연구논문

NaREE(SO₄)₂·H₂O로부터 희토류산화물 분말 합성에 관한 연구

김대원¹ · 김보람² · 최희락^{3*}

¹고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원, ²고등기술연구원 신소재공정센터 연구원,
³부경대학교 재료공학과 교수

Synthesis of Rare Earth Oxide from NaREE(SO₄)₂·H₂O by Ion Substitution Reaction

Dae-Weon Kim¹, Bo-Ram Kim² and Hee-Lack Choi^{3*}

¹Chief Researcher, Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)

²Researcher, Advanced Materials and Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)

³Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

Received 22 July 2020 Final version Received 12 August 2020 Accepted 25 August 2020

Abstract : The recovery of rare earth elements (REE) including La, Nd, and Ce in spent NiMH batteries is an important issue in a resource recovery aspect. In this paper, we synthesized the NaREE(SO₄)₂·H₂O(REE: La, Ce, Nd) powders for the study of the mechanism of recovery of rare earth and conversion to rare earth oxides for the main rare earth components contained in waste NiMH batteries. The REE₂(CO₃)₃·xH₂O powders was obtained through ion exchange reaction using sodium carbonate. Then, heat treatment was performed based on the thermogravimetric analysis (TGA) result, and It was found that the change of the crystal structure by the heat treatment. As a result of FESEM, the powders synthesized in this study showed prismatically (NaREE(SO₄)₂·H₂O) and plate-like (REE₂(CO₃)₃·xH₂O) shape. Finally, the XRD analysis showed that the conversion of oxide crystal phases of NaREE(SO₄)₂·H₂O to La₂O₃, Nd₂O₃, and CeO₂ was achieved through ion substitution reaction and heat treatment.

Key words : NiMH battery, Rare earth precipitate, Rare earth carbonate, Rare earth oxide, Metathesis reaction

요 약 : 폐니켈수소전지에는 다양한 희토류 원소가 함유되어 있어 자원 회수 관점에서 희토류의 회수는 중요한 이슈이다. 본 논문에서는 폐니켈수소전지로부터 희토류를 회수하기 위해 NaREE(SO₄)₂·H₂O(REE: La, Nd, Ce)형태로 전환하는 연구를 진행하였다. 합성된 분말은 탄산나트륨과의 이온치환반응을 통해 수화물 형태의 희토류 탄산화물을 얻을 수 있었으며, 이후 희토류 산화물 합성 반응에 앞서, TG 분석 결과를 기반으로 열처리에 따른 결정구조의 변화를 확인하였다. 이온치환반응과 열처리를 통해 La₂O₃, Nd₂O₃, 그리고 CeO₂의 산화물 결정상의 전환이 이루어진 것을 알 수 있었다.

주요어 : 니켈수소전지, 희토류 침전물, 희토류 탄산염, 희토류 산화물, 이온치환반응

서 론

희토류 원소(Rare Earth Elements, REE)는 통상적으로 란탄족 15개 원소와 스칸듐(Sc) 및 이트륨(Y)을 포함한 17개 원소를 지칭하며, 산업적으로 하이브리드 자동차, 태양광 발전, 우주항공산업 등과 같이 첨단 기술 산업 분야에 소량이지만 필수적으로 사용되는 핵심소재의 역할을 한다. 특히 경희토류에 속하는 란탄(La), 세륨(Ce), 그리고 네오디뮴(Nd)의 경우 니켈수소전지의 형태로 하이브리드 자동차에 사용되어 수요가 크게 증가하고 있다.

최근에 들어서, 니켈수소전지가 탑재된 하이브리드 자동

차의 수명과 관련하여 폐기되는 양이 증가함에 따라 많은 연구자들이 폐니켈수소전지를 재활용하여 유가 자원을 회수하는 연구를 수행하고 있다(Zhang *et al.*, 1998; Bertuol *et al.*, 2009; Rodrigues and Mansur, 2010; Dvorak and Vu, 2015; Ahn *et al.*, 2018a; Ahn *et al.*, 2019; Ahn *et al.*, 2020). 그러나 폐니켈수소전지로부터 재활용 연구는 주로 유가금속인 니켈 및 코발트에 초점이 맞춰져 있으며, 희토류에 대한 연구는 상대적으로 적은 편이다.

