

## Synthesis of nano Cerium(IV) oxide from recycled Ce precursor

Tae-Hee Kang<sup>\*\*\*</sup>, Sang-Man Koo<sup>\*</sup>, Choong-Ho Jung<sup>\*\*</sup>, Kwang-Taek Hwang<sup>\*\*†</sup> and Woo-Kyu Kang<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>\*\*</sup>Ceramicware Center, KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Ranco Co., Cheongju 361-290, Korea

(Received January 28, 2013)

(Revised February 26, 2013)

(Accepted March 8, 2013)

**Abstract** Cerium compounds such as Cerium hydroxide ( $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ), Cerium chloride ( $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), Cerium carbonate hydrate ( $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), Cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) were synthesized using recycled Ce precursor. Cerium(IV) oxide of nanoparticles were obtained by Ultra-sonication. Cerium-sodium- sulfate compound was synthesized through acid-leaching and addition of sodium sulfate from 99 wt% purity of Ce precursor as a starting material that was recycled from the waste polishing slurry. Moreover Cerium hydroxide was obtained from Cerium-sodium-sulfate compound by adding to sodium hydroxide solution. Then Cerium chloride was synthesized by adding of hydrochloric acid to Cerium hydroxide. Needle-shaped Cerium carbonate hydrate was synthesized in the continuous process and Cerium(IV) oxide with 30~40 nm size was subsequently obtained by the calcinations and dispersion.

**Key words** Recycled Ce, Needle-shaped Cerium carbonate hydrate, Cerium(IV) oxide, Ultra-sonication

## 재생 세륨 전구체로부터 나노산화세륨(IV)합성

강태희<sup>\*\*\*</sup>, 구상만<sup>\*</sup>, 정충호<sup>\*\*</sup>, 황광택<sup>\*\*†</sup>, 강우규<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>한양대학교 화학공학과, 서울, 113-791

<sup>\*\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원 도자세라믹센터, 이천, 467-843

<sup>\*\*\*</sup>(주)랜코, 청주, 361-290

(2013년 1월 28일 접수)

(2013년 2월 26일 심사완료)

(2013년 3월 8일 게재확정)

**요 약** 재생 세륨 전구체로부터 수산화세륨( $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ), 염화세륨( $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 탄산세륨( $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 및 산화세륨( $\text{CeO}_2$ )을 합성하고 Ultra-sonication을 통해 나노입자의 산화세륨(IV)을 제조하였다. 폐 유리연마재로부터 정제한 약 99 wt% 재생 세륨 분말을 출발물질로 하여 황산침출과 황산나트륨의 첨가조건을 통해서 황산나트륨세륨 화합물( $\text{CeNa}(\text{SO}_4)_2$ )을 합성하였다. 또한 황산나트륨세륨 화합물과 수산화나트륨 수용액 첨가량 비의 조건을 달리하여 수산화세륨을 제조하였으며 염산의 첨가량에 따라 염화세륨을 합성하였다. 연속적인 합성공정으로 침상형의 탄산세륨을 합성한 후 하소와 분산을 통해서 평균 30~40 nm의 산화세륨(IV)을 합성하였다.

### 1. 서 론

고기능성 소재, 친환경 소재 등의 차세대 소재가 발달함에 따라 희토류의 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 일반적으로 희토류 원소는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y)를 비롯하여 원자번호 57번 란탄늄(La)부터 71번 루테튬(Lu)까지

의 총 17개의 원소를 지칭한다[1]. 미국과 중국을 포함하여 여러 나라에 매장되어 있으며 그 중 전세계 희토류 시장의 97%를 중국이 생산하고 있다[2]. 희토류 금속들은 그 특유의 물리적 화학적 성질로 인해서 고온고강도 세라믹스, 수소흡장재, 기능성 광학재료, 자성 재료 등의 다양한 분야에 응용되고 있다[3, 4]. 특히 세륨은 희토류 원소 중 원료 광물에서 차지하는 함량이 가장 높으며 란탄족으로써 내부치환 원소이자 f 전자껍질을 갖는다. 또한 란탄족 수축(Lanthanide contraction)에 의해 원자번호가 증가함에 따라 이온과 원자크기가 감소하는 특이성

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-645-1431

Fax: +82-31-645-1488

E-mail: kthwang@kicet.re.kr

을 갖는다[5, 6]. 금속적 특성으로는 연성이 커 물리적인 조작이 쉬우며 산소에 대한 친화력이 커서 공기 중에 쉽게 산화되는 특징이 있다. 특히 널리 사용되는 산화세륨(IV)의 경우 산소 빈자리 결함(oxygen vacancy defect)에 의해 표면에서의 높은 이동성으로 산소저장 능력(Oxygen storage capacity)이 뛰어나 산소저장 유동식 접촉 분해(FCC), NO<sub>x</sub> 제거를 포함한 삼원촉매(TWC) 등의 촉매제로도 많이 활용되고 있다[7]. 이러한 세륨을 포함한 희토류의 수요증가에도 불구하고 가장 큰 생산국인 중국의 제한적인 희토류 정책으로 인해 자원개발과 재생공정에 대한 연구가 필요하다[8]. 최근에 NiMH 배터리로부터 란탄 및 기타희토류 재생 공정, TV 및 컴퓨터 모니터의 내부 표면으로부터 이트륨 재생공정 등의 다양한 소재로부터 희토류 재생 공정에 대한 연구가 진행되고 있으나 소재에서의 희토류 함유량이 낮아 상업적으로 응용이 어렵다[9, 10]. 반면 희토류 중 세륨은 산업에서 널리 활용되어 소재의 재생공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[11].

