

金属ガリウムの電着と採取法

Electrodeposition and Extraction Metallurgy of Gallium

江上一郎*・三宅重信*・明石和夫*

Ichiro EGAMI, Shigenobu MIYAKE and Kazuo AKASHI

金属ガリウムの採取法について従来の文献に基づいて概説したあとで、筆者ら
の試みた新しい方法について触れ、従来法と比較しつつ問題点を解説した。

1. は じ め に

金属ガリウムをアルミニウムの製錬工程における副産物として採取する試みは、わが国において数年前より実用化されているが、方法の詳細については明らかにされていないし、それ以外でも金属ガリウムの採取法に関する研究報告が本邦で公表された例はきわめてすくない。筆者らは以前からN型のシリコンウエハの表面に3価の金属ガリウムを薄く電着させる方法について検討してきたが、その経験を基にして、アルカリ性の溶液中に微量に溶解しているガリウムを分離採取する試みを2, 3行ない、アルミナの工業的製造法であるバイヤ法で利用される循環アルカリ溶液（アルミン酸ソーダ溶液）からのガリウム採取が可能かどうかを検討してみた。以下に従来の主として諸外国の文献に基づいて、ガリウムの性質、用途、採取法を概説し、ついで筆者らの行なったガリウムの電着に関する実験結果についてその大要を述べることにする。

2. 金属ガリウムの特色およびその用途

ガリウム (Ga) は原子番号 31, 原子量 69.72 の金属元素で、周期表では第 IIIa 族に属し、直上は Al, 直下は In であり、周期は第 4, 左隣は Zn, 右隣は Ge である。存在度が小さい上に分散度がきわめて大きい元素で、これを主成分とする鉱物としては Gallite (CuGaS_2) が報告されているにすぎないが、これもきわめて産出量が少ない。1875 年仏人 Lecoq de Boisbaudran により発見される以前に、周期表の発見者 Mendeleev によってエカアルミニウムの名のもとにその存在が予言され、周期表上で占める位置から、その性質の一部も予測されており、発見後それらのことが裏書きされたということは有名な話である。第 1 表にエカアルミニウムとガリウムの性質を比較して示す。

この表からもわかるように金属ガリウムの特色としては、i) 融点が低いこと、ii) 液状の温度範囲が広いこと、iii) 凝固の際、体積が増大すること、iv) 液体状でよく他物質に付着し、とくにガラスもぬらす性質があること、v) 水溶液において安定な原子価は +3 であり、水溶液から3価金属としてメッキ可能な元素中では原子

表 1 エカアルミニウムとガリウムの性質の比較

	エカアルミニウム	ガリウム
原 子 量	68	69.9
比 重	5.9	5.94
融 点	低い	30°C
揮 発 性	不揮発	沸点 1,670°C
水酸化物のアルカリに対する性質	溶解する	溶解する
発 見 方 法	分光分析	分光分析

量の最も小さいものであることなどをあげることができ

る。金属ガリウムの用途の中で最大なものは半導体関係であり、N 型の Si, Ge などに添加して PN 接合が得られるほか、As, P, Sn などとの合金は化合物半導体としての用途が多方面に期待されている。このほか、高温用の温度計、In, Sn, Znなどを添加した融点 25°C 以下の易融合金、特殊整流器・光学ガラス・分光分析補助剤などの電気的光学的な用途、歯科用合金、アイソトープによる医学的用途など数多くの利用面がひらかれつつある。

3. 金属ガリウムの分離 (Boisbaudran の方法)

亜鉛鉱石を用い、その種別に応じて、王水、塩酸または硫酸に溶解し、その冷希液に亜鉛板を挿入して、Ca, As, Pb, Ca, In, Tl, Hg, Ag, Bi, Sn, Au および Se 等をちんでんさせ、なお水素ガスが発生している間に海綿状の沈積物をろ過し、ロ液に過剰の Zn を加えて加熱する。そうすると Ga は Al, Fe, Ca, Cr と共に綿状の水酸化物となってちんでんするので、これをロ別洗浄して再び塩酸に溶解してのち酢酸アンモニウムと酢酸を加え H_2S を通じて生ずるちんでんをロ別し、ロ液を熱して H_2S を追出す。この溶液に Na_2CO_3 を加えてちんでん物の塩酸溶液についてスペクトル分析を行なって Ga の α 線 4,172 Å の見えなくなるまで分別ちんでんを行なう。これらの Ga を含むちんでんは硫酸に溶解し、その溶液を蒸発して硫酸の白色蒸気がほとんど出終わった後、冷却して水中で数日間かくはんしながら溶解させる。この硫酸溶液にさらに水を加えて沸点まで加熱すると Ga の塩基性塩がちんでんするから、液の熱い間にロ別し、この塩基性塩を再び硫酸に溶解し、溶液にカセイソーダを加えると $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がちんでんし

* 東京大学生産技術研究所 第4部

てくるが、カセイソーダを過剰に加えると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は溶けずに $\text{Ga}(\text{OH})_3$ が溶解する。そこで口過して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を除き、ロ液に CO_2 をしばらく通じて Ga を含む塩基性炭酸塩をちんでんさせ、これを処理して得られる酸化ガリウムを少量の硫酸に溶解し、酢酸アンモニウムをやや過剰に加えて溶液を微酸性とし、 H_2S を通ずると Ga 以外の金属はちんでんするので口別する。このロ液に水を加えて煮沸すると再び Ga がちんでんするから、液の熱い間に口別し、このちんでんを再び少量の硫酸に溶解し、カセイソーダのやや過剰を加えて口過する。このアルカリ性溶液に白金電極を挿入して電解すると Ga は白金電極に付着する。このように幾段もの分離操作により Boisbaudran はようやく金属ガリウムを得ることに成功したのである。

4. 金属ガリウム採取法の分類

(1) 亜鉛鉱から

A) セン亜鉛鉱 (Zinc blende, Sphalerite) から

このセン亜鉛鉱から直接 Ga を分離採取する方法は、在では上記の Boisbaudran の方法を改良したものであって、現歴史的興味から顧みられるのみである、すなわち、原鉱石を処理した酸性液に室温で Zn を加えて Ga 以外の大部分の重金属をちんでん分離し、ロ液に再び Zn を加えて煮沸し、少量の Zn を含む Ga, Al などのちんでんを得て、これに塩酸、硫化水素処理を行なって Cu を除いた後、塩酸酸性でフェロシアン化カリウムを加えてフェロシアン化ガリウムをちんでんさせて分離する。そのちんでんは焼いて塩酸に溶かし、硫化水素を通じて再び Cu を除き、塩化アンモニウムとアンモニアにより $\text{Ga}(\text{OH})_3$ をちんでんさせてから、アルカリ溶液に溶かして電解する。

B) 亜鉛製錬残留物から

亜鉛の湿式製錬において、硫酸亜鉛溶液を中和するとき生ずる Al, Fe を主成分としたちんでん物を濃厚カセイソーダ溶液で処理して Ga を抽出し、酸で中和して Ga をちんでんさせ、再ちんでん操作を何回も繰返して精製した後、塩酸酸性でエーテルにより塩化ガリウムを抽出する。この際 $\text{Fe}(\text{III})$ が残っていると、同時に抽出される。したがって、この Fe は濃厚カセイソーダ溶液で除いて電解し、Ga を得る、また乾式のレトルト法による Zn の蒸溜残渣中にも Pb, Zn, Al, Fe などとともにかなりの量の Ga が含まれることが多く、硫酸に溶解した後は上記の方法にならって Ga を分離できる。この他銅鉱石にも少量の Ga が随伴することはごく普通であって、製錬過程で特定の生成物中に濃縮してくることが多く、カセイソーダによる処理法を適用して回収することができる。

