

## Development of the manufacturing process for gallium oxide nanopowder using recycled gallium through electrowinning

Jung Won Park, Kyoung Joo Yu, Jun Beom Kwon and Hyukjae Lee<sup>\*,†</sup>

*Quanta Materials, Andong 36729, Korea*

*\*School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea*

(Received September 11, 2024)

(Revised September 19, 2024)

(Accepted September 24, 2024)

**Abstract** Gallium, a key material in TFT (Thin-Film Transistor) targets and LED (Light Emitting Diode), is highly sought after due to its scarcity, making the recovering and recycling from waste resources. This study develops a process to recover high-purity gallium contained in an alkaline electrolyte and to produce gallium oxide nanopowder for IGZO (Indium Gallium Zinc Oxide) targets. Through an investigation of the electrowinning process conditions, the effects of various process factors and the optimal conditions are identified. It is found that the concentration of NaOH significantly affects purity. By employing two rounds of electrowinning followed by acid washing, gallium with a purity of over 99.995 % is successfully recovered. Using this recovered gallium as a starting material, gallium oxide is produced via a gas-phase synthesis. It is observed that while higher temperatures increase the yield, the purity decreases. Ultimately, at 1,260°C, gallium oxide nanopowder with a purity exceeding 99.995 % is obtained with a yield close to 90 %. The gallium oxide nanopowder predominantly exhibits a size of approximately 2 μm and a spherical shape, suggesting favorable characteristics for subsequent processes such as sintering.

**Key words** Gallium recycling, Electrowinning, Gas-phase synthesis, Nanoparticles, Gallium oxide

## 전해채취로 회수된 갈륨을 이용한 산화갈륨 나노분말 제조공정 개발

박정원, 유경주, 권준범, 이혁재<sup>\*,†</sup>

퀀타머티리얼즈, 안동, 36729

\*국립안동대학교 전기신소재공학부, 안동, 36729

(2024년 9월 11일 접수)

(2024년 9월 19일 심사완료)

(2024년 9월 24일 게재확정)

**요약** TFT(Thin-Film Transistor) 타겟, LED(Light Emitting Diode) 분야의 핵심 소재인 갈륨은 그 희소성으로 인해 폐기물로부터 회수 및 재활용에 대한 관심을 많이 받고 있다. 본 연구에서는 갈륨이 포함된 전해액으로부터 고순도 갈륨을 회수하여 IGZO(Indium Gallium Zinc Oxide) 타겟용 산화갈륨 나노분말을 제조하는 공정을 개발하고자 하였다. 갈륨이 용해된 알칼리성 전해액 대한 전해채취 공정 연구를 통해 각 공정 요소의 영향과 최적 공정 조건을 알아 보았으며 그 결과 NaOH 농도가 순도에 큰 영향을 끼친다는 점을 확인하였고, 2차레에 걸친 전해채취와 산세척을 통해 99.995 % 이상의 순도를 가지는 갈륨의 회수가 가능하였다. 회수된 갈륨을 재료로 기상법을 이용해 산화갈륨 나노분말을 제조한 결과 온도가 높을수록 수율은 증가하나 순도가 떨어짐을 확인할 수 있었으며, 1,260°C에서 99.995 % 이상의 순도를 지닌 산화갈륨 나노분말을 90 %에 가까운 수율로 얻을 수 있었다. 산화갈륨 나노분말은 대부분 2 μm 정도 크기와 구형의 형상을 가지고 있어 소결 등 추후 공정에 유리한 특성을 가지고 있을 것으로 기대된다.

