

폐 전지로부터 재활용 과정을 통한 란타넘, 네오디뮴 회수에 관한 연구

채병만^{1,§}, 이석환^{2,§}, 김득현², 서은주², 김현일², 이승환^{1,*}, 이상우^{2,*}

¹금오공과대학교 환경공학과
39177 경상북도 구미시 대학로 61
²(주)케이엠씨
39414 경상북도 구미시 3공단 3로 40

(2020년 6월 9일 접수; 2020년 6월 17일 수정본 접수; 2020년 6월 24일 채택)

A Study on the Recovery of Lanthanum and Neodymium from Waste Battery Through the Recycling Process

Byungman Chae^{1,§}, Seokhwan Lee^{2,§}, Deuk-Hyeon Kim², Eun-Ju Seo², Hyunil Kim², Seunghwan Lee^{1,*}, and Sangwoo Lee^{2,*}

¹Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology
61, Daehak-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Korea
²R&D center, KMC CO., LTD
40, 3gongdan 3-ro, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39414, Korea

(Received for review June 9, 2020; Revision received June 17, 2020; Accepted June 24, 2020)

요 약

본 연구에서는 유기금속 회수를 한 전기차 폐배터리 부산물의 재활용에 관하여 연구하였다. 폐배터리 부산물에는 희토류들이 남아있으나, 부산물의 형태로는 소재로서의 가치가 없기에 정제과정을 거쳐 희토류 산화물로 회수하였다. 희토류침전분말 형태의 부산물을 30% 수산화나트륨을 이용하여 가공이 편한 수산화물로 변환한 뒤, 옥살산의 용해도 차이를 이용하여 남아 있는 불순물을 정제한 뒤, D2EHPA (Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 사용하여 이트륨을 분리하였다. 과망가니즈산 칼륨을 이용하여 세륨을 분리 후, PC88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하여 란타넘과 네오디뮴을 분리하였다. 그 후 800 °C의 온도에서 소성하여 란타넘, 네오디뮴 산화물로 재생하는 방법을 확인하였다.

주제어 : 수소전지, 용매추출, 자원재활용, 전기차, 희토류

Abstract : In this paper, the recycling of waste Ni-MH battery by-products for electric vehicle is studied. Although rare earths elements still exist in waste Ni-MH battery by-products, they are not valuable as materials in the form of by-products (such as an insoluble substance). This study investigates the recovering of rare earth oxide for solvent extraction A/O ratio, substitution reaction, and reaction temperature, and scrubbing of the rare earth elements for high purity separation. The by-product (in the form of rare earth elements insoluble powder) is converted into hydroxide form using 30% sodium hydroxide solution. The remaining impurities are purified using the difference in solubility of oxalic acid. Subsequently, Yttrium is isolated by means of D2EHPA (Di-[2-ethylhexyl] phosphoric acid). After cerium is separated using potassium permanganate, lanthanum and neodymium are separated using PC88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) and it is calcinated at a temperature of 800 °C. As a result of the physical and chemical measurement of the calcined lanthanum and neodymium powder, it is confirmed that the powder is a micro-sized porous powder in an oxide form of 99.9% or more. Rare earth oxides are recovered from Ni-MH battery by-products through two solvent extraction processes and one oxidation process. This study has regenerated lanthanum and neodymium oxide as a useful material.

Keywords : Hydrogen cell, Solvent extraction, Recycling, Electric vehicles, Rare earth

* To whom correspondence should be addressed. § These authors contributed equally.

E-mail: kmc0051@hanmail.net; Tel: +82-54-472-0051; Fax: +82-54-472-5095

E-mail: dlee@kumoh.ac.kr; Tel: +82-54-478-7632

doi: 10.7464/ksct.2020.26.2.116 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

희토류 금속은 란타넘족(lanthanide)에 속하는 15종 금속과 스칸듐(Sc)과, 이트륨(Y)의 2종류 금속을 합한 총 17개 금속원소를 말한다. 이 중 산업적으로 사용되는 대표적인 희토류 금속으로는 유로피움(Eu), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 란타넘(La), 디스프로슘(Dy), 사마륨(Sm), 세륨(Ce), 테르븀(Tb) 등의 원소들이 있다[1]. 희토류 금속은 일반적으로 높은 연성 및 상대적으로 높은 내식성을 가지고 있으며 화학적으로 매우 안정되며 열전도 특성도 우수하다. 디스플레이, 전기자동차 등 첨단 산업의 소재로 사용되고 있으며, 금속 산업에서는 합금 재료로도 사용된다.

