

## A study on the synthesis of lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) from $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by metathesis reaction

Dae-Weon Kim<sup>†</sup>, Nak-Kyoon Ahn, Hyun-Woo Shim, Chan-Gi Lee, Hee-Lack Choi<sup>\*</sup> and Hyun Seon Hong<sup>\*\*</sup>

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

<sup>\*</sup>Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

<sup>\*\*</sup>Sungshin Women's University, Dept. of Environment & Energy Engineering, Seoul 01133, Korea

(Received August 22, 2018)

(Revised September 12, 2018)

(Accepted September 18, 2018)

**Abstract** The recovery of rare earth elements (REE) including La, Nd and Ce from spent batteries is important issues to reuse scarce resources. Herein, we present a simple recovery process to obtain lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) from spent Ni-MH batteries, and demonstrate the conversion mechanism from  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  to  $\text{La}_2\text{O}_3$ . This strategy requires the initial preparation of  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and subsequent metathesis reaction with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at  $70^\circ\text{C}$ . This metathesis reaction resulted in the crystalline lanthanum carbonate hydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) powder with plate-like morphology. On the basis of TGA result, the  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  powder was calcined in air at three different temperatures, that is,  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , and  $1000^\circ\text{C}$ . As the calcination temperature increased, the morphology of powder was changed; prism-like ( $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  plate-like ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  aggregated irregular shape ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Furthermore, XRD results indicated that the crystalline  $\text{La}_2\text{O}_3$  could be synthesized after the metathesis reaction with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , followed by heat-treatment at  $1000^\circ\text{C}$ , along with a change of crystallographic structures;  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ .

**Key words** Lanthanum, Rare earth, Carbonate, Metathesis reaction, Lanthanum oxide, Conversion mechanism

## $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정상으로부터 이온치환반응에 의한 산화란탄 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 분말 합성에 관한 연구

김대원<sup>†</sup>, 안낙균, 심현우, 이찬기, 최희락<sup>\*</sup>, 홍현선<sup>\*\*</sup>

고등기술연구원 융합소재연구센터, 용인, 17180

<sup>\*</sup>부경대학교 재료공학과, 부산, 48547

<sup>\*\*</sup>성신여자대학교 청정융합에너지공학과, 서울, 01133

(2018년 8월 22일 접수)

(2018년 9월 12일 심사완료)

(2018년 9월 18일 게재확정)

**요약** 폐니켈수소전지에 함유된 희토류들의 희수는 자원 재활용을 위한 중요한 이슈 중의 하나이다. 본 논문에서는 폐니켈수소전지에 함유된 주요 희토류 성분 중의 하나인 란탄의 희수와 산화물로 전환되는 메커니즘 연구를 위하여, 재활용 공정에서 확보되는 희토류 침전물( $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , RE = La, Nd, Ce)과 같은 단일 조성의  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  분말을 합성하였다. 합성된 분말은  $70^\circ\text{C}$ 에서 진행된 탄산나트륨과의 이온치환반응을 통해 판상형의  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  결정상을 나타냈으며, 비교를 위해 상온에서 진행된 치환 반응을 진행하였다. 이후 산화란탄 합성을 위해 TG 분석 결과를 바탕으로,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  분말을  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  및  $1000^\circ\text{C}$ 에서 후열처리를 진행하였으며, 이에 따른 결정구조의 변화를 분석하였다. FESEM 결과 본 연구에서 합성된 각각의 분말들은 각기둥( $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 판상( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 및 특정 형상 없이 불규칙적으로 응집된 형태( $\text{La}_2\text{O}_3$ )를 나타내었다.

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: mdsimul@naver.com

## 1. 서 론

희토류 원소는 디스플레이, 자동차 산업 등과 같이 첨단 기술 산업 분야에 필수적이며, 특히 란탄(Lanthanum, La)의 경우 하이브리드 자동차의 니켈수소전지에 다량으로 사용되어지고 있다. 이와 관련하여 사용 후 폐기되는 니켈수소전지에서 유기금속인 니켈, 코발트 및 희토류에 대한 자원 회수 연구는 지속적으로 연구되고 있다[1-4].