본 연구는 LCD 유리산업에 응용되는 폐 연마재 슬러리를 정제한 재생 세륨을 출발물질로 하여 수산화세륨, 염화세륨, 탄산세륨 그리고 산화세륨(IV)까지의 연속적인 합성공정을 통해 다양한 세륨화합물을 제조하였으며 또한 초음파처리를 하여 나노입자의 산화세륨(IV)을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시약

산침출공정에는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%, DONGWOO) 및 불산(HF, 50%, J.T. Baker)을 사용하였으며 황산나트륨세륨의 합성은 황산알루미늄(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·13~14 water, 56%, Yakuri), 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99%, DAIA-KOBANS), 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, Aldrich)를 첨가하였다. 또한 수산화세륨부터 탄산세륨의 합성은 수산화나트륨(NaOH, 99%, Aldrich), 염산(HCl, 36%, DONGWOO), 중탄산암모늄(NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 97%, Daejung)을 각각 사용하였다.

### 2.2. 합성방법

출발원료는 폐 유리연마제로부터 정제공정을 거쳐 제조한 약 99% 순도의 재생 세륨 분말을 사용하였다. 재생 세륨 분말을 100 g/l 조건으로 2 N~8 N 농도의 황산용매 및 불산과 혼합하여 80°C에서 3시간 교반하여 여과하였다. 이때 불산 첨가량 비는 세륨에 대해 5:1 조건으로 진행하였다. 수산화세륨을 제조하기 위

한 중간 합성단계인 황산나트륨세륨 화합물 합성은 침출액 100 g에 대해 황산알루미늄 2.5당량을 첨가하여 반응온도 50°C로 1시간 교반하였다. 추가적으로 황산나트륨 2당량과 과산화수소 1당량을 첨가하여 동일한 온도조건에서 2시간 교반하였다. 용해된 불순물들을 제거하기 위해 합성된 침전물을 증류수로 세척 및 건조하였다.

수산화세륨 합성단계에서는 침전된 황산나트륨세륨 화합물과 수산화나트륨을 반응시켜 수산화세륨을 제조하였다. 수산화세륨은 상온에서도 산화가 쉽게 되어 정확한 회절패턴 분석이 어려우므로 생성물의 불순물 원소인 나트륨 및 황의 함량을 통해 합성 조건에 대한 분석을 진행하였다. 합성조건으로는 1 N~3 N 농도의 수산화나트륨 수용액의 농도 조건과 황산나트륨세륨 화합물의 1~3 배의 첨가량 조건으로 상온에서 1시간 교반하였다. 침전물을 감압여과장치를 이용하여 수세척 및 여과를 반복한 후 상온에서 건조하였으며 C/S원소분석기(C/S, CS230, LECO/USA)와 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, ELAN DRC II, Perkin Elmer/USA)를 이용한 황 및 나트륨 원소의 정량분석을 통해 수산화세륨의 합성조건에 따라 비교분석하였다.

염화세륨의 합성에서는 대기중 노출 및 수세척에 의해 세륨원소가 3가에서 4가로 진행되므로[12] 침전된 수산화세륨(IV)에 대해 염산을 1 g 당 40 ml의 과량으로 첨가와 추가적으로 산화제인 과산화수소를 1 g 당 1 ml로 첨가하는 조건으로 진행하였으며, 이때 반응은 생성물이 건조되도록 하기 위해서 150°C에서 진행하였다. 또한 산화제는 동일하게 1 g 당 1 ml로 첨가하였으며 염산의 양을 1 g 당 2 ml, 10 ml, 20 ml로 달리 진행하여 완전히 건조하였다. 건조된 염화세륨을 90 g/l의 염화세륨 수용액으로 제조한 후 pH가 7이 될 때까지 0.25, 0.5, 1 M 농도의 중탄산암모늄을 첨가하였다. 교반 시 반응온도를 50°C로 유지하였으며 여과한 침전물을 45°C로 건조하였다. 합성한 탄산세륨의 적정하소온도를 확인하기 위해 시차열분석기(TG-DTA, 60H, Shimadzu/Japan)를 이용하여 분당 10°C의 승온온도 조건과 Air 분위기에서 열적 변화를 측정하였다. 하소시 380°C, 600°C, 800°C, 1000°C의 조건으로 온도를 달리하여 산화세륨(IV)을 제조하였다. 추가적으로 800°C로 하소한 산화세륨(IV)을 5 시간 및 10시간 Ultra-sonication하여 나노입자크기로 제조하였다.

