

수산화세륨(III)으로부터 질산암모늄세륨(IV)의 제조

윤호성[†] · 김철주 · 이진영 · 김성돈 · 김준수 · 유승준*

한국지질자원연구원, 자원활용 연구부

305-350 대전시 유성구 가정동 30

*서남대학교 환경화학공학부

590-711 전북 남원시 광치동 720

(2002년 12월 16일 접수, 2003년 3월 5일 채택)

Preparation of Ammonium Cerium(IV) Nitrate from Cerium(III) Hydroxide

Ho-Sung Yoon[†], Chul-Joo Kim, Jin-Young Lee, Sung-Don Kim, Joon-Soo Kim and Seung-Joon Yoo*

Division of Minerals Utilization and Materials, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,

30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

*College of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University, 720 Kwangchi-dong, Namwon, Chonbuk 590-711, Korea

(Received 16 December 2002; accepted 5 March 2003)

요 약

본 연구에서는 수산화세륨으로부터 질산세륨 용액 제조 후 질산암모늄 첨가에 의한 질산암모늄세륨 제조시, 출발용액의 산도와 농도 그리고 질산암모늄 첨가량, 반응온도 및 반응시간이 질산암모늄세륨 합성에 미치는 영향을 고찰하였으며, XRD, SEM 그리고 TGA 분석을 통하여 결정의 형태 및 구조에 대한 고찰을 수행하였다. 4가의 수산화세륨을 질산에 용해한 질산세륨(IV) 수용액으로부터 질산암모늄 첨가에 의한 질산암모늄세륨 제조시 회수율을 고려한 최적 합성조건은 출발물질의 세륨 농도 70-100 g/l, 출발용액의 산도 7 mol/l, 질산암모늄 첨가량 2.5당량, 감압·가열온도 65 °C 및 반응시간 15-30 min.이었으며, 제조된 질산암모늄세륨의 결정 화학식은 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}(x=6-8)$ 인 것을 알 수 있었다.

Abstract – Synthetic process of ammonium cerium nitrate from cerium hydroxide was presented and influences of concentration and acidity of starting solution, addition quantity of ammonium nitrate, reaction temperature, reaction time on the yield of ammonium cerium nitrate are discussed. The shape and composition of crystal were determined by SEM, thermogravimetry-differential thermal, x-ray diffraction and chemical analysis. The optimum synthesizing conditions of ammonium cerium nitrate were described as follows: rare earth concentration of starting solution 70-100 g/l, acidity of starting solution 7 mol/l, addition quantity of ammonium nitrate 2-3 equivalent, the condition of rotary evaporation 65 °C and reaction time 15-30 min. It was also known that the chemical formulae of ammonium cerium nitrate was $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}(x=6-8)$ from TGA.

Key words: Ammonium Cerium Nitrate, Cerium Hydroxide, Crystallization

1. 서 론

1936년 Smith 등[1] 연구인에 의하여 개발된 질산암모늄세륨은 일반적으로 암모니아 염이 존재하는 과량의 질산 내 수산화세륨 또는 산화세륨으로부터 제조되는데, 이러한 오렌지색의 질산암모늄세륨 결정은 일반 유기용매에서 용해도가 극히 작기 때문에, acetonitrile 수용액과 같은 물-유기용매가 혼합되어 있는 용액에서 질산암모늄세륨을 반응물로 하는 반응이 수반되기도 한다.

산업적으로는 질산암모늄세륨을 함유하는 묽은 과염소산 용액은 인쇄회로기판 및 금속 제조 그리고 금속의 땀남 전 표면정제에 대한 부식제로서 널리 이용되고 있다[2]. 또한 TFT-LCD 제조공정의 중간단계로

TFT 제조와 칼라 필터 제조공정에서 크롬전극이나 크롬 블랙메트릭스의 구조를 패터닝하기 위한 에칭공정에서 크롬 식각제로서 크롬에천트가 사용되고 있는데, 크롬에천트의 주원료로서 강산화제인 질산암모늄세륨이 사용된다. 즉 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 에서 Ce(IV)가 Ce(III)로 환원되면서 크롬을 산화시켜 선택적으로 식각시키는 화학재료로 사용된다. 향후 차세대 PDP의 금속전극과 데이터 전극재료가 Cr/Cu/Cr의 3중막으로 구성되어 있기 때문에 크롬에천트의 사용은 필수적이며 따라서 질산암모늄세륨의 수요 신장이 지속적으로 일어날 것으로 예상된다[3]. 그러나 현재 질산암모늄세륨에 관한 연구는 질산암모늄세륨을 원료로 하여 나노스케일의 산화세륨 분말제조[4] 그리고 carbonyl compounds 등 유기물질의 산화[5] 등 주로 질산암모늄세륨을 이용한 응용분야들이 주로 수행되고 있으며, 질산암모늄세륨 합성 관련 연구들은 수행이 되지 않고 있다. 따라서 향후 질산암모늄세륨의 수요가 꾸준히 증가할 것으로 예상되어 이에 대한 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hsyoon@kigam.re.kr