폐니켈수소전지에 있어 희토류에 대한 연구는 2010년 Rodrigues와 Mansur[3]가 폐니켈수소전지로부터 황산침출 후 니켈/코발트와 분리한 희토류 침전물을 얻었다고 보고하였으며, 2009년의 Bertuol 등[2]은 희토류 침전물이  $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd, La, Pr}$ ) 및  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 같은 결정상으로 되어 있다고 보고하였다. 이러한 희토류 침전물은 모나자이트(Monazite)와 같은 광물 내에 함유되어 있는 희토류 성분과 유사하며[5, 6], 2010년 Abreu와 Morais[7]가 모나자이트 황산 침출액으로부터 희토류 성분의 정제와 고순도 산화세륨에 제조에 대한 연구를 실시하였다.

본 저자들도 이전 연구에서는 폐니켈수소전지에 함유된 희토류를 국내에서의 산업적 재활용을 위해 습식침출법으로 유기금속(니켈, 코발트, 희토류)을 침출하고, 수산화나트륨을 이용한 침전법을 통해 희토류를 선택적으로 분리하였다[8]. 또한, 침전법을 통해 분리된 희토류는  $\text{NaRE}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE: Ce, La, Nd}$ )의 결정상으로 존재하며, 이로부터 희토류 산화물화하는 연구를 실시하였다[9, 10].

그러나 복합 희토류로 이루어진 화합물에서 희토류 산화물로 전환되는 과정에서 각각의 희토류의 반응이 달라 전체적으로 해석하는 데 어려움이 많았다. 따라서 복합 희토류의 주요 성분이 란탄(La), 네오디움(Nd) 그리고 세륨(Ce) 원소에 대하여 각각 희토류 침전물과 같은 조성의 결정을 합성하고 이로부터 각 희토류 산화물로의 전환 메커니즘에 대하여 연구하고자 하였으며, 본 연구에서는 복합 희토류 중에서 란탄에 대하여  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 합성하고 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )과의 이온치환반응을 통하여 탄산란탄( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ )으로 전환하여 열처리를 통한 산화란탄( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 분말 제조에 대한 보고를 하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

먼저  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 합성하기 위하여 시약급 란탄산화물( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich)을 1.5 M 황산용액( $\geq 97\%$ , SAMCHUN)에 용해한 후 10 M 수산화나트륨( $\geq 98\%$ , SAMCHUN)을 pH 1.7까지 첨가하였다.

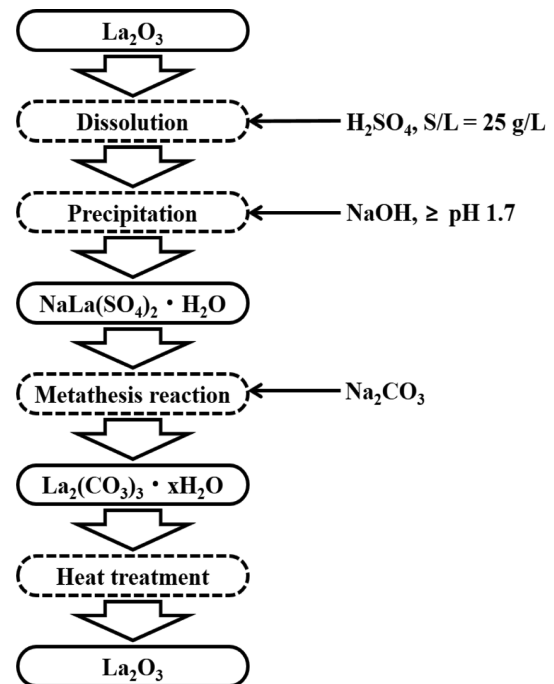


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

수산화나트륨 첨가에 따라 발생된 침전물은 여과 후 건조기에서 약 12시간 건조하여 회수하였다.

또한, 합성된  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  분말을  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  형태로 변환하기 위하여 0.22 M 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 용액에 25 g/L의 고액비로 투입하고 상온과  $70^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 및 5시간 동안 반응시켰다. 이후 반응이 끝난 분말은 여과 후 건조기에서 약 12시간 건조하여 회수하였고 TGA와 XRD를 이용하여 중량변화 및 결정상 분석을 실시하였다.

