

مذاب در دست شما

"گالیوم"

مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

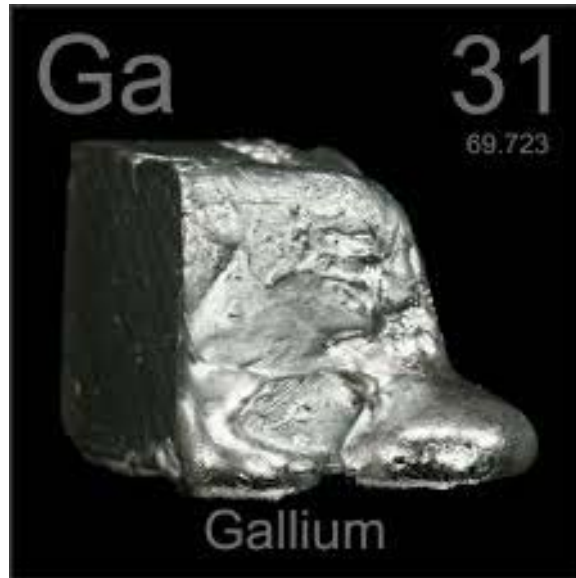
نام گالیوم از واژه لاتین Gallia یا Gaule که نام قدیم فرانسه بوده است و همچنین از Gallus به معنای خروس گرفته شده است. مندلیف در سال ۱۸۷۱ در تنظیم جدول تناوبی وجود این عنصر را پیشبینی کرده بود و برای اولین بار در ۱۸۷۵ از طریق طیف سنجی روی یک سنگ اسفارلیت بدست آمده از کوههای پیرنه، امیل پل، شیمیدان فرانسوی آن را کشف کرد. پس از او بوابودران از طریق الکترولیز هیدروکسید آن در محلول KOH، گالیوم را به صورت آزاد استحصال نمود. فراوانی این فیز در پوسته زمین در حدود ۰.۰۰۰۱۵٪، یعنی ۱۵ گرم در تن یا ۱۵ ppm است و لذا عنصری نادر محسوب می‌گردد.



شکل ۱. سنگ کریستالی گالیوم

عنصر گالیوم تا دهه ۷۰ بیشتر از نظر آکادمیک مورد توجه قرار داشت. اما بعد از آنکه خواص نیمه هادی ترکیبات این عنصر با عناصر گروه ۱۵ شناخته شد، کاربردهای وسیعی از این عنصر در مقیاس صنعتی توسعه یافت. ترکیبات گالیوم دار، در کاربردهای الکترونوری، خصوصاً در ساخت لامپ های LED، از ارزش بالایی برخوردارند.

گالیوم فلزی به آرامی در اسیدهای معدنی رقیق حل می شود، اما سرعت انحلال آن در تیزاب سلطانی (aqua regia) و هیدروکسید سدیم آبی غلیظ بالاست. بعلاوه، این عنصر سرعت انحلال کمی در محلول هالیدهای هیدروژن در اتر دارد.



شکل ۲ عنصر گالیوم

خواص فیزیکی

گالیم یک فلز نقره ای رنگ مایل به سفید با نقطه ذوب 29.78°C و نقطه جوش 2403°C است. این عنصر در طبیعت به صورت دو ایزوتوپ پایدار با اعداد جرمی ۶۹ و ۷۱ و فراوانی به ترتیب ۶۰/۴ درصد و ۳۹/۶ درصد یافت می شود. چگالی گالیم مایع در دمای 29.8°C ، 6.095 g.cm^{-3} و در حالت جامد و دمای 24.6°C ، 5.904 g.cm^{-3} است. این عنصر در حین انجماد، ۳/۲ درصد انبساط حجمی دارد.

گالیم ساختار کریستالی اورتورمبیک داشته و به همین علت نیز خواص فیزیکی آن به شدت آن-ایزوتروپ است. خواص الکتریکی عنصر نیز آن-ایزوتروپ بوده و مقدار هدایت الکتریکی آن، علاوه بر جهت کریستالی، به درجه خلوص ماده و دمای اندازه گیری بستگی دارد.