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: hlee@anu.ac.kr

## 1. 서 론

1875년에 처음 발견된 갈륨(Ga)은 1970년에 들어와 GaAs, GaN의 반도체 특성이 알려짐에 따라 집적회로 등 전자산업에 대한 이용이 확산되기 시작하였다. 현재는 실리콘 기반 제품에 비해 높은 연산 속도와 낮은 에너지 소모로 인해 이동통신 및 LED(Light Emitting Diode) 분야에 널리 사용되고 있으며 갈륨의 낮은 용융 온도를 이용한 합금 소재로서 핵무기 소재에도 사용되고 있다[1,2]. 또한, 인듐(In)-갈륨(Ga)-아연(Zn) 금속산화물 기반의 TFT(Thin-Film-Transistor) 기술 성숙에 따른 고해상도, 대화면 중심 디스플레이 산업에의 적용과 구리(Cu)-인듐(In)-갈륨(Ga)-셀레늄(Se) 기반의 태양전지의 산업적 활용에 의해 갈륨의 수요는 점점 더 높아지고 있는 추세이다[3,4].

그러나 갈륨의 상대적으로 적은 생산량과 높은 가격으로 인해 단순히 천연자원에서의 갈륨 생산 이외에 사용 후 폐기된 LED, 폐 타겟 등에 포함된 갈륨의 회수 및 재활용에 대한 필요성이 증대되어 다양한 폐기물로부터 갈륨 재활용 기술이 개발되었다[5]. 최근까지 폐기물의 분쇄와 용해를 통해 얻은 침출액(leach liquor)을 이용한 용매추출(solvent extraction), 이온교환(ion exchange) 등 다양한 기술에 대한 연구가 이루어졌다[6-9].

디스플레이용 IGZO(Indium Gallium Zinc Oxide) 반도체는 고순도의 산화갈륨( $Ga_2O_3$ ), 산화인듐( $In_2O_3$ ), 산화아연( $ZnO$ )을 혼합소결하여 만든 타겟을 이용해 제조된다. 이에 폐기물로부터 회수된 갈륨으로 산화갈륨을 제조하여 타겟 등에 다시 사용하려는 시도가 있었지만 용매추출 등 습식법을 통해 회수된 갈륨수산화물을 열처리하는 방식으로 생산된 산화갈륨의 경우 그 순도가 낮거나 산화갈륨 분말의 형상이 침상(needle shape)으로 나와 소결 특성이 저해하는 등의 한계점이 있어 그 개선이 필요한 실정이다[10,11]. 산화갈륨 분말 제조 기술로 보통은 액상을 이용한 침전법[12], 가수분해법[13], 착제 중합법[14] 등이 널리 쓰이고 있으나, 습식법의 한계로 인해 침상 분말의 생성과 건조에 따른 분말 간 응집현상이 필연적으로 일어나게 된다. 반면, 갈륨금속의 증발과 산화작용을 이용하는 기상법으로 산화갈륨 분말을 제조할 경우, 응집현상(agglomeration)이 없는 균일한 크기의 나노분말을 얻을 수 있으며 폐수 처리 등의 추가 비용이 들어가지 않는 장점이 있어 개선의 방향으로 생각할 수 있다[15].

본 연구는 폐기물에서 회수된 갈륨을 이용하여 IGZO 타겟용 산화갈륨 나노분말을 생산하는 공정 개발의 일부 분으로, 선행연구에서는 폐기물에서 인듐과 갈륨을 성공적으로 추출하는 공정을 개발한 바 있다[16]. 본 연구에서는 그 후속으로 재활용된 갈륨을 이용해 구상형상(spherical

shape)을 지닌 고순도(99.99 % 이상) 산화갈륨 나노분말을 높은 생산성을 유지하면서 제조하는 공정을 개발하고자 고순도 갈륨을 얻기 위한 전해채취(electrowinning) 공정[17,18]과 기상법을 통한 분말제조 공정의 최적 조건을 조사하였다.

