>6</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA								
1 <sup>b</sup>							0.4902	0.8542
2	4.0(1)						0.2162	0.6532
3	3.4(1)		1.5(1)				0.1699	0.5860
4	1.7(1)	2.4(1)	1.0(1)				0.0904	0.2482
5 <sup>c</sup>	3.6(1)	0.7(1)	1.2(1)				0.0428	0.1263
6 <sup>d</sup>	3.5	1	1.5				0.0483	0.1420
crystal 3,  Sr <sub>1</sub> Na <sub>10</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA								
1 <sup>b</sup>							0.3470	0.7754
2				8.9(2)			0.0998	0.2952
3				9.0(1)	2.6(1)		0.0657	0.1889
4	0.6(1)			6.9(2)	2.6(1)		0.0424	0.1440
5 <sup>c</sup>	0.7(1)			7.3(3)	2.7(1)		0.0334	0.1242
6 <sup>d</sup>	1			7	3		0.0361	0.1276
crystal 4,  Na <sub>12</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA								
1 <sup>b</sup>							0.3146	0.7439
2				7.7(2)			0.0902	0.2963
3				8.3(1)	2.6(1)		0.0583	0.1959
4				7.8(3)	2.7(1)	0.6(3)	0.0399	0.1572
5 <sup>c</sup>				8.2(1)	2.7(1)	0.7(1)	0.0385	0.1529
6 <sup>d</sup>				8	3	1	0.0401	0.1552

<sup>a</sup>The occupancy is given as the number of Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> ions per unit cell. The numbers in parentheses are their esds in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter. <sup>b</sup>Only the atoms of zeolite framework were included in the initial structure model. <sup>c</sup>All Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> ions were refined anisotropically. <sup>d</sup>These integral values were used only in the presentation of this work, to facilitate readability.

분산에 의한 보정된 값을 사용하였다(Cromer, 1965; Ibers and Hamilton, 1974b). 최종 오차 인자 값은 Table 1에 정리되었다. 구조 파라미터들은 Table 3에, 그리고 원자간 거리와 결합각은 Table 4에 정리하였다.

## 연구 결과

### Crystal 1, |Sr<sub>6</sub>|[Si<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]-LTA

이 결정에서는 단위세포 당 6개의 Sr<sup>2+</sup> 이온이 3

개의 결정학적 자리에 분포하고 있다(Table 3). 6개의 Sr<sup>2+</sup> 이온중 3.5개의 Sr<sup>2+</sup> 이온 (Sr1)은 3개의 O(3) 골격산소의 면상으로부터 large cavity 안쪽(Figs. 1(a), 2(a))으로 약 0.28 Å(Table 5)의 거리에 위치하고 있으며, 이들 Sr<sup>2+</sup> 이온은 3개의 O(3) 골격 산소와 약 2.358(3) Å(Table 4)의 결합거리를 가진다. 이 결합 거리는 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합 1.12 + 1.32=2.44 Å(Robert, 1989/1990)보다 약간 짧은 거리이며, 이것은 Sr<sup>2+</sup> 이온이 골격산소와 강하게 결합하고