본 저자들도 폐니켈수소전지에 함유된 유가금속을 회수하는 연구논문을 발표하였으며, 특히 희토류에 대하여서도 국내에서의 산업적 재활용을 위해 습식 산 침출법 및 알

*Corresponding Author, Hee-Lack Choi, choihr@pknu.ac.kr, Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

칼리 선택적 분리법을 이용하였다. 페니켈수소전지 내 니켈/코발트와 희토류 원소를 분리한 후 침전된 희토류화합물에 대하여 수산화나트륨과의 이온치환반응 및 옥살산을 이용한 침전법을 이용하여 희토류 분말을 회수하였다. 그 다음 회수한 분말을 열처리하여 희토류산화물에 대한 연구를 실시하였다(Ahn *et al.*, 2018b; Kim *et al.*, 2018).

그러나 회수된 희토류는 다양한 희토류 원소가 화합물의 형태로 존재하며, 희토류 원소에 따라 산화물로 전환되는 반응이 각각 달라 통합적으로 규명이 어려웠다. 따라서 주요 성분인 란탄, 네오디움 및 세륨 원소에 대하여 산화물로 전환되는 메커니즘을 규명하고자 하였으며, 본 연구에서는 각각의 희토류 원소를 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 합성하여 탄산나트륨(Na_2CO_3)을 사용하여 희토류탄산화물 형태의 분말을 제조하였다. 얻어진 희토류탄산화물은 열처리하여 희토류산화물 분말제조에 대하여 보고를 하고자 하였다.

실험 방법

먼저 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (REE: La, Nd, Ce)를 합성하기 위하여 시약급 La_2O_3 ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), Nd_2O_3 ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) 그리고 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) 분말을 1.0 M H_2SO_4 ($\geq 97\%$, SAMCHUN)에 고액비 25 g/L로 하여 상온에서 용해하여 용액을 제조하였다. 이후 10 M NaOH ($\geq 98\%$, SAMCHUN)을 적하하여 약 pH 1.7까지 첨가하여 생성된 침전물 여과 후 건조기에

서 80°C 에서 약 12시간 건조하여 회수하였다.

Fig. 1에 전체적인 공정도를 나타내었으며, 간단하게 공정도를 설명하면 다음과 같다. 회수된 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 0.22 M 농도로 Na_2CO_3 용액에 고액비 25 g/L로 투입하여 상온과 70°C 의 온도조건에서 각각 1시간, 5시간 동안 이온치환반응을 통하여 $\text{REE}_2(\text{CO}_3)_3$ 형태로 변환하였다. 이후 고액 분리하여 분말은 건조기에서 약 12시간 건조하여, 온도에 따른 중량변화 및 결정상을 확인하기 위해 TGA와 XRD 분석을 실시하였다. 최종적으로 열처리를 통하여 희토류산화물을 얻을 수 있었다.

합성한 분말들은 XRD(X-Ray Diffraction spectroscopy, XRD-6100, SHIMADZU)와 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, SIGMA 500, CARL ZEISS)를 이용하여 분말의 결정상 및 형태를 확인하였고, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, SHIMADZU)를 이용하여 희토류 함량을 분석하였다.

결과 및 고찰

기존 논문(Ahn *et al.*, 2018b; Kim *et al.*, 2018)에서 연구한 실험 조건 방법으로 페니켈수소전지에서 유가금속인 니켈/코발트 성분을 회수하고 희토류 침전물인 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 같은 화합물을 제조하기 위하여 희토류 성분인 란탄, 네오디움 그리고 세륨 원소 각각의 $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 화합물을 제조하였다.

각각의 희토류 침출용액에 수산화나트륨을 투입하여 침전반응 후 고액 분리하여 여액에 희토류 성분 유무 확인을 위해 ICP 분석을 진행하였고, 분석결과 47ppm이었으며, 이에 대부분의 희토류 원소는 침전 반응에 사용되어진 것으로 사료된다.

회수된 희토류 침전물은 흰색(란탄 및 세륨 침전물) 및 연보라색(네오디움 침전물)의 분말로, XRD 및 FE-SEM 분석을 진행하였다. 회수된 분말의 결정상 및 결정 형태 분석 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

각각의 희토류 원소를 황산용액에 용해한 후 수산화나트륨 투입에 따른 희토류 원소의 침전 반응은 식 (1), 식 (2) 그리고 식 (3)과 같으며, XRD 분석 결과 각각의 희토류 침전물은 $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS : #40-1483), $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS #40-1481), $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS #86-0526)의 결정상으로 확인되었다. 그리고 FE-SEM 분석 결과 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말은 각기둥형태로 응집되어 있었으며, 그 크기는 수십 μm 로 존재하였다. 본 저자들의 기존 연구(Kim *et al.*, 2018)에서 페니켈수소전지 분말로 부터 희토류 복합 황산침출 용액과 수산화나트륨 용액과

Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of a rare earth oxide.