شکل ۳ تبلور گالیوم از مذاب خود

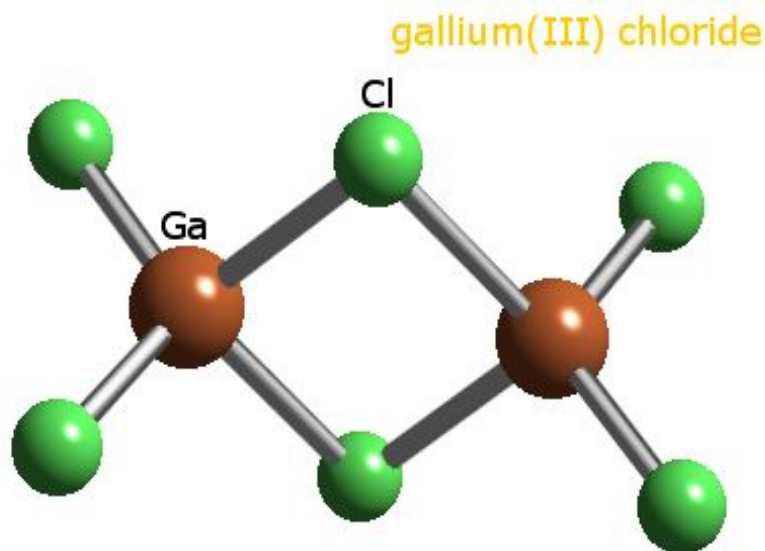
خواص شیمیایی

گالیوم فلزی به آرامی در اسیدهای معدنی رقیق حل می شود، اما سرعت انحلال آن در تیزاب سلطانی (aqua regia) و هیدروکسید سدیم آبی غلیظ بالاست. بعلاوه، این عنصر سرعت انحلال کمی در محلول هالیدهای هیدروژن در اتر دارد.

گالیوم ترکیبی، معمولاً ظرفیت ۳ دارد و حالت تک ظرفیتی آن ناپایدار است، هر چند که دو ترکیب تک ظرفیتی $GaCl$ و Ga_2O از آن قابل تشکیل هستند. حالت اکسیدی +۱ از گالیوم در محلول های آبی دیده نشده، اما برخی واکنش های گالیوم نشان می دهند که یون +۱ وجود دارد.

ترکیبات اکسیژن دار گالیوم به ترکیبات آلومینیمی شباهت دارند، به این ترتیب که گالیوم دو نوع Ga_2O_3 دما بالا و دما پایین، و دو نوع هیدروکسید $Ga(OH)_3$ و $GaO.OH$ تشکیل می دهد.

هالیدهای گالیوم رفتار کووالانسی دارند و در نتیجه حلالیت آنها در بسیاری از حلال های غیر قطبی مناسب بوده و به صورت دایمری حل می شوند.



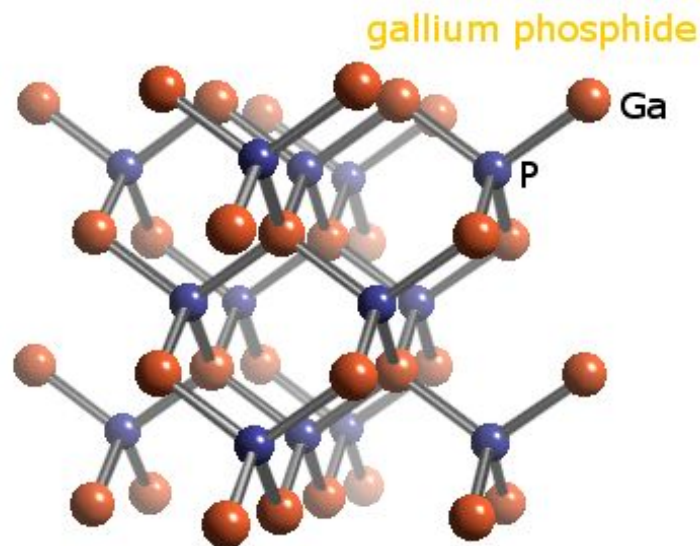
شکل ۴ ساختار گالیوم تری کلورید

گالیوم با عناصر گروه ۱۵، ترکیبات دوتایی تشکیل می دهد که از میان آنها، GaP و GaAs از اهمیت تجاری بالایی برخوردارند. این ترکیبات را می توان با حرارت دهی مخلوط عناصر در دمای بالا مستقیماً تولید نمود.

گالیوم، در یک محلول آبی یون های آبی با کوئوردیناسیون هشت وجهی، $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ ، می سازد. نمک های اکسو اسیدی متنوعی از گالیوم، مانند سولفات، نترات، و پرکلرات، و نیز هالیدهای هیدراته شده قابل تشکیل است.