현재 희토류 자원은 중국에 크게 의존하고 있으며, 란타넘의 경우 중국 의존도가 99%에 육박한다. 2001년부터 2016년까지 미국의 희토류 수입량 30만 톤 중 12만 톤이 HTS 코드 [2846.90.8000]으로 염화물을 제외한 희토류 화합물을 통칭하는 코드이다. 그 외 [2846.10.0000]은 세륨으로 확인되며, 희토류 원소별 비중은 란타넘 화합물 및 금속이 가장 많이 차지하는 것이 확인되었다[2]. 란타넘은 고 굴절 유리, 발화합금, 수소 저장, 광학용 유리 등에 쓰이고 있다. 그 외 가장 많은 원소는 네오디뮴으로 영구자석, 레이저, 착색제 등으로 주로 쓰이고 있다. 수소 전기차 한 대에 들어가는 순수 희토류 원소는 약 1 kg 정도이다. 현재 수소 전기차 산업은 일본의 도요타와 국내의 현대자동차가 가장 적극적인 회사이며, 수소 전기차 산업은 현재 정부에서 미래 한국의 환경 대책이자 미래 에너지 산업으로 내세우며 지원을 하겠다는 의지를 보이고 있다[3].

국내뿐만 아니라 전 세계적으로 희토류금속 재활용 산업은 초기 단계에 머물러 있으며 관련 자료가 부족한 상황이다. 본 연구에서는 용매추출 및 스크러빙(scubbing) 기법을 이용한 수소계 폐배터리 부산물로부터 희토류 회수에 대한 체계적인 조사를 진행하여, 주요한 희토류인 란타넘과 네오디뮴을 분리와 회수하는 방법을 정립하였다. 이를 위하여 용매추출 전 원료의 전처리 방법, 용매추출 단수 및 pH와 같은 조건의 결정, 스크러빙을 위한 조건 등을 연구하였다. 폐배터리 부산물을 이용하여 복합 희토류 분말 및 란타넘 / 네오디뮴 분말로 회수하였으며, 그 결정 분말에 대하여 순도, 결정성 및 입자 크기를 분석하였다.

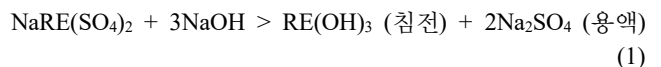
2. 실험방법

본 연구진은 니켈, 코발트와 같은 유가금속이 회수된 폐배터리 부산물로부터 희토류를 회수, 분리 및 정제하였다. 본 연구에 사용된 시료는 희토류를 포함한 폐 Ni-MH계 폐이차전지(Model: HHR-33AH72W6, Hitachi)의 재활용한 부산물이다. 일반적으로 배출된 폐배터리 부산물은 Table 1과 같은 조성을 가진다. 본 연구에 사용된 시료는 폐배터리의 양극재를 분쇄한 뒤 황산에 침출한 후, 수산화나트륨을 이용하여 일차적으로 Ni과 Co와 같은 유가금속을 회수한 희토류를 포함한 부산물이다.

Table 1. The typical composition of waste battery waste

| Element | Unit | Content | Weight |
|------------|------|---------|--------|
| Ni | % | 36.22 | 20.87 |
| Co | % | 5.11 | 2.95 |
| F | % | 22.45 | 12.94 |
| Mn | % | 1.96 | 1.13 |
| Al | % | 0.9 | 0.51 |
| Rare-earth | % | 8.19 | 4.72 |
| Etc | % | 25.07 | 14.49 |
| Total | | 100 | 57.62 |

이렇게 얻은 희토류가 포함된 부산물은 희토류 침전 분말($\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, RE; rare earth element) 형태로 되어 있으며 이러한 형태로는 가치가 없으므로 수산화나트륨(NaOH : 30%) 용액과 함께 반응온도 70 °C, 4 h 동안 이온 치환반응을 통하여 희토류 수산화물로 만들었다. Equation (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 이는 1992년 Gupta and Krishnamurthy가, 2010년 Abreu and Morais로부터 희토류 침출액으로부터 $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 회수하였고, 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 희토류 수산화물을 얻었다고 보고하였다[4,5].



이트륨은 D2EHPA(Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)를 이용하여 용매 추출로 분리 하였다. 용매 추출제의 농도는 20%로 A:O ratio = 1:1 비율로 진행하였으며, pH를 조정한 후 용액과 용매를 30 min 교반, 30 min 정지 후 분리를 시행하였다.