주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6701F, JEOL/Japan) 및 투과전자현미경(TEM, Technai F30, FEI Co./Netherlands)을 통해서 탄산세륨 및 산화세륨(IV)의 미세구조를 관찰하였으며 각 합성단계마다 침전물에 대한 결정상은 X-선 회절분석기(XRD, D/MAX2500VL/PC, Rigaku/Japan)를 이용하여 확인하였다.

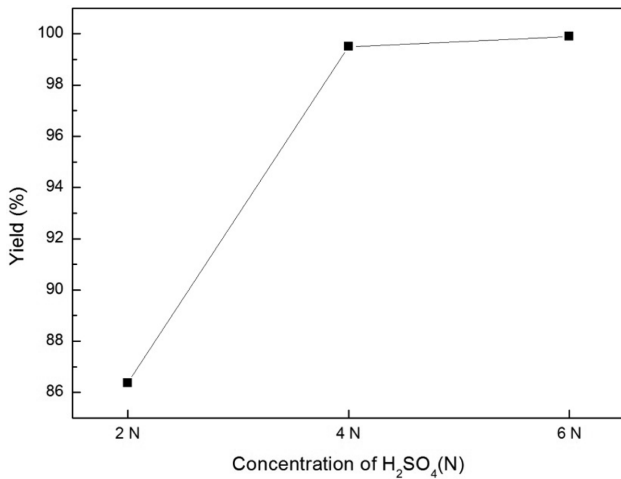


Fig. 1. The effect of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on Ce yield of leaching.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 재생 세륨 분말로부터 수산화세륨(III) 합성

재생 세륨 분말 10 g을 불산에 질량비 5 : 1 로 동일하게 첨가하고 황산 농도 조건을 2 N, 4 N, 6 N, 8 N의 농도로 달리하여 얻은 세륨 침출수율 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 8 N의 농도 조건은 반응시간이 1시간 후 침전물로 건고되어 침출 조건에서 제외하였다. 이는 황산의 특성상 탈수반응이 강하며 특히 침출 용액 내에 황산의 과다 존재는 3가의 희토류 이온과 황산기 이온이 Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>을 형성하여 온도가 증가하면 수용액 내에서 용해도(Solubility)가 급격하게 감소하여 침출율의 의미가 없기 때문이다[13]. 황산 용매의 농도 조건 중 6 N 농도의 황산용매에서 세륨이 99.5 % 로 매우 높은 침출율을 나타내었다. 또한 재생 세륨 분말 100 g을 사용하여 불산-황산의 동일한 침출 조건에서 86 % 이상 침출되는 것을 확인하였다. 반면 황산만을 첨가하였을 때에는 약 8 %의 낮은 침출율을 나타냈다. 이는 일반적인 희토류 광물로부터의 세륨 회수 공정에서 세륨은 착화물 음이온 형태로 분리 및 회수되지만 재생 세륨 분말에는 불소가 함유되어 있지 않아 세륨 회수에 대해 악영향을 미친다. 이러한 경우 불산을 첨가함으로써 적정량의 불소로 인해 불화세륨 음이온이 형성되어 황산침출이 쉽게 일어난다[14].

제조한 황산나트륨세륨 화합물과 수산화나트륨의 합성 시 반응조건에 대한 나트륨과 황의 함유량 결과는 Table 1과 같다. 정제 공정에서 복염침전 결과와 동일하게 수산화나트륨의 농도가 높아 질수록, 황산나트륨세륨 화합물의 첨가량이 감소할수록 나트륨원소의 함량이 증가하는 결과를 확인할 수 있으며, 황의 함량은 2 N 농도의

Table 1  
Na and S contents in Ce(OH)<sub>3</sub> with NaOH and CeNa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ratio (A : B = CeNa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : NaOH)  
(a) Na (b) S (Unit : wt%)

A : B	NaOH		
	1 N	2 N	3 N
1 : 1	(a) 0.115	(a) 0.276	(a) 0.521
	(b) 1.869	(b) 0.269	(b) 0.337
1 : 2	(a) 0.131	(a) 0.386	(a) 0.820
	(b) 0.662	(b) 0.093	(b) 0.163
1 : 3	(a) 0.186	(a) 0.900	(a) 1.153
	(b) 0.270	(b) 0.140	(b) 0.173

수산화나트륨 수용액 첨가 시 가장 낮게 나타났다. X-선 형광분석기(XRF, ZSX primus, Rigaku/Japan)를 이용하여 각 조건에서 합성된 수산화세륨의 나트륨과 황 함량에 대해 정성 분석한 결과도 ICP-MS 및 C/S원소분석기를 통해서 측정된 정량분석 결과의 경향성과 동일하게 나타났다. 생성물의 주 불순물인 나트륨 원소는 다음 공정인 염화세륨의 합성 시 염소이온과 결합하여 침전될 가능성이 있으므로 나트륨 함량이 적은 1 N 농도의 수산화나트륨 조건이 적정 조건으로 생각되며 더불어 순도 고려 시 또 다른 주 불순물인 황의 함량이 비교적 적게 나타나는 3배의 황산나트륨세륨 화합물 첨가 조건이 적합한 수산화세륨 합성 조건이라 판단하였다.