**Table 3.** Positional, Thermal, and Occupancy Parameters<sup>a</sup>

atom	Wyckoff position	x	y	z	$U_{11}^b$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$	Occupancy <sup>c</sup>	
											varied	fixed <sup>d</sup>
crystal 1,  Sr <sub>6</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA												
Si,Al	24( <i>k</i> )	0	1837(1)	3730(1)	121(3)	81(3)	86(3)	5(2)	0	0		
O(1)	12( <i>h</i> )	0	2251(2)	5000	233(13)	196(12)	149(11)	0	0	0		
O(2)	12( <i>i</i> )	0	2818(2)	2818(2)	685(24)	115(7)	115(7)	64(9)	0	0		
O(3)	24( <i>m</i> )	1107(2)	1107(2)	3431(2)	384(8)	384(8)	168(9)	18(7)	18(7)	275(10)		
Sr(1)	8( <i>g</i> )	2013(1)	2013(1)	2013(1)	218(3)	218(3)	218(3)	158(4)	158(4)	158(4)	3.6(1)	3.5
Sr(2)	8( <i>g</i> )	2340(6)	2340(6)	2340(6)	668(27)	668(27)	668(27)	189(33)	189(33)	189(33)	0.8(1)	1
Sr(3)	8( <i>g</i> )	1563(3)	1563(3)	1563(3)	459(12)	459(12)	459(12)	332(16)	332(16)	332(16)	1.2(1)	1.5
crystal 2,  Sr <sub>6</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA												
Si,Al	24( <i>k</i> )	0	1836(1)	3729(1)	118(3)	83(3)	90(3)	6(2)	0	0		
O(1)	12( <i>h</i> )	0	2249(2)	5000	231(12)	184(11)	147(10)	0	0	0		
O(2)	12( <i>i</i> )	0	2819(2)	2819(2)	698(24)	110(7)	110(7)	72(9)	0	0		
O(3)	24( <i>m</i> )	1107(2)	1107(2)	3430(2)	380(8)	380(8)	183(9)	15(7)	15(7)	282(9)		
Sr(1)	8( <i>g</i> )	2020(1)	2020(1)	2020(1)	194(3)	194(3)	194(3)	131(3)	131(3)	131(3)	3.6(1)	3.5
Sr(2)	8( <i>g</i> )	2338(7)	2338(7)	2338(7)	721(30)	721(30)		231(36)	231(36)	231(36)	0.7(1)	1
Sr(3)	8( <i>g</i> )	1573(4)	1573(4)	1573(4)	587(16)	587(16)	721(30)	462(20)	462(20)	462(20)	1.2(1)	1.5
crystal 3,  Sr <sub>1</sub> Na <sub>10</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA												
Si,Al	24( <i>k</i> )	0	1839(1)	3722(1)	190(3)	168(3)	116(3)	27(2)	0	0		
O(1)	12( <i>h</i> )	0	2295(2)	5000	291(12)	417(14)	166(10)	0	0	0		
O(2)	12( <i>i</i> )	0	2893(2)	2893(2)	704(20)	233(8)	233(8)	140(10)	0	0		
O(3)	24( <i>m</i> )	1125(1)	1125(1)	3431(2)	296(6)	296(6)	272(8)	7(5)	7(5)	69(6)		
Sr(1)	8( <i>g</i> )	2075(8)	2075(8)	2075(8)	1314(68)	1314(68)	1314(68)	973(63)	973(63)	973(63)	0.7(1)	1
Na(1)	8( <i>g</i> )	2010(1)	2010(1)	2010(1)	166(5)	166(5)	166(5)	35(5)	35(5)	35(5)	7.3(3)	7
Na(2)	12( <i>i</i> )	0	4234(4)	4234(4)	476(37)	388(22)	388(22)	-183(29)	0	0	2.7(1)	3
crystal 4,  Na <sub>12</sub>  [Si <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ]-LTA												
Si,Al	24( <i>k</i> )	0	1837(1)	3719(1)	237(4)	205(4)	134(3)	36(2)	0	0		
O(1)	12( <i>h</i> )	0	2289(3)	5000	371(16)	519(19)	182(12)	0	0	0		
O(2)	12( <i>i</i> )	0	2900(2)	2900(2)	792(26)	282(10)	282(10)	166(12)	0	0		
O(3)	24( <i>m</i> )	1126(1)	1126(1)	3425(2)	336(7)	336(7)	305(10)	7(6)	7(6)	62(8)		
Na(1)	8( <i>g</i> )	2003(1)	2003(1)	2003(1)	258(4)	258(4)	258(4)	84(4)	84(4)	84(4)	8.2(1)	8
Na(2)	12( <i>i</i> )	0	4228(4)	4228(4)	632(51)	386(25)	386(25)	-146(32)	0	0	2.7(1)	3
Na(3)	12( <i>j</i> )	2069(25)	2069(25)	5000	878(169)	878(169)	906(281)	0	0	-12(210)	0.7(1)	1

<sup>a</sup>Positional  $\times 10^4$  and thermal parameters  $\times 10^4$  are given. Numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter. <sup>b</sup>The anisotropic temperature factor is  $\exp[-2\pi^2 a^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{23}kl + 2U_{13}hl + 2U_{12}hk)]$ . <sup>c</sup>The occupancy is given as the number of atoms or ions per unit cell. <sup>d</sup>These integral values were used only in the presentation of this work, to facilitate reasonability.