در یک محلول آبی، کمپلکس آبی شش وجهی (hexaaqua) تحت فرایند هیدرولیز قرار گرفته و واکنش اسیدی می دهد. به همین علت نیز نمک های گالیوم اسیدهای ضعیف در حضور آب پایدار باقی نمی مانند. از میان انواع گوناگون کمپلکس های آنیونی و کاتیونی، کمپلکس های هالیدی، یون های $[GaX_4]^-$ ، مهم ترین نوع کمپلکس از نظر صنعتی بحساب می آیند. نمک های اکسونیوم

این کمپلکس ها حلالیت خوبی در انواع حلال های اورگانیک دارند. همین ویژگی در استحصال و خالص سازی فلز مورد استفاده قرار می گیرد. سایر کمپلکس های گالیوم با اهمیت صنعتی شامل کی لیت سازهای هشت وجهی با دی کتون های پی و هیدروکسی کونولین - ۸ هستند که این مواد نیز در حلال های اورگانیک انحلال پذیرند. الکل ها (alcoholates) و زیرشاخه های اورگانیک را می توان مشابه ترکیبات آلومینیمی آماده نمود.



شکل ۵ ساختار گالیوم فسفرید

گالیوم، یک سری آلیاژ با سایر فلزات نیز می سازد، حتی گاهی در دماهای پایین، که برخی از این آلیاژها با حدود ۳٪ گالیوم در دندان پزشکی کاربرد دارند.

فراوانی و مواد خام

عنصر گالیوم با فراوانی ۱۶ ppm در طبیعت، یکی عنصر نایاب در پوسته زمین است. کانی های گالیوم دار، که شناخته شده ترین آنها انواع کانی های ژرمانیت است، از نظر اقتصادی از اهمیت چندانی برخوردار نیستند. از میان معادن شناسایی شده، تنها یک معدن در ایالات متحده به استحصال کانی های گالیوم در مقیاس صنعتی پرداخته است.

بخش اعظم تولید جهانی گالیم به صورت محصول جانبی تولید اکسید آلومینیم است. درصد گالیم در بوکسیت، بسته به موقعیت جغرافیایی، بین ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۸ درصد بوده و بیشترین مقدار این عنصر در بوکسیت های نواحی مرطوب، مثل بوکسیت سورینام (Surinam) با ۰/۰۰۸ درصد گالیم، وجود دارد.

مقدار گالیم بدست آمده از بوکسیت با توجه به میزان اکسید آلومینیم تولیدی تعیین می شود. بزرگ ترین منابع گالیم در کانی های فسفاتی و انواع زغال سنگ وجود دارد. وقتی فسفر از فسفات به روش الکتروحرارتی تولید می شود، گالیم در دوده جمع شده و می تواند مورد بازیابی قرار گیرد. بعلاوه، گالیم از نرمه خاکستر زغال سنگ نیز قابل بازیابی است، هر چند که غلظت گالیم بدست آمده از این منابع کم بوده و فراوری آنها تنها با هدف استحصال گالیم، از لحاظ اقتصادی بصرفه نیست.

تولید

مهم ترین مرحله تولید گالیم، استحصال فلز از حلال های مایع گردان در فرایند بیر (Bayer) جهت تولید اکسید آلومینیم است. این مایعات بین ۷۰ تا ۱۵۰-۷۰ mg/L گالیم دارند که این مقدار به بوکسیت و غلظت محلول کاتدی بستگی دارد. درصد گالیم موجود در حلال مایع با توجه فرایند انحلال انتخاب شده نیز تعیین می گردد. بوکسیت، که درصد بالایی بوهمیت (AlO.OH) دارد، به دماهای بالا برای فرایند انحلال نیاز دارد و همین امر باعث می شود تا آزادسازی گالیم کامل تر شده و غلظت بیشتری از آن درحلال های مایع گردان حضور داشته باشد. برخی مواقع لازم است حلال مایع تحت یک فرایند خالص سازی اولیه قرار گیرد تا برخی فلزات سنگین از آن جدا شوند. سه نوع فرایند در استحصال گالیم از حلال های مایع گردان بکار برده می شوند: ته نشینی جزئی، فرایندهای الکترولیزی، و استحصال با عوامل کی لیت ساز.