## 2. 실 험

다양한 폐기물에서 나오는 갈륨 침출액에 공통적으로 적용할 수 있는 전해채취 최적공정을 알아보기 위해 저품위 산화갈륨(99.9 %)을 NaOH 용액에 용해시켜 전해액을 준비하였으며, 전해액 내 갈륨 용질의 농도(37, 74, 111 g/L)와 NaOH 농도(3, 5, 8 M)를 변화시키면서 그 영향을 조사하였다. 전해액의 이온 전도도는 대부분 370~390 mS/cm로 측정되었으나 8 M NaOH 농도의 전해액은 308 mS/cm로 낮아지는 경향을 보였다. 전해채취를 위한 전극은 SUS316을 사용하여 10 × 9 cm, 24 × 39 cm 두가지 크기로 제작하였으며 전해채취 시 전극 간 거리는 5 cm로 유지하면서 예비실험으로 구한 적정 전압인 2.5 V 정전압을 인가해 전해채취를 진행하였다. 전해채취 소요시간은 고정하지 않고 용질의 농도, 전극의 수에 따라 변화시켜 갈륨 회수율이 97 % 이상이 될 때까지 전해채취를 진행하였다. 마지막으로, 전해채취로 얻은 갈륨의 순도를 높이기 위해 회수한 갈륨을 HCl 용액에 넣어 40°C에서 1시간 교반 후 다시 증류수로 세척하는 산세척을 행하였다. 회수한 갈륨의 순도와 불순물은 ICP-OES(Agilent, 720 ICP-OES)를 이용하여 측정하였다.

Figure 1에는 전해채취로 회수한 갈륨을 이용해 산화갈륨 나노분말을 제조하는데 쓰인 장비가 보이고 있다. 자체 제작한 장비는 용융된 갈륨금속에서 나온 기체상태의 갈륨과 대기중의 산소가 반응하여 산화갈륨 분말을 생성하는 반응부(reaction zone), 생성된 산화갈륨 분말을 포집부로 이송하는 이송부(transportation zone), 이송된 산화갈륨 분말이 포집장치에서 회수되는 포집부(collection zone)로 구성되어 있으며 기본적인 구조는 기존 연구[15]에서 사용한 장비와 동일하나 포집부 내 인버터(inverter)를 설치하여 주파수 조절에 따라 포집부 내 압력과 이에 따른 이송부 내 공기의 유속을 제어할 수 있도록 개선하였다.

포집된 산화갈륨 분말의 크기분포, 비표면적, 결정성은 각각 입도분석기(PSA, Mastersize 2000, Malvern Instrument), 비표면적측정기(BET, 3Fex, Micrometrics), X-선 회절분석(XRD, Ultima IV, Rigaku)을 통해 조사하였으며 주사전자현미경(SEM, VEGA II, Tescan)을 이용해 분말의 형태와 응집 정도를 살펴보았다.

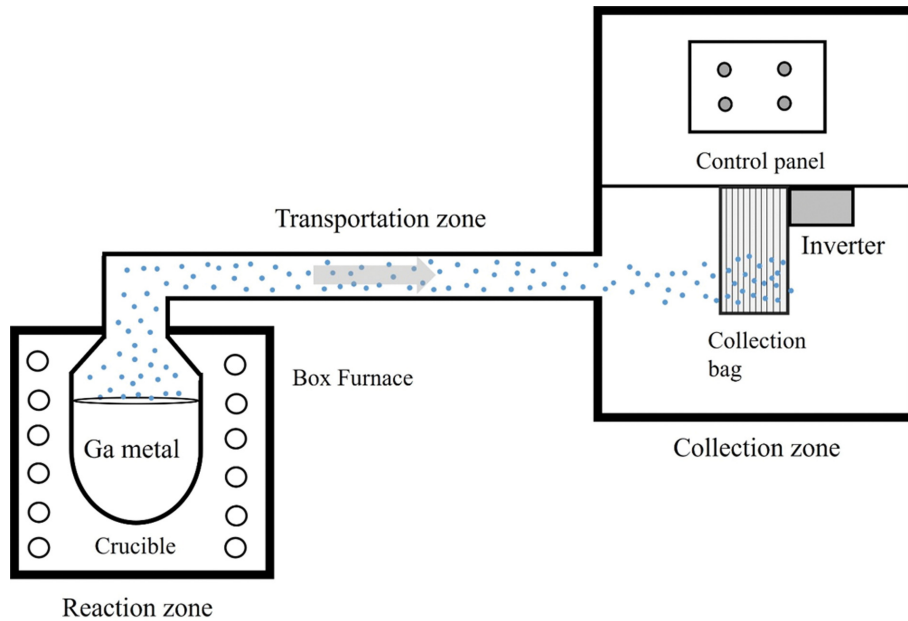


Fig. 1. Schematics of a synthesis apparatus for gallium oxide nanopowder.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 갈륨 전해채취