#### 3.2. 수산화세륨(IV)로부터 염화세륨 합성

염화세륨 합성단계에서는 4가의 세륨에 대해 산화제 첨가에 따른 환원과 과량의 염산에 의한 반응을 확인하고자 하였다. 따라서 수산화세륨 1 g을 염산 40 ml에 과량의 산첨가 조건과 동일 조건에서 산화제인 과산화수소 1 ml를 추가적으로 첨가하는 조건으로 합성하였다. 그 결과, 두 조건 모두 수산화세륨이 염산에 의해 용해되어 투명한 미색을 띠었다. 특히 과산화수소 첨가시 황색에서 노란색 그리고 투명한 미색으로 빠른 색 변화를 보였다. 105°C로 건고된 염화세륨은 흰색으로 흡습성을 보이며 이를 취하여 XRD를 이용한 결정상을 분석한 결과 Fig. 2와 같이 산화제를 첨가하지 않은 조건은 2θ 값이 약 10.3°에서 염화세륨 7 수화물의 결정상을 보였다. 또한 결정성의 차이는 있으나 그 외의 패턴들은 산화제를 첨가한 것과 동일하게 3, 4, 6 수화물의 결정상이 측정되었다. 따라서 산화제 첨가와 상관없이 과량의 산 첨가 시 염화세륨이 합성되며 산화제 첨가 시에만 염화세륨 7 수화물이 합성되는 것을 확인할 수 있었다.

다른 염화세륨의 합성조건으로 염산의 첨가량에 따른 반응을 확인하고자 선행된 조건과 동일한 양의 과산화수소를 첨가하여 수산화세륨과 염산의 첨가 비(g/ml)를 0.5, 0.1, 0.05의 조건으로 합성하였다. Fig. 3과 같이 X-

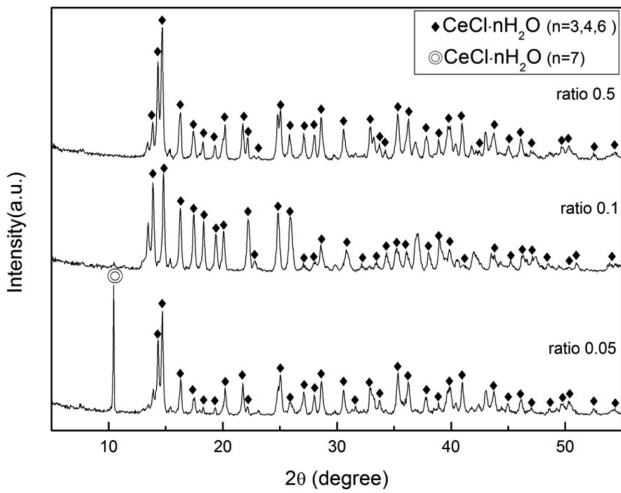


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $\text{CeCl}_3$  with and without  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition in the synthesis process.

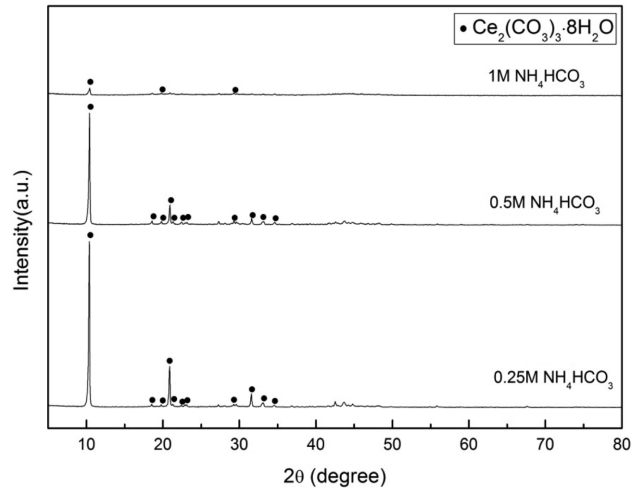


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  depending on  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  concentration (mol/l) in the synthesis process.

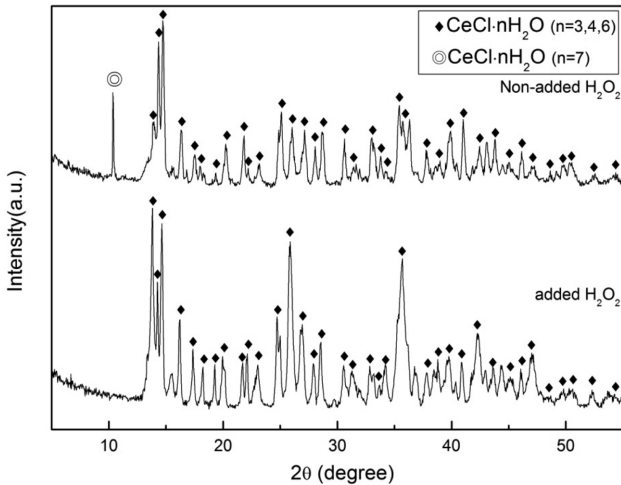


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{CeCl}_3$  depending on  $\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{HCl}$  ratio in the synthesis process.