(2) ゲルマン石 (Germanite) から

ゲルマン石は $\text{Cu}_3(\text{FeGe})\text{S}_4$ で表わされ、東南アフリ

カにかなり産出することがわかっている。鉱石を粉砕し、50%カセイソーダ溶液を加えてペースト状とし、これを蒸発乾固して熱水で抽出し、強アルカリ性のガリウム・ゲルマニウム溶液を得る。これを 70% 硫酸で pH 8 とし、硝酸処理を施して As の大部分をちんでん口過した後、ロ液をカセイソーダ溶液で pH 3 とし、Ga を $\text{Na-H}_2\text{Ga}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ としてちんでんさせ、ろ過して Ge から分離する。このちんでんを塩酸に溶かしイソプロピルエーテルで Ga を抽出する。この抽出液は 1:1 塩酸で何度も洗浄し As および他金属の塩化物を除き、ついでイソプロピルエーテルを除去した後、硫化水素で重金属や As をちんでん分離し、硫酸で酸化し、カセイソーダ処理で Fe を除いて最後に Ga のアルカリ液を電解する。

以上はアルカリ法であるが、酸性法では鉱石を塩酸で処理し、その溶液から四塩化ゲルマニウムを蒸留して除き、残留物中の Ga をフェロシアン化物を用いてちんでんさせる。たとえばフェロシアン化カリウムあるいはフェロシアン化ナトリウムを用いると、酸性液から水および強酸に難溶性のフェロシアン化ガリウム $\text{Ga}_4(\text{Fe}(\text{C}-\text{N})_6)_3$ がちんでんする。これを焼けば主として Ga_2O_3 と Fe_2O_3 から成る混合物が得られ、それから Ga を分離すればよい。ただし、この方法の欠点はフェロシアン化物のちんでんが微細な状態で分散するため口過がきわめて困難であり、その上フェロシアン化カリウムあるいはフェロシアン化ナトリウムを酸で分解するときには有毒なシアン化水素が発生する危険がある。なお、塩酸のかわりにフッ酸を用いる方法もある。

(3) 石炭から

工業用の石炭中には、一般に 0.001% までの Ga が含まれている。石炭の коксов化を行なうときは、Ga の一部は коксов中にとどまり、一部はタールなどの中にはいるが、大部分は低級の酸化物・硫化物の形で蒸発する。したがって、коксов化の際生成する発生炉ガスを冷却し浄化するときには、ダスト中にはかなりの量の Ga が含まれることになり、1.5% に達する例も知られている。一方 коксовを水成ガス製造のために用いると、Ga の酸化物は金属ガリウムに還元されて鉄と合金を作り、灰の中にとどまることになる。

上記のダストや灰から Ga を回収するためには、まずこれらを濃塩酸に溶かして 6 N の酸度に調整し、ガリウムイオンを 2 価の状態に還元したのちにエチルエーテルで抽出する。エーテルは蒸留して除き、得られた塩化物を硫酸塩に変え、水で希釈して水酸化ガリウムをちんでんさせる。さらに再溶解、再ちんでんを行なって Ga とその他の不純物とを分ける。また、塩酸に溶かしたのちチオ硫酸カリウムで Fe をちんでんさせ、Ga はフェロシアン化カリウムで処理することもある。

以上述べた方法よりもさらに有効なものとして以下の方法が提案されている, すなわち, ダストや灰をカセイソーダで溶融したのち沸とう水で処理すると Ga はガリウム酸ソーダとして浸出される (石炭に含まれることの多いゲルマニウムも, ゲルマニウム酸ソーダとして浸出される). ケイ酸とアルミニウムは, この溶液を塩酸で中和し弱アルカリ性とし口過することによって除去できる. ついで, pH 5 にして Ga の水酸化物とゲルマニウム酸をちんでんさせ, このちんでんを塩酸に溶かし, Ge の二硫化物あるいはゲルマニウム酸マグネシウムにして除く.

石炭灰に CaO , Na_2CO_3 , CuO などを加え, 反射炉で融解し, Ga, Cu, Fe, As, S などを含む粗合金を得, これを第二塩化鉄溶液+塩素+硫酸と反応させたのち蒸留し, 留出物として GeCl_4 , AsCl_3 を分離して, 残液を冷却し, CuCl_2 , CuSO_4 を結晶として取り去り, その口液に板状アルミニウムを挿入して Cu および他の重金属を析出させ, ろ過して除いた後塩酸で 7 N に調整し, イソプロピルエーテルで GaCl_3 を抽出することもある. その後の処理は (2) の場合とほとんど同じである.

(4) アルミニウム鉱石から

バイヤー法では, ボーキサイト鉱を水酸化ナトリウムの加圧熱水溶液で処理して溶解し, 赤泥を除いた後, 冷却して水酸化アルミニウムをちんでんさせるが, そのときの残液に Ga が入る. この溶液は, バイヤー法の工程において循環使用されるので, この循環アルカリ溶液中に Ga 分が蓄積してくる. したがって, この溶液から Ga を回収することができ, その方法が種々提案されており, これについては次章にやや詳しく述べる.

また, この循環アルカリ溶液からではなく, アルミニウムの製錬工程から Ga を回収する方法に, アルミナの溶融塩電解の際生じるスラッジまたは排気煙道残留物を対象とする方法, その他, アルミニウムの精製 (3 層電解) の際に, 陽極合金中に蓄積する Ga を対象とする方法など種々のものがあり, この中には, わが国で実施されているものもあるようである. 発表されたものを 2, 3 紹介すれば次のようである.

電解炉に蓄積するスラッジ中には, 0.02~0.05% の Ga, 70~80% の C, 15~16% の氷晶石が含まれ, これを酸化バイ焼すれば Ga は灰分中に残り, 0.25~0.30% に濃縮される. この灰分を 5% カセイソーダ溶液を用いて 80°C で処理すると, 氷晶石の 98~99% が除去され, Ga は不溶解残渣中に残るので, この残渣に CaO を加えて 1,000~1,050°C で焼結し, これをカセイソーダ溶液で抽出して電解し, Ga を回収する.

また, 前記の陽極合金を対象とする方法にも種々のものがあるが, 酸性法では, まずこの陽極合金を砕いて 6 N 塩酸に溶かす. このとき Cu はスライム状で分散して析出するので遠心分離によって除き, 液を冷却して塩

酸を飽和させると $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が析出するので, これを口別する. 溶液中に残留している Ga と Al は, アンモニアを用いて水酸化物の形で析出させた後, 過剰のアンモニアを加熱して除く. なおこの際, Zn は溶液に残ったままである. こうして析出した水酸化物は, 再び 6 N 塩酸に溶かした後蒸発乾固させ, ケイ酸を口過して除く. Fe を分離するには, チオ硫酸ナトリウムを加えて 2 価の状態に還元しておけばよいが, 析出物中には Ga, Al, Cu の他にチオ硫酸ナトリウムの分解によって生じた S も入る. したがって, この析出物は焼いてから酸性硫酸カリウムで溶融し, 2 N 硫酸で浸出して, その浸出液をいったん電解して Cu を分離した後, アンモニアで Ga を水酸化物としてちんでんさせる. そして, このちんでんをカセイソーダ溶液に溶かして電解すれば, Ga が得られる. また, この陽極合金の塩酸溶液からは, イオン交換法や溶媒抽出法によっても Ga を回収することができる. すなわち, Ga は塩酸溶液から陰イオン交換樹脂によって選択的に吸着され, また, 第 3 級アミンによって抽出することができる.