روش ته نشینی به دلیل هزینه جداسازی کربنات سدیم به عنوان محصول جانبی کاربرد وسیعی ندارد. بعلاوه، تعدد مراحل این فرایند باعث می شود که نیاز به صرف انرژی و نیروی انسانی وجود

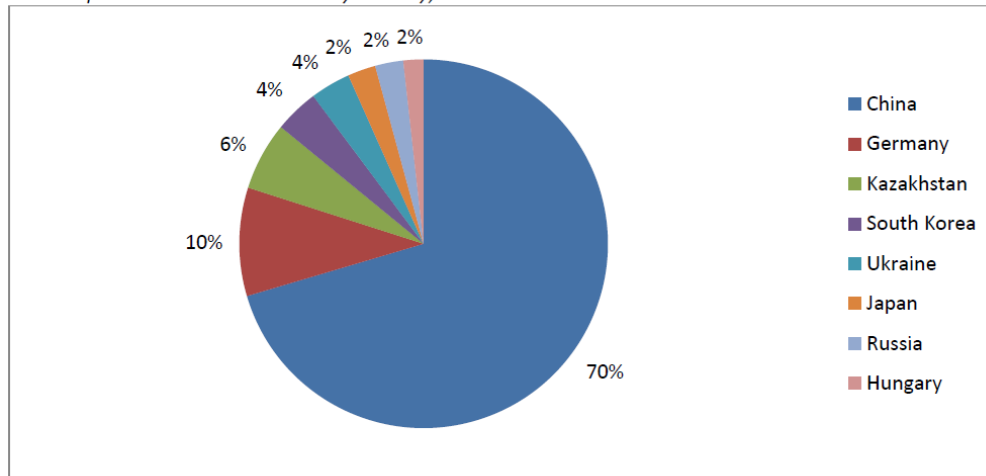
داشته باشد و به همین علت نیز تنها در مناطقی که هزینه انرژی و نیروی انسانی کم باشد، مثل چین، مقرون بصرفه خواهد بود.

فرایند الکترولیز به این حقیقت بستگی دارد که نقره با گالیم یک آمالگام تشکیل داده و می توان به کمک یک محلول سود سوزآور گالیم آن را جدا کرد. تولید آمالگام گالیم به دو روش مستقیم (فرایند *aluisse*) و غیر مستقیم (فرایند *VAW*) امکان پذیر است. در روش مستقیم، گالیم مستقیماً روی کاتد جیوه می نشیند و یک آمالگام می سازد. تشکیل آمالگام با تنظیم مناسب دما، به هم زدن و چگالی جریان امکان پذیر خواهد بود. در روش غیر مستقیم، آمالگام سدیم در کاهش گالیم موجود در حلال مایع بیکار برده می شود. به این ترتیب، آمالگامی بدست می آید که از آن گالیم، با عملیات توسط قلیای سوزآور، جدا شده و سپس جیوه مجدداً مورد استفاده قرار می گیرد تا آمالگام سدیم بسازد. به عبارت دیگر، جیوه در یک سیستم بسته می چرخد. محدودیت این روش، نیاز به فراهم آوردن شرایط خاص جهت صنعتی کردن فرایند است. محلول های آلومینات باید بیش از 150 g/L سدیم بوده و مقادیر عناصر وانادیم، تنگستن، مولیبدن، و آهن در آنها بسیار کم باشد تا بازدهی جریان الکترولیز از نظر اقتصادی به حد قابل قبول برسد. با توجه به اینکه در تأسیسات اکسید آلومینیمی مدرن از چنین محلول هایی با غلظت بالا استفاده نمی شود، امکان بکارگیری فرایندهای الکترولیز در تأسیسات جدید وجود ندارد. مشکل دیگر این روش، آلودگی محیط زیست ناشی از مصرف جیوه است. این فرایند در کشورهای مجارستان، چک اسلواکی سابق و آلمان همچنان مورد استفاده قرار می گیرد.

در استحصال با عوامل کی لیت ساز، حلال مایع آلومینیم در تماس با یک محلول از *kelex 100* در نفت سفید قرار می گیرد و گالیم همراه با آلومینیم و سدیم استحصال می گردد. اغلب عناصر خارج شده با گالیم می توانند به وسیله یک اسید رقیق از محیط استحصال جدا شوند. سپس گالیم به کمک یک اسید غلیظ، مثل اسید هیدروکلریک یا سولفوریک، مورد استحصال قرار می گیرد. غلظت گالیم در عصاره بدست آمده از اسید، بسته به روش انتخاب شده به 0.1 تا 10 g/L می

رسد. نسبت غلظت گالیوم به آلومینیم در عصاره به حداکثر ۱ می رسد که معادل فاکتور تغلیظ حداکثر ۱۰۰۰ در مرحله اولیه استحصال است.