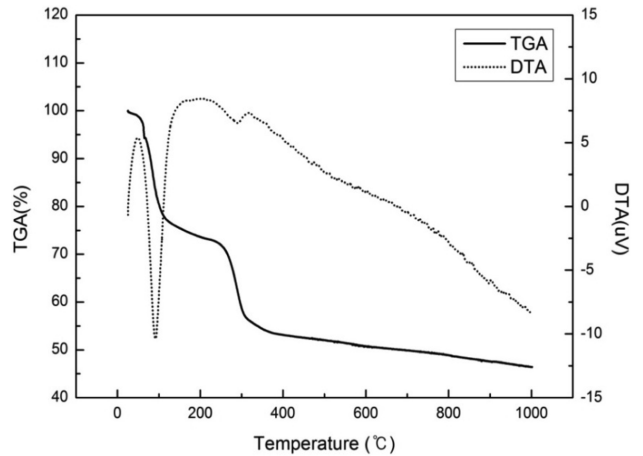


Fig. 5. TG-DTA result of  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

선 회절 패턴을 분석한 결과 수산화세륨과 염산의 농도 비가 0.05의 조건은 산화제 첨가없이 과량의 염산만 첨가한 조건과 동일하게  $2\theta$  값이  $10.3^\circ$  부근에서 염화 세륨 7 수화물의 결정상이 확인되었다. 그러나 0.1 및 0.5의 농도 비 조건에서는 염화 세륨 7 수화물이 확인되지 않고 염화세륨 3, 4, 6 수화물들이 나타났으며 염산의 양이 증가할수록 이들의 결정성은 높아졌다.

### 3.3. 염화세륨으로부터 나노산화세륨(IV) 합성

제조한 90 g/l의 염화세륨 수용액에 첨가하는 중탄산암모늄의 농도 조건을 0.25 M, 0.5 M, 1 M로 달리하여 합성된 탄산세륨을 XRD로 결정상을 분석한 결과, 0.25 및 0.5 M 중탄산암모늄 농도조건에서는 Fig. 4와 같이 탄산세륨 8 수화물의 결정구조가 확인되었다. 또한 중탄

산암모늄의 몰농도가 낮아 질수록 탄산세륨 합성시 결정성이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 1 M 중탄산암모늄 농도의 합성 조건에서 주 결정상 패턴은 탄산 세륨 8 수화물 결정상이 나타나지만 다른 몰농도 조건에 비해 상대적으로 작은 피크가 나타났다.

Fig. 5는 TG-DTA를 이용하여 탄산세륨 8 수화물의 무게 및 열적 변화에 대해 분석한 결과이다.  $100^\circ\text{C}$  근처에서 약 22%의 무게 감량이 일어났는데 이는 탄산세륨의 8개의 결정수 무게에 근사한 양이다. Fig. 6과 같이 X-선 회절 패턴에서도  $45^\circ\text{C}$  건조된 탄산세륨 8 수화물이  $100^\circ\text{C}$  온도 건조 후 다른 결정상이 변한 점으로 보아 결정수가 이탈한 양으로 해석할 수 있다. 또한  $200^\circ\text{C}$  온도 조건에서  $19^\circ$  근처의 미반응된 세륨화합물 결정상과 형성되는 산화세륨( $\text{CeO}_2$ )의 결정상을 확인할 수 있었다. 또  $260^\circ\text{C}$  하소 후에는 대부분 산화세륨으로 변했다. TG-DTA 분석에서 나타난  $260^\circ\text{C}$ 와  $310^\circ\text{C}$  사이의 급격한 무게 감소는 남아있는 일부  $\text{CO}_2$  방출에 기인

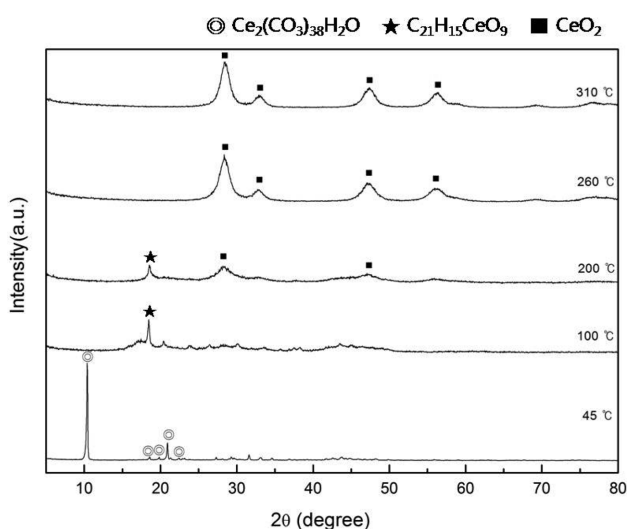


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$  at the different calcination temperatures.