Fig. 2. XRD results of rare earth precipitates produced by the reaction of a NaOH solution and rare earth elements contained in an H₂SO₄ solution.

Fig. 3. Typical FE-SEM image of rare earth precipitates produced by the reaction of a NaOH solution and rare earth elements contained in an H₂SO₄ solution.

의 반응을 통해 얻어진 희토류복합침전물과 유사한 형태로 확인되었다.

이와 관련하여 세륨의 경우에는 Um and Hirato(2012)는 99.9%의 시약급 산화세륨(CeO₂) 분말을 나트륨설페이트(Na₂SO₄, 0.2 mol/dm³)와 8 mol/dm³ H₂SO₄에 반응 온도 125°C, 반응시간 48h의 조건에서 91%의 NaCe(SO₄)₂·H₂O를 합성하였다고 보고하였다. 이와 같이 산화세륨 분말을 이용한 경우, 황산에 대한 용해도가 낮고 반응을 하더라도 고온 및 장시간의 반응을 통하여 복잡한 반응 경로를 거쳐

서 NaCe(SO₄)₂·H₂O를 합성할 수 있지만, 본 실험에서 사용한 Ce₂(SO₄)₃를 이용하면 상온에서 pH의 조절만으로 손쉽게 NaCe(SO₄)₂·H₂O를 합성할 수 있었다.

제조한 각각의 희토류 NaREE(SO₄)₂·H₂O 분말을 탄산나트륨(Na₂CO₃)과의 이온치환반응을 통하여 희토류탄산화물인 REE₂(CO₃)₃을 합성하였고, 이에 대한 반응은 식 (4), 식 (5), 그리고 식 (6)에 나타내었다.

이온치환반응을 통해 희토류를 침전하여 회수하는 기존 연구는 다음과 같다. Gupta and Krishnamurthy(1992)는 모나자이트(monazite) 광석을 수산화나트륨과 반응시켜

희토류수산화물로 합성하여 희토류를 회수하는 공정을 제안하였다. Abreu and Morais(2010)는 모나자이트 광석을 황산용액에 침출하여 $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 형태로 분말을 회수하였고, 회수한 분말은 수산화나트륨 용액과 70°C 에서 1 시간 반응을 통해 희토류 수산화물을 얻었다고 발표하였으나 반응에 대한 메커니즘은 규명되지 않았다.

본 저자도 이전 연구(Kim *et al.*, 2018)에서 페니켈수소 전지 분말로부터 회수한 복합 희토류 침전물에 대하여 이온치환반응을 통해 희토류수산화물을 합성하였으며, 열처리하여 복합 희토류 산화물 형태로 전환하는 연구 결과를 보고한바 있다.

본 연구에서는 복합 희토류 탄산화물의 합성 메커니즘을 확인하기 위해, 각각의 희토류 원소별로 메커니즘을 먼저 해석하고자 하였다. $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 분말을 탄산나트륨 수용액과 반응하여 탄산화물을 제조하고자 하였으며, 반응조건은 상온과 70°C 에서 각각 1 시간과 5 시간의 조건으로 진행하였다.

탄산화 반응 후 분말은 상기 반응식 (4)~(6)에서 알 수 있듯이 생성되는 황산나트륨(Na_2SO_4) 제거를 위해 여러 번

수세하였고, 여과된 분말은 12 시간 이상하여 건조하여 란탄 / 네오디움 / 세륨 탄산화물인 $\text{REE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로 제조하였다. 고액 분리 후 여액에 희토류 성분의 함량을 ICP 분석한 결과, 5 ppm으로 확인되었으며, 이는 대부분의 희토류 원소가 반응되었음을 알 수 있었다.

제조된 희토류 탄산화물의 분말의 색상이 란탄과 세륨은 백색, 네오디움은 연보라색이었으며, 그 결정상을 확인하기 위하여 XRD를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

란탄탄산화물의 XRD 분석 결과, 실온에서 1시간 및 5시간 동안 합성한 분말은 JCPDS #73-0439의 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 의 수화물 형태와 미반응의 $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정상이 혼재되어 있었다(Kim *et al.*, 2018). 그러나 70°C 에서 1시간 합성한 분말은 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 의 결정상이 확인되었으며, 5시간 동안 합성한 분말은 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 아닌 다른 형태의 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 으로 존재하였다(Kim *et al.*, 2018). 네오디움탄산화물의 경우, 반응 온도를 상온에서 진행할 경우 주로 $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS #30-1223) 결정상 피크가 확인되며 $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS #33-0932)가

Fig. 4. XRD patterns of lanthanum carbonate produced by an ion exchange reaction under various conditions.