Gallium production concentration by country, 2012



Source: Roskill Information Services for 2013 CRM study

شکل ۶ تولید گالیوم در سال ۲۰۱۳

عصاره بدست آمده از اسید در مرحله اول توسط روش تبادل آنیونی یا کاتیونی به غلظت بیشتری از گالیوم می رسد. الکترولیز مستقیم می تواند فلز را از این عصاره غلیظ ایزوله نماید. هر چند که محلول های فرایند تا حد زیادی مجدداً به چرخه بازمی گردند، اما مقدار قابل توجهی ضایعات اسیدی تولید می شود که با سایر فلزات استحصال شده و پسماندهای محیط استحصال، آلوده شده اند. بنابراین، یک فاکتور اقتصادی مهم در فرایند استحصال، یافتن یک روش ارزان برای دور ریختن این ضایعات یا پیدا کردن راهی برای استفاده از آنها است. فرایند استحصال گالیوم در فرانسه و ژاپن مورد استفاده قرار می گیرد.

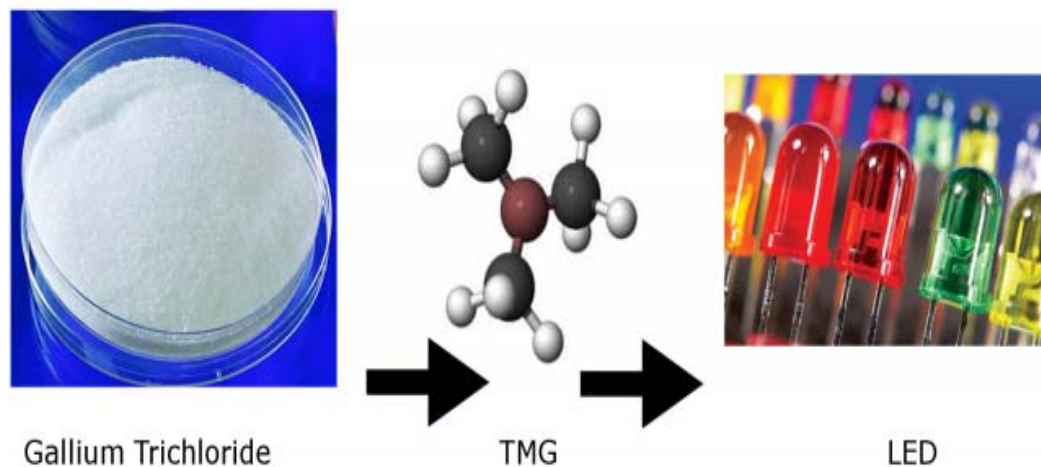
خالص سازی

گالیوم بدست آمده از فرایندهای استحصال درجه خلوص بین ۹۹ تا ۹۹/۹ درصد دارد. اما در اغلب کاربردها، خلوص بسیار بیشتری در حد ۹۹/۹۹۹۹۹ درصد مورد نیاز است. فرایندهای متنوعی جهت جداسازی ناخالصی ها بکار گرفته می شوند. فلزات فرار، مثل جیوه و روی، با تقطیر تحت خلأ

جدا می شوند. خالص سازی بیشتر از شستن با قلیاها و اسیدهای آبی تأثیر می پذیرد. خالص ترین گالیوم به روش های کریستاله شدن جزئی، ذوب منطقه ای، یا رشد تک کریستال، بدست می آید. سایر روش های خالص سازی شامل استحصال کلرید گالیوم از محلول اسیدی و تقطیر جزئی ترکیبات گالیوم مایع است.