한 것으로 판단된다[15].

합성한 탄산세륨 8 수화물을 380°C, 600°C, 800°C, 1000°C로 하소한 후 FE-SEM을 이용하여 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 7과 같이 380°C, 600°C 하소 조건에

서는 모두 침상이었으며, 800°C 이상의 하소 조건에서는 40~60 nm 크기의 입자들이 응집되어 있었다. 800°C로 하소한 산화세륨(IV)을 초음파처리하여 5시간 및 10시간 분산한 후 FE-SEM을 이용하여 산화세륨(IV)의 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 8과 같이 침상으로 이미 결정화된 것이 아니라 나노 입자들이 모여 침상으로 응집된 것임을 알 수 있었다. 그리고 처리시간이 길어지면서 구상 입자로 해체되어 가는 것을 볼 수 있었다. 또한 Fig. 9와 같이 TEM을 이용하여 미세구조를 분석한 결과 산화세륨(IV) 입자가 나노 입자로 응집되어 있음을 확인할 수 있었으며 입자 크기는 약 30~40 nm였다.

합성된 산화세륨(IV)을 ICP-MS를 이용하여 분석한 결과 순도는 99.9%이며 주 미량 불순물로는 란타넘, 프로세오디움, 알루미늄을 확인하였다.

#### 4. 결 론

재생 세륨 분말과 6N 황산 및 불산을 1:10:0.2 질량 비로 첨가시 불화세륨 음이온이 형성되어 세륨이 86% 이상 침출되었다. 침출된 용액으로부터 제조한 황산나트륨세

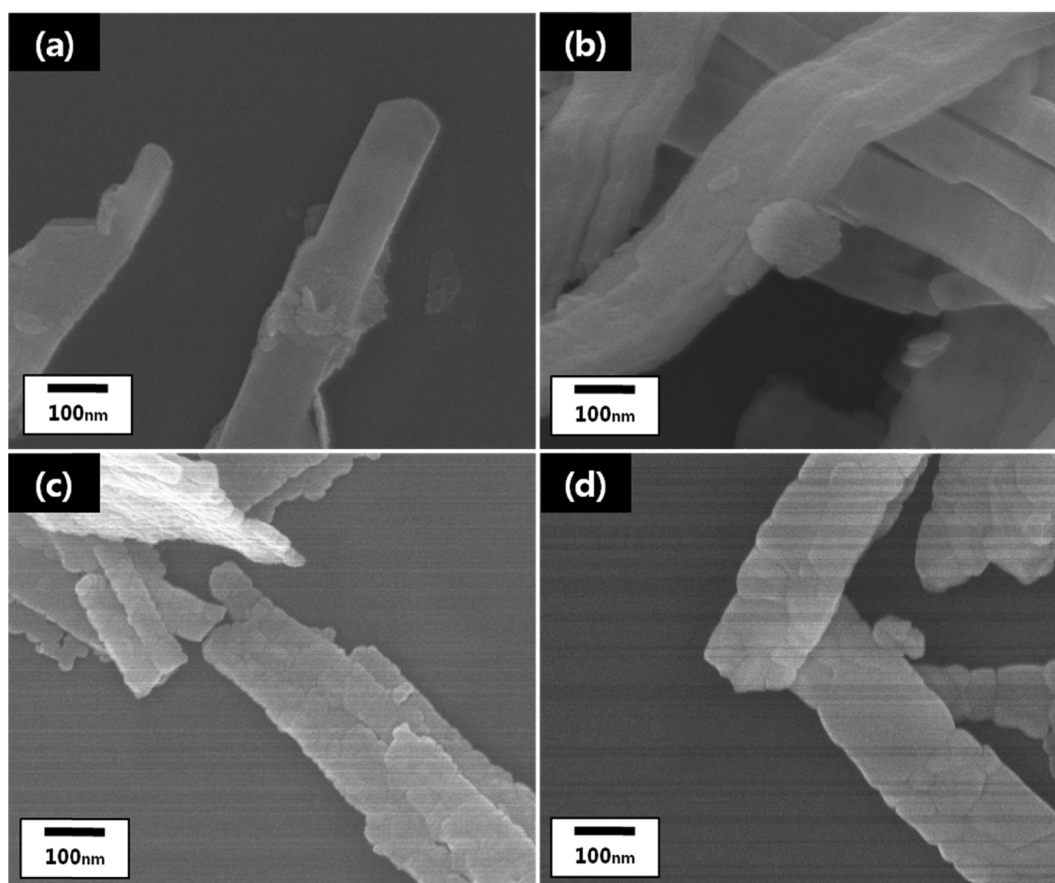


Fig. 7. FE-SEM images of  $CeO_2$  powder at the calcination temperature of (a) 380°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C.