Table 1. Composition of cerium-containing solution separated by double salt precipitation

Element	Ce	La	Pr	Nd
Content	2.92%	81 ppm	< 1 ppm	10 ppm

한편 세계 희토류 시장을 주도하고 있는 중국은 희토류를 전략광물로서 국가차원에서 관리하고 있으며, 희토류금속 광물 처리기술은 물론 소재화 기술이 발달됨에 따라 2000년 상반기부터 희토류 정광의 수출을 통제함으로써 세계적 수급불안과 함께 관련제품의 가격도 급등하고 있는 실정이다. 따라서 향후 상용화를 대비한 희토류 관련 연구개발은 희토류 정광 보다는 중간 제품을 출발물질로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

그러므로 본 연구에서는 불탄산염 희토류 정광인 bastnasite로부터 분해·침출을 거쳐 분리 회수된 세륨용액[6, 7]으로부터 제조된 수산화세륨을 출발원료로 하여 질산세륨 용액 제조 후 질산암모늄 첨가에 의한 질산암모늄세륨 제조시, 출발용액의 산도와 세륨의 농도, 질산암모늄 첨가량, 반응온도 및 반응시간이 질산암모늄세륨 합성에 미치는 영향을 고찰하였으며, XRD, SEM 그리고 TGA 분석을 통하여 결정의 형태 및 구조에 대한 고찰을 수행하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료 및 시약

본 연구에서 출발물질로 사용된 수산화세륨은 불탄산염 희토류 정광(ReFCO_3)인 중국 산동성 미산광산의 bastnasite를 분해·침출하여 얻은 침출용액으로부터 복염침전법에 의하여 분리 회수된 세륨용액으로부터 제조하였다[6, 7]. Table 1은 세륨용액의 조성을 나타내고 있으며, 희토류원소들 중 세륨의 함량이 99.8%로서 고순도 세륨 함유 용액임을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 질산, 질산암모늄 등 사용물질은 일본 고순도화학의 시약을 사용하였다. 희토류의 농도 측정은 ICP를 이용하였으며, 질산암모늄세륨의 결정 형태는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 질산암모늄세륨의 열분석 거동 및 결정성은 TG-DTA와 XRD를 이용하였다.

2-2. 실험방법

이전 연구결과에서 언급하였듯이[8-11], 3가의 희토류원소로부터 분리 회수된 세륨함유용액으로부터 3가의 수산화세륨이 제조되는데, 이를 출발원료로 하여 질산암모늄세륨을 제조하였다.

2-2-1. 수산화세륨($\text{Ce}(\text{OH})_3$)의 산화

질산암모늄세륨에서 세륨은 4가의 양이온이기 때문에 3가의 수산화세륨(III)을 4가의 수산화세륨(IV)으로 산화시켜야 한다. 3가의 수산화세륨은 산화성이 강하여 대기 중에 노출되면 쉽게 4가의 수산화세륨으로 전환된다. 따라서 이에 착안하여 본 연구에서 3가의 수산화세륨의 산화는 공기주입법에 의하여 수행되었다. 공기의 주입량이 증가할수록 3가 수산화세륨의 산화가 빨리 이루어지며, 또한 공기의 방울을 작게 하여 3가 수산화세륨 수용액과의 접촉면적을 넓혀줌에 따라 산화를 빨리 일어나게 할 수 있다. 본 연구에서 공기 주입은 compressor를 이용한 압축공기를 사용하였으며 공기주입관 구멍의 크기를 줄이고 수를 늘리므로 일정량의 공기주입량에서도 공기방울이 용기 전체에 형성되도록 하였다. Photo 1은 3가와 4가의 수산화세륨을 나타내고 있는데, 3가의 수산화세륨은 얻은 보라색을 띠는 반면에 4가의 수산화세륨은 미색을 띠고 있음을 알 수 있다.

2-2-2. 질산세륨($\text{H}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$) 수용액 제조

위와 같은 방법으로 산화된 수산화세륨($\text{Ce}(\text{OH})_4$)의 일정량을 질산용액에 첨가($\text{Ce}(\text{OH})_4/\text{HNO}_3$ mole ratio 1 : 6)함으로써 질산세륨 수용액을 제조하였으며, 세륨의 농도 및 질산세륨 수용액의 산도는 종류수와 몰

**Photo 1.** Configuration of cerium hydroxide(III) and (IV).**Photo 2.** Configuration of cerium nitrate solution and ammonium cerium nitrate.