کاربردها

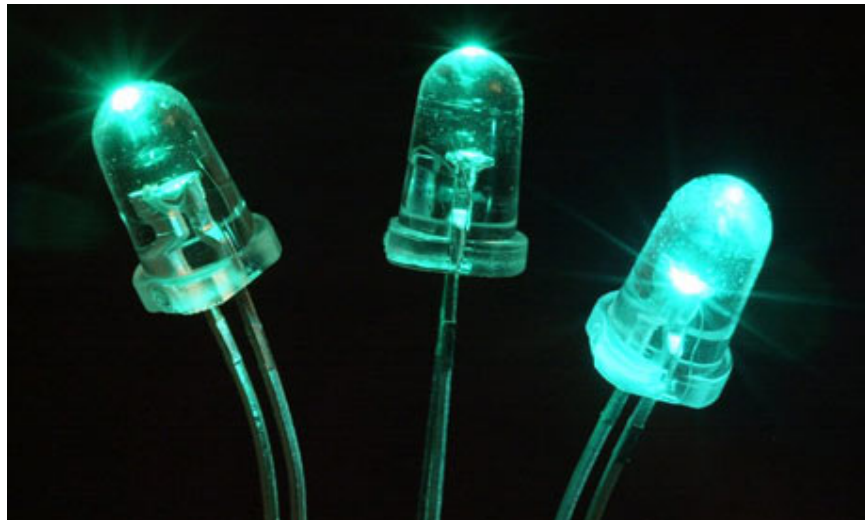
کاربرد اصلی گالیوم به عنوان ماده خام در تولید نیمه هادی هاست که از ترکیب گالیوم با عناصر گروه ۱۵ (خصوصاً P و As) ساخته می شوند. مزایای این ترکیبات در مقایسه با سایر مواد نیمه هادی شامل کارکرد سریع تر با مصرف انرژی پایین تر، مقاومت بهتر در برابر تشعشع، و از همه مهم تر، قابلیت استفاده در تبدیل سینگال های الکتریکی به نوری است.



شکل ۷ کاربرد گالیوم در LED

بیشترین درصد تولید گالیوم جهانی در تولید آرسنید یا فسفید برای ساخت لامپ های LED، بکار می رود. ساخت مدارهای کامل با استفاده از آرسنید گالیوم در حال توسعه است. بخش کوچکی از گالیوم تولیدی به اکسید تبدیل شده و در ساخت لعل های گالیوم-گادولینیم برای تولید حافظه های مغناطیسی حبابی مورد استفاده قرار می گیرد.

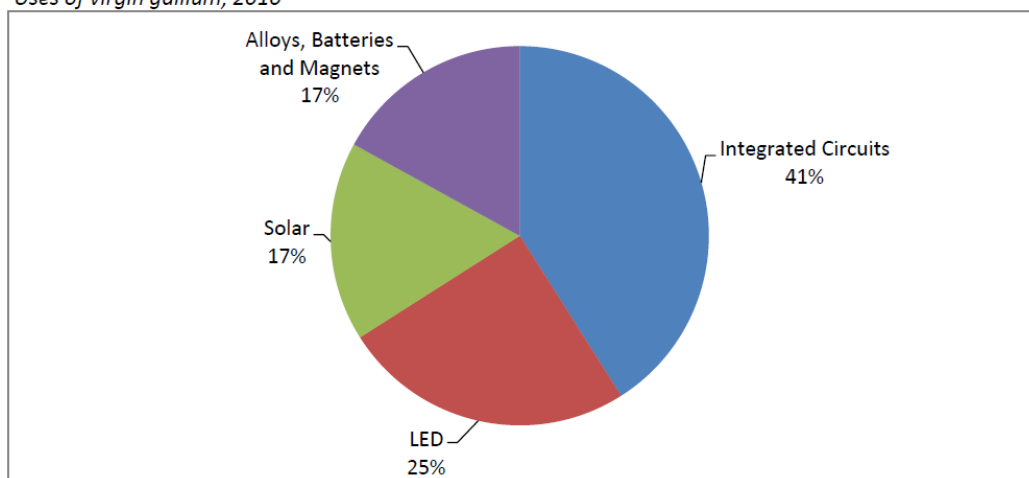
در سال ۱۹۸۶، ۵۰ تن گالیوم در دنیا عمدتاً در ساخت لامپ های LED و سایر قطعات الکترونی در مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۸ کاربرد گالیوم در LED

حدود ۶۵ درصد بازار در اختیار ژاپن، ۲۰ درصد ایالات متحده و ۱۵ درصد در اختیار اروپاست. گالیوم در اروپای غربی، ژاپن، و چندین کشور از بلوک شرق استخراج می شود. علاوه بر شرکت هایی که در کشورهای آلمان، فرانسه، ژاپن، ایالات متحده و کانادا تولیدکننده گالیوم هستند، برخی از شرکت ها نیز گالیوم را از قراضه آن بازیابی می کنند.