합성된  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  분말은 여러 온도에서 각각 1시간씩 열처리를 진행하여 온도 변화에 따른 결정상 변화를 확인하였고, 산화란탄으로 전환되는지를 살펴보았다. 전체적인 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 분말들은 XRD(X-Ray Diffraction spectroscopy, XRD-6100, SHIMADZU)를 이용하여 결정상 분석을 실시하였고, FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, SIGMA 500, CARL ZEISS)을 이용하여 분말의 형태를 확인하였다. 희토류 성분은 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, SHIMADZU)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 저자들이 기존 논문[9, 10]에서 보고한 바와 같이 폐니켈수소전지에서 희토류 침전물을 회수하기 위하여

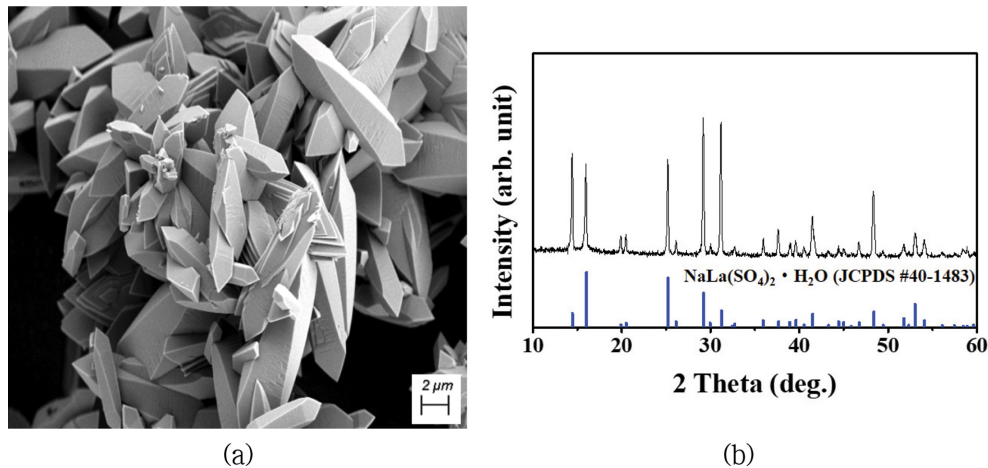


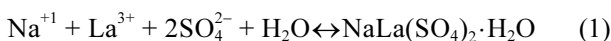
Fig. 2. (a) Typical FESEM image and (b) XRD pattern of lanthanum precipitate produced by NaOH after H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissolution process.

실시하였던 방법과 유사하게 시약급 산화란탄 분말을 1.5 M 황산용액에 고액비 25 g/L, 상온에서 용해시켰다. 이후 산화란탄 분말이 용해된 용액에 10 M 수산화나트륨 용액을 적하하여 pH 1.7의 조건에서 침전물을 회수하였고, 얻어진 침전물은 란탄탄산화물(La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)과 합성된 란탄산화물(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 제조하기 위한 원료로 사용하였다.

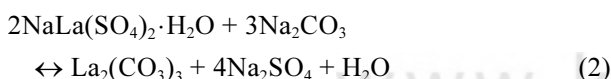
란탄 황산 침출액에 수산화나트륨과의 반응을 통하여 얻어진 희토류 침전물에서 분리한 여액에서 란탄 성분이 있는지 확인하기 위하여 ICP 분석한 결과 란탄 성분은 약 48 ppm으로 거의 침전 반응에 사용되었던 것을 확인할 수 있었다.

회수된 란탄 침전물은 흰색의 분말 상태였으며, 그 결정상 및 결정 모양을 확인하기 위하여 XRD 및 FESEM 분석을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

산화란탄을 1.5 M 황산용액에 용해한 후 수산화나트륨 첨가에 따른 침전물이 발생하는 반응식을 식(1)과 같이 나타낼 수 있으며, XRD 분석 결과 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (JCPDS: #40-1483)의 결정상임을 확인할 수 있었다. NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 결정 모양은 각기둥들이 서로 뭉쳐진 형태로 존재하는 것으로 확인되며, 그 크기는 수십 μm로 존재하였다. 이와 같은 모양은 본 저자들의 기존 연구[10]에서 페니켈수소전지 분말로부터 황산침출과 수산화나트륨에 의한 침전을 통해 얻어진 희토류 복합침전물의 형태가 거의 유사하였다.