세륨의 경우, Ce^{3+} 을 Ce^{4+} 로 산화시켜 분리하였다. Kim et al. 연구진의 보고와 같이 4가 산화물로 만들 경우 세륨만 따로 석출이 가능하며 산화 조건이 다른 희토류들에 비하여 낮은 조건이기 때문에 분리 하였다[7-9]. 본 연구진은 세륨 산화 반응을 유도하기 위하여, 산소 주입 대신 강한 산화제로 널리 알려진 과망가니즈산 칼륨(KMnO_4)를 이용하여 세륨을 산화 분리하였다.

복합희토류 수화물에서 이트륨과 세륨을 분리한 후, 잔존하는 란타넘과 네오디뮴을 분리하기 위해서 PC88A (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester)를 사용하여 용매추출 하였다. 란타넘과 네오디뮴의 pH에 따른 추출 곡선이 다른 점을 이용하여 분리 추출하였다. 란타넘과 네오디뮴의 완전한 분리를 위하여 스크러빙 기법을 이용하였다. 스크러빙은 용액으로부터 목적 성분을 유기용매로 추출한 후, 수용액과 접촉하여 유기용매 중에 함유된 소량의 불순물을 제거하는 방법을 말하며, pH 및 온도 등에 민감하게 반응하나 소량의 불순물을 상변환 혹은 화합물 변화를 거치지 않고 불순물을 제거 할 수 있다. Figure 1에 본 연구에 수행된 폐배터리 부산물로부터 회수한 희토류가 포함된 부산물에서 희토류 산화물을 제조하는 공정에 대한 흐름도를 나타내었다.

회수된 희토류 용액을 pH 조절로 수산화물로 침전 회수 한

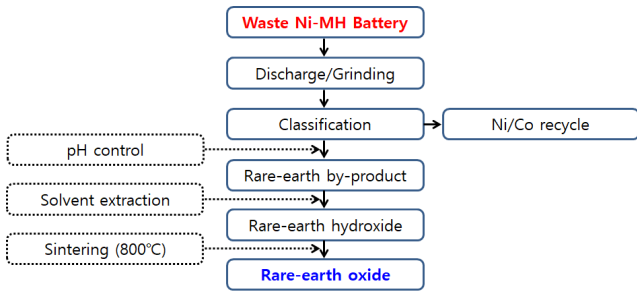


Figure 1. Experimental procedure for prepare of rare earth oxides from waste Ni-MH batteries.

뒤, 산소 분위기에서 산화 시켜 희토류 산화물로 회수하였다. 희토류 산화물의 미세구조 및 입자 크기는 전계 방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 분석하였으며, 희토류 산화물의 결정성은 X선 회절 장치(x-ray diffractometer, XRD, Rigaku, X-MAX2500)을 이용하였다. 또한 순도는 유도결합플라즈마분광분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, ICP, perkin elmer, OPTIMA 5300DV)를 이용하여 분석하여 불순물의 함유량을 파악하였으며, 입도분포는 입도분석기(particle size analyzer, PSA, malvern instruments, MasterSizer 2000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 이용한 희토류 포함 부산물의 경우 니켈과 코발트의 재생을 위하여 산-알칼리를 이용한 금속 침출 공정을 거치게 되면 니켈과 코발트 침전물은 재활용되고 희토류는 추잔액으로 배출된다. 배출된 추잔액과 수산화나트륨과의 반응을 통하여 $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말로 회수하였다. 관련 반응을 Equation (1)과 같이 나타낼 수 있으며[7], ICP 측정 결과를 살펴보면 금속 침출 때문에 니켈과 코발트 성분이 99.9% 이상이 분리되었으며, 세륨(Ce) 17%, 란타넘(La) 13%, 네오디뮴(Nd) 7.3%, 이트륨(Y) 0.1%, 기타 1%으로 함유하고 있으며 이는 Table 2에 나타내었다.

반응 후 존재하는 황산나트륨(Na_2SO_4)을 제거하기 위하여

여러 차례 물로 씻은 뒤 3 M 황산(H_2SO_4)에 침출하여 남아 있는 중금속(Cr, Cu 등)을 정제 분리하기 위하여 oxalic acid에 대한 용해도 차이를 이용한 불순물 정제 후, pH 2.0에서 침전 여과 후 50 °C에서 24 h 건조하여 희토류 수산화물을 얻었다[8,9].

