

Ga₂O₃ 真空碳热还原实验研究

陈浩林^{1*} 谢克强² 张燕¹ 梁可¹ 杨坤¹ 高亮¹ 符德正¹

(1. 昆明有色冶金设计研究院股份公司 昆明 650231; 2. 昆明理工大学 继续教育学院 昆明 650051)

Experimental Study on Vacuum Carbothermal Reduction of Ga₂O₃

CHEN Haolin^{1*}, XIE Keqiang², ZHANG Yan¹, LIANG Ke¹, YANG Kun¹, GAO Liang¹, FU Dezheng¹

(1. Kunming Nonferrous Metallurgy Design and Research Institute Co., Ltd., Kunming 650231, China; 2. Faculty of Continuing Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract The effects of reduction temperature, C:Ga₂O₃ and holding time on the experimental results in the process of vacuum carbothermal reduction of Ga₂O₃ were studied. The results show that under the optimal experimental conditions of reduction temperature of 1323 K, C:Ga₂O₃ (molar ratio) of 4, and holding time of 150 min, the condensate is enriched in uniform granular form on the condensation cover. The reduction rate of Ga₂O₃ is 68.19%, and the condensation yield of the reduction product is 59.37%. The condensate phase is gold gallium and a small amount of Ga₂O₃ formed by disproportionation reaction. The metal gallium is fully enriched in the condensation process and is well separated from Ga₂O₃.

Keywords Ga₂O₃, Vacuum carbothermic reduction, Experiment

摘要 本文研究了 Ga₂O₃ 真空碳热还原过程中还原温度、C:Ga₂O₃、保温时间对实验结果的影响。研究结果表明: 在还原温度 1323 K、C:Ga₂O₃(摩尔比)为 4、保温时间 150 min 的最佳实验条件下, 冷凝物以均匀颗粒状富集在冷凝盖上, Ga₂O₃ 还原率为 68.19%, 还原产物冷凝收得率为 59.37%, 冷凝物物相为金属镓和少量歧化反应生成的 Ga₂O₃, 金属镓在冷凝过程得到充分富集, 且与 Ga₂O₃ 良好分离。

关键词 Ga₂O₃ 真空碳热还原 实验

中图分类号: TF803.4

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202110012

金属镓作为中国战略性新兴产业发展的重要资源, 在光伏、5G 通讯、电子科技、航空、军事等高新技术领域应用广泛^[1-4]。在中国科技飞速发展进程中, “电子金属”镓需求量不断增长^[5-8]。2014–2020 年间, 金属镓的市场需求以 10%–20% 的幅度快速增加^[9]。镓的氧化物包括 Ga₂O、GaO 和 Ga₂O₃ 等, 在高温下仅有 Ga₂O₃ 稳定存在^[10-12]。Ga₃ 作为一种新型直接宽带隙半导体材料, 在深紫外透明导电, 日盲探测, 气体传感和电子器件制造等方面具有十分重要的应用价值^[13]。

目前, 利用真空冶金技术处理 Ga₂O₃ 的研究鲜有报道^[14]。在已有研究中, 利用真空冶金技术可以从富镓渣中分离回收镓, 从含镓明矾石精矿中制备所得的富镓渣通过真空还原手段可以实现镓与

Al₂O₃ 等杂质分离的效果, 进而提纯制备出高纯镓产品^[15]。曹毅臣^[16-17] 利用真空还原技术处理黄磷电尘灰进而富集金属镓, 在还原温度 1273 K、还原时间 60 min、配碳比 1/4 的最佳工艺条件下, 镓的直收率>89%, 富集倍数>10。

本文以 Ga₂O₃ 为原料, 研究还原温度、C:Ga₂O₃、保温时间对 Ga₂O₃ 真空碳热还原效果的影响, 确定最佳实验条件, 厘清 Ga₂O₃ 真空碳热还原效果以及冷凝盘中金属 Ga 冷凝收集效果, 为利用真空冶金技术在金属镓提取及回收的应用领域提供参考。