Fig. 5. XRD patterns of neodymium and cerium carbonate produced by an ion exchange reaction under various conditions.

다소 혼재되어 있었다. 반응 온도를 70°C에서 진행할 경우 NaNd(CO₃)₃·6H₂O, Nd(CO₃)₃·2.5H₂O 2개의 피크가 혼재되어 있으며 상온보다 Nd(CO₃)₃·2.5H₂O 피크가 증가한 것을 확인하였다. 세륨탄산화물의 경우, 반응 온도를 상온과 70°C로 조절하여도 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O(JCPDS #38-0377)가 존재하는 것을 확인하였으며 그 외에 매칭되지 않는 피크가 다소 확인되었다.

란탄, 네오디움 및 세륨 모두 NaREE(SO₄)₂·H₂O 형태에서 탄산나트륨을 이용하여 이온치환반응을 통해 희토류 탄산화물 형태로 변환되었음을 확인하였고, TG 분석을 통해 열처리 구간을 설정하고자 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

희토류 탄산화물의 TG 분석 결과는 총 3단계의 중량 변화가 나타났으며, 란탄탄산화물의 경우에는 첫 번째 중량 감소는 약 300°C에서 약 22.2% 감소하였으며, 이는 La₂(CO₃)₃·xH₂O에 부착된 결정수의 증발에 의한 것으로 판단된다(Kim *et al.*, 2018). 두 번째 중량 감소는 약 300 ~ 600°C에서 약 13.3% 감소하였으며 열분해에 의해 CO₂가 증발된 것으로 판단된다. 마지막으로 세 번째 중량 감소는 약 600 ~ 800°C에서 약 5.9% 감소하였으며 란탄 디옥시카보네이트(La₂O₂CO₃)에서 CO₂가 증발하기 때문에 중량이 감소한 것으로 사료된다(Kim *et al.*, 2018).

네오디움탄산화물 및 세륨탄산화물의 TG 분석 결과는 란탄탄산화물과 유사하게 중량변화가 3단계로 나타났으며, 첫 번째 중량 감소는 상온 ~ 200°C와 상온 ~ 250°C 구간에서 발생하였다. 이는 네오디움 및 세륨 카보네이트에 부착되어있던 결정수의 증발에 의해 감소한 것으로 판단된다. 두 번째 중량 감소는 네오디움 카보네이트는 250 ~ 500°C 구간, 세륨 카보네이트는 200 ~ 300°C 구간에서 나타났으며, 희토류 카보네이트 분말에 함유된 CO 분자가 열분해에 의해 CO₂가 증발된 것으로 판단된다. 세 번째 중량 감소는 네오디움은 500 ~ 900°C 구간, 세륨은 300 ~ 600°C 구간에서 나타나며, 디옥시카보네이트에서 CO₂ 증발에 따

른 네오디움과 세륨 산화물 생성에 의한 것으로 판단된다.

란탄, 네오디움, 그리고 세륨탄산화물에서 온도가 상승함에 따라 란탄, 네오디움, 그리고 세륨 디옥시카보네이트로 변환되는 온도는 란탄 > 네오디움 > 세륨 카보네이트 순으로 변환되었다. 또한, 산화물로의 변환되는 온도도 란탄 > 네오디움 > 세륨 카보네이트 순으로 변환되는 것을 확인하였다.

TGA 결과를 기반으로 희토류 탄산화물의 결정 변화를 확인하기 위해, 중량변화가 크게 발생한 온도 조건으로 각각 1시간씩 열처리를 진행한 분말의 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 란탄탄산화물은 300°C에서 열처리하였을 경우 La₂(CO₃)₃으로 확인되었으며, 500°C에서 열처리할 경우 XRD 패턴은 La₂O₂CO₃의 결정으로 피크가 나타났다. 1,000°C에서의 패턴은 CO₂의 기화에 따른 La₂O₃로 결정상이 변화된 것을 확인할 수 있었다.