희토류 수산화물에는 이트륨(Y) 함량이 약 $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ 으로 미미한 수준이라고 판단되어, 용매추출제 D2EHPA를 사용하여, 이트륨을 일차적으로 분리하였다. 용매추출은 서로 섞이지 않는 두 상 간에 화합물이 한 상에서 다른 상으로 이동하는 현상을 이용하는 방법이다. 특정 원소만을 분리 할 수 있는 방법의 하나이며 간편성, 신속성 및 넓은 적용 가능성 때문에 널리 사용되고 있다. Mohammadi et al.이 보고한 바에 따르면 D2EHPA를 이용할 경우 이트륨이 추출되었다[6]. D2EHPA 용매 추출제의 농도는 20%로 A:O ratio = 1:1 비율로 진행하였으며, pH를 조정한 후 용액과 용매를 30 min 교반, 30 min 정지 후 분리를 시행하였다. 교반과 분리 과정을 pH를 조정하면서 반복 시행하였다. pH 및 반복 횟수에 따른 이트륨 분리 결과는 Figure 2에 나타내었다. pH 0.3에서 용매추출 3회를 시행하였을 경우 이트륨이 100% 추출되는 것을 확인하였다. pH가 0.3보다 낮은 경우 이트륨의 추출이 원활히 일어나지 않았고, 0.3 이상부터 다른 희토류의 추출이 일어나는 것을 확인하였다(Figure 2(a)). 이트륨을 제외한 희토류 3종의 추출을 최대한 방지하면서, 이트륨을 100% 추출하기 위하여 pH 0.3 조건에서 반복 용매추출한 결과 3회 시 란타넘이 2%, 세륨이 7%, 네오디뮴이 1% 정도 추출되지만, 이트륨은 100% 분리를 확인하였다(Figure 2(b)). 이는 이트륨의 추출곡선이 타 희토류 3종에 비해 추출곡선의 시작이 더 낮은 pH에서 시작되기 때문이다.

이트륨이 분리된 희토류 포함 용액으로부터 세륨을 분리하기 위하여 과망가니즈산 칼륨(KMnO_4)를 이용하여 산화하였다. 과망가니즈산 칼륨을 사용할 경우, Equation (2)이 일어나게 된다. 그러나 과망가니즈산 칼륨만 단독 투입 할 경우, 상온에서 이러한 반응을 기대하기 힘들며, 탄산나트륨을 넣어야 반응이 일어나는 것을 확인하였다. 탄산나트륨이 물에 용해될 경우, Equation (3)이 생성되는데, 이때 수산화이온(OH^-)들이 산화 - 환원 반응을 유도해 Ce^{3+} 을 Ce^{4+} 로 산화하게 된다[10].

Table 2. The composition of rare earth by-products before and after separation process

| Element | Unit | Waste by-products | Converted a hydroxide | Solvent extratcion (using D2EHPA) | Metal sedimentation by Oxalic acid | Reduction -Oxidation (using KMnO_4) | Solvent extratcion (using PC88A) |
|---------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|
| La | mg L ⁻¹ | 131,725 | 131,725 | 129,261 | 129,261 | 126,824 | 124,454 |
| Ce | | 170,942 | 170,942 | 160,028 | 160,028 | N.D | N.D |
| Y | | 1,360 | 1,360 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| Nd | | 73,731 | 73,731 | 72,890 | 72,890 | 70,667 | N.D |
| Co | | 584 | 584 | 584 | N.D | N.D | N.D |
| Ni | | 723 | 723 | 723 | N.D | N.D | N.D |
| Na | | 4,823 | 18,390 | 18,390 | N.D | N.D | N.D |
| Etc | | 100 | 100 | 100 | N.D | N.D | N.D |