1 实验方案

1.1 实验流程

以 99.99% 的 Ga₂O₃ 为原料, 通过配入活性炭及

一定量的粘结剂,混合均匀后压片,利用立式真空炉进行 Ga₂O₃ 真空碳热还原实验,实验研究方案流程如图 1 所示。

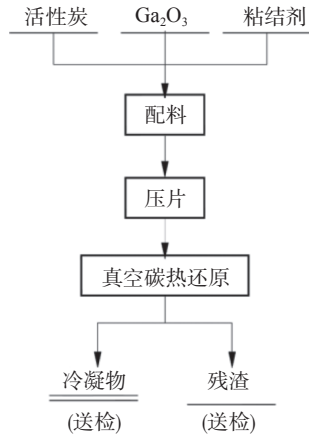


图 1 Ga₂O₃ 真空碳热还原实验研究方案

Fig. 1 Ga₂O₃ vacuum carbothermal reduction test research program

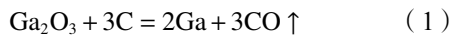
在 1–10 Pa 真空条件下, Ga₂O₃ 于 500℃ 温度下转变为 Ga₂O, Ga₂O 在 973–1100 K 还原温度下可以被 H₂ 或 CO 还原成金属镓。通过控制变量法研究不同实验条件下, 冷凝物及残渣的物相、化学成分以及冷凝物形貌。

1.2 实验条件

(1) 实验研究 1223 K、1273 K、1323 K、1373 K、1423 K 不同还原温度对实验效果的影响。

(2) 活性炭理论用量计算

Ga₂O₃ 与炭反应化学式为



按以上反应式可计算还原 $W\text{g}$ Ga₂O₃ 理论上所需活性炭总量 R_c

$$R_c = \frac{W \times \text{Ga}_2\text{O}_3\% \times 3M_c}{M_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \times C\%} \quad (2)$$

式中, R_c 为理论所需活性炭总量, g; W 为实验所用 Ga₂O₃ 量, g; $M_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ 为 Ga₂O₃ 的相对分子质量; M_c 为活性炭的相对原子质量; $\text{Ga}_2\text{O}_3\%$ 为 Ga₂O₃ 的纯度; $C\%$ 为活性炭纯度。

(3) 实验研究 30, 60, 90, 120, 150 min 不同保温时间对镓冷凝效果的影响。

(4) 表征分析方法

采用 X 射线衍射仪对冷凝收集产物进行物相分析, 同时应用扫描电镜对冷凝收集产物进行 SEM 形貌分析和 EDS 元素含量分析。

(5) 实验数据分析方法

实验还原率及冷凝收得率按下式计算
还原率的表达式

$$\alpha = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (3)$$

产物收得率的表达式

$$\eta = \frac{M}{M_0 - M_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中, α 为还原率, %; η 为收得率, %; M_0 为物料量, g; M_1 为渣量, g; M 为冷凝物质量, g。

2 实验研究

2.1 还原温度对实验效果的影响

当体系真空度为 1–10 Pa, 根据真空碳热还原条件实验经验数据取值, C: Ga₂O₃ 取 4, 保温时间 2 h 的实验条件下, 不同还原温度下冷凝物如图 2 所示。由图 2 可知, 还原温度为 1273 K 时, 冷凝物以颗粒状均匀富集, 如图 2(b-1) 所示。