은 질산 그리고 암모니아수를 첨가함으로써 조절하였다.

2-2-3. 질산세륨 수용액으로부터 질산암모늄세륨($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$)의 제조

질산세륨 수용액 내 세륨의 농도(CeO_2 : 30-150 g/l)에 따라 일정량의 질산암모늄을 출발용액에 첨가하여 농축결정화 과정을 거치면 오렌지색의 질산암모늄세륨(IV) 결정이 형성되는데, 농축결정화는 우선 상압 하에서 진행한 결과, 질산암모늄세륨의 결정화 이전에 급격한 용매의 증발로 인하여 끈적한 농축물로 반응이 종결되는 것을 알 수 있었다. 따라서 어느 정도 용매의 증발 후에 냉각에 의한 결정화가 이루어져야 질산암모늄세륨의 결정을 얻을 수 있다. 그러나 농축 시간이 길고 또한 질산매질의 직접 가열로 인한 이산화질소의 대량 방출 등 문제점이 많이 대두되었다. 따라서 회전증발기를 이용한 감압·가열 공정을 도입하여 실험을 수행하였다. 감압하에서 온도가 약 50 °C 정도에서 질산암모늄이 첨가된 4가의 질산세륨 수용액이 끓기 시작하며, 어느 정도 용매가 증발된 후에 질산암모늄세륨의 결정이 생성되었다. 이 후 결정의 고액 분리 및 건조를 통하여 질산암모늄세륨(IV) 결정을 얻을 수 있었으며, Photo 2는 4가의 수산화세륨을 질산에 용해시킨 상태와 4가의 질산세륨 용액에 질산암모늄을 첨가하여 얻은 오렌지색의 질산암모늄세륨을 보여주고 있다. 질산암모늄세륨 결정이 분리된 여액의 희토류 농도를 측정함으로써 질산암모늄세륨 결정의 수율을 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 질산세륨용액으로부터 질산암모늄세륨 제조시 반응조건의 영향

3-1-1. 출발용액의 세륨농도 및 산도의 영향

Fig. 1은 출발용액의 세륨 농도를 30 g/l에서 150 g/l로 변화시키면서 질산암모늄의 첨가량을 세륨의 농도에 따라 2.5 당량 첨가한 후 회전증발기에서 온도 70 °C로 1시간 감압·가열하여 얻은 질산암모늄세륨 결

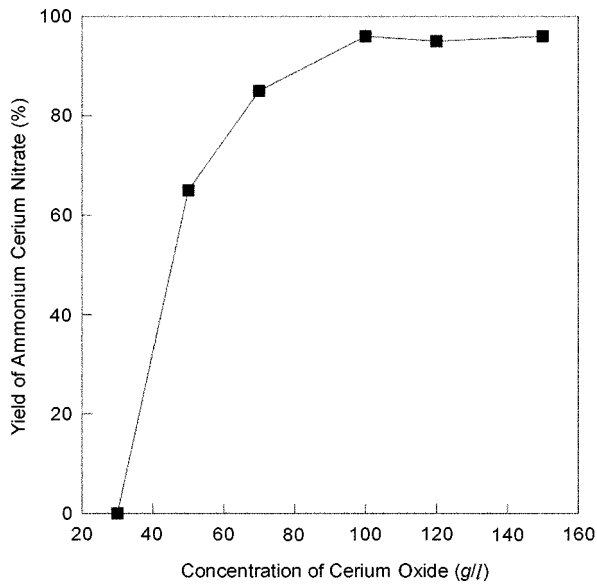


Fig. 1. Relationship between yield of CAN and cerium concentration.

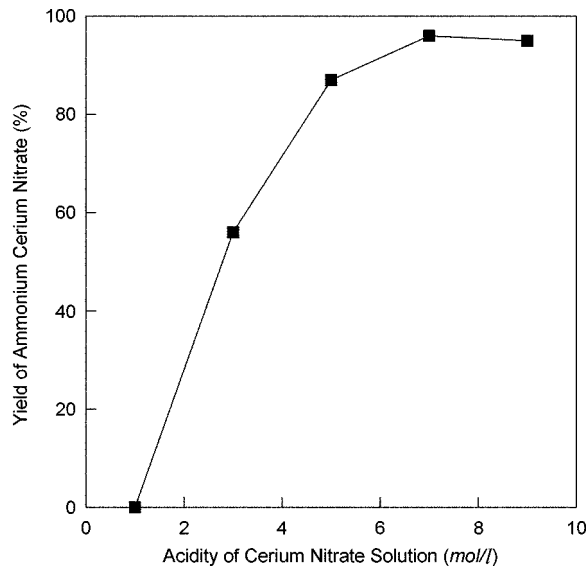


Fig. 2. Relationship between yield of CAN and acidity of cerium nitrate solution.