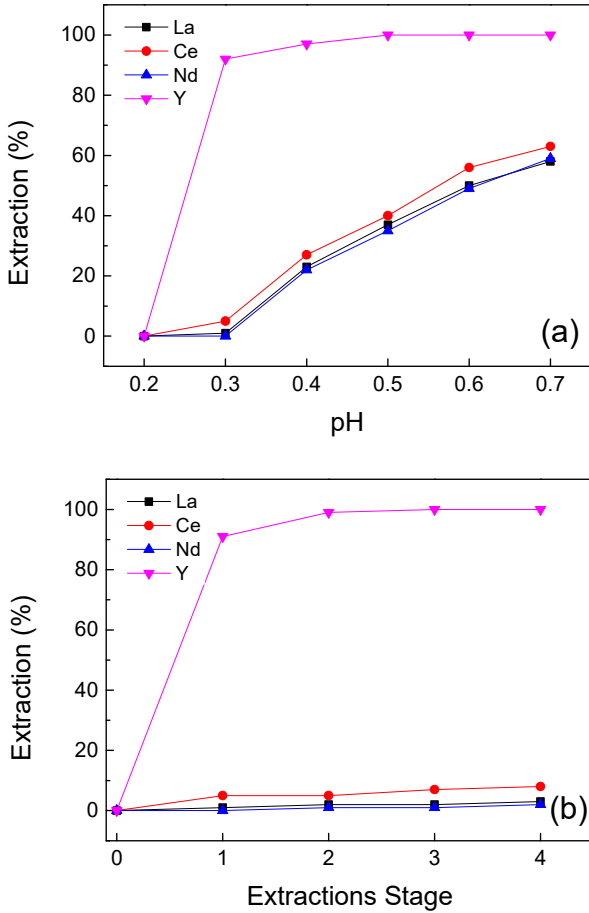
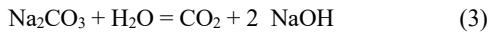
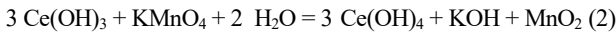


Figure 2. (a) Variation of rare earth elements concentration when D2EHPA extraction solvents with pH change, (b) Change of rare earth metal ion concentration in solution according to D2EHPA solvent extraction stage.



최적 조건을 찾기 위하여 과망가니즈산 나트륨과 탄산나트륨의 투입량을 변화시키면서 세륨의 침전률을 비교하였다. Figure 3(a)은 희토류 침출용액에 과망가니즈산 칼륨 및 탄산나트륨의 투입량 변화에 따른 희토류 침전 결과이다. 과망가니즈산 칼륨과 탄산나트륨은 세륨 함량 대비 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 배를 투입하였다. 세륨은 15% 정도 침전물로 분리되었으며, 란타넘과 네오디뮴은 배율과 상관없이 약 8 ~ 10% 정도로 침전되는 것을 확인 하였다. 침전반응에 알맞은 pH 조정이 필요한 것으로 사료되며, 그에 따라 투입량은 1.0배로 고정시키고, 초기 pH 0.5에서 pH 5까지 조정하면서 침전되는 희토류의 성분 변화를 Figure 3(b)과 같이 나타내었다. 침출액(과망가니즈산 칼륨(KMnO₄)) + 산화유도제(탄산나트륨(Na₂CO₃)) + pH 조절제(수산화나트륨(NaOH))를 사용하여 천천히 교반하여 반응 시켰다. 그 결과 pH 3에서부터 세륨의 분리가 이루어지는 것을 확인 하였다. 과망가니즈산 칼륨과 탄산나트륨의 투입량은 세륨 함량 대비 1.0배 이상, pH 3.0에서 란타넘과 네오디뮴의 큰

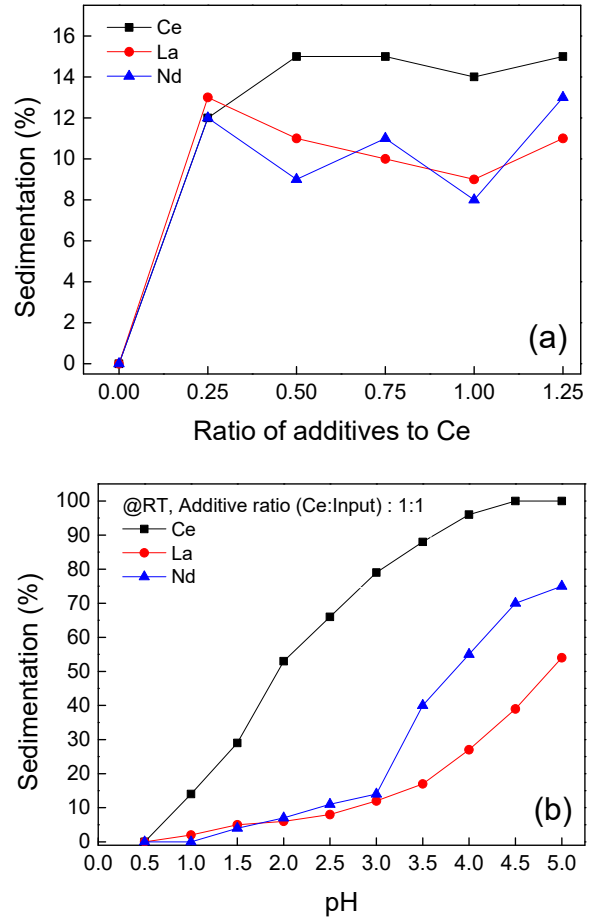


Figure 3. (a) Rare earth elements sedimentation rate according to KMnO₄ + Na₂CO₃, (b) Rare earth elements sedimentation rate with pH change.