있음을 나타내고 있다. 이 결합거리는 이전의 Sr-A 연구(Firor and Seff, 1978)에서 발표된 Sr<sup>2+</sup> 이온과 골격산소와의 거리와 매우 비슷 하다. O(3)-Sr(1)-O(3) 결합각은 120°(118.61(3)°)(Table 4)에 가깝게 나타나고 있어 Sr<sup>2+</sup> 이온은 거의 삼각평면을 이루고 있음을 알

수 있다.

6개의 Sr<sup>2+</sup> 이온 중 1개의 Sr<sup>2+</sup> 이온(Sr2)은 3개의 O(3) 골격산소의 면상으로부터 약 0.97 Å(Table 5)의 거리에 위치하고 있으며, Sr(2)-O(3)의 거리는 2.538(6) Å (Table 4)이다. O(3)-Sr(2)-O(3) 결합각은 106.1(3)°

**Table 4.** Selected Interatomic Distances (Å) and Angles (deg)<sup>a</sup>

	crystal 1	crystal 2	crystal 3	crystal 4
(Si,Al)-O(1)	1.6484(11)	1.6488(10)	1.6663(11)	1.6672(13)
(Si,Al)-O(2)	1.6528(6)	1.6531(6)	1.6479(6)	1.6463(7)
(Si,Al)-O(3)	1.6766(8)	1.6760(8)	1.6751(6)	1.6747(7)
Sr(1)-O(3)	2.358(3)	2.359(3)	2.345(4)	
Sr(2)-O(3)	2.538(6)	2.536(6)		
Sr(3)-O(3)	2.439(3)	2.432(3)		
Na(1)-O(3)			2.326(2)	2.315(2)
Na(2)-O(1)			2.561(4)	2.562(4)
Na(2)-O(2)			2.329(7)	2.306(8)
Na(3)-O(1)				2.55(3)
Na(3)-O(3)				2.54(3)
O(1)-(Si,Al)-O(2)	114.85(14)	114.78(13)	108.56(13)	108.26(17)
O(1)-(Si,Al)-O(3)	112.04(9)	112.05(9)	112.17(7)	112.12(8)
O(2)-(Si,Al)-O(3)	104.11(10)	104.12(10)	106.22(8)	106.32(9)
(Si,Al)-O(1)-(Si,Al)	143.88(19)	143.93(18)	140.72(18)	141.23(22)
(Si,Al)-O(2)-(Si,Al)	175.82(21)	175.63(20)	166.40(19)	165.30(24)
(Si,Al)-O(3)-(Si,Al)	145.75(17)	145.67(17)	144.88(12)	144.53(14)
O(3)-Sr(1)-O(3)	118.61(3)	118.44(3)	117.34(23)	
O(3)-Sr(2)-O(3)	106.1(3)	106.1(3)		
O(3)-Sr(3)-O(3)	112.53(14)	112.95(15)		
O(3)-Na(1)-O(3)			118.88(3)	118.98(2)
O(1)-Na(2)-O(1)			133.13(26)	133.4(3)
O(1)-Na(2)-O(2)			66.57(13)	66.70(15)
O(1)-Na(3)-O(3)				66.0(8)

<sup>a</sup>The numbers in parentheses are the esds in the units of the least significant digit given for the corresponding parameter.

(Table 4)로 Sr(1)과 약간 다르게 삼각평면으로부터 멀리 떨어져 있다.

나머지 1.5개의 Sr<sup>2+</sup> 이온(Sr3)은 sodalite 내에서 3회 회전축에 위치하고 있다(Figs. 1(a), 2(a)). 이들 Sr<sup>2+</sup> 이온은 3개의 O(3) 골격 산소와 약 2.439(3) Å(Table 4)의 결합거리를 가지며, 이 결합거리는 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합, 1.12+1.32=2.44 Å(Robert, 1989/1990)와 거의 일치 한다. 이들 이온은 Sr(1)과 Sr(2)의 이온과는 다르게 3개의 O(3) 골격산소 면으로부터 sodalite 안쪽으로 약 0.68 Å(Table 5)의 거리에 위치하고 있으며, O(3)-Sr(1)-O(3) 결합각은 112.53(14)°(Table 4)이다.