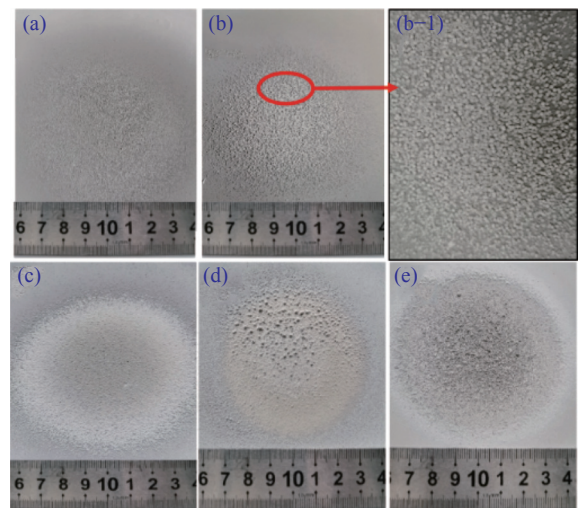


图 2 不同还原温度的冷凝物。(a) 1223 K, (b) 1273 K, (c) 1323 K, (d) 1373 K, (e) 1423 K

Fig. 2 Condensate products of the different reduction temperature. (a) 1223 K, (b) 1273 K, (c) 1323 K, (d) 1373 K, (e) 1423 K

还原温度对 Ga₂O₃ 还原率及冷凝收得率的影响如图 3 所示, 还原率与冷凝收得率均随还原温度的升高而增加。这是由于随着还原区温度的升高, 还原反应的标准吉布斯自由能变减小, 有利于还原反应发生。

不同还原温度下冷凝物及残渣物相如图 4 所示, 随着还原温度的升高, 冷凝物主要物相为金属镓和少量的 Ga₂O₃, 当还原温度为 1323 K 时, 冷凝物主要物相为 Ga, 残渣中主要物相为活性炭。根据

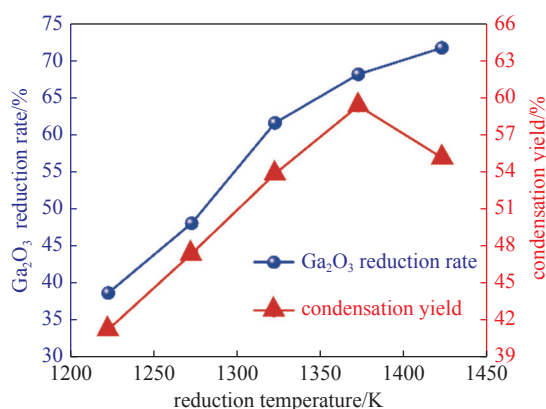


图3 还原温度对还原率及冷凝收得率的影响

Fig. 3 Effect of reduction temperature on reduction rate and condensation yield

热力学分析及相关文献[1-4]可知,在实验条件下,Ga₂O₃碳热还原反应生成Ga₂O,当温度高于973 K时,Ga₂O发生如式(5)所示的歧化反应而析出金属镓,同时生成部分Ga₂O₃^[10]。

综上所述,在C:Ga₂O₃取4,保温时间2 h的实验条件下,Ga₂O₃真空碳热还原最佳还原温度为1323 K。

2.2 配碳量对Ga₂O₃真空碳热还原的影响

当体系真空度为1-10 Pa,根据真空碳热还原条件实验经验数据取值,在还原温度1323 K,保温时间2 h的实验条件下,考察C:Ga₂O₃=2、4、6、8、

10对实验效果的影响。不同C:Ga₂O₃冷凝物如图5所示,随着C:Ga₂O₃的增加,冷凝物均以小球状均匀富集分布在冷凝盖中心,但冷凝物颗粒分布逐渐分散,当C:Ga₂O₃=4时,冷凝物富集状态最佳,如图5(b)、5(b-1)所示。

不同C:Ga₂O₃对Ga₂O₃还原率及冷凝收得率的影响如图6所示,由图可知,C:Ga₂O₃由2-4时,Ga₂O₃还原率从44.76%增至48.08%,冷凝收得率从49.45%降至47.39%,随着C:Ga₂O₃继续增加,还原率与冷凝收得率均降低。这是由于C:Ga₂O₃增加,在配料压片过程活性炭将Ga₂O₃完全包裹,不利于固-固反应发生,同时过量的活性炭抑制了气态产物的有效扩散。不同C:Ga₂O₃冷凝物及残渣物相如图7所示,由图可知,渣中Ga₂O₃随着C:Ga₂O₃增加而减少。