アルカリ法では, 陽極合金を煮沸した 10% カセイソーダ溶液 (NaOH に CaO を 1:1 の割合で添加することもある) に溶かす. その場合, 1 回の浸出で Ga の 50~60% が溶液の中に入る. 残留物は 500~700°C に酸化バイ焼した後, カセイソーダ溶液で処理すれば, 95~97% の Ga が回収できる. カセイソーダの大部分はアルミン酸ソーダの生成に消費されるので, 石灰水によってアルミン酸カルシウムの形にして Al をちんでんさせ, その際再生されるカセイソーダを再び陽極合金の溶解に利用する. Ga はちんでんせずに液中に残って蓄積されるので, 最後に適当な方法で抽出すればよい.

5. バイヤー法の循環アルカリ溶液から Ga を回収する方法

バイヤー法によるアルミナの製造工程においては, Al は循環アルカリ溶液中に, アルミン酸ソーダの形で溶解し, Ga もガリウム酸ソーダとなって溶解していると考えられる. しかし, 鉱石中の Ga 分は赤泥分離の際にその約 1/3 が赤泥とともに落ちるし, また, 水酸化アルミニウム析出の際にも, 実際上はその 3~4% は最小限共沈する. しかしながら, 大部分は溶液に残っているので循環アルカリ溶液を数回循環使用すると, Ga 分が次第に蓄積して Ga_2O_3 として 0.15~0.25 g/l 含むようになり, この濃度で平衡に達する. Ga の Al に対するモル比は大体 1:400~700 で, この値はボーキサイト鉱中の Ga の約 50 倍に相当する. したがって, この循環アルカリ溶液はきわめて有望な Ga 回収の対象であり, その回収方法につき, 従来多数の提案がなされており, 一応 4 種類に大別することができるので, 以下にその分類

の下にやや詳しく述べ、考察してみよう。

(1) 陰極に金属板を用いる間接電解法

従来、金属板を陰極とし、循環アルカリ溶液をそのままの形で電解液として使用するには、i) 液中の Ga に対して Al があまりにも多過ぎる。ii) 液中の Ga の濃度があまりにも薄過ぎる。という二つの理由から Ga を電着させることはできないと考えられ、したがって、金属板を陰極に使用する場合には、溶液の組成を変更して電着条件に合致した電解液に作り変えなければならないとした。すなわち、i) に対する処置としては、循環アルカリ溶液中の Ga : Al のモル比 1 : 400~700 を、Ga の損失を極小に押えつつ 1 : 25~100 の範囲にもってこる必要がある。そのためこの方法では、 Ca(OH)_2 を加えて Al の多量をちんでんとして除去しているが、この際に約 10% の Ga が共沈して失われている。また ii) に関しては、ある研究報告によると、Ga が電解液中に少くとも Ga_2O_3 として 0.4% 以上存在しなければ、Ga を電着させることは不可能であり、さらに経済的な実施のためには、2.3 g/l 以上が必要であるとされている、しかるに循環アルカリ液中の Ga 濃度は Ga_2O_3 として、0.08~0.23 g/l であるので、i) に対する処置を行なった液でも、そのままでは電解液として使用できず、さらに Ga の濃度を約 20 倍以上に高めてやらなければならない。そのためにはこの方法では、溶液中に CO_2 を吹きこんで、Ga が優先するように Al と共にちんでんせしめて、 Ga_2O_3 として約 1% の含有量を有するちんでん物を分離し、これを加熱、分解後、 NaOH 液に再び溶解させて初めて Ga の回収に適した電解液を得ている。

この方法では、循環アルカリ溶液にかなり多量の他物質が加えられ、Ga を含むちんでんを口別した時もこれらの添加物が残存し、また Al も多量に共沈して著しく液組成が変化するので、回収処理を行なった後の溶液は、もはやアルミナの製造用としては使用できないものとなる。したがって、なんらかの理由で使用できなくなった循環アルカリ溶液または廃液には適用されるが、アルミナ製造工程中の溶液には適用することはできないものと考えられる。

(2) 陰極に水銀を用いる方法

第 1 段階で Hg を陰極とし、循環アルカリ溶液そのものを電解液として電解し、Ga のアマルガムを得、第 2 段階でこのアマルガムを NaOH 溶液で処理して Ga のアルカリ性溶液とし、金属板の陰極を用いて電解して Ga を回収する。この方法では、循環アルカリ溶液から Ga の他数種の微量不純物が除去されるだけで、主成分である Na, Al には変化を与えない。したがって、アルミナの製造工程はほとんど妨害されることはないが、Hg への Ga の拡散が極めておそいために、絶えず水銀面をかくはんする必要があり、また、Hg への Ga の溶

解度も 1.3% と低く、 1 dm^2 の水銀面で 24 時間に Ga 0.5 g を溶解させることができるのみである。これから計算しても、実際に必要な水銀層の量は莫大なものとなり、また、かくはんによって、毎日 Hg の全量の 1/1,000 程度が微粒となって溶液中に散逸する欠点があるとされている。

(3) 陰極に溶融ガリウムを用いる方法

この方法では、電解槽の底に置かれたバットに溶融ガリウムを入れ、これを陰極とし、その上方に水平に保持された Ni などの金網を陽極として、その間に循環アルカリ溶液をかくはん・移動させつつ電解し、陰極ガリウム面上に溶液中の Ga を析出累加させていく。

この方法もアルミナ製造工程を妨害しないと考えてよい。しかし、循環アルカリ溶液に十分接触させるために必要な Ga の量は相当な量になると思われ、また、循環アルカリ溶液中に Fe が 0.005 g/l 以上含まれていると、理由は明らかではないが、この陰極ガリウムが逆に溶液中に溶解して失われるという報告もある。この程度の Fe の量は一般に溶液中に含有されているものと考えられるが、陰極ガリウムの溶出の恐れがない程度の量にまで Fe を除去する手段については、なんらの提案もされていない。

(4) 特殊な活性アルミニウムを用いる方法

高純度の Al を循環アルカリ溶液中に導入作用させて Ga を Al との合金として採り出す方法である。この方法の提案者は、このような特殊な Al として、高分子化合物合成の際に使用したアルキルアルミニウムの残留物であるアルミニウム粉末を推奨している。その機構ならびに方法はつまびらかでないが、得られた合金には多量の Al のほか多くの金属不純物が含まれていると考えられ、これから Ga を分離するには工業的に種々の困難があると思われる。なおまた、一度は必ず有機溶媒による抽出を経なければならないと提案者も記載している。

上に述べたことを総合すると金属ガリウム採取法としては、i) 亜鉛製錬残留物からの回収と、ii) バイヤー法循環アルカリ溶液からの回収の 2 種が量の点からみて有望な方法であると考えられる。i) の場合は、湿式製錬における硫酸亜鉛溶液を中和したときに生じるちんでん物を利用することが多く、酸性液からのちんでんであるから原鉱石に含有されているほとんどすべての種類の金属不純物が含まれており、さらに Zn を含有するので、以後の処理において Zn を化学的に除去することは、Zn と Ga が化学的に近似しているためきわめて困難であって、有機溶媒による抽出を経なければならず、また、電気化学的にも Zn と Ga は類似し、共に酸性、アルカリ性両液から電着可能である。このような理由から Zn の分離は容易ではない。しかるに、ii) の循環アルカリ溶液は強アルカリ性なので、これに溶解している

金属元素の種類は酸性の場合に比較して少く、ボーキサイト鉱も Zn を含有することはほとんどないので Zn の分離に苦心する必要はない。なお、主成分である Al と Ga は化学的にはよく似ているが、電気化学的な面ではきわめて大きい相違点がある。それは、Ga は水溶液で電着可能であるが、Al は不可能である点である。しかも、Al がいくら多量に存在しても Ga の電着を妨害することはない。したがって、これらのことからバイヤー法の循環アルカリ溶液から電着によって Ga を回収することは可能であるはずで、前述の水銀陰極法でもそのことは立証されているとみることができる。したがって、循環アルカリ溶液を電解液として、金属板上に Ga を電着させることができれば、きわめて有利な採取法といえることができる。しかしながら、実際にアルミナ製造工程中の循環アルカリ溶液そのものに、電極を挿入して電着させようとしても、そのままでは、まず電着は得られない。そこに問題が存在する。