#### Crystal 2, |Sr<sub>6</sub>[(Si<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]-LTA

Crystal 2는 crystal 1과 마찬가지로 단위세포 당 6개의 Sr<sup>2+</sup> 이온들이 3개의 결합학적 자리에서 발견

**Table 5.** Deviations (Å) of atoms from 6-ring Plane at O(3)

atom	crystal 1	crystal 2	crystal 3	crystal 4
Sr(1)	0.28	0.28	0.39	
Sr(2)	0.97	0.97		
Sr(3)	-0.68	-0.65		
Na(1)			0.25	0.24

A positive deviation indicates that the atom lies on the same side of the plane as the origin.

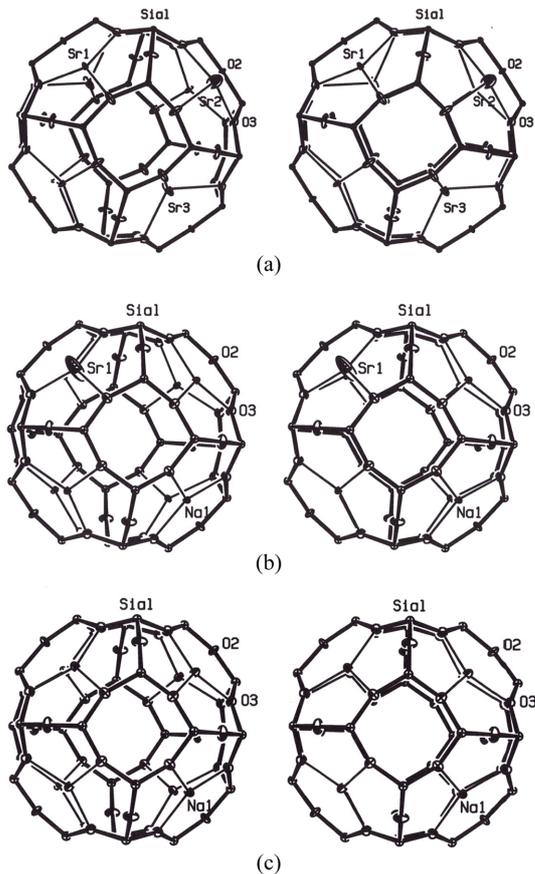
되었다(Table 3). 이들 Sr<sup>2+</sup> 이온의 기하학적 구조는 crystal 1에서 설명한 것과 매우 비슷하다. 단위세포당 3.5 (Sr1) 개 및 1 (Sr2) 개의 Sr<sup>2+</sup> 이온들은 large cavity에 위치하며(Figs. 1(a), 2(a)) 3개의 O(3) 골격 산소와 각각 약 2.359(3)과 2.536(6) Å(Table 4)의 결합거리를 가지고 있으며, 나머지 1.5개의 Sr<sup>2+</sup> 이온은 sodalite 안쪽에 위치하며 골격산소와 약 2.432(3) Å(Table 4)의

거리를 가지고 있다.

**Crystal 3, |Sr<sub>1</sub>Na<sub>10</sub>|[Si<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]-LTA**

이 결정에서는 이전의 crystal 1과 2에서의 결과와 다르게 단위세포당 10개의 Na<sup>+</sup> 이온이 발견되었고 Sr<sup>2+</sup> 이온 단지 1 개만 발견 되었다(Table 3). 1개의 Sr<sup>2+</sup> 이온(Sr1)은 crystal 1과 2에서 발견된 위치와 비슷한 위치인 large cavity 안쪽으로(Figs. 1(b), 2(b)) 3개의 O(3) 골격 산소와 약 2.345(4) Å(Table 4)의 결합 거리에 위치하고 있으며, 이 거리는 crystal 1과 2에서의 결합거리와 거의 일치한다.