제조한 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 탄산나트륨과의 이온치환반응을 통하여 탄산란탄인 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 합성하는 실험을 실시하였으며, 이에 대한 반응은 식(2)에 나타내었다.



희토류 침전물에 대한 이온치환반응 연구는 1992년 Gupta와 Krishnamurthy가 모나자이트 희토류 광석에서 희토류를 회수하기 위하여 수산화나트륨을 첨가한 후 희토류 수산화물을 합성하는 공정을 제안하였다[11]. 2010년 Abreu와 Morais[7]은 모나자이트 광석을 황산에 침출한 후 침출액으로부터 NaRE(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 회수하였고 2 M 수산화나트륨 용액과 70°C에서 1시간 동안 반응시켜 희토류 수산화물을 얻었다고 발표하였으나 자세한 결과에 대해서는 보고되지 않았다.

또한, 본 저자들도 이전 연구[10]에서 페니켈수소전지 분말로부터 회수한 복합 희토류 침전물에 대하여 수산화나트륨을 이용한 이온치환반응 반응에 의해 복합 희토류 수산화물을 합성하고 열처리를 통해 복합 희토류 산화물 형태로 전환하는 연구 결과를 보고하였다. 그리고 복합 희토류 침전물에 대하여 탄산나트륨을 이용한 이온치환반응 반응에 의해 복합 희토류 탄산화물 합성 실험을 실시하였으나, 복합 희토류 수산화물 합성물과는 달리 설명하기 어려운 부분이 많아 논문으로 보고하기에는 무리가 있었다.

따라서 본 연구에서는 앞선 참고문헌[3, 4] 및 이전 연구[10]를 바탕으로 복합 희토류 탄산화물의 합성 메커니즘을 해석하고자 단일 희토류 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 탄산나트륨 수용액과의 반응을 통하여 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 합성하고자 하였으며, 반응 온도는 상온 및 70°C에서 각각 1시간, 5시간의 합성 조건에서 실험을 실시하였다.

반응이 끝난 분말은 상기 반응식(2)에서 생성될 수 있는 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 제거하기 위하여 3회 수세를 진행하였고, 여과된 분말은 건조기에서 12시간 이상 건조하여 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O을 제조하였다. 회수된 여액에서는 ICP 결과 약 5 ppm 정도의 란탄 성분만이 검출되어 거의 반응에 사용되었음을 알 수 있었다.

제조된 분말은 백색의 분말이었으며, 그 결정상을 확

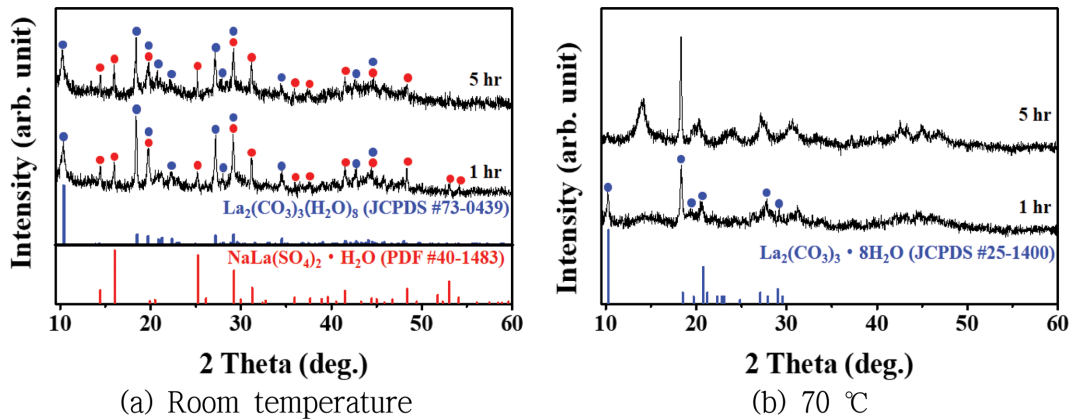


Fig. 3. XRD patterns of lanthanum carbonate produced by metathesis reaction with the various conditions.