6. 筆者らの行った電着に関する実験について

金属ガリウムの電着に関して一連の基礎的な実験を行った結果、金属ガリウムのメッキについての一方法が得られた。この方法は要約すると次のようである。

i) メッキ浴はアルカリ性のときは pH は 12 以上とする。

ii) アルカリは KOH, NaOH のいずれでもよく、これに KCN を加えることもある。

iii) 酸性の場合は pH は 0~3 の範囲とする。

iv) Ga の濃度は 1~300 ppm においても、その Ga の 90% 以上が電着される。

v) 被メッキ物質は、Mg, Al およびこれよりもイオン化傾向の小さいほとんどすべての金属、Ge, Si などの単体半導体およびある種の化合物半導体など。

vi) 陽極はメッキ浴がアルカリ性なら Al, ステンレス鋼、炭素など、酸性なら Al, Mg, 炭素などを用いる。

この方法で種々の金属板上に Ga を電着させることができるが、一例としてシリコンウエハの場合を次にあげておく。

結果を述べる前に参考のために 25°C の Ga-H₂O 系の電位 pH 図に基づき 2, 3 の予測を行なってみる。図 1 は C. Vanleughenaghe らにより求められたもので、この図の構成に当っては、一応従来から存在すると考えられている GaO, Ga₂O₃・H₂O, Ga₂O₃・2H₂O, 3Ga₂O₃・5H₂O, GaH₃, Ga₂H₆, GaH などについては、適当な熱力学的データがないため考慮されていない。①から⑳までの番号を付けた線によって分けられているが、この中で①から⑩までは破線で表わされており、Ga を含む異なるイオン種が平衡するとき、その活量が等しい場合の境界を示すものである。たとえば ① は (Ga⁺⁺⁺)

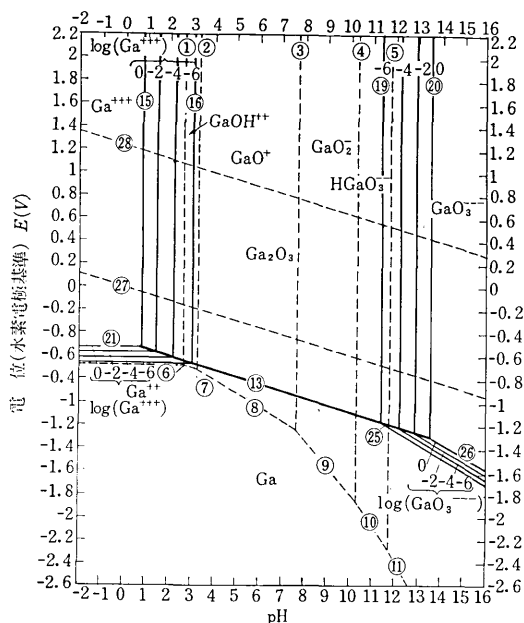


図1 Ga-H₂O 系の電位-pH 図 (25°C)

= (GaOH⁺⁺) の条件を満足させている。なお①~⑳の各線に相当する反応とその平衡条件から得られる式を表 2 に、また計算に用いた標準化学ポテンシャルの値 μ° (cal) を表 3 にまとめておく。Ga₂O₃ には α , β , γ , δ , ϵ の 5 種の結晶型があり、 β 型が熱力学的にもっとも安定で鉱酸には溶けないとされている。表 3 の Ga₂O₃ についての μ° の値 -237.2 kcal は Latimer の資料によるが、どの結晶形のものについての値であるかは明記されていない。また μ° の値からは Ga(OH)₃ は Ga₂O₃ よりも不安定であると思われる。

Ga₂O₃ および Ga(OH)₃ の H₂O への溶解度は ⑮ 式 ~ ⑳ 式より求めることができ、その結果は図 2 に示される。図 1 も図 2 も 25°C における結果であるが、多少温度が異なっても図の構成が大きく変わることはない。

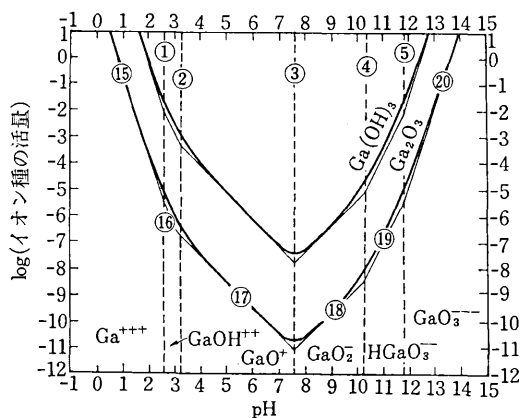


図2 Ga₂O₃ および Ga(OH)₃ の溶解度に及ぼす pH の影響

表2 反応式と平衡条件より算出された電位-pH の関係式

番号	反 応 式	電位-pH の関係式
①	$\text{Ga}^{+++} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaOH}^{++} + \text{H}^+$	$\log(\text{GaOH}^{++})/(\text{Ga}^{+++}) = -2.56 + \text{pH}$
②	$\text{GaOH}^{++} = \text{GaO} + \text{H}^+$	$\log(\text{GaO}^+)/(\text{GaOH}^{++}) = -3.20 + \text{pH}$
③	$\text{GaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\log(\text{GaO}_2^-)/(\text{GaO}^+) = 13.25 + 2\text{pH}$
④	$\text{GaO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HGaO}_3^{--} + \text{H}^+$	$\log(\text{HGaO}_3^{--})/(\text{GaO}_2^-) = -10.27 + \text{pH}$
⑤	$\text{HGaO}_3^{--} = \text{GaO}_3^{---} + \text{H}^+$	$\log(\text{GaO}_3^{---})/(\text{HGaO}_3^{--}) = -11.74 + \text{pH}$
⑥	$\text{Ga}^{++} = \text{Ga}^{+++} + \text{e}$	$E = -0.677 + 0.0591 \log(\text{Ga}^{+++})/(\text{Ga}^{++})$
⑦	$\text{Ga}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaOH}^{++} + \text{H}^+ + \text{e}$	$E = -0.525 - 0.0591 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{GaOH}^{++})/(\text{Ga}^{++})$
⑧	$\text{Ga}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaO} + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$E = -0.334 - 0.1182 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{GaO}^+)/(\text{Ga}^{++})$
⑨	$\text{Ga}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GaO}_2^- + 4\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 0.567 - 0.2364 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{GaO}_2^-)/(\text{Ga}^{++})$
⑩	$\text{Ga}^{++} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HGaO}_3^{--} + 5\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 1.174 - 0.2955 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{HGaO}_3^{--})/(\text{Ga}^{++})$
⑪	$\text{Ga}^{++} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{GaO}_3^{---} + 6\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 1.868 - 0.3546 \text{pH} + 0.0591 \log(\text{GaO}_3^{---})/(\text{Ga}^{++})$
⑫	$2\text{Ga} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 0.401 - 0.0591 \text{pH}$
⑬	$2\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$	$E = -0.485 - 0.0591 \text{pH}$
⑭	$\text{Ga}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = -0.527 - 0.0591 \text{pH}$
⑮	$2\text{Ga}^{+++} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	$\log(\text{Ga}^{+++}) = 2.23 - 3 \text{pH}$
⑯	$2\text{GaOH}^{++} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$	$\log(\text{GaOH}^{++}) = -0.33 - 2 \text{pH}$
⑰	$2\text{GaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	$\log(\text{GaO}^+) = -3.56 - \text{pH}$
⑱	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{GaO}_2^- + 2\text{H}^+$	$\log(\text{GaO}_2^-) = -18.81 + \text{pH}$
⑲	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{HGaO}_3^{--} + 4\text{H}^+$	$\log(\text{HGaO}_3^{--}) = -29.08 + 2 \text{pH}$
⑳	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{GaO}_3^{---} + 6\text{H}^+$	$\log(\text{GaO}_3^{---}) = -40.87 + 3 \text{pH}$
㉑	$\text{Ga} = \text{Ga}^{+++} + 3\text{e}$	$E = -0.529 + 0.0197 \log(\text{Ga}^{+++})$
㉒	$\text{Ga} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaOH}^{++} + \text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = -0.479 - 0.0197 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{GaOH}^{++})$
㉓	$\text{Ga} + \text{H}_2\text{O} = \text{GaO} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = -0.415 - 0.0394 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{GaO}^+)$
㉔	$\text{Ga} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{GaO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = -0.114 - 0.0788 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{GaO}_2^-)$
㉕	$\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HGaO}_3^{--} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = 0.088 - 0.0985 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{HGaO}_3^{--})$
㉖	$\text{Ga} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{GaO}_3^{---} + 6\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = 0.319 - 0.1182 \text{pH} + 0.0197 \log(\text{GaO}_3^{---})$
㉗	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 0.000 - 0.0591 \text{pH}$
㉘	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 1.228 - 0.0591 \text{pH}$