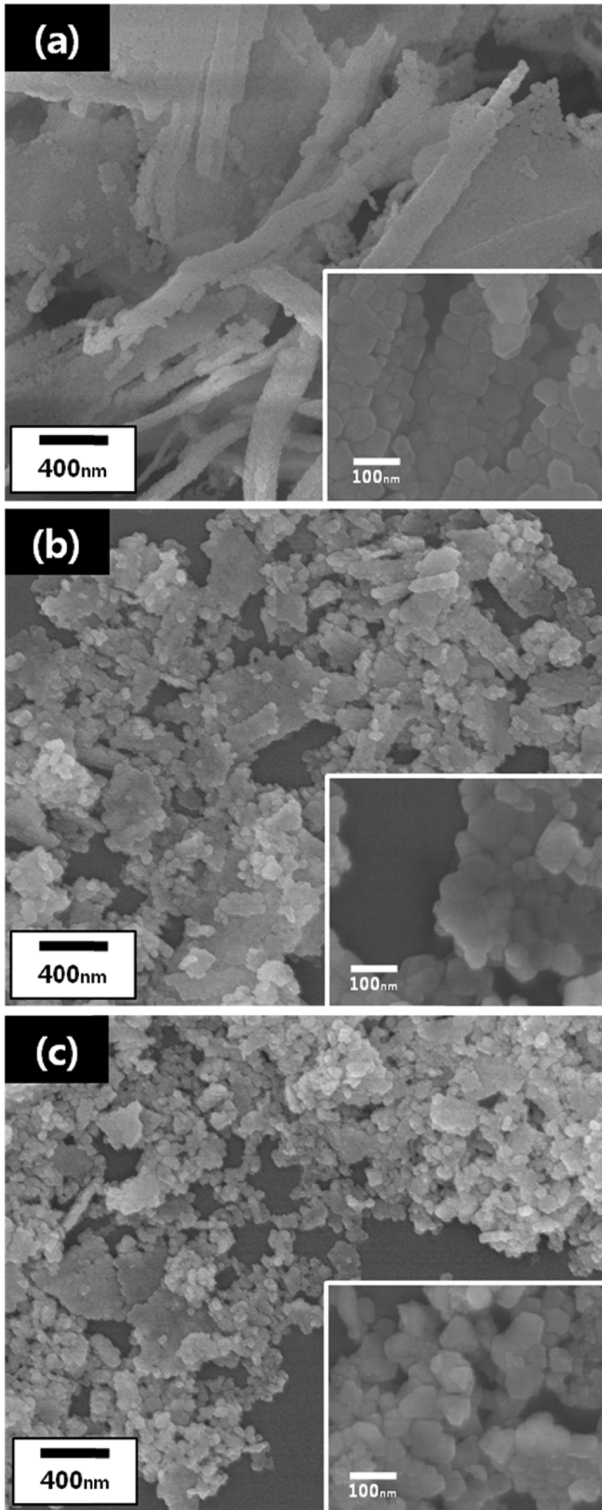


Fig. 8. FE-SEM images of  $\text{CeO}_2$  powder after the sonication for (a) 0 h (b) 5 h (c) 10 h.

를 화합물과 1 N 수산화나트륨의 첨가량이 1:3 조건이 주 불순물인 황과 나트륨의 함량이 적은 최적의 수산화세륨 합성조건이었다. 또한 염화세륨의 합성은 산화제 첨가와 상관없이 과량의 염산첨가로도 쉽게 합성되며 수산화