정의 수율을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 세륨의 농도가 30 g/l에서는 질산암모늄세륨의 결정이 생성되지 않았으며, 세륨의 농도가 증가할수록 수율이 점차적으로 증가하여 세륨의 농도가 100 g/l 이상에서 질산암모늄세륨 결정의 수율이 96% 이상에 도달하는 것을 알 수 있었다. Fig. 2는 세륨의 농도 100 g/l, 질산암모늄을 2.5 당량 첨가한 후 출발용액의 산도를 1 mol/l에서 9 mol/l로 변화시키면서 회전증발기에서 온도 70 °C로 1시간 감압·가열하여 얻은 질산암모늄세륨 결정의 수율을 나타내고 있다. 일반적으로 고순도의 수산화세륨은 고온에서 질산에 쉽게 용해되기 때문에 매우 낮은 산도의 4가 질산세륨 용액을 얻을 수 있는데, Fig. 2에 따르면 용액의 산도가 1 mol/l로 낮은 산도에서는 결정이 형성되지 않음을 알 수 있다. 본 연구조건에서 용액의 산도 3 mol/l 이상에서는 산도의 증가에 따라 결정의 수율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 산도가 7 mol/l에서 질산암모늄세륨 결정의 수율이 96%에 도달하였다. 이러한 결과로부터 질산 수용액 내 세륨의 농도 증가는 질산암모늄세륨 결정형성 반응의 속도를 증가시키며, 또한 출발용액의 산도

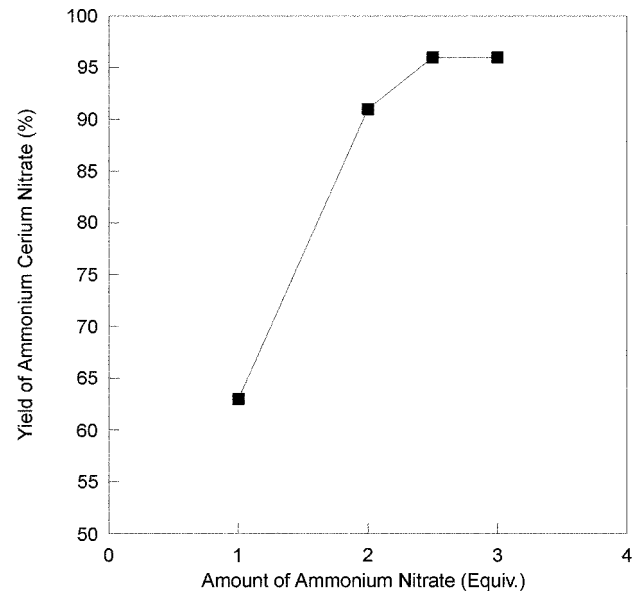


Fig. 3. Relationship between yield of CAN and amount of ammonium nitrate.

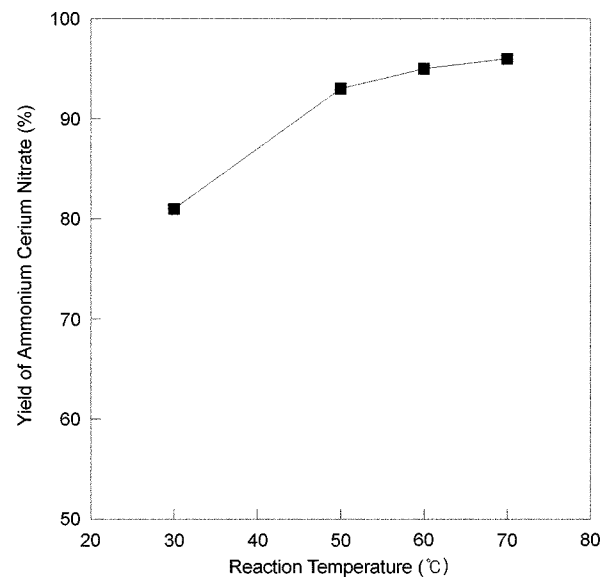


Fig. 4. Relationship between yield of CAN and reaction temperature.

증가는 용액 내 NH_4^+ 이온의 활성을 증가시키므로서 질산암모늄세륨 결정을 용이하게 하여 수율이 증가하는 것이라 사료된다.

3-1-2. 질산암모늄 첨가량의 영향

Fig. 3은 출발용액 내 세륨의 농도가 100 g/l, 산도 7 mol/l에서 질산암모늄의 첨가량을 1당량에서 3당량으로 변화시키면서 회전증발기에서 온도 70 °C로 1시간 감압·가열하여 얻은 질산암모늄세륨 결정의 수율을 나타내고 있는데, 질산암모늄의 첨가량이 증가함에 따라 수율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이러한 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 반응물의 증가로 인한 NH_4^+ 이온의 증가에 따른 것이라 사료된다.