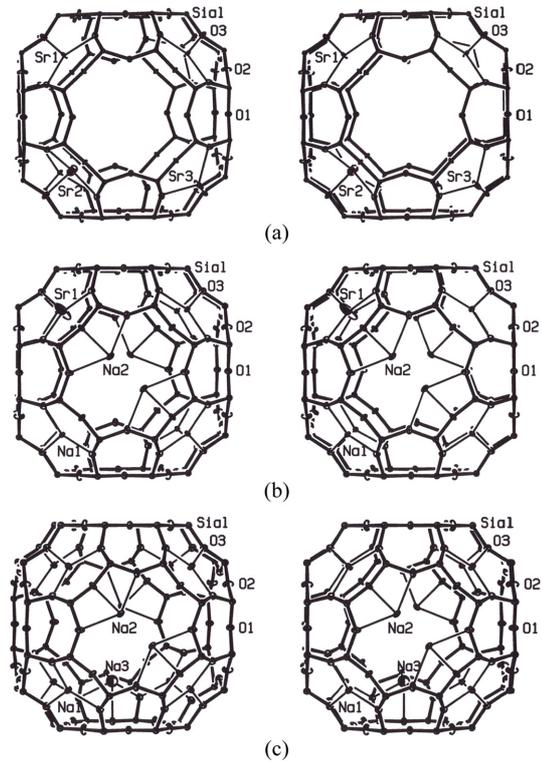
이 결정에서 발견된 10개의 Na<sup>+</sup> 이온들 중 7개의 Na<sup>+</sup> 이온(Na1)은 골격 산소 O(3)와 2.326(2) Å의 거리로



**Fig. 1.** Stereoviews of a sodalite unit in crystals 1, 2, 3, and 4; (a) crystals 1 and 2. (b) crystal 3. (c) crystal 4. The zeolite A framework is drawn with light bonds. The coordinations of the exchangeable cations to oxygens of the zeolite framework is indicated by heavy bonds. Ellipsoids of 25% probability are shown.

결합하여 large cavity 안쪽으로 약 0.25 Å(Table 5)의 거리에 위치하고 있다. 이 결합거리는 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합, 0.97+1.32=2.29 Å(Robert, 1989/1990)보다 약간 멀게 나타나고 있으며, O(3)-Na(1)-O(3)의 결합각은 117.34(23)°(Table 4)이다(Robert, 1989/1990).

10개의 Na<sup>+</sup> 이온 중 나머지 3개의 Na<sup>+</sup> 이온은 large cavity 내의 8-ring 면상에서(Fig. 2(b)) 2개의 골격 산소 O(1)과 1개의 골격 산소 O(2)와 각각 2.561(4)와 2.329(7) Å(Table 4)의 거리로 결합하고 있으며, 이 결합거리는 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합보다 약간 먼 거리이다. 하지만 이 거리는 이전의 Na<sup>+</sup> 이온이 교환된 zeolite A(Pluth and Smith, 1980)의 구조에서의 발견된 Na<sup>+</sup> 이온의 거리와 비슷 하다. 이는 large cavity 내의 8-ring 면상은 Na<sup>+</sup> 이온이 채우기에 너무 크기 때문에 Na<sup>+</sup> 이온이 8-ring의 한가운데에 위치하지 않고 8-ring 면상의 한쪽 면에서 3개의 골격 산소와 결합을 하고 있다. 또한 이것은 위의 골격 산소와의 결합 거



**Fig. 2.** Stereoviews of the large cavity of crystals 1, 2, 3, and 4; (a) crystals 1 and 2. (b) crystal 3. (c) crystal 4. See the caption to Fig. 1 for other details.

리와 일치함을 보여주고 있다.

#### Crystal 4, $[\text{Na}_{12}][\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]\text{-LTA}$

이 결정에서는 위의 3개의 crystal 과는 달리  $\text{Sr}^{2+}$  이온은 발견할 수 없었으며 단위세포당 단지 12개의  $\text{Na}^+$  이온만이 발견 되었다(Table 4). 12개의  $\text{Na}^+$  이온은 3개의 결정학적 위치에 분포하고 있다. 이들중 8개의  $\text{Na}^+(\text{Na}1)$  이온은  $\text{Na}(1)\text{-O}(3)$ 의 결합거리 2.315(2) Å,  $\text{O}(3)\text{-Na}(1)\text{-O}(3)$  결합각 118.98(2)°(Table 4)로 골격 산소 O(3)의 평면으로부터 large cavity 안쪽으로(Fig. 1(c)) 약 0.24 Å(Table 5)의 거리에 위치하고 있다.

3개의  $\text{Na}^+$  이온( $\text{Na}2$ )은 crystal 3의  $\text{Na}^+$  이온( $\text{Na}2$ ) 처럼 large cavity 내의 8-ring의 한쪽 면상에서 3개의 골격산소와 결합을 하고 있다(Fig. 2(c)). 2개의 골격 산소 O(1) 및 1개의 골격산소 O(2)와의 결합거리는 각각 2.562(4)와 2.306(8) Å(Table 4)이다.