손실(~ 3% 내외)없이 세륨의 완전한 침전이 발생하는 것을 확인하였다. 그 이유는 pH별 희토류 원소 침전물이 생기는 pH 조건이 다르기 때문이다. 4가 세륨이온은 다른 희토류에 비하여 염기도가 약해져 pH 약 2.65에서 침전되지만, 란타넘과 네오디뮴의 경우 pH 7에서 침전물이 형성된다[11].

란타넘과 네오디뮴을 분리하기 위해서 PC88A를 사용하였다. 란타넘과 네오디뮴의 경우 용매추출을 이용하여 pH에 따른 추출 곡선이 다른 점을 이용하여 분리 추출하였다[12,13]. Figure 4(a)와 같이 pH 1에서 란타넘과 네오디뮴이 분리가 제대로 이루어지지 않았으나, pH 3 이상에서부터 란타넘이 수상으로 네오디뮴이 유기상으로 분리가 부분적으로 이루어졌다. Cyanex 272는 산성 용매추출제이며, 양이온 이온 교환으로 인하여 추출제내 수소 이온이 수상의 란타 이온으로 교환된다. 또한 물질에 따른 선택성(selectivity)에 따라 각 원소에 대한 등온추출곡선(extraction isotherm)이 다르다. pH가 오름에 따라 란타넘과 네오디뮴 원소 둘 다 수상으로 추출되어 버리기에, pH 4 이하에서 란타넘과 네오디뮴의 등온추출곡선이 다른 점을 이용하여 분리 추출하였다. 그 결과, 란타넘은 약 20%, 네오디뮴은 80%로 Kao et al.의 연구 내용과 일치하였다[12]. 본 연구진은 반복적인 용매추출보단, 1단만 시행 후 스크리빙을

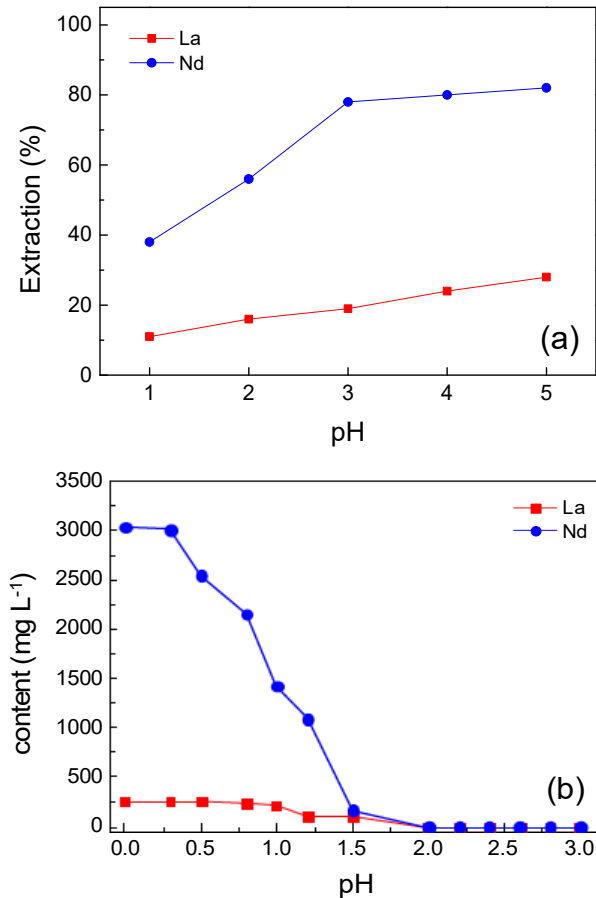


Figure 4. (a) Lanthanum - Neodymium solvent extraction results using PC88A according to Ph change, (b) Lanthanum - Neodymium separation result through scrubbing according to pH change.