综上所述,在还原温度1323 K,保温时间2 h的实验条件下,Ga₂O₃真空碳热还原最佳C:Ga₂O₃为4。

2.3 保温时间对Ga₂O₃真空碳热还原的影响

当体系真空度为1-10 Pa,根据真空碳热还原条件实验经验数据取值,在还原温度1323 K,C:Ga₂O₃为4的实验条件下,不同保温时间下冷凝物富集效果如图8所示。由图可知,随着保温时间的延长,冷凝颗粒逐渐变得致密,当保温时间为150 min时,冷凝物富集状态最佳,如图8(e)、8(e-1)所示。

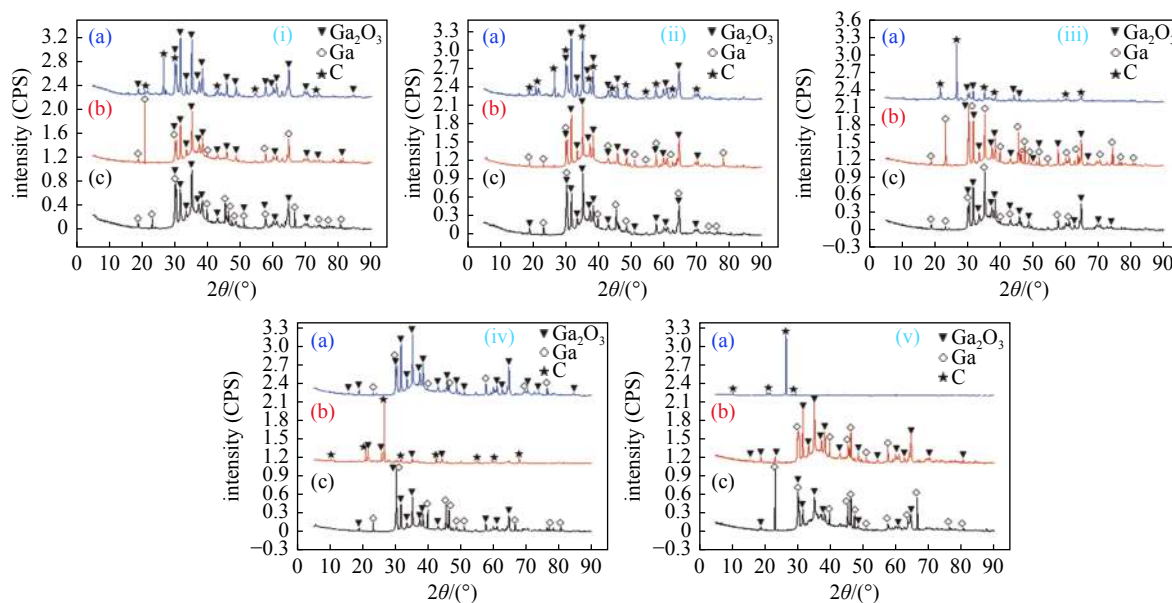


图4 不同还原温度下冷凝物及残渣物相。(i) 1223 K, (ii) 1273 K, (iii) 1323 K, (iv) 1373 K, (v) 1423 K—(a) 残渣, (b) 槽内冷凝物, (c) 盖上冷凝物

Fig. 4 Phases of condensate and residue at different reduction temperatures. (i) 1223 K, (ii) 1273 K, (iii) 1323 K, (iv) 1373 K, (v) 1423 K—(a) residue, (b) groove, (c) cover