表3 反応関与物質の標準化学ポテンシャル μ°

物質あるいはイオン種	$\mu^\circ(\text{cal})$	物質あるいはイオン種	$\mu^\circ(\text{cal})$
Ga	0	GaOH ⁺⁺	-89,800
Ga ₂ O	-75,200	GaO ⁺	-85,400
Ga ₂ O ₃	-237,200	GaO ₂ ⁻	-121,300
Ga(OH) ₃	-227,930	HGaO ₃ ⁻⁻	-164,000
Ga ⁺⁺	-21,000	H ₂ O	-148,000
Ga ⁺⁺⁺	-36,600	H ⁺	0

さて、図2よりたとえばpHが14程度になるとGa₂O₃の溶解度は1 mol/l (187 g/l) 以上でかなり大きくなるので、メッキ液としてはpH 13~14のカセイソーダ溶液にGa₂O₃(市販の99.999%純度のもの)を溶解させたきわめて単純なものを用いてみた。このpH範囲では液中にGaO₃⁻⁻⁻が優勢に存在するのでCaO⁻⁻⁻よりGaを電着させることになる。しかし㉖の線は㉗よりも0.4 V以上卑で、したがってGaを電着させるためにその安定領域まで陰極の電位を下げると、水素過電圧が低い場合はGaはほとんど電着せず水素のみが発生するであろう。㉖の線の傾きと活量を示す指標からもわかるように、Gaをなるべく多く含むpH 13~14の液は、より高アルカリ液よりGaの電着には有利である。また電着させようとする金属面の水素過電圧の比較では、Hgの方がCu、Feよりも多少有利のようである。筆者らが

Gaの電着に用いた液の一例としては、1,000 ml中にNaOH 37.5 g, Ga₂O₃ 1 g (pH 13.8 前後)を含むようなGaの希薄溶液(≈Ga 0.005 mol/l)もある。このような液からでもシリコンウエハ上にGaを電着させることができた。その結果の2例を図3に示す。ただし電流効率は低く、電流の大部分はH₂Oの電解に用いられている。この図の(I)、(II)とも同じ電解条件であるが、多少差がある。電析時間が長くなると、つまりGaがウエハ面をおおってくると、電流効率が低下してくる傾向が見られる。

シリコンウエハはチッソ株式会社製N型、比抵抗3~5Ω・cm、直径20~23 mm、厚さ0.37~0.38 mm、(1-1) < 1°, 13ミクロンのラッピング仕上げを行なっており、そのまま十分に脱脂洗浄して用いた。ウエハへの電流導入は図4(A)、(B)に示すような水銀接点を用いた。図4(A)の場合のウエハとガラス部分の接着にはソニーケミカル社のボンドマスター590を用いた。この接着部は電解条件に等しいアルカリ濃度、温度の液中に長時間置かれた場合もほとんど影響されないこと、またシリコンウエハ自体も液中に1~2時間放置しても肉眼的に、また光学顕微鏡でみても表面に変化を生じないことをあらかじめ確かめておいた。ウエハとガラスを剥離させる場合は、トルエンあるいはベンゼン中にしばらく浸

電着条件

電流 0.1 A一定(電流密度 1.4 A/dm²)浴組成 NaOH 37.5 g/l, Ga₂O₃ 1 g/l

pH 値 13.7~13.8

浴温 35°C

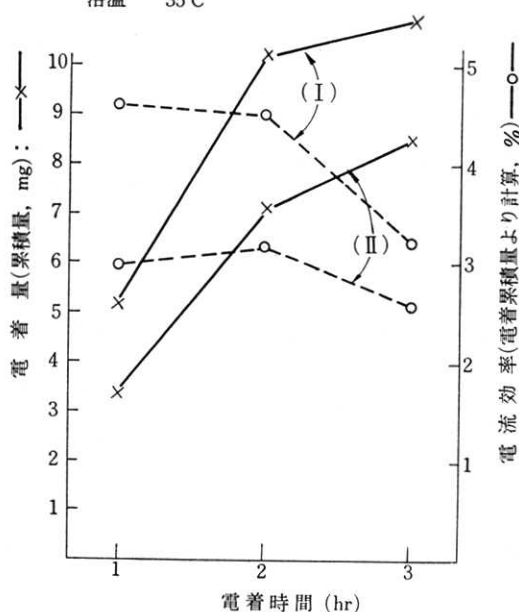


図3 シリコンウェハの電着結果2例

して放置すればよい。なお Ga を電着させる面は上向きとして、発生する水素ガスが上方に逃げやすいようにした。

Ga の融点以上 (35°C) で電着させ、そのあとで Ga の融点以下の室温 (20°C) で観察した例を写真 1, 2 に示す。このような方法は、写真 3 に示すような酸化皮膜中に多数の小面積の Si 露出部を持つ特殊な処理を施したウェハの Si 露出部のみに、Ga を被覆させるのに適している。たとえば蒸着法などでは酸化皮膜上にも Ga が付着するからである。国内某社より提供されたこの種のシリコンウェハに Ga を電着させ (電着条件は図 3 に