나머지 1개의  $\text{Na}^+$  이온( $\text{Na}3$ )은 4-ring의 반대편 위치하고 있으며(Fig. 2(c)), 이 곳은 단위 세포당 12개의 이온이 점유할 수 있는 위치로 이 결정에서는 그 중 약 8%의  $\text{Na}^+$  이온이 점유를 하고 있다.  $\text{Na}^+$  이온 ( $\text{Na}3$ )은 각각 2개의 O(1) 및 O(3) 골격산소와 2.55(3)와 2.54(3) Å(Table 4)의 거리로 결합하고 있다. 4-ring은  $\text{Na}^+$  이온이 안정적으로 점유하기에 상대적으로 작아서  $\text{Na}^+$  이온은 문헌에 나타나 있는 이온반경의 합,  $0.97 + 1.32 = 2.29$  Å(Robert, 1989/1990) 보다 먼 곳에서 약 하게 결합하고 있다.

## 토의 및 결론

본 연구에서는 이온교환 용액내 경쟁 이온인  $\text{Na}^+$  이온의 존재하에  $\text{Sr}^{2+}$  과  $\text{Na}^+$  이온의 몰 농도 변화에 따른  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 교환 효율을 조사하기 위해 이온교환용액 내의  $\text{Sr}^{2+}$ 과  $\text{Na}^+$  이온의 몰비를 각각 1:1(crystal 1), 1:100(crystal 2), 1:250(crystal 3) 및 1:500(crystal 4) 으로 하여  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환을 수행하였다. 그 결과

crystal 1과 2에서는 완전하게  $\text{Sr}^{2+}$  이온으로 교환이 이루어 졌으나, crystal 3에서는 약 1개의  $\text{Sr}^{2+}$  만이 교환이 이루어졌고, crystal 4에서는  $\text{Sr}^{2+}$  이온교환이 전혀 이루어지지 않았다(Table 6).

이온교환 용액내의  $\text{Na}^+$  이온의 몰농도가 증가함에 따라 단위세포 당 이온 교환된  $\text{Sr}^{2+}$ 이온의 갯수는 6 개에서 0개로 감소했으며, 반면에  $\text{Na}^+$  이온의 갯수는 0개에서 12개로 증가하였다.  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 이온 교환 률은 이온교환 용액내의  $\text{Sr}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$ 의 몰농도 비가 1:1 (crystal 1), 1:100(crystal 2), 1:250(crystal3), 1:500 (crystal 4) 증가함에 따라 각각 100, 100, 16.7, 0%로 급격하게 감소하고 있음을 보여 주고 있다(Table 6). 더불어 제올라이트 골격의 단위격자 상수값도  $\text{Sr}^{2+}$  이온 교환률이 감소함에 따라 감소하는 경향을 보여 주고 있다(Table 1).

$\text{Sr}^{2+}$ 와  $\text{Na}^+$  이온의 사이트 선택성을 보면 우선적으로  $\text{Sr}^{2+}$  이온들은 6-ring의 O(3) 골격산소의 면상으로부터 large cavity 안쪽( $\text{Sr}1$ ,  $\text{Sr}2$ )에 위치하며 이어서 O(3) 골격산소 면으로부터 sodalite 안쪽( $\text{Sr}3$ )에 위치하고 있다(Fig. 1(a)). 주어진 이온교환 용액내의  $\text{Na}^+$  이온의 몰농도가 증가함에 따라 large cavity 및 sodalite 안쪽의 6-ring면상의  $\text{Sr}^{2+}$  이온의 점유률이 급격히 감소하는 반면,  $\text{Na}^+$  이온의 점유률은 급격히 증가하여 완전하게 가득차게 되며 나머지  $\text{Na}^+$  이온은 large cavity 내의 8-ring의 한쪽 면상과 4-ring에 위치하게 된다(Fig. 2(c)).

점유된  $\text{Na}^+$  이온들의 분포특성을 보면 large cavity 내의 6-ring의 면상에 위치한  $\text{Na}^+$ 의 경우 6-ring 면상의 한 가운데에 안정적으로 위치하고 있는 반면 large cavity 내의 8-ring에 위치한  $\text{Na}^+$  이온의 경우 상대적으로 8-ring의 크기가 6-ring 보다 커  $\text{Na}^+$  이온이 8-ring의 한쪽 면상에 치우쳐 있으며, 4-ring에 위치한  $\text{Na}^+$ 의 경우 상대적으로 4-ring의 크기가 6-ring 보다 작아  $\text{Na}^+$  이온이 4-ring의 면상에서 멀리 떨어진 곳에서 불안정하게 위치하고 있다.