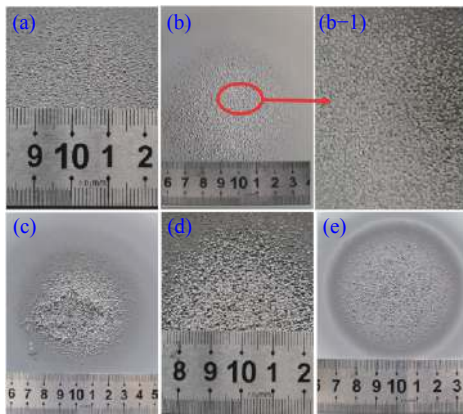
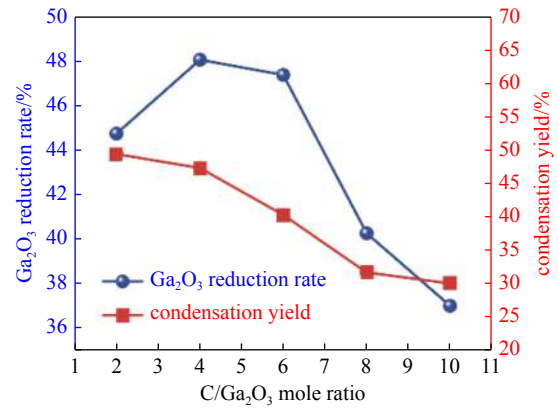
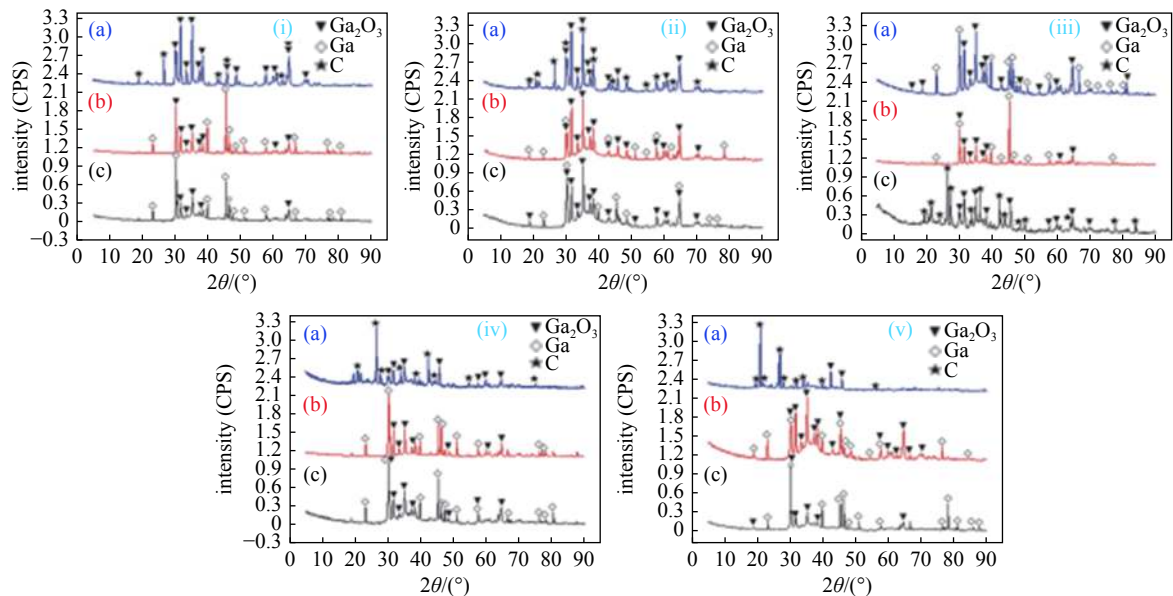
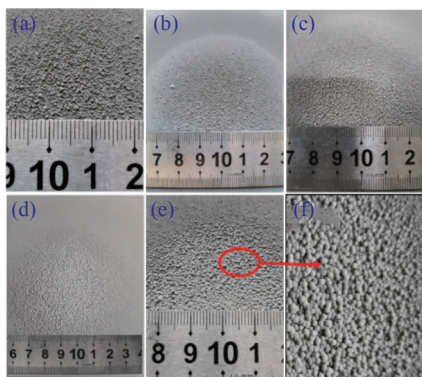
图5 不同 C:Ga₂O₃ 的冷凝物: (a) 2; (b) 4; (c) 6; (d) 8; (e) 10Fig. 5 Condensate products of the different C:Ga₂O₃: (a) 2; (b) 4; (c) 6; (d) 8; (e) 10图6 C:Ga₂O₃ 对还原率及冷凝收得率的影响Fig. 6 Effect of C:Ga₂O₃ on reduction rate and condensation yield图7 不同 C:Ga₂O₃ 下冷凝物及残渣物相。 (i) 2, (ii) 4, (iii) 6, (iv) 8, (v) 10—(a) 残渣, (b) 槽内冷凝物, (c) 盖上冷凝物Fig. 7 Condensate and residue phases under different C:Ga₂O₃. (i) 2, (ii) 4, (iii) 6, (iv) 8, (v) 10 —(a) residue, (b) groove, (c) cover