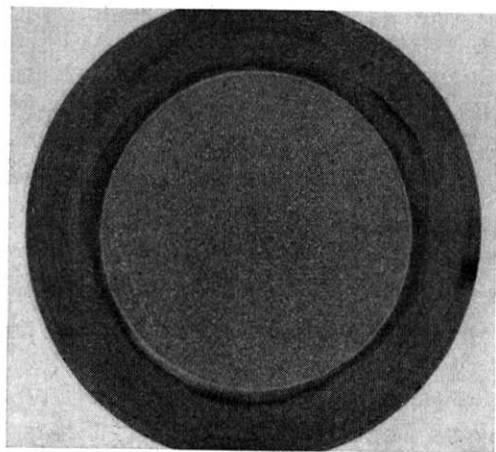
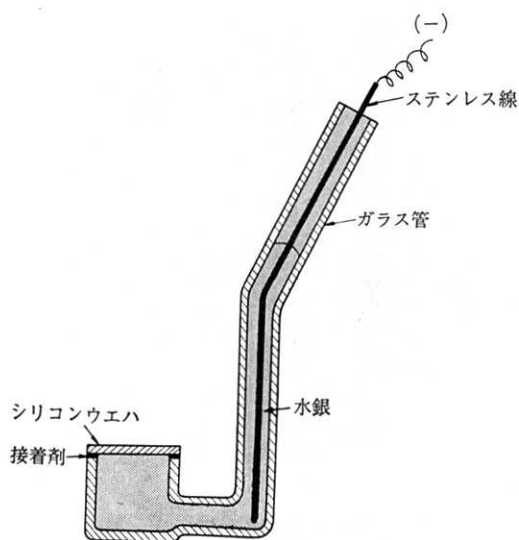
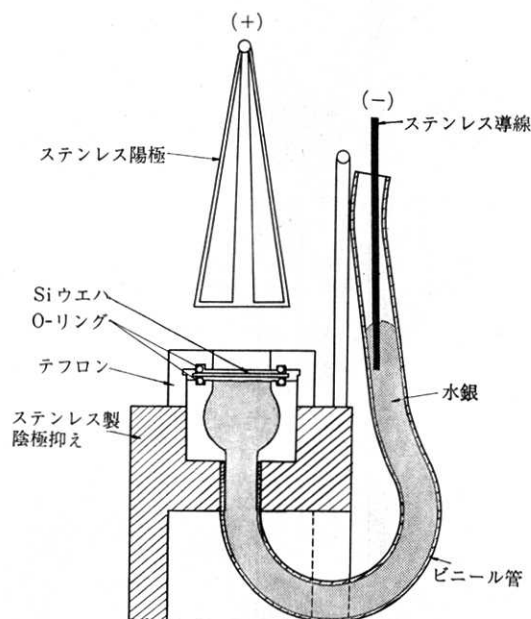


写真1 シリコンウェハ表面に電着した Ga (0.1 A で1時間)



(a) シリコンウェハの電流導入法 (その1)



(b) シリコンウェハの電流導入法 (その2)

図4

結果を示した実験のときとはほぼ同じである), 1ヶの Si 露出部に相当する部分を顕微鏡で観察した結果を写真 4 に示す。Ga 結晶が点々と円錐状に成長しているように見える。以上ごく一例について述べたが、くわしくは別報に譲ることとする。

7. 筆者らの行った採取法に関する実験について

前章に述べた電着に関する実験の結果、濃厚アルカリ溶液中に極めて微量の Ga が含まれていても、これが電着可能であることがわかったので、Ga 採取の対象としてアルミナ製造工程中の循環アルカリ溶液も十分可能性があると考えられ、つづいて採取に関する一連の基礎的

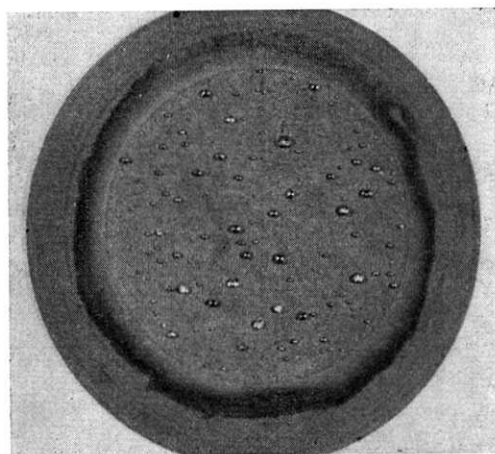


写真2 シリコンウェハ表面に電着した Ga (0.1A で2時間)

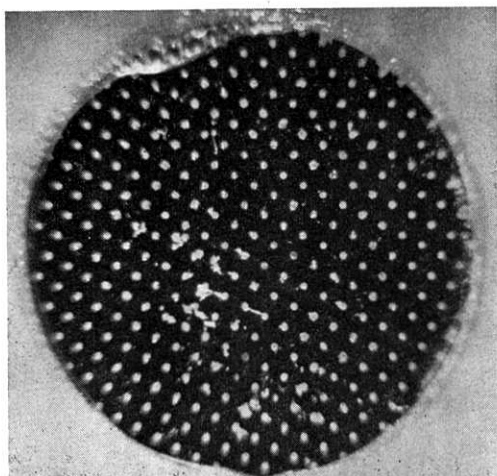


写真3 酸化皮膜面に露出部を多数もつシリコンウェハに電着した Ga (ウェハ直径 20 mm)

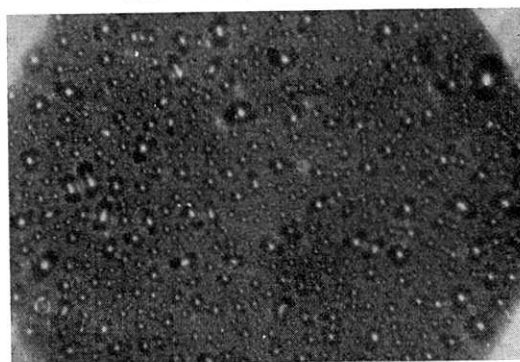


写真4 シリコン露出部に電着した Ga の結晶

実験を行なった。アルミナの製造工程における循環アルカリ溶液を電解液として金属板上に Ga を電着させようとすることは、一種のメッキと考えられるが、普通のメッキと異なる点があるので、それについて少し述べてみたい。

普通のメッキではメッキしようとする金属についての、最も電着しやすい形の、しかもできるだけ高純度の塩

を、電解に都合よい濃度に溶解しているような液を用い、それに必要な添加剤を加えて電解液を作る。したがって、電解に不必要なあるいは妨害となるような金属イオンが、たとえ存在しても微量であり、それが電着させようとする金属よりも、より電着容易な不純物金属イオンであるならば、最初にそれらを除去するための電解を行なって、以後の電解の邪魔にならぬようにしてある。また、除去が困難な場合も、メッキ条件を少し悪化させるか、あるいは電着状況を劣化させる程度であって、その不純物が存在するために目的の金属そのものが電着しなくなるような状況はほとんど生じない、しかし、本ガリウム採取法においては循環アルカリ溶液を Ga の電解液と考えれば、Ga の量は Ga_2O_3 として 0.15~0.25 g/l の微量であり、一方電着はしないが Na, Al はそれぞれ NaOH として 200 g/l, $Al(OH)_3$ として 120 g/l の多量におよび、さらに Ga と同程度あるいはそれ以上に含まれる金属イオンも V, Mo, As, Fe 等数種に達する。これら金属イオンの多くはいずれも容易にイオン価数を変化し得るもので、循環アルカリ溶液中では通常は高イオン価で存在し、電解により陰極で還元され、より低イオン価に変じ、極を離れると液中で再び酸化されて、もとの高イオン価にもどる可能性が大きい。また循環アルカリ溶液によって、原料であるボーキサイトが次々に処理されるので、Ga より電着容易な不純物金属を前もって電着させて除く操作を行っても、それらが一向に減少せず、そのため Ga が電着してこない場合も考えられる。

通常、アルカリ液から Cu, Au, Ag, Zn, Cd 等をメッキする時は、電解液はそれら金属のシアン錯塩をアルカリ液に溶解して作るが、液全体としてはそれ程濃厚ではなく、液中でそれらの金属は主として負のシアン錯イオンとして存在し、さらに少部分ではあるが、これら負のイオンは第2次電離をして正の金属イオンを生じ、これが陰極で還元され金属原子となり電着すると考えられている。この時 Cu, Au, Ag は1価、Zn, Cd は2価で作用する。しかるに循環アルカリ溶液は $Al(OH)_3$ をちんでん析出させた後でもなお NaOH, $Al(OH)_3$ はきわめて濃厚であり、一方 Ga はきわめて少量 (Ga_2O_3 0.15~0.25 g/l) で、しかも $Ca(OH)_2$ または $H_2GaO_3^-$ の形すなわち体積の大きな形で存在し、これら負イオンが陰極に移動し、きわめて極面に接近して極から電子を得て金属原子となり析出するという過程をたどるとされている(図1によれば主として pH 11 前後の領域に当たる)。このときは主として次式; $H_2GaO_3^- + H_2O + 3e \rightarrow Ga + 4OH^-$ で反応が進行し、Ga は3価で行動すると考えられる。このように体積の大きな負イオンが多く、イオンが存在する中を斥力の作用する陰極に移動し、きわめて極面に接近した所で、一時に $3e$ を得て金属原子となり極面に析出するので、たとえば絶対量は少なく