Uses of virgin gallium, 2010



Source: Indium Corporation (2010), Indium, Gallium & Germanium. Supply & Price Outlook

شکل ۹ مصارف گالیوم در سال ۲۰۱۰

ترکیبات

عنصر گالیوم در ترکیبات خود معمولاً سه ظرفیتی است. نمک های آن بی رنگ بوده و هیدرولیز آنها در محلول نسبت به نمک های آلومینیم بیشتر است. چنانچه ماده ای با کاهش غلظت هیدروژن در محلول های نمکی گالیوم باعث به هم ریختن تعادل هیدرولیز شود، گالیوم به صورت یک اکسید هیدرات سفید رنگ رسوب خواهد کرد که از این لحاظ با آلومینیم شباهت دارد. اسید تارتاریک با گالیوم، مشابه آلومینیم، کمپلکس تشکیل داده و رسوب دهی را به تعویق می اندازد.

از میان ترکیبات گالیوم دو ظرفیتی، هالیدهای گالیوم GaCl_2 و GaBr_2 ، و کالکوژنیدهای GaS ، GaSe و GaTe شناخته شده اند، اما اکسید گالیوم (II) تشکیل نمی شود. ترکیبات گالیوم (II) تمایل به اکسیداسیون یا تسهیم نامتناسب داشته و ترکیبات گالیوم سه ظرفیتی و فلز گالیوم می سازند. ترکیبات گالیوم تک ظرفیتی نسبتاً ناپایدار بوده و تنها موارد نادری از وجود آنها به اثبات رسیده است. سولفید، Ga_2S ، و سلنید، Ga_2Se ، نیز وجود دارند که در دمای معمولی نیمه پایدارند. بعلاوه، گالیوم می تواند یک ترکیب هیدریدی فرار نیز تشکیل دهد.

کلرید گالیوم (III)، GaCl_3 ، کریستال های بلند سفیدرنگ می سازد. این ترکیب با حرارت دهی گالیوم در جریانی از کلر یا کلرید هیدروژن بدست می آید. اندازه گیری های چگالی بخار نشان داده اند که در نزدیکی نقطه جوش، بخار شامل مولکول های دوتایی Ga_2Cl_6 است که از این نظر نیز با آلومینیم و تشکیل Al_2Cl_6 شباهت دارد. میزان چگالی بخار در دمای 600°C ، نشاندهنده تشکیل GaCl_3 است. کلرید گالیوم گداخته یک ماده غیر هادی است، به صورت دمازا با آب ترکیب می شود، و در هوای مرطوب، دود می کند که این خود ناشی از هیدرولیز شدن آن و تشکیل کلرید هیدروژن است. محلول آبی کلرید گالیوم، اسیدی است و هیدروکسید را به راحتی ته نشین می کند. کلید گالیوم (III) به وسیله اتر از محلول های HCl 6-N خود قابل استحصال بوده و همین خاصیت می تواند بر جدایش گالیوم از سایر عناصر تأثیرگذار باشد.

برمید گالیوم، GaBr_3 ، و یدید گالیوم، GaI_3 ، از نظر خواص مشابه کلرید هستند. اندازه گیری های پراش الکترونی نشان می دهند که هر دو ترکیب کلرید و برمید در حالت گازی به شکل مولکول های دایمری وجود دارند.

فلورید گالیوم، GaF_3 ، در دمای 950°C تصعید شده و انحلال پذیری کمی در آب یا اسید هیدروکلریک دارد. هیدرات آن، $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، که از انحلال هیدرات اکسید گالیوم (III) در اسید هیدروفلوریک بدست می آید، در اسید هیدروکلریک رقیق انحلال پذیر بوده و در نتیجه، گالیوم باید به کمپلکس تبدیل شود. افزودن NH_4F به محلول، کریستال های هشت وجهی $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ می سازد.