图8 不同保温时间的冷凝物。 (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min

Fig. 8 Condensate at different holding times. (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min

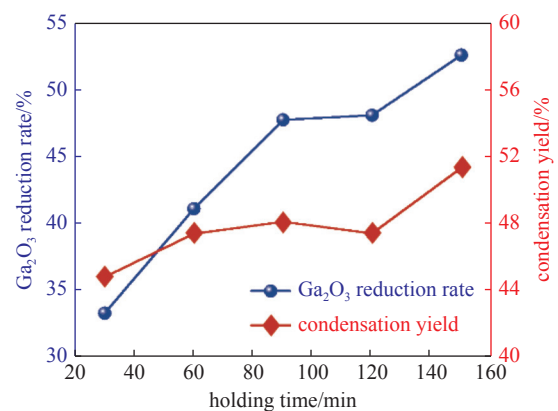


图9 保温时间对还原率及冷凝收得率的影响

Fig. 9 Effect of holding time on reduction rate and condensation yield

不同保温时间对 Ga_2O_3 还原率及冷凝收得率的影响如图 9 所示。还原率与冷凝收得率均随保温时间的增加而升高,随着保温时间的增加,还原时间充足,更有利于镓蒸气的冷凝结晶,冷凝收得率增加。

不同保温时间下,冷凝物及残渣物相如图 10 所示。随着保温时间延长,冷凝物物相主要为金属镓及部分 Ga_2O_3 ,保温时间变化对冷凝物物相影响较小;残渣中 Ga_2O_3 随着保温时间的增加而逐渐减