も微量の Ga に比較すればより多量と思われる、しかも分子量の大なる有機物質が H_2GaO_3^- を取囲んで存在するような場合は、 H_2GaO_3^- の液中での移動、および極面への接近は困難となり、したがって Ga は電着不能となる可能性は大きい。

また、電気泳動で負極に集合する様な傾向のある物質の存在も Ga の電着の妨害となると思われる。 H_2GaO_3^- が陰極に接近することが困難となるからである。普通メッキ浴ではこのような不純物が存在しても、メッキ金属のイオンに比較して微量であり、泳動物質の粒子よりも金属イオンは一般に小さく、かつ正に帯電しているので電着が妨害されることは少ない。

一方、循環アルカリ溶液の組成については、その工程中のどの部分から試料を採取するか、あるいは、その工程そのものにも会社によってそれぞれ相違があるので一概にはいえないが、文献によると次のような組成があげられている。即ち、 NaOH 150~230 g/l, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 65~130 g/l, その他不純物として Na_2CO_3 17.0, SiO_2 0.3, Cl 0.5, SO_3 0.15, P_2O_5 0.8, V_2O_5 0.5 各 g/l に、微量の As_2O_3 , Fe , Mo , Cu などが含まれていて、 Ga_2O_3 は 0.08~0.23 g/l となっている。

実験には、上記組成を参考に、 NaOH 180 g/l, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 120 g/l を基準としてとり、この組成の溶液を作った後、液中に含まれている微量不純物を電解的手段で除去したものを“基準母液”として、これに Ga_2O_3 、および種々の不純物を必要に応じて種々の量添加したものを“合成液”として用い、さらに実際のアルミナ製造工程中にある“循環アルカリ溶液”(工程中のどの部分から採取されたか不明—某アルミニウム製錬会社提供)を使用した。

また、電気化学的に Ga を電着させる方法は次に述べる 2 種類の方法を用いた。i) 2 個の固体金属を電解液中に挿入し、これを陰・陽極とし外部から直流を通す、通常の意味での電解採取方式である“直流通電法”と ii) “電池構成法”である。この“電池構成法”は a) イオン化傾向の異なる 2 種の固体金属を適當の距離において電解液中に挿入して対向させ、その液外に露出した部分を導体で連結した“対峙型”、b) イオン化傾向の小さい金属固体にイオン化傾向の大なる金属固体を接触させ、(たとえば銅板の一端に穴をあけこれに Al 線を通し先端をまげてかしめる)、これを液中に挿入する“接触型”とに分けられる。“接触型”は筆者らが開発した方法であって、前述のシリコンウエハに Ga をメッキする実験にはじめて試みたものである。

最初に、基礎的実験として、例えば、 NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Ga_2O_3 などの濃度の異なる合成液について、その濃度の電着量に及ぼす影響、液温・隔膜の有無・電解時間・電流密度・電池構成法の場合の電極の形成・構成法の相違

の電着に及ぼす影響などを調べるために数多くの実験を行なったが、これらについては別報に詳述することにして、ここでは循環アルカリ溶液から Ga を採取する方法に直結する実験結果について、その 2, 3 を略述することにする。

(1) 基準母液に Ga_2O_3 のみを溶解した合成液の場合

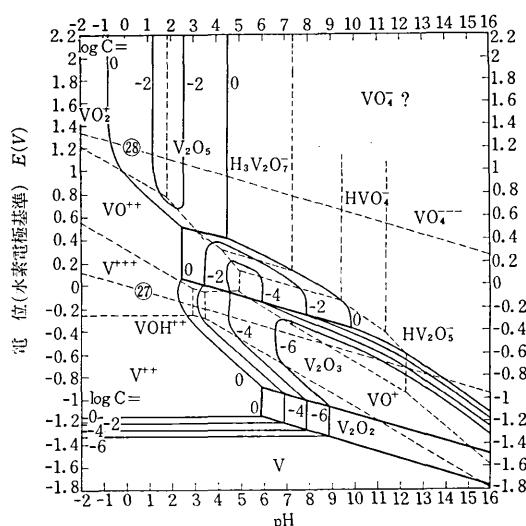
Ga_2O_3 を含まない母液では、前記の i) 直流通電法でも ii) 電池構成法でも、まったく電着が得られないのは当然であるが、 Ga_2O_3 を微量から次第に多量に含有させると、循環アルカリ溶液に含まれていると考えられる平均量 0.15 g/l の程度でも、十分に電着が得られ、しかも 40°C 位の溶液では、電着した Ga が溶融状態となって滴下するのが見られた。

(2) 基準母液に Ga_2O_3 を 0.2 g/l 溶解し、さらに他の不純物を添加した場合

不純物の中では V の妨害がもっとも著しく、 V_2O_5 が 0.5 g/l 程度になると Ga は全然電着しなくなる。 As_2O_3 0.3 g/l, MoO_3 0.3 g/l の添加は、いずれも V ほど著しくはないが、ある程度の妨害がみられる。また、 SiO_2 は 0.3 g/l の添加ではほとんど妨害は認められないが、1.0 g/l では顕著となる。 Fe は 0.005 g/l 以上になれば妨害になり、 Cu は Ga と共に電着する。その他、循環アルカリ溶液中に含まれている有機物質も種々のものがあるが、その一つとして、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のちんでんの生成を促進させるための核として投入することのあるデンプン(現在は、別種の高分子沈降剤が用いられるらしい)を添加した場合は、1.0 g/l でも明らかな妨害を示す。上記以外の不純物は多少量を増加しても、また、同時添加してもほとんど妨害はみられなかった。

(3) 妨害不純物の影響の除去について

Ga の電着を妨害する V, Fe, Mo, As, 有機物質などの悪影響を除去する方法には、つぎの方法が考えられる。i) デンプンなどの有機物質に対しては活性炭素を用いる(粉末状活性炭素を溶液に混合して振とう後口過するか、小粒状および粉末状の活性炭素の層を通過させるのみでも効果がある。ii) V, Mo, Fe などの金属不純物については、これを還元してある種の低級酸化物にするか、または金属単体とすればアルカリ溶液に不溶になるので、これを適當の方法(たとえば口過)で分離する。電位*-pH 図を考えると Mo は高アルカリ側で MoO_4^{--} として存在するが、Ga よりは比較的単体として陰極に電着させやすいと考えられ、Fe は高アルカリ側で HFeO_2^- として存在する領域があるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の安定領域も広い。なお V-H₂O 系の電位*-pH 図を図 5 に示す。高アルカリ溶液から V_2O_5 か V_2O_2 の形である程度落せるかもしれない、しかしこれら不純物は Ga とともに電析してくる可能性がある。還元の方法には、a) 金属アルミ粒状粉を投入し発生期水素

図5 V-H₂O系の電位 pH 図

を利用する, b) Na₂S₂O₄ などアルカリ性で強力に作用する還元剤を投入する, c) 網状金属陰極を用いて電解し, 極面に発生する水素を利用する, などが考えられる。含まれている不純物の種類および量により上記の除去法を適当に組合せることも必要となろう。現在種々の合成液に上記除去法を適用したときのような Ga の電着が得られるか, 妨害物質はどの程度に除去されているかを, 知る定量的な実験を進めている。たとえば“合成液”(NaOH 180, Al(OH)₃ 120, Ga₂O₃ 0.15, Na₂CO₃ 17.0, SiO₂ 0.3, Cl 0.5, SO₃ 0.15, P₂O₅ 0.8, V₂O₅ 0.5, As₂O₃ 0.3, MoO₃ 0.3, Fe₂O₃ 0.01, デンプン 1.0 各 g/l) について, 活性炭素による処理, 金属アルミニウム粉による処理, チオ硫酸ソーダによる処理, あるいは水銀メッキした銅網陰極とステンレス陽極を用いる予備電解処理などを, それぞれ単独にあるいは適当に組合せて行なったのち Ga を電着させれば, かなりの効果が認められる場合がある。