인하기 위하여 XRD를 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

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. 그러나 70°C에서 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.

70°C에서 5시간 합성한  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 온도에 따른 중량변화와 그 결정상을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TGA 분석 결과는 총 3단계의 중량 변화가 나타났으며, 첫 번째 중량 감소는 약 300°C에서 약 10.1%로서 이는  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에 부착된 결정수의 증발에 의한 것으로 판단된다. 두 번째 중량 감소는 약 500°C에서 약 14.7%로  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 에서 열분해에 의해  $\text{CO}_2$ 의 증발에 의한 것으로 판단되며, 마지막으로 세 번째 중량 감소는 약 800°C에서 약 7.1%로 디옥시탄산란탄인  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 에서  $\text{CO}_2$ 의 증발에 따른  $\text{La}_2\text{O}_3$  변환에 따른 것으로 판단된다.

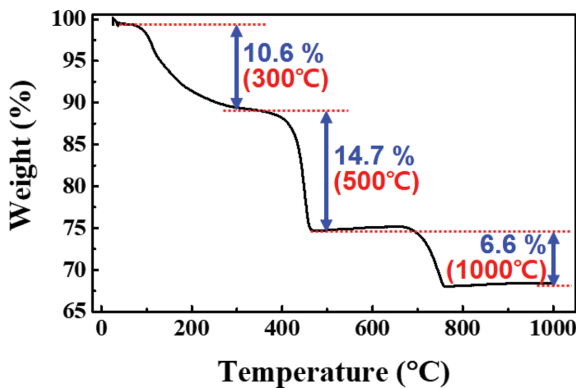


Fig. 4. TGA analysis of lanthanum carbonate hydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$ ) powder.

TGA 결과를 바탕으로 온도에 따른  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 결정성 변화를 확인하기 위하여 300°C, 500°C, 그리고 1000°C에서 각각 1시간씩 열처리를 진행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 300°C 열처리한 분말의 XRD 패턴은 수화물이 빠져나간  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 으로 확인되었으며, 500°C 열처리한 분말의 XRD 패턴은  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 의 결정상에서 lanthanum dioxycarbonate인  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 로 확인되었다. 마지막으로 1000°C 열처리한 분말의 XRD 패턴은  $\text{CO}_2$ 의 완전한 증발에 따른 란탄산화물인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 로 변환된 결정상을 얻을 수 있었다.

이와 같은 온도에 중량 감소와 여러 열처리 온도에서의 결정상 결과는 2014년 Zhang 등[12]이 염화란탄과

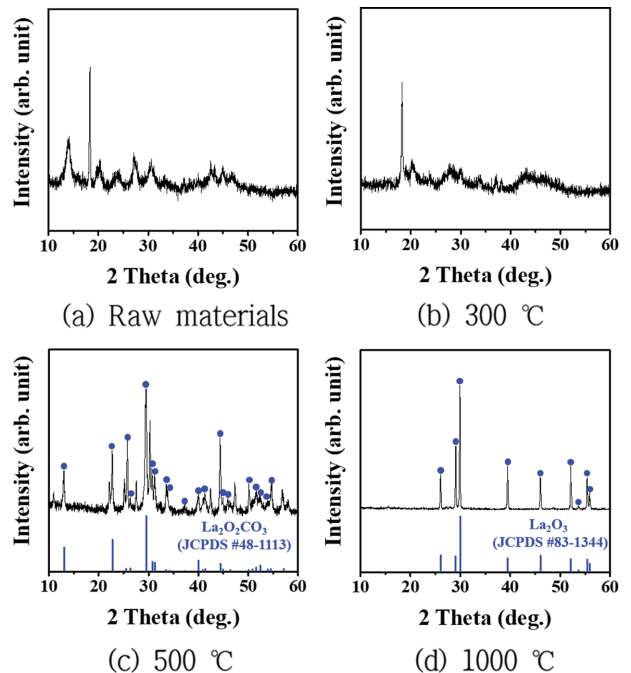
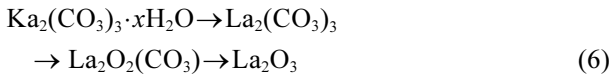
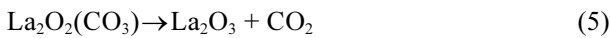
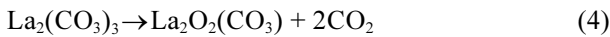
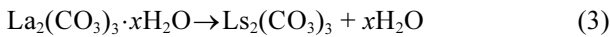