3-1-3. 반응온도 및 반응시간의 영향

Fig. 4는 앞에서 언급된 최적 조건에서 회전증발기를 이용한 감압·가열시 반응온도에 따른 질산암모늄세륨 결정의 수율을 나타내고 있는데, 반응온도 30 °C에서는 결정의 수율 81%로 진행되는 데, 이 때 생성된 결정은 옅은 노란색을 띠며 입자의 광택이 없는 것을 알 수 있었으며, 반응온도 50-70 °C에서는 수율이 93-96%로 증가하였으며, 이 조건

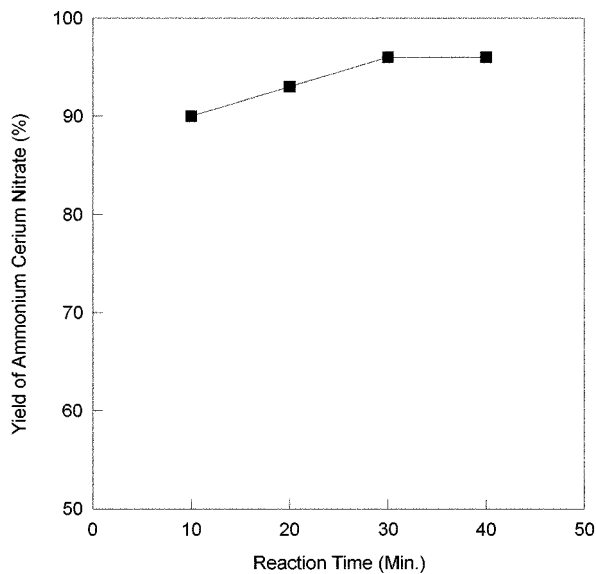


Fig. 5. Relationship between yield of CAN and reaction temperature.

에서 얻은 질산암모늄세륨의 결정은 오렌지색을 띠며 광택성을 갖는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 질산암모늄세륨 결정형성 반응은 온도가 증가함에 따라 용이하게 일어날 수 있음을 알 수 있다. 그러나 반응온도에 따른 결정의 색 변화와 광택성의 유무에 대한 원인을 해결하기 위해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 5는 감압·가열시 반응시간에 따른 질산암모늄세륨 결정의 수율을 나타내고 있는데, 질산암모늄세륨의 합성반응 적정 조건에서 매우 빠르게 진행되며 10분 동안 90%의 수율을 보이며, 이 후 20 동안에 반응은 느리게 진행되어 96%의 수율을 보인다. 따라서 이러한 결과로부터 질산암모늄세륨 결정 형성 반응은 일정 조건만 갖추어지면 매우 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다.

3-2. 질산암모늄세륨 결정 분석

3-2-1. XRD 분석

Fig. 6은 초기 세륨의 농도변화에 따른 질산암모늄 첨가량 1당량, 감압·가열온도 70 °C에서 제조된 질산암모늄의 XRD 분석 결과를 나타내고 있는데, 질산암모늄세륨의 결정 피크가 복잡하여 시약급인 일본의 고순도화학의 99.9%의 질산암모늄세륨을 참고피크로 사용하였다. 이 결과 출발용액 내 세륨의 농도가 감소할수록 2θ가 15 근처에서의 주피크

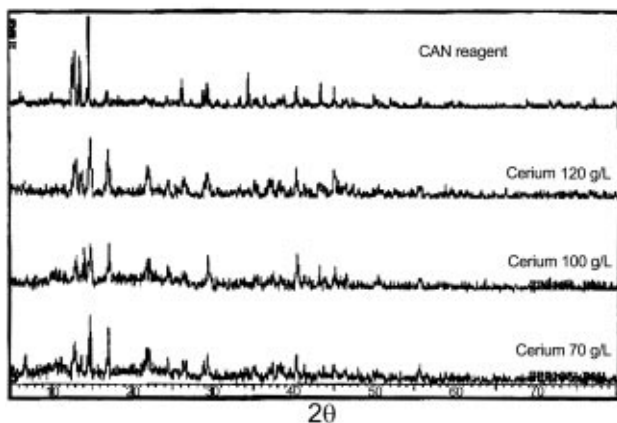


Fig. 6. XRD pattern of ammonium cerium nitrate with the concentration of cerium.