통하여 용매에 잔존하는 란타넘을 제거하는 것이 더 효율적이라 판단하였다. 스크리빙이란 탈거(stripping)의 방법의 하나로, 한 원소에 대하여 탈거가 시작되는 pH 조건을 찾아 해당 원소만 추출하는 방법이다. pH 4 에서 1단 용매추출만 시행한 후, 염산 용액을 이용하여 A:O ratio 1:1, 교반/정지 시간 30 min, 상온의 조건으로 란타넘과 네오디뮴을 추출한 용매에 대하여 스크리빙을 실시하였다. 수상의 pH를 점점 낮추면서 실험을 진행한 결과는 Figure 4(b)에 나타내었다. pH 1.5에 반복 실행할 경우 유기 상에 있는 La를 100% 제거할 수 있음을 확인하였다. pH 4.0 조건에서 란타넘과 네오디뮴을 1:10 비율로 추출되는 것을 확인하였고, 용매에 남은 란타넘을 수상으로 완전히 추출하기 위해서는 pH 1.5의 염산을 이용하여 스크리빙을 하면 란타넘과 네오디뮴의 완전한 분리가 이루어짐을 확인하였다.

정제 및 분리된 란타넘, 네오디뮴 용액을 각각 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 높여 수산화물로 침전하여 수산화물로 제조하였다. 란타넘, 네오디뮴 용액이 약산성이기 때문에 중화반응을 고려하여 화학당량 적으로 과잉 첨가하여 백색의 분말 형태로 수산화물을 침전 생성시켰다. 공정상 불순물이라 볼 수 있

는 나트륨은 증류수 및 알콜에 세척하여 제거가 가능하다. 수산화물로 회수된 란타넘 및 네오디뮴은 일반적으로 700 °C에 산화가 되는 것으로 보고되었으며[14,15], 본 연구진은 800 °C, 4 h 조건에서 수산화물을 산화물로 소성하였다[16-19]. Figure 5은 란타넘과 네오디뮴의 XRD 분석 결과이다. 소성한 란타넘 분말은 Crystallography Open Database with the card number를 참고한 결과, (COD: 2002286)과 (COD: 4031381)으로 확인된다. hexagonal 구조로서 (100) (101) (110) peak으로 란타넘 산화물(La₂O₃)로 확인되며, 일부 (231) (203) peak으로 수산화 란타넘(La(OH)₃)의 peak이 뜨는 것으로 보아 산화가 덜 된 것으로 확인하였다[20]. 소성한 네오디뮴 분말은 Crystallography Open Database with the card number를 참고한 결과, (COD: 1523967)로 확인된다. hexagonal 구조로서 (100) (101) (110) peak으로 네오디뮴 산화물(Nd₂O₃)로 확인 하였다[21]. Figure 6은 각 분말의 SEM 이미지로서, 확인 결과 10 μm 미만의 입자들이 다공성 형태로 이루고 있는 것을 확인 하였다[22,23].

4. 결론

본 연구에서는 폐배터리 부산물로부터 용매추출과 화학적 환원 등을 수행하여 고순도의 희토류 산화물 분말로 제조하였다. 추출제로 D2EHPA를 사용하여 이트륨을 분리 후, 과망가니즈산 칼륨을 이용하여 화학적 환원을 이용해 세륨을 분리하였다. 그 후 PC88A를 이용하여 란타넘과 네오디뮴을 분리한 뒤, 800 °C에서 소성하여, 99%의 순도를 가진 10 μm 미만의 다공성 구조를 가진 란타넘, 네오디뮴 산화물 분말을 얻을 수 있었다.

본 연구진은 수소계 폐배터리를 희토류 산화물로 산업적으로 재활용할 수 있는 공정을 확인하였으며, 이를 통하여 추후 희토류 산화물을 이용한 산업적 활용 및 소재별 응용 연구가 가능할 것으로 사료 된다.

감사

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발(과제번호: 10077752)에 의해 수행되었습니다.

References

- Humphries, M., "Rare Earth Elements: The Global Supply Chain," *Congressional Research Service.*, **16** (2013).
- <https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information> (accessed Jan. 2019).
- Lim, K., Han, J., and Park, S., "Mine Production and Reserves of Rare Earths," *J. Korean Phys. Soc. Webzine Article.*, **28(9)**, 3-8 (2019).
- Gupta, C. K., and Krishnamurthy, N., "Extractive Metallurgy of Rare Earths," *Int. Mater. Rev.*, **37(1)**, 197-248 (1992)
- Abreu, R. D., and Morais, C. A., "Purification of Rare Earth