少,当保温时间为 150 min 时,残渣中主要为活性炭。

综上所述,在还原温度 1323 K, C: Ga_2O_3 为 4 的实验条件下, Ga_2O_3 真空碳热还原最佳保温时间为 150 min。

3 最佳实验条件下冷凝物 SEM 及 EDS 分析

根据上述实验分析,当体系真空度为 1–10 Pa,在还原温度 1323 K、C: Ga_2O_3 =4、保温时间 150 min

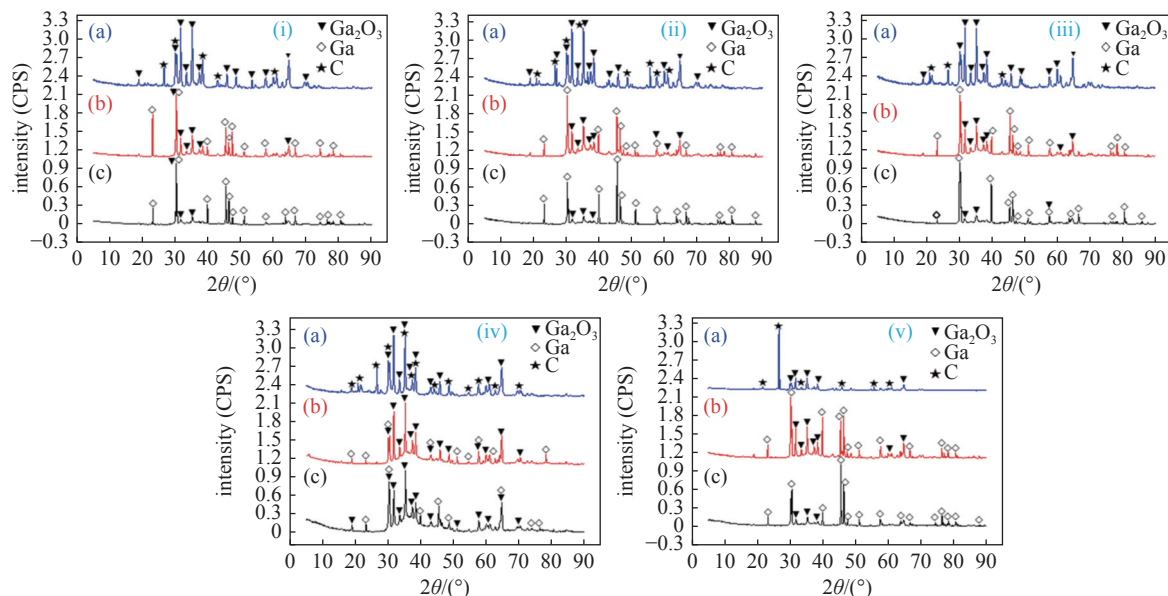


图10 不同保温时间下冷凝物及残渣物相。(i) 30 min, (ii) 60 min, (iii) 90 min, (iv) 120 min, (v)150 min—(a) 残渣, (b) 槽内冷凝物, (c) 盖上冷凝物

Fig. 10 Phases of condensate and residue at different holding times. (i) 30 min, (ii) 60 min, (iii) 90 min, (iv) 120 min, (v)150 min—(a) residue, (b) groove, (c) cove

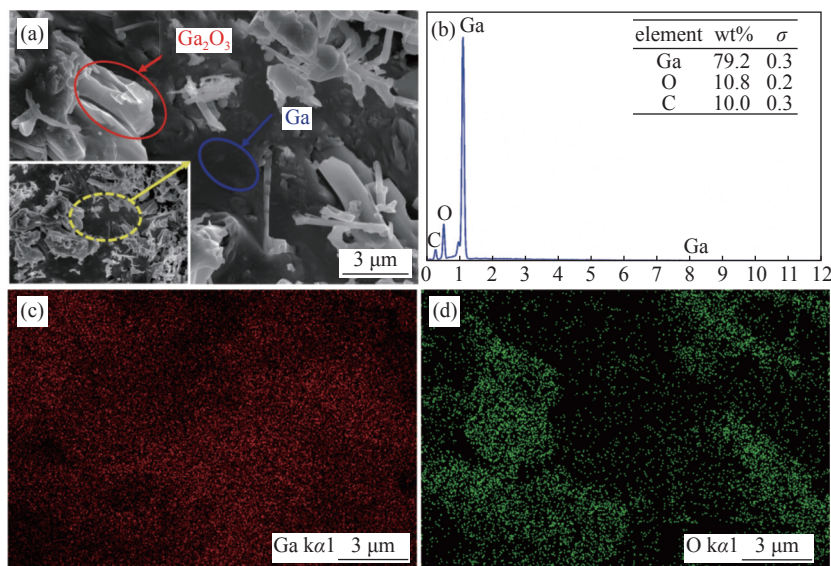


图11 最佳实验条件下冷凝物 SEM 及 EDS 分析。(a) 冷凝物形貌, (b) 元素含量, (c) Ga 元素分布, (d) O 元素分布

Fig. 11 SEM and EDS analysis of condensate under optimum experimental conditions. (a) morphology of condensate, (b) element content, (c) Ga element distribution, (d) O element distribution

的最佳实验条件下, 冷凝物 SEM 及 EDS 结果如图 11 所示。由图可知, Ga_2O_3 以亮白色枝晶状形貌存在, 金属镓以黑色暗流状存在, Ga_2O_3 与金属镓良好分离。

4 结论

(1) 当体系真空度为 1–10 Pa, Ga_2O_3 真空碳热还原最佳实验条件为: 还原温度 1323 K、C: Ga_2O_3 为 4、保温时间 150 min。

(2) 在最佳实验条件下, 冷凝物以均匀颗粒状富集, Ga_2O_3 还原率为 68.19%, 冷凝收得率为 59.37%; 冷凝物物相为金属镓和少量歧化反应生成的 Ga_2O_3 , 其中 Ga_2O_3 以亮白色枝晶状存在, 金属镓以黑色暗流状存在, Ga_2O_3 与金属镓良好分离。