intensity가 증가하며, 따라서 초기 세륨의 농도가 감소함에 따라 형성되는 질산암모늄세륨의 결정성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 세륨의 농도 70 g/L의 질산세륨용액에 질산암모늄의 첨가량을 변화시키면서 감압·가열온도 75 °C 제조된 질산암모늄세륨의 XRD 분석결과를 나타내고 있는데, 질산암모늄의 첨가량이 1 당량 보다는 2 당량에서 형성된 질산암모늄세륨의 주피크인 2θ가 15 근처에서 피크 intensity가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 따라서 질산암모늄의 첨가량 증가는 질산암모늄세륨의 결정성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그러나 질산암모늄 첨가량 3당량에서는 결정성이 시약급과 비교하여 약간 다르게 나타나는 것을 알 수 있으며, 따라서 질산암모늄의 첨가량은 2당량이 적절한 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 세륨의 농도 70 g/L, 질산암모늄 첨가량 2당량의 질산세륨 용액을 감압·가열시 온도 변화에 따라 형성된 질산암모늄세륨의 결정을 XRD로 분석한 결과로서 온도가 증가함에 따라 질산암모늄세륨의 결정성이 향상되고 있으나, 70 °C 이상에서는 결정성이 약해지는 것을 알 수 있으며, 따라서 본 연구 조건에서는 65 °C에서의 결정상태가 가장 양호한 것을 알 수 있었다.

3-2-2. SEM 관찰

Photo 3은 SEM을 이용하여 초기 세륨의 농도 변화에 따른 입자의 형태를 관찰한 결과로서 입자의 형태는 세륨의 농도 변화에 큰 영향을 받지 않으나, 세륨의 농도가 감소함에 따라 입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 질산세륨 수용액에 질산암모늄을 첨가하여 감압·가열하여 얻어지는 질산암모늄세륨은 위의 반응변수 실험에

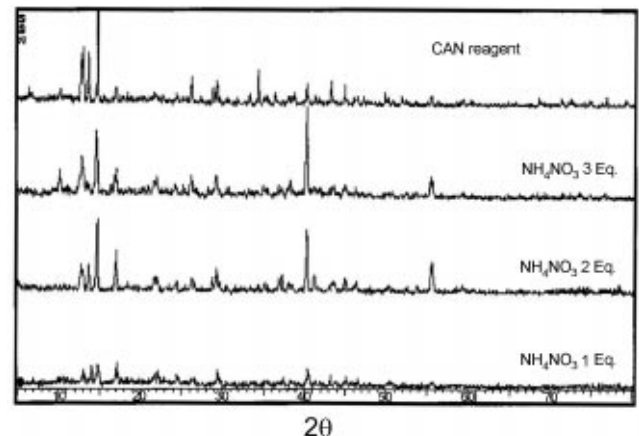


Fig. 7. XRD pattern of ammonium cerium nitrate prepared for different addition quantity of ammonium nitrate.

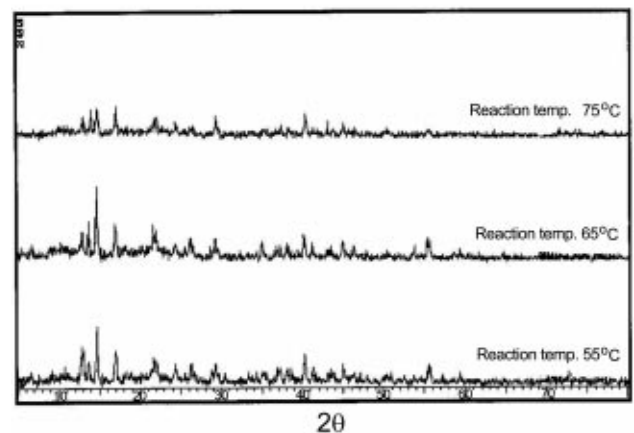
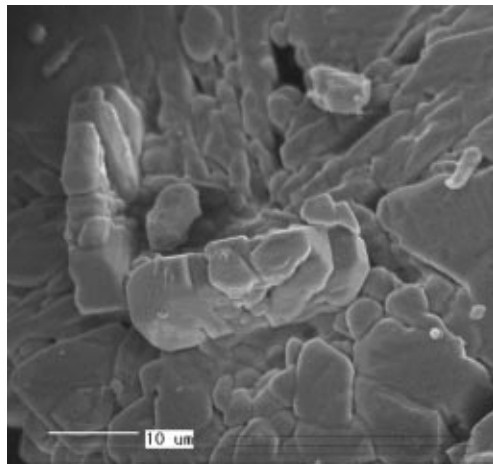
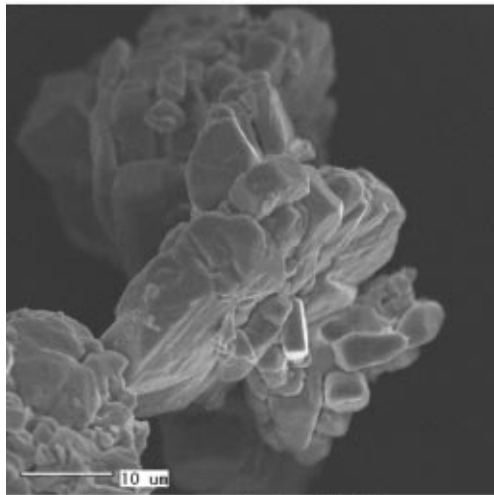