- Elements from Monazite Sulphuric Acid Leach Liquor and the Production of High-Purity Ceric Oxide,” *Miner. Eng.*, **23**(6), 536-540 (2010).
6. Mohammadi, M., Forsberg, K., Kloo, L., Martinez De La Cruz, J., and Rasmuson, A., “Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by Solvent Extraction Using D2EHPA and EHEHPA,” *Hydrometallurgy.*, **156**, 215-224 (2015).
 7. Kim, B., Ahn, N., Lee, S., and Kim, D., “A Study on the Separation of Cerium from Rare Earth Precipitates Recovered from Waste NiMH Battery,” *JKIRR.*, **28**(6), 18-25 (2019).
 8. Ahn, N., Kim, D., and Yang, D., “A Study on Recovery of Rare Earth and Acid Leaching for Wet Recycling of Waste NiMH Batteries,” *JKIRR.*, **27**(1), 22-30 (2018).
 9. Ahn, N., Kim, D., Shim, H., and Park, J., “A Study on Recovery of Rare Earth Oxide Powders from Waste NiMH Batteries,” *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, **28**(2), 85-90 (2018).
 10. Yoon, H., Kim, C., Eom, H., and Kim, J., “Separation of Cerium Hydroxide from Wasted Cerium Polishing Powders by the Aeration and Acidity-Controlling Method,” *JKIRR.*, **14**(6), 3-9 (2005).
 11. Orhanovic, Z., Pokric, B., Furedi, H., and Branica, M., “Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions. III. Studies on the Solubility of Yttrium and Some Rare Earth Hydroxides,” *Croat. Chem. Acta.*, **38**, 269-276 (1966).
 12. Kao, H., Yen, P., and Juang, R., “Solvent Extraction of La(III) and Nd(III) from Nitrate Solutions with 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester,” *Chem. Eng. J.*, **119**(2-3), 167-174 (2006).
 13. Kashi, E., Habibpour, R., Gorzin, H., and Maleki, A., “Solvent Extraction and Separation of Light Rare Earth Elements (La, Pr and Nd) in the Presence of Lactic Acid as a Complexing Agent by Cyanex 272 in Kerosene and the Effect of Citric Acid, Acetic Acid and TitriplexIII as Auxiliary Agents,” *J. Rare Earth*, **36**(3), 317-323 (2018).
 14. Golden, T. D., Shang, Y., Wang, Q., and Zhou, T., “Electrochemical Synthesis of Rare Earth Ceramic Oxide Coatings,” *Intech*, (2015).
 15. Duhan, S., “Effect of Sintering Time on Particle Size of Rare Earth Compounds (R = Nd) Prepared by Wet Chemical Method,” *IJPAP*, **47**(12), 872-875 (2009).
 16. Kępiński, L., Zawadzki, M., and Miśta, W., “Hydrothermal Synthesis of Precursors of Neodymium Oxide Nanoparticles,” *Solid State Sci.*, **6**(12), 1327-1336 (2004).
 17. Rosynek, M. P., and Magnuson, D. T., “Preparation and Characterization of Catalytic Lanthanum Oxide” *J. Catal.*, **46**, 402-413 (1977).
 18. Hussein, G. A. M., and Ismail, H. M., “Characterization of Lanthanum Oxide Formed as a Final Decomposition Product of Lanthanum Acetylacetonate: Thermoanalytical, Spectroscopic and Microscopic Studies” *Powder Technol.*, **84**(2), 185-190 (1995).
 19. Duhan, S., Aghamkar, P., and Singh, M., “Synthesis and Characterization of Neodymium Oxide in Silica Matrix by Solgel Protocol Method,” *phys. res. int.*, **2008**, (2008)
 20. Adi, W. A., Wardiyati, S., and Dewi, S. H., “Nanoneedles of Lanthanum Oxide (La₂O₃): A Novel Functional Material for Microwave Absorber Material,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **202**, (2017).
 21. Aldebert, P., and Traverse, P. J., “Etude Par Diffraction Neutronique des Structures de Haute Temperature de La₂O₃ et Nd₂ O₃” *Mater. Res. Bull.*, **14**(3), 303-323 (1979).
 22. Saravani, H., and Jehali, M., “Synthesis and Characterization of Lanthanum Oxide and Lanthanum Oxide Carbonate Nanoparticles from Thermalizes of [La(acacen)(NO₃)(H₂O) Complex,” *Orient. J. Chem.*, **31**(4), 2351-2357 (2015)
 23. Cheraitia, K., Lounis, A., Mohamed, M., Azzaz, M., and Osmane, K., “Neutron Activation Analysis of Nd-Fe-B Magnet and Determination of the Content of Nd After Oxalate Precipitation and Production of Nd₂O₃,” *Matter : Int. J. Sci. Technol*, **1**(1), 259-274 (2015).