اکسید گالیوم (III)، Ga_2O_3 ، با حرارت دهی نیترات یا سولفات حاصل می شود. این ترکیب، مشابه اکسید آلومینیم، یک پودر سفیدرنگ بوده و با اشتعال شدید، انحلال پذیری خود در اسیدها و قلیاهای سوزآور را از دست می دهد. حرارت دهی این اکسید در مجاورت هیدروژن، سبب احیای آن به فلز شده و ممکن است Ga_2O نیز به عنوان فاز میانی تشکیل شود. اکسید گالیوم سه ظرفیتی، مشابه اکسید آلومینیم، پلی مورف است. اکسید نوع α که در دمای کمتر از 600°C پایدار است ساختار کوراندوم دارد، و فاز اکسیدی نوع β که در دماهای بالا پایدار است، ساختار رومبیک یا مونوکلینیک دارد. احتراق نیترات گالیوم در دماهای پایین، اکسید گالیوم δ می سازد. همچنین Ga_2O_3 با MgO و ZnO اکسیدهای دوتایی با ساختار اسپینل تشکیل می دهد.

سولفید گالیوم سه ظرفیتی با اتصال مستقیم عناصر تشکیل دهنده آن ساخته می شود. واکنش دهی تنها در دماهای بالا (1200°C) کامل می گردد. سولفید گالیوم (III)، زردرنگ بوده و نقطه ذوبی حدود 1225°C دارد. این سولفید با آب تجزیه شده و محصول این فرایند، H_2S است. احیای سولفید توسط هیدروژن در دمای 800°C منجر به تشکیل سولفید گالیوم (II)، GaS ، خواهد شد که یک جامد سفیدرنگ با نقطه ذوب حدود 965°C است. این ماده در آب پایدار بوده، اما با

حرارت دهی در خلأ تجزیه می شود و سولفید گالیوم (I) می سازد. این محصول، یک ماده تصعید شده با رنگ طوسی مایل به سیاه بوده و با حرارت دهی مجدد به Ga_2S_3+Ga تجزیه می گردد. سولفات گالیوم، $Ga_2(SO_4)_3$ ، مشابه $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ، به شکل خوشه های ۱۸ هیدراتی از محلول های آبی کریستاله می شود. حرارت دهی آن منجر به از دست دادن آب شده و در دمای بالاتر از $520^\circ C$ ، با از دست دادن SO_3 تجزیه می گردد.

نیترات گالیوم به صورت هیدرات های ۸ وجهی، $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ ، از محلول های اسید نیتریک کریستاله می شود. این ترکیب به شکل بلورهای بی رنگ، جاذب رطوبت، و به شدت واکنش پذیر است. هیدرات با گرمایش تا حدود $40^\circ C$ در هوای خشک به نمک بی آب $Ga(NO_3)_2$ تبدیل می شود.

نیتريد گالیوم، GaN ، با گرمایش فلز در مجاورت آمونیاک و دمای $900-1000^\circ C$ به صورت پودری با رنگ خاکستری تیره بدست آمده و با حرارت دهی در هوا به آرامی به Ga_2O_3 تبدیل می گردد.

کلرید گالیوم (II)، $GaCl_2$ ، با احتراق ناقص گالیوم در کلر یا حرارت دادن کلرید گالیوم (III) با گالیوم فلزی، به شکل کریستال های بی رنگ و شفاف تشکیل می شود. در دماهای پایین، مولکول های پلیمری نیز وجود دارند. کلرید گالیوم (II) به شدت با آب واکنش داده و هیدروژن تولید می کند. برمید گالیوم (I) نیز رفتاری مشابه کلرید دارد.

تری اتیل گالیوم، $Ga(C_2H_5)_3$ ، با واکنش دهی گالیوم فلزی و دی اتیل جیوه به فرم یک مایع بی رنگ با بوی نامطبوع بدست می آید. این مایع در مجاور هوا آتش می گیرد و تجزیه آن با آب با شدت زیاد و به صورت انفجاری است. تری متیل گالیوم نیز به همین روش قابل دستیابی است.

واکنش تری متیل گالیوم با هیدروژن در معرض تخلیه الکتریکی تابشی، دی گالان تترامتیل، $Ga_2H_2(CH_3)_4$ ، می سازد که مایعی بی رنگ و ویسکوز است. این ماده در دمای بالاتر از $130^\circ C$ به Ga ، $Ga(CH_3)_3$ و H_2 تجزیه می شود. افزودن تری متیل آمین، در دمای معمولی با

تری متیل گالیوم ترکیب پایدار $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ می سازد و هیدرید گالیوم بدون تجزیه جدا می شود. هیدرید گالیوم یک مایع بی رنگ با قابلیت تجزیه سریع به Ga و H_2 در دمای بالاتر از 130°C است.