전해액 내 갈륨 용질의 농도와 NaOH 농도에 따른 전해채취 거동을 알아보기 위해 2.5 V 전압 하에서  $10 \times 9$  cm 크기의 전극을 이용하여 실험한 결과가 Fig. 2에 보인다. 5 M NaOH 농도의 전해액 내 용질 농도를 37, 74, 111 g/L로 변화시킨 결과(Fig. 2a), 시간 당 각각 2.56, 2.71, 2.58 g 갈륨이 회수되어 용질 농도가 74 g/L 일 때 가장 좋은 결과를 보였으며, 회수된 갈륨 내 불순물의 양도 용질 농도 74 g/L에서 가장 낮게 나타났으나 각 조건 사이에 큰 차이가 있다고 보기는 어려웠다. 불순물 중에서 가장 높은 함량을 보인 원소는 칼슘(Ca), 철(Fe), 주석(Sn), 아연(Zn)으로 이 네 가지 원소가 전체 불순물 함량의 90%를 차지하였다.

Figure 2b는 용질 농도 74 g/L 전해액에서 NaOH 농도를 변화시키면서 전해채취를 행한 결과이다. NaOH 농도에 따른 갈륨 회수 거동은 큰 차이를 보이고 있지 않으나 회수한 갈륨 내 불순물은 8 M NaOH 전해액에서 큰 폭으로(~100 ppm) 상승한 결과를 볼 수 있다. 불순물 성분을 보다 자세히 보면, 3 M과 5 M NaOH 전해액에서 회수된 갈륨 내 Na 불순물의 함량은 각각 1.3, 1.4 ppm이었으나 8 M NaOH 전해액에서는 105.6 ppm Na 함량을 보여 증가된 불순물 함량(~100 ppm)의 대부분이 Na임을 알 수 있다. 즉, 8 M NaOH 전해액을 사용 시 높은 NaOH 농도로 인해 전해액 내 Na 이온 양이 증가되고 이로 인해 회수된 갈륨이 오염된 것을 확인

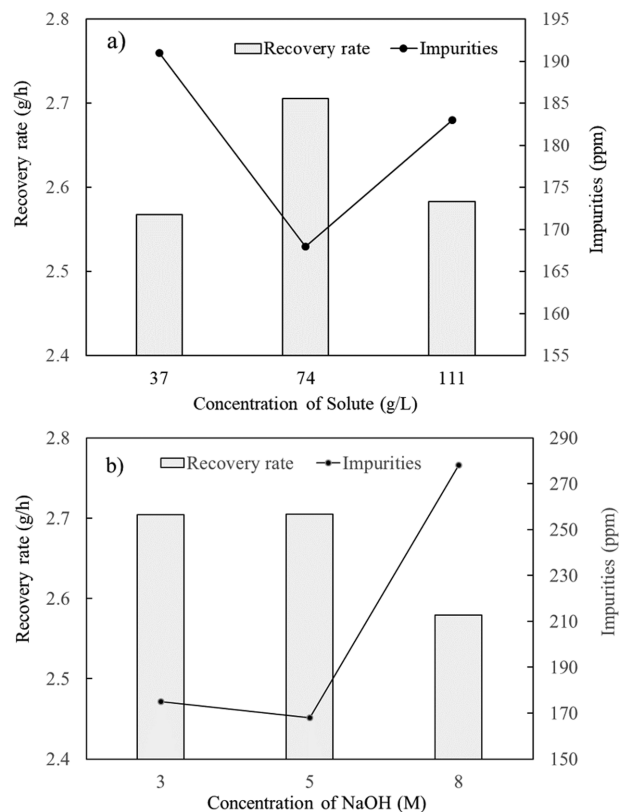


Fig. 2. Gallium recovery rates and impurities in the recovered gallium as a function of a) solute concentration and b) NaOH concentration in an electrolyte.