**Table 6.** Occupancy of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  ions per unit cell at their sites

	Sr(1)	Sr(2)	Sr(3)	Na(1)	Na(2)	Na(3)	%IE <sup>a</sup>
crystal 1	3.5	1	1.5				100
crystal 2	3.5	1	1.5				100
crystal 3	1			7	3		16.7
crystal 4				8	3	1	0

<sup>a</sup>Percent ion exchange of  $\text{Sr}^{2+}$  ion.

본 연구의 결과에 따르면 Sr<sup>2+</sup> 이온의 사이트 선택성, 점유율, 이온 분포는 이온교환 용액내의 Sr<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup> 이온의 초기 농도 변화에 따라 크게 영향을 받음을 보여주고 있다. 제올라이트 A를 이용한 Sr<sup>2+</sup> 이온 교환에서 Na<sup>+</sup> 이온이 경쟁이온으로 존재했을 때 Sr<sup>2+</sup>과 Na<sup>+</sup> 이온의 초기 농도의 변화에 따라 zeolite A 내에서 양이온들이 위치할 수 있는 3곳(6-ring, 8-ring, 4-ring 면상)의 사이트 중에서 가장 안정적으로 위치할 수 있는 6-ring 면상이 우선적으로 경쟁을 하게 되며, 초기 농도의 변화에 따라 점유율의 변화가 크게 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다.

이온교환 용액내의 동일한 Sr<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup>의 몰농도비의 조건(crystal 1)에서는 상대적으로 보다 높은 전하를 띤 Sr<sup>2+</sup> 이온이 Na<sup>+</sup> 이온보다 골격산소와 더 강하게 결합할 수 있기 때문에 우선적으로 6-ring 면상을 점유하게 되어 Sr<sup>2+</sup> 이온만이 완전하게 이온교환 되었다. 그러나 Na<sup>+</sup> 이온의 초기 농도가 증가에 따라 Na<sup>+</sup> 이온이 Sr<sup>2+</sup> 이온보다 우선적으로 점유하여 6-ring 면상의 Sr<sup>2+</sup> 이온의 개수는 감소하고 반면에 Na<sup>+</sup> 이온의 개수가 증가하여 crystal 4에서는 Na<sup>+</sup> 이온만이 이온교환 되어지는 결과가 나타난다. 이온교환률은 crystals 1, 2, 3, 및 4에서 각각 100, 100, 16.7, 그리고 0%를 보여주고 있다. 4개의 Sr<sup>2+</sup> 이온으로 교환된 crystal를 비교했을 때 Na<sup>+</sup>이온이 경쟁이온으로 존재했을 때는 Na<sup>+</sup> 이온의 초기 농도가 Sr<sup>2+</sup> 이온의 분포 및 이온 교환률에 크게 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(과제번호. S2907885).