네오디움 카보네이트의 경우, 열처리하여 온도별에 따른 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 150°C로 열처리한 결과 기존 원료 NaNd(CO₃)₂·6H₂O에서 수화물이 증발한 상태인 NaNd(CO₃)₂ (JCPDS #36-0734)로 존재하는 것을 확인하였고 Nd₂(CO₃)₃·2.5H₂O도 함께 존재하는 것을 알 수 있다. 분자량을 이용한 이론적인 중량을 확인한 결과 약 11.9%의 중량이 감소하는 것으로 계산되며 이는 TG 결과에서 150°C 구간의 중량 감소와 비슷한 것으로 확인된다. 300°C에서 열처리하였을 경우에는 탄산화 반응으로 생성한 Nd₂(CO₃)₃·2.5H₂O의 결정상과 온도가 올라감에 따라 탈수 반응으로 생성한 Nd₂(CO₃)₃·H₂O 결정상이 없어지는 결과를 나타낸다. 500°C에서는 열처리하였을 때는 란탄과 마찬가지로 네오디움 디옥시카보네이트(neodymium dioxycarbonate, Nd₂O₂CO₃)가 형성되는 것을 확인하였다. 이후 620°C 이상에서 CO₂의 증발로 인해 산화물로 변환되었으며, 620°C에서는 육방정(Hexagonal) 및 입방정(Cubic)상의 네오디움산화물(Nd₂O₃)의 산화물상이 나타났으며, 1,000°C에서는 육방정의 네오디움산화물(Nd₂O₃)의 결정

Fig. 6. TGA analysis of the rare earth carbonate hydrate powder.

Fig. 7. XRD patterns of the rare earth carbonate hydrate under various heat treatment conditions.

Fig. 8. FE-SEM images of the rare earth carbonate hydrate and rare earth oxide.

상 분말만이 확인되었다.

세륨 카보네이트의 경우, 세륨의 경우 란타나나 네오디움과 다르게 탄산화 후 열처리를 진행 시 다른 상변화는 나타나지 않았으며 600°C에서 바로 세륨 산화물이 형성되었다. 세륨은 열처리를 통해 4가 세륨으로 변환되어 최종적으로 생성된 산화물은 세륨산화물(CeO₂)의 형태로 확인되었다.

NaREE(SO₄)₂·H₂O 분말과 탄산나트륨(Na₂CO₃)과의 반응에 의해 얻어진 REE₂(CO₃)₃·xH₂O와 열처리 후 얻어진 희토류 산화물의 FE-SEM 결과를 Fig. 8에 나타내었다. REE₂(CO₃)₃·xH₂O의 결정 형태는 NaREE(SO₄)₂·H₂O의 각기둥에서 판상형으로 형태가 변화하였으며 크기는 마이크로 단위로 확인되었다. 열처리한 희토류 산화물인 란타나산화물 및 네오디움산화물의 결정 형태는 응집된 무정형의 형상이 얻어졌다. 그러나 세륨의 경우에는 600°C에서 열처리에 의해 얻어진 세륨산화물(CeO₂)의 결정형태는 카보네이트와 마찬가지로 판상형의 모양으로 존재하는 것을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 페니켈수소전지에 함유되어 있는 란타, 네오디움 그리고 세륨에 대하여 각각의 희토류 침전물을 희토류산화물로 전환하여 회수하기 위한 합성 반응에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 각각의 희토류 침전물을 NaREE(SO₄)₂·H₂O를 합성하고자 시약급의 La₂O₃, Nd₂O₃, 그리고 Ce₂(SO₄)₃ 분말을 황산에 침출한 후 pH 1.7 조건으로 수산화나트륨을 사용하여 조절한 후 NaREE(SO₄)₂·H₂O 형태로 침전물을 얻을 수 있었다.
- (2) 회수된 각각의 NaREE(SO₄)₂·H₂O 분말을 희토류 산화물로 전환시키기 이전에 탄산나트륨과의 이온치환반응을 통해 희토류 탄산화물로 제조하였으며, 란타의 경우 합성 온도에 따라서 La₂(CO₃)₃·xH₂O, La₂(CO₃)₃(H₂O)₈, NaLa(SO₄)₂·H₂O 위와 같은 결정상이 혼재되어 있었다. 그리고 네오디움의 경우에는 NaNd(CO₃)₃·6H₂O, Nd(CO₃)₃·2.5H₂O 2개의 피크가 혼재되어 있었으며, 세륨의 경우에는 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O의 결정상이 확인되었다.
- (3) 이온치환반응으로 합성된 희토류 탄화물에 대한 TG 분석 결과는 총 3단계의 중량 변화가 일어났으며, 첫 번째 중량 감소는 희토류 탄화물에 부착된 결정수의 증발에 의하여 발생하였으며, 두 번째 중량 감소는 희토류 탄화물의 열분해에 의해 CO₂의 증발에 기인하며, 마지막 중량 감소는 희토류 디옥시카보네이트에서 산화물로 변환에 의해 일어났다.