Fig. 5. XRD patterns of lanthanum carbonate hydrate ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$ ) with the various heat treatment conditions.

탄화수소암모늄(ammonium bicarbonate)과 반응을 통해 얻어진 lanthanum carbonate의 TGA 결과와 2015년 Vallina 등[13]이 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 탄산나트륨과의 반응을 통하여 얻어진 탄산란탄(lanthanum carbonate)의 TGA 분석과 유사한 패턴 결과를 얻었으며, 본 실험도 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 탄산나트륨과의 반응에 의해 얻어진 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O 분말은 TGA도 기존 연구와 유사한 3단계의 중량 감소 패턴을 보였다.

이와 같은 결과에 종합하여 보면, 탄산란탄을 얻기 위한 란탄의 출발원료로서 사용한 염화란탄(lanthanum chloride), 질산란탄(lanthanum nitrate) 및 소듐 란탄 더블 설페이트(sodium lanthanum double sulphate)와 탄산염과의 반응을 통해 합성된 탄산란탄은 열처리에 따른 결정성 변화는 식(3~6)과 같이 탄산란탄 수화물(lanthanum carbonate hydrate)에서 무수 탄산란탄, 디옥시탄산란탄(lanthanum dioxycarbonate)를 거쳐 최종적으로 란탄산화물(lanthanum oxide) 결정으로 변함을 알 수 있었다 [14].



질산란탄을 원료로 사용한 Vallina 등[13]의 실험에서는 공기 중에서 건조한 샘플의 경우에는 비정질상으로 존재하다가 48시간 이후에는 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O로 결정화됨을 보고하였다. 그러나 염화란탄을 원료로 사용한 Zhang 등[12]의 보고에서는 합성된 분말의 경우 orthorhombic 형태의 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 결정상과 일치한다고 하였다. 본 실험의 경우에서 사용한 sodium lanthanum double sulphate로부터 합성된 분말에서도 2θ = 13.5의 강한 회

절피크를 통해 비정질상이 아닌 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 결정상과 유사한 결정상을 확인할 수 있었다.

NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 탄산나트륨과의 반응에 의해 얻어진 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O와 열처리를 통한 얻어진 산화란탄 분말의 SEM 결과를 Fig. 6에 나타내었다. La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O의 결정모양은 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O의 각기둥 형태에서 마이크로 단위의 판상형 모양으로 변하였으며, 1000°C에서 열처리에 의해 얻어진 산화란탄 분말의 결정형태는 무정형의 응집된 형상이 얻어졌다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 페니켈수소전지내 함유되어 있는 주요 희토류 성분 중의 하나인 란탄에 대하여, 란탄 산화물로 전환 및 회수를 위한 합성 과정을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

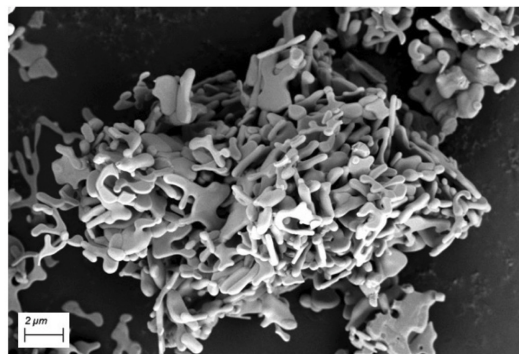
희토류 침전물(NaRE(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, RE = La, Nd, Ce)과 같은 단일 조성의 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 합성을 진행하였으며, 시약급 산화란탄 분말이 용해된 용액에 수산화나트륨을 투입하여 pH 1.7 조건에서 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 침전물을 회수할 수 있었다.