(3) Ga_2O_3 真空碳热还原实验的关键在于有效控制歧化反应的发生, 在后期研究中考考虑采用阶段加热、多级冷凝、增加惰性气体保护等方法进一步优化实验效果。

参 考 文 献

- [1] Colombo C, Heiß M, Grätzel M, et al. Gallium arsenide P-i-n radial structures for photovoltaic application[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(17): 173108
- [2] Baliga B. J. Gallium nitride devices for power electronic applications[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2013, 28(7): 074011
- [3] Higashiwaki M, Sasaki K, Kurumata A, et al. Development of gallium oxide power devices[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2014, 211(1): 21–26
- [4] Zhou H, Zhang J C, Zhang C F, et al. A review of the most recent progresses of state-of-art galliumoxide power devices[J]. *Journal of Semiconductors*, 2019, 40(1): 1–18
- [5] Atulasimha J, Flatau A. B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys[J]. *Smart Materials and Structures*, 2011, 20(4): 043001
- [6] Moskalyk R R. Gallium: The backbone of the electronics industry[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(10): 921–929
- [7] Zhao Qinsheng. Gallium market, production, price and development[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2001, 147(4): 42–44 (赵秦生. 镓的市场、生产、价格与发展[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2001, 147(4): 42–44(in chinese))
- [8] Li Changjiang. Production status and prospect of gallium metal in China[J]. *Light metals*, 2013, 32(8): 13–15 (李长江. 中国金属镓生产现状及前景展望[J]. *轻金属*, 2013, 32(8): 13–15(in chinese))
- [9] Tu Hailing, Ma Fei, Zhang Shirong, et al. Analysis of the current situation of China's new material industry and forward thinking[J]. *Rare metals*, 2019, 11(43): 1121–1130 (屠海令, 马飞, 张世荣, 等. 我国新材料产业现状分析与前瞻思考[J]. *稀有金属*, 2019, 11(43): 1121–1130(in chinese))
- [10] 翟秀静, 吕子剑. 镓冶金[J]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 1–40
- [11] 张国成, 黄文梅. 有色金属进展: 第五卷[J]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 10–50
- [12] 周令治, 陈少纯. 稀散金属提取冶金[J]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 256–321
- [13] Zhuang Rui. Study on the control of growth orientation and morphology of gallium oxide[D]. Dalian University of Technology, 2014 (庄睿. 氧化镓生长取向和形貌的控制研究[D]. 大连理工大学, 2014.(in chinese))
- [14] Xie Keqiang, Chen Haolin, Ma Wenhui, et al. A method for preparing gallium metal by vacuum carbothermal reduction of gallium oxide: CN111218558A [P]. 2020 (谢克强, 陈浩林, 马文会, 等. 一种氧化镓真空碳热还原制备金属镓的方法: CN111218558A[P]. 2020.(in chinese))
- [15] Huang Zhongsheng, Zhongping, Wu Ziling, et al. Separation and recovery of gallium from gallium-rich slag by vacuum method [P] China: CN103555958A, 2014 (黄中省, 衷水平, 伍赠玲, 等. 用真空法从富镓渣中分离回收镓的方法[P]. 中国: CN103555958A, 2014.(in chinese))
- [16] Cao Yichen. Thermodynamic analysis of vacuum carbothermal reduction of gallium in yellow phosphorus dust[J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 2013(S1): 170–172 (曹毅臣. 黄磷电尘灰中镓真空碳热还原的热力学分析[J]. *新疆有色金属*, 2013(S1): 170–172(in chinese))
- [17] Cao Yichen. Experimental study on vacuum reduction and enrichment of gallium in yellow phosphorus dust[J]. Yunnan: Kunming University of Technology, 2012: 1–30 (曹毅臣. 黄磷电尘灰中镓真空还原富集实验研究[J]. 云南: 昆明理工大学, 2012: 1–30(in chinese))