- (4) 이러한 결과로부터 란타, 네오디움, 그리고 세륨 탄산화물에서 온도가 상승함에 따라 란타, 네오디움, 그리고 세륨 디옥시카보네이트로 변환되는 온도는 란타 > 네오디움 > 세륨 카보네이트 순으로 변환되었다. 또한, 산화물로의 변환되는 온도도 란타 > 네오디움 > 세륨 카보네이트 순으로 변환되는 것을 확인하였다.

- (5) 최종적으로 희토류 산화물은 열처리에 의하여 란타 산화물인 La₂O₃, 네오디움산화물인 Nd₂O₃, 세륨산화물인 CeO₂의 형태의 결정상을 얻을 수 있었다.

결과적으로 본 연구에서 진행된 NaREE(SO₄)₂·H₂O 분말을 제조하여 탄산나트륨과의 이온치환반응 후 열처리를 하여 희토류 산화물로 합성하였으며, 향후 페니켈수소전지 내 함유된 복합 희토류 침전물로부터 복합 희토류 산화물로의 회수에 있어서 메커니즘 해석에 많은 도움이 될 것으로 사료된다.

사 사

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University (2019 year).

References

- Abreu, R.D. and Morais, C.A., 2010. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Miner. Eng.*, 23(6), p.536-540.
- Ahn, N.K., Kim, D.W., and Yang, D.H., 2018a. A study on recovery of rare earth and acid leaching for wet recycling of waste NiMH batteries. *J. of Korean Inst. Resour. Recycling*, 27(1), p.22-30.
- Ahn, N.K., Kim, D.W., Shim, H.W., Park, J.H., and Park, J.J., 2018b. A study on recovery of rare earth oxide powders from waste NiMH batteries. *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.*, 28(2), p.85-90.
- Ahn, N.K., Shim, H.W., Kim, D.W., and Swain, B., 2020. Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy. *Waste Manag.*, 104, p.254-261.
- Ahn, N.K., Swain, B., Shim, H.W., and Kim, D.W., 2019. Recovery of rare earth oxide from waste NiMH batteries by simple wet chemical valorization process. *Metals*, 9(11), p.1151.
- Bertuol, D.A., Bernardes, A.M., and Tenório, J.A.S., 2009. Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *J. Power Sources*, 193(2),

- p.914-923.
- Dvorak, P. and Vu, H.N., 2015. Obtaining nickel and cobalt from spent NiMH batteries. *Inżynieria Mineralna*, 2015(2), p.1-6.
- Gupta, C.K. and Krishnamurthy, N., 1992. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 37(1), p.197-248.
- Kim, D.W., Ahn, N.K., Shim, H.W., Park, K.S., and Choi, H.L., 2018. A study on the preparation of rare earth oxide powder for rare earth precipitates recovered from spent Ni-MH batteries. *J. Korean Powder Metall. Inst.*, 25(3), p.213-219.
- Rodrigues, L.E.O.C. and Mansur, M.B., 2010. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *J. Power Sources*, 195(11), p.3735-3741.
- Um, N. and Hirato, T., 2012. Conversion kinetics of cerium oxide into sodium cerium sulfate in Na₂SO₄-H₂SO₄-H₂O solutions. *Mater. Trans.*, 53(11), p.1992-1996.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M., and Inoue, K., 1998. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 50(1), p.61-75.

김 대 원

1988년 한양대학교 공과대학 무기재료공학과 공학사
1990년 한양대학교 공과대학원 무기재료공학과 공학석사
1996년 동경공업대학교 공과대학원 재료과학과 공학박사

현재 고등기술연구원 신소재공정센터 수석연구원 (센터장)
(E-mail; mdsimul@naver.com)

김 보 램

2016년 대전대학교 공과대학 신소재공학과 공학사
2018년 한양대학교 대학원 자원환경공학과 공학석사

현재 고등기술연구원 신소재공정센터 연구원
(E-mail; boramkim@iae.re.kr)

최 희 락

1985년 한양대학교 공과대학 재료공학과 공학사
1992년 동경공업대학교 대학원 재료과학전공 공학석사
1995년 동경공업대학교 대학원 재료과학전공 공학박사
1995년 한국과학기술연구원 연구원

현재 부경대학교 재료공학과 교수
(E-mail; choihr@pknu.ac.kr)