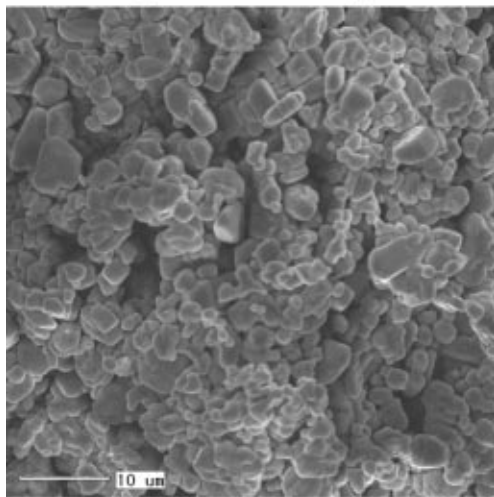
Fig. 8. XRD pattern of ammonium cerium nitrate prepared for different temperature.



(a) conc. of cerium 70 g/l



(b) conc. of cerium 100 g/l



(c) conc. of cerium 120 g/l

Photo 3. Shape of ammonium cerium nitrate by SEM.

서 알 수 있듯이 출발용액의 세륨 농도(>50 g/l) 및 산도(>3 mol/l) 등 결정 형성이 가능한 임계에 도달하여야 결정화가 이루어지는 것을 알 수 있었으며, 따라서 출발용액내 세륨 농도의 증가는 질산암모늄세륨의 결정 생성시 핵(nuclei)의 수 증가를 야기시키기 때문에 최종 입자의 크기가 감소한다고 사료된다.

Table 2. Composition of ammonium cerium nitrate(%)

Composition	H ₂ O	N ₂ O ₃	CeO ₂
Determination results	37.1	35.0	27.9
Theoretical calculation results	13.1	55.5	31.4

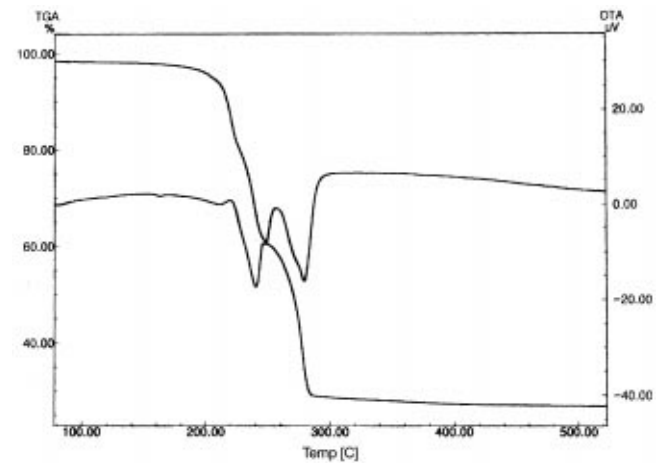


Fig. 9. TG-DTA curves of ammonium cerium nitrate.

3-2-3. 질산암모늄세륨의 열분해 거동고찰

Fig. 9는 최적 조건에서 제조된 질산암모늄세륨의 TG-DTA 분석결과를 나타내고 있다. DTA 곡선은 TG 곡선의 무게손실에 해당하는 두 개의 흡열 피크를 가지고 있다. 첫 번째 피크는 질산암모늄세륨이 분해되기 시작하여 물이 분해되어 제거되는 온도범위 200-250 °C에서 나타나며, 두 번째 흡열 피크는 N₂O₃가 분해되는 온도범위인 250-305 °C에서 나타나는 것을 알 수 있다. 두 번째 흡열 피크 이후에서는 TGA와 DTA 곡선이 온도 축과 평행하며 따라서 질산암모늄세륨의 분해가 완전히 이루어졌음을 알 수 있다. 질산암모늄세륨의 분해는 다음과 같이 두 단계를 거치면서 일어난다[12].