회수된 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 분말을 산화란탄으로 전환시키기 위한 중간 단계로 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 이용한 이온치환반응을 상온 및 70°C에서 진행하였으며, XRD 분석결과 70°C 반응의 경우 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O의 탄산란탄 수화물이 생성되는 것이 확인되었으나 상온의 경우에는 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(JCPDS #73-0439) 결정상 뿐 아니라 미반응의 NaLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 상이 같이 혼재되어 있는 것이 확인되었다.

70°C에서 진행된 이온치환반응 후, 회수된 란탄 탄화물을 다시 300°C, 500°C 및 1000°C에서 열처리를 진행하였으며, 열처리 진행 후 각각 La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(300°C), La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(500°C) 및 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1000°C)의 결정상을 나타내는 란탄



(a) lanthanum carbonate hydrate



(b) lanthanum oxide

Fig. 6. SEM images of lanthanum carbonate hydrate (La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O) and lanthanum oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

화합물들이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

결과적으로 본 연구에서 진행된  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  분말 합성부터 탄산나트륨을 이용한 이온치환반응과 후열처리를 통해 산화란탄의 합성이 가능하였으며, 향후 폐 니켈수소전지 내 함유된 다른 희토류 원소인 네오디움 및 세륨에 대해서도 관련 연구를 통해 단일 희토류 산화물 합성과 희토류 원소별 분리에 유용한 자료가 가능할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국 산업기술평가평가원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(소재부품기술개발사업 No. 10077752).

## References

- [ 1 ] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T.M. Suzuki and K. Inoue “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries”, *Hydrometallurgy* 50 (1998) 61.
- [ 2 ] D.A. Bertuol, A.M. Bernardes and J.A.S. Tenorio, “Spent NiMH batteries - The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals”, *J. of Power Sources* 193 (2009) 914.
- [ 3 ] L.E.O.C. Rodrigues and M.B. Mansur, “Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries”, *J. of Power Sources* 195 (2010) 3735.
- [ 4 ] P. Dvorak and H.N. Vu, “Obtaining nickel and cobalt from spent NiMH batteries”, *Journal of the Polish Mineral Engineering Society* 16 (2015) 1.
- [ 5 ] J.S. Kim, H.S. Yoon, S.D. Kim, C.J. Kim and J.Y. Lee, “Caustic soda decomposition and leaching of monazite in Hong-Cheon area deposit”, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 13 (2004) 11.
- [ 6 ] M.S. Lee and H.S. Jeon, “Extractive metallurgy and separation technology of rare earth ores”, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 19 (2010) 27.
- [ 7 ] R.D. Abreu and C.A. Morais, “Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide”, *Minerals Engineering* 23 (2010) 536.
- [ 8 ] N.K. Ahn, D.W. Kim and D.H. Yang, “A study on recovery of rare Earth and acid leaching for wet recycling of waste NiMH secondary battery”, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling* 27 (2017) 1.
- [ 9 ] N.K. Ahn, D.W. Kim, H.W. Shim, J.H. Park and J.J. Park, “A study on recovery of rare earth oxide powders from waste NiMH batteries”, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 2 (2018) 85.
- [ 10 ] D.W. Kim, N.K. Ahn, H.W. Shim, K.S. Park and H.L. Choi, “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 (2018) 213.
- [ 11 ] C.K. Gupta and N. Krishnamurthy, “Extractive metallurgy of rare earths”, *Int. Mater. Rev.* 37 (1992) 197.
- [ 12 ] X. Zhang, C. He, L. Wang, J. Liu, M. Deng and Q. Feng, “Non-isothermal kinetic analysis of thermal dehydration of  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$  in air”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 3378.
- [ 13 ] B. Vallina, J.D.R. Blanco, A.P. Brown, J.A. Blanco and L.G. Benning, “The role of amorphous precursors in the crystallization of La and Nd carbonates”, *Nanoscale* 7 (2015) 12166.
- [ 14 ] P. Kim, A. Anderko, A. Navrotsky and R.E. Riman, “Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare Earth carbonates and rare Earth hydroxycarbonates”, *Minerals* 8 (2018) 106.