また前記の循環アルカリ溶液 (Na, Al, Ga の濃度はそれぞれ NaOH として約 180~220, Al(OH)₃ として約 100~120, Ga₂O₃ として約 0.09~0.16 g/l の範囲で, Mo も Fe も有機物質も含まれている) については次の実験を行なった。

これまでの説によればこの液を固体金属を極として電解したのでは Ga の濃度が小さすぎるために電着しないといわれるので, Ga₂O₃ を逐次この循環液に添加溶解し, 通常含有されていると考えられる約 0.15 g/l の 20 倍に当る 3.0 g/l まで添加してみた。しかしそれでも Ga はほとんど電着しなかった。このことは Ga の濃度が小さいために電着しないのではなく, 妨害不純物があるから電着しないことを示している。つぎに上に述べた不純物の妨害除去法を単独で施すと, 少量ではあるが電着するようになり, さらに, 順次組合わせて処理すると単独の

場合よりもより良く電着する傾向が生じることもある。たとえば組合せ処理をした液 1 l 中に, 5 cm² の Cu 板に 4 φ Al 線を接触させたものを懸垂し (接触型電池構成法) 30 分間放置すると, 約 4~10 mg の電着物が得られる。分光分析の結果, この電着物は Ga が主で V, Mo などの不純物も含むことが認められた。なお一定量の循環アルカリ溶液につき続けて回収の電解を行なえば, Ga の含有量減少と共に電着効率も低下するが, 実際の循環アルカリ溶液では Ga を採取することによって, その含有量が減少しても, 次の段階で新たに原料を溶解するとき Ga の量も再び増大するので, 溶液中の Ga の濃度はほとんど変化しないであろう。また Ga 以外の不純物も含まれている電着物中から Ga を採取精製することは, 性質の近似する Zn, Al などがその中に含まれていない点からも, それほど困難ではないと思われる。

8. お わ り に

前に述べたように, Ga の採取法には種々のものがあるが, バイヤー法によるアルミナの製造工程中の循環アルカリ溶液から, アルミナの製造工程をできるだけ妨害しないような方法で採取するのが最も有利であると考えられ, それにはこの循環アルカリ溶液から Ga を直接電着させるのがよく, その際, 電着を妨げる不純物は前記のような手段で, あらかじめ影響しないような処理をしておくことが必要である。筆者らの Ga の電着および採取法に関する基礎的なならびに応用的な実験の結果から, 循環アルカリ溶液からのガリウム採取の可能性は確認されたが, まだ不安定なあるいは不明の点が多く残っている。これらの点を究明すべく, 目下実験を続行しているところである。また, これまで行ってきた実験およびその結果の詳細は, あらためて近く報告する予定である。

(1971 年 1 月 22 日受理)

文 献

- 1) L. Aitchison: "History of Metals", Macdonald & Evans Ltd., 671-677 (1960)
- 2) A. P. Thompson: "Gallium" from "Rare Metals Handbook" edited by C. Hampell, Reinhold Pub. Corp., 147-159 (1954)
- 3) I. A. Sheka, I. S. Chaus, T. T. Mityureva: "The Chemistry of Gallium", Elsevier Pub. Co. (1966)
- 4) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", System No. 36, "Gallium", Gmelin Institute (1955)
- 5) 森 元七: "高等化学深論", 第三巻 (A), 金属篇, 内田老鶴園 (1940)
- 6) 柴田雄次・木村健次郎: 無機化学全書, X-1-2, 丸善 (1966)
- 7) J. W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. 5, Williams Clowes & Sons Ltd. (1961)
- 8) E. Deltombe, N. De Zoubov, M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution-

- s", Pergamon Press, translated from the French, 97-105, 234-245, 272-279, 307-321, 428-435 (1966)
- 9) W. M. Latimer: "The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", Prentice-Hall Inc. (1952)
- 10) P. de la Breteque: "Etudes sur la gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, Impr. Vandoise (1955)
- 11) E. Papp, K. Solymar: "Einige Probleme der Herstellung und Prüfung des Reinstgalliums", Acta Chim. Hung., **24**, 451-474 (1960)
- 12) K. Solymar, I. Somosi, E. Papp: "Über die Rolle einiger Verunreinigungen bei der elektrolytischen Herstellung des Galliums", Bergakademie, **14**, 80-87 (1962)
- 13) A. Lange, C. Fischer-Bartelk: "Verfahren und apparative Einrichtungen zur Galliumgewinnung aus Aluminatlaugen", **14**, Bergakademie, 556-563(1962)
- 14) E. Papp: "Die Möglichkeiten der Gewinnung seltener Elemente aus Bauxiten bei der Tonerdeherstellung nach dem Bayer-Verfahren", Freiburger Forschungsh., **67**, 117-130 (1962)
- 15) F. Henszelmann, O. Borlai, P. Huszak, Gy. Szigeti: "Neue Methode für Gallium Gewinnung aus Aluminatlaugen", Dechema Monograph, **42**, 213-222 (1962)
- 16) W. I. Bibikowa, R. W. Iwanowa: "Technologische Methoden der Gewinnung von metallischem Gallium aus Aluminiumrohstoffen", Freiburger Forschungsh., **82**, 17-24 (1964)
- 17) L. K. Hudson: "Gallium as a By-product of Alumina Manufacture", J. Metals, 948-951 (1965)
- 18) 榎良之: "半導体へのメッキ", 電気化学, **34**, 291-297 (1966)
- 19) Н. И. Еремин, В. М. Гуськов: "Исследование по электрохимическому получению галлия", Ж. прикл. хим., **33**, 157-163 (1960)
- 20) С. П. Яценко, Н. Б. Деменев: "Изоморфное соосаждение галлия с гидроокисью алюминия из щелочных растворов" Ж. неорганич. хим., 1618-1625 (1960)
- 21) В. Н. Иванов, Л. А. Нисемьсон, Л. Е. Ларионова: "Свойства растворов галлатов щелочных металлов" Ж. неорганич. хим., 522-526 (1962)
- 22) Ital. 595550, July 1, 1959
- 23) Ger. 578776, Asril 10, 1965
- 24) Fr. 1, 418513, Oct. 11, 1965

次 号 予 告 (4月号)

研究解説

比較路線選定の自動化に関する研究	丸村大金	安井林森	隆俊成	和治行真
------------------	------	------	-----	------

研究速報

H・M・P・A-金属塩を開始剤としたエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーション	浅佐	原藤	照三	三瑞
光学的方法による超音波音場の断面と指向性の可視化	山根	崎岸	正勝	之雄
水噴流の壁付着現象	大木	島下	康次郎	修
ベンゾアントロンならびに 3, 3'-ジベンゾアントロニルのヨード化	後藤	藤信	行	鶴男
シミュレーションモデルを用いたアースデザインに関する研究 (第1報)	丸村平高	安井井橋	隆俊	和治
合成樹脂によるプレキャスト RC 部材の結合方式に関する研究	小伊	林藤	永一	利輔
不連続音響反射板 (浮雲) の反射特性	橋山石	口井	秀道	樹征
気相成長した鉄双結晶粒界の規則性	石木	田村	洋士	一郎
ジビオラントロニル類の合成	後藤	藤田	信澄	行男

研究室紹介

山田研究室	山田嘉昭
-------	------