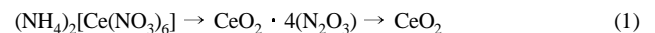


Table 2는 시료의 무게변화에 기초하여 계산된 질산암모늄세륨의 조성비를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면, 이론적으로 계산된 질산암모늄세륨 조성의 무게비는 CeO₂:N₂O₃:H₂O가 31.4:55.5:13.1로 나타나는데, 본 연구에서 얻은 질산암모늄세륨의 열분석 결과를 바탕으로 한 조성의 무게비는 CeO₂:N₂O₃:H₂O가 27.9:35.0:37.1로서 질산암모늄세륨 조성의 무게비는 이론치와 실험치가 차이를 보이고 있음을 알 수 있으며, 특히 물에 대한 무게비 차이가 크게 나타나고 있다. 일반적으로 200-250 °C 사이에서는 결정수가 분해되는데, Fig. 9에서는 결정수가 분해되는 온도 범위에서 두 형태의 분해 곡선이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 본 연구조건에서 제조된 질산암모늄세륨의 물의 분해는 다음과 같이 두 형태의 분해경로를 포함하고 있다고 사료된다. 즉 질산암모늄세륨내 결정수의 분해와 분해식 (1)의 첫 단계인 질산암모늄세륨 분해시 물의 제거가 동시에 일어나며, 따라서 본 연구에서 제조된 질산암모늄세륨 결정의 화학식은 (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] · xH₂O(x=6-8)인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수산화세륨(III)을 출발원료로 하여 질산세륨 용액 제조 후 질산암모늄 첨가에 의한 고순도 질산암모늄세륨 제조시, 출발용액의 산도와 농도 그리고 질산암모늄 첨가량, 반응온도 및 반응시간이

질산암모늄세륨 합성에 미치는 영향을 고찰하였으며, XRD, SEM 그리고 TGA 분석을 통하여 결정의 형태 및 구조에 대한 고찰을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 4가의 수산화세륨을 질산에 용해한 질산세륨(IV) 수용액으로부터 질산암모늄 첨가에 의한 질산암모늄세륨 제조시 회수율을 고려한 최적 합성조건은 출발물질의 세륨 농도 70-100 g/l, 출발용액의 산도 7 mol/l, 질산암모늄 첨가량 2.5당량, 감압 · 가열 온도 65 °C 및 반응시간 15-30 min.이었으며 이러한 조건에서 질산암모늄세륨 결정의 수율은 96% 이었다. 또한 질산암모늄세륨 결정의 열분석 거동을 고찰한 결과 화학식은 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-8$)인 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Smith, G. F., Sullivan, V. R. and Frank, G., "Preparation of Ceric Ammonium Nitrate," *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 449-451(1936).
2. Hwu, J. R. and King, K. Y., "Versatile Reagent Ceric Ammonium Nitrate in Modern Chemical Synthesis," *Current Science*, **81**(8), 1043-1053(2001).
3. Baek, K. J., "Application Status and Trend of Lanthanides in IC and FPD," Proceedings of Symposium on the Materials Development for Rare Earth, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, December, Daejeon(2001).
4. Ungar, T., Dragomir-Cernatescu, I., Louer, D. and Audebrand, N., "Dislocation and Crystallite Size Distribution in Nanocrystalline CeO_2 Obtained from Ammonium Cerium(IV)-Nitrate Solution," *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 1935-1941(2001).
5. Cho, L. Y. and Romero, J. R., "Chemical and Electrochemical Oxidative Dimerization of Carbonyl Compounds by Cerium(IV) Salts. A Comparative Study," *Tetrahedron Letters*, **36**(48), 8757-8760(1995).
6. Yoon, H. S., Kim, S. D., Kim, C. J. and Kim, J. S., "Decomposition and Sulfuric Acid-Leaching of Bastnasite by Oxidation Roasting," *J. of The Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineer*, **35**(4), 349-355(1998).
7. Kim, J. S. and Yoon, H. S., "Separation of Cerium by Ion-Sieve Method," Korean Patent No. 0228057(1999).
8. Yoon, H. S., Kim, S. D., Kim, C. J., Lee, J. Y. and Kim, J. S., "Separation of Cerium from Sulfuric Acid-Leached Solution of Oxidation Roasted-Bastnasite Ore by Double Salts Precipitation," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **7**(1), 893-896(2001).
9. Yoon, H. S., Kim, S. D., Kim, C. J., Lee, J. Y. and Kim, J. S., "Preparation of Cerium Hydroxide from the Solution Contained Cerium Complex Anion," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **7**(1), 897-900(2001).
10. Yoon, H. S., Kim, C. J., Kim, S. D. and Kim, J. S., "Preparation of High Grade Cerium Compounds," Technical Report of Mocie, 1999 R-ME01-P-03(2001).
11. Yoon, H. S., Kim, C. J., Kim, S. D., Lee, J. Y. and Kim, J. S., "Preparation of Ammonium Cerium(IV) Nitrate from Cerium(IV) Nitrate Solution," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **8**(1), 2217-2220(2002).
12. Gao S. G., He S. Y. and Jiang X. W., "Study on Thermal Decomposition Reaction of Heavy Rare Earth Nitrate Hydrate," *J. of Rare Earths*, **8**, 277-282(1990).