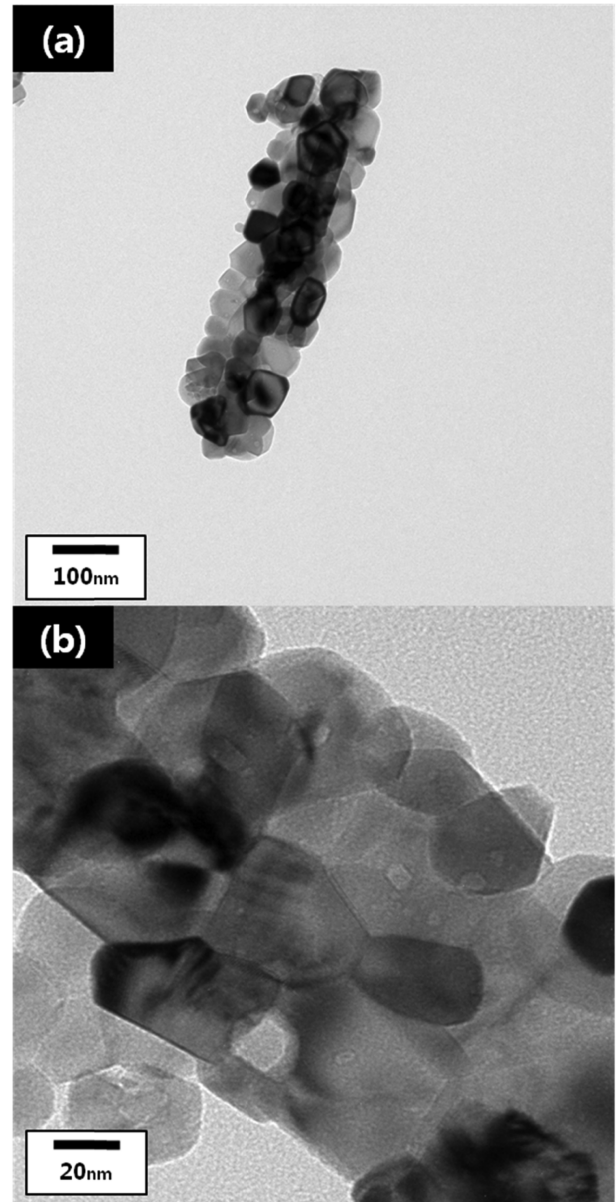


Fig. 9. TEM images of  $\text{CeO}_2$  powder (a) overall and (b) detailed view.

세륨, 산화제와 염산의 첨가량 비가 1:1:2, 1:1:10, 1:1:20의 조건에서도 염화세륨( $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 3, 4, 6, 7$ )의 합성됨을 확인할 수 있었다.

제조된 염화세륨을 0.5 M 중탄산암모늄과 반응 온도  $50^\circ\text{C}$  조건에서 반응시켜  $45^\circ\text{C}$ 로 건조시 침상형 탄산세륨( $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )이 합성되었다. 합성시 첨가하는 중탄산암모늄의 몰농도가 낮아질수록 결정성이 높아지는 것을 확인하였다. 또한 탄산세륨은 하소 온도  $260^\circ\text{C}$ 부터 산화세륨(IV)으로 상변화가 일어난다.  $800^\circ\text{C}$ 로 하소한 산화세륨(IV)의 입자는 초음파처리에 의해 침상형태에서 30~40 nm 크기의 입자가 응집된 구상 입자로 해체되었다. 향후 합성된 산화세륨(IV)을 SCR(선택적 촉매 환원)

기기로 측정하여 활성에 대해 평가하며 귀금속 촉매제 및 다양한 산화물 지지체 첨가를 통해서 촉매적 응용가능성을 평가하고자 한다.

## 감사의 글

본 연구는 중소기업청 제조현장녹색화기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] Z. Chen, "Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry", *J. Rare. Earths* 29(1) (2011) 1.
- [ 2 ] A. Jordens, Y.P. Cheng and K.E. Waters, "A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals", *Minerals Eng.* 41 (2013) 97.
- [ 3 ] Y.S. Kim, "Application and extraction of rare earth metals", *Bull. Kor. Inst. of Metals* 2(3) (1989) 205.
- [ 4 ] S.I. Moon, H.Y. Park and J.W. Seok, "The optical and structural properties by ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compositional ratio of Co- and Ce-doped cubic zirconia (YSZ) single crystals", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology* 22 (2012) 73.
- [ 5 ] K.N. Raymond, D.L. Wellman, C. Sgarlata and P.A. Hill, "Curvature of the lanthanide contraction: an explanation", *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010) 849.
- [ 6 ] B.J. Kwon, H. Jung and J.Y. Kim, "Study on CMPO (Carbamoylphosphate) derivative functionalized ordered mesoporous silicates for selective removal of lanthanide", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology* 22 (2012) 291.
- [ 7 ] N.J. Lawrence, J.R. Brewer, L. Wang, T.S. Wu, J. Wells-Kingsbury, M.M. Ihrig, G. Wang, Y.L. Soo, W.N. Mei and C.L. Cheung, "Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation", *Nano Letter* 11 (2011) 2666.
- [ 8 ] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro and G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis", *Catalysis Today* 50 (1999) 353.
- [ 9 ] V. Innocenzi and F. Vegliò, "Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations", *J. Power Sources* 211 (2012) 184.
- [10] L.V. Resende and C.A. Morais, "Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps Leaching experiments", *Miner. Eng.* 23 (2010) 277.
- [11] H.S. Yoon, C.J. Kim, S.D. Kim, J.Y. Lee, S.W. Cho and J.S. Kim, "Separation of rare earth and aluminium from the dried powder of waste cerium polishing slurry", *J. Kor. Inst. Res. Rec.* 12 (2003) 10.
- [12] H.S. Yoon, J.Y. Lee, S.D. Kim, C.J. Kim and J.S. Kim, "Removal of ferrite for preparation of cerium chloride solution from cerium hydroxide", *Theo. and Appli. of Chem. Eng.* 7(2) (2001) 3467.
- [13] S.D. Kim, "A study on the Preparation of Cerium Oxides from bastnasite", *Kwang woon Univ. Chem. eng.* (2000) 50.
- [14] H.S. Yoon, W.S. Kim and S.S. Kim, "Technology development for the preparation of high grade cerium compound", *Ministry of Commerce, Industry and Energy report* (2002)28.
- [15] S.D. Kim, C.J. Kim and H.S. Yoon, "Crystallization of cerium carbonate from cerium chloride solution", *J. Kor. inst. Res. Recycling* 17 (2008) 10.