## REFERENCES

- Abusafa, A. and Yucel, H., 2002, Removal of <sup>137</sup>Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. Separation and Purification Technology, 28, 103-116.
- Ahmadpour, A., Zabihi, M., Tahmashi, M. and Rohani Bastami, T., 2010, Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 182, 552-556.
- Bascetin, E. and Atun, G., 2006, Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite. Applied Radiation and Isotopes, 64, 957-964.
- Bruker-AXS (ver. 6.12), XPREP, Program for the Automatic Space Group Determination, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2001).
- Charnell, J.F., 1971, Gel growth of large crystals of sodium A and sodium X zeolites. Journal of Crystal Growth, 8, 291-294.
- Chegrouche, S., Mellah, A. and Barkat, M., 2009, Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. Desalination, 235, 306-318.
- Cromer, D.T., 1965, Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions. Acta Crystallographica, 18, 17-23.
- Doyle, P.A. and Turner, P.S., 1968, Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. Acta Crystallographica A, 24, 390-397.
- El-kamash, A.M., 2008, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. Journal of Hazardous Materials, 151, 432-445.
- Faghihian, H., Moayed, Mohammad., Firooz, Alireza. and Irvani, M., 2013, Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. Journal of Colloid and Interface Science, 393, 445-451.
- Firor, R. and Seff, K., 1978, Near zero coordinate Ca<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in zeolite A. crystal structures of dehydrated Ca<sub>6</sub>-A and Sr<sub>6</sub>-A. Journal of the American Chemical Society, 100, 3091-3096.
- Ibers, J.A. and Hamilton, W.C., 1974a, International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, IV, 71-98.
- Ibers, J.A. and Hamilton, W.C., 1974b, International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, IV, 148-150.
- Kim, H.S., Choi, S.J. and Lim, W.T., 2017, Behavior of cesium cation in zeolite Y (FAU, Si/Al=1.56) and their single-crystal structures, [Cs<sub>7.5</sub>xCNax][Si<sub>117</sub>Al<sub>75</sub>O<sub>384</sub>]-FAU (x=35 and 54). Journal of Porous Materials, 24, 55-64.
- Kim, H.S., Chung, D.Y. and Lim, W.T., 2014, Single-crystal structures of Sr<sup>2+</sup> and Cs<sup>+</sup>-exchanged zeolite X and Y, [Sr<sub>40</sub>Cs<sub>12</sub>][Si<sub>100</sub>Al<sub>92</sub>O<sub>384</sub>]-FAU and [Sr<sub>20</sub>Cs<sub>17</sub>][Si<sub>117</sub>Al<sub>75</sub>O<sub>384</sub>]-FAU. Journal of Chemical Crystallography, 44, 269-278.
- Kim, H.S., Moon, D.J. and Lim, W.T., 2019, Crystallographic study on the selectivity, occupancy, and distribution of Sr<sup>2+</sup> ions within zeolite Y in the presence of competing Na<sup>+</sup> ions in aqueous exchange solution. Journal of Porous Materials, 26, 513-523.
- Kim, H.S., Moon, D.J., Yoo, H.Y., Park, J.S., Park, M. and Lim, W.T., 2020, A crystallographic study of Sr<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> ion-exchanged zeolite Y(FAU, Si/Al=1.56) from binary solution with different mole ratio Sr<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup>. Journal of Porous Materials, 27, 63-71.

- Kim, Y., Lee, S.H., Park, J.Y. and Kim, U.S., 1989, Two crystal structures of fully dehydrated partially magnesium exchanged zeolite A,  $Mg_{1.5}Na_8$ -A and  $Mg_{2.5}Na_7$ -A. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 10, 349-352.
- Lee, H.Y., Kim, H.S., Jeong, H., Park, M., Chung, D., Lee, K., Lee, E. and Lim, W.T., 2017, Selective removal of radioactive cesium from nuclear waste by zeolites: On the origin of cesium selectivity revealed by systematic crystallographic studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 10594-10608.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W.S. and Choi, S., 2011, Removal of  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Cs^+$  from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM). *Desalination*, 276, 336-346.
- Minor, W., Cymborowski, M., Otwinowski, Z. and Chruszcz, M., 2006, HKL-3000: the integration of data reduction and structure solution – from diffraction images to an initial model in minutes. *Acta Crystallographica Section D*, 62, 859-866.
- Pluth, J. and Smith, J., 1980, Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. absence of near zero coordination of sodium. refinement of Si,Al-ordered superstructure. *Journal of the American Chemical Society*, 102, 4704-4708.
- Robert, C.W., 1989/1990, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., The Chemical Rubber Co.: Cleveland, OH, F-187p.
- Sheldrick, G.M., 2008, A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A*, 64, 112-122.
- Tripathi, A., Medvedev, D., Nyman, M. and Clearfield, A., 2003, Selectivity for Cs and Sr in Nb-substituted titanosilicate with sitinakite topology. *Journal of Solid State Chemistry*, 175, 72-83.
- Wang, T., Chen, C., Ou, L., Wei, Y., Chang, F. and Teng, S., 2011, Cs sorption to potential host rock of low-level radioactive waste repository in taiwan: Experiments and numerical fitting study. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1079-1087.

---

**Received** February 24, 2022

**Review started** March 4, 2022

**Accepted** March 12, 2022

[ 저자 정보 ]

- 김후식 : 안동대학교 응용화학과/연구원
- 박종삼 : 대구보건대학교 방사선과/교수
- 임우택 : 안동대학교 응용화학과/교수