할 수 있다.

실제 양산 시 중요한 생산성 향상을 위해 전극의 크기와 수를 늘린 실험 결과가 Fig. 3에 보인다. 사용한 전

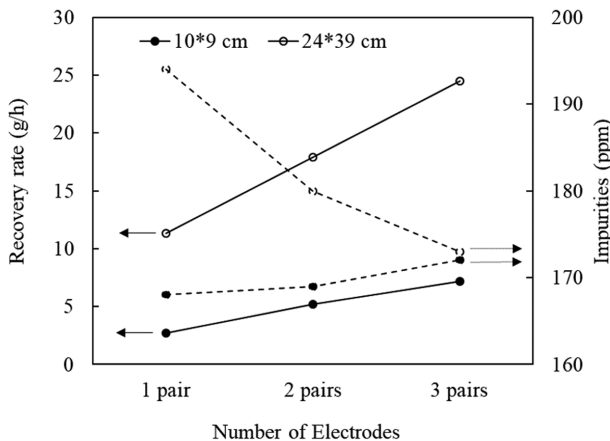


Fig. 3. Gallium recovery rates and impurities in the recovered gallium by changing the size and number of electrodes.

극의 크기는  $10 \times 9$  cm와  $24 \times 39$  cm로 두 전극의 표면적은 10배 이상( $90 \text{ cm}^2$  vs.  $936 \text{ cm}^2$ ) 차이가 있으나 시간 당 회수량은 5배 정도만 증가한 경향을 보인다. 전극의 수를 1쌍에서 2쌍, 3쌍으로 늘린 경우에도 시간 당 회수량은 각각 1.5, 2배 정도만 증가하여 전극 크기와 수를 증가시킨 경우 갈륨 회수 속도가 늘어나기는 하나, 증가 정도는 반응 면적이 늘어난 것과 비교하면 다소 미흡한 결과를 보였다. 반면, 회수된 갈륨 내 불순물의 양은  $10 \times 9$  cm 전극의 경우 전극 수가 증가함에 따라 거의 동일한 추이를 보이나,  $24 \times 39$  cm 전극을 사용 시 전극 수가 증가함에 따라 오히려 줄어드는 경향을 보이고 있다. 당초 동일 인가 전압 하에서 전극의 크기와 개수가 늘어남에 따른 전류량의 증가로 가속화된 반응에 의해 불순물 함량이 증가할 것으로 예상하였으나 1쌍의 전극을 사용 시 전극 크기에 따라 25 ppm 정도의 차이를 보이고 전극 수가 늘어나면서 그 차이가 줄어드는 경향을 보여 반응 속도에 따른 불순물의 함량 변화는 실제 공정에서 무시할 수준이라 생각할 수 있다. 지금까지 시행한 모든 조건 하에서 불순물의 함량은 150~300 ppm 수준으로 순도 99.95% 이상의 갈륨 금속을 회수할 수 있었다.

보다 높은 순도를 지닌 갈륨을 얻기 위해 전해채취로 회수한 갈륨금속을 다시 5 M NaOH 용액에 용해시킨 후 2.5 V 전압 하에서 97% 회수율까지 전해채취를 시행하였다. Figure 4에 보이듯이 재 회수된 갈륨 내 불순물의 함량은 모든 조건에서 150 ppm 이하로 떨어졌으며, 특히, 용질 농도 37 g/L 전해액에서 회수된 갈륨의 경우 총 불순물 함량이 52 ppm까지 떨어졌다. 전해액 내 용질 농도가 낮을수록 불순물 함량이 낮아지는 현상은 2번째 전해채취를 위한 갈륨 재용해 시 갈륨 내 불순물이 전해액에 희석된 후 다시 회수됨에 따라, 용질 농도가 낮을수록 전해질 내 총 불순물의 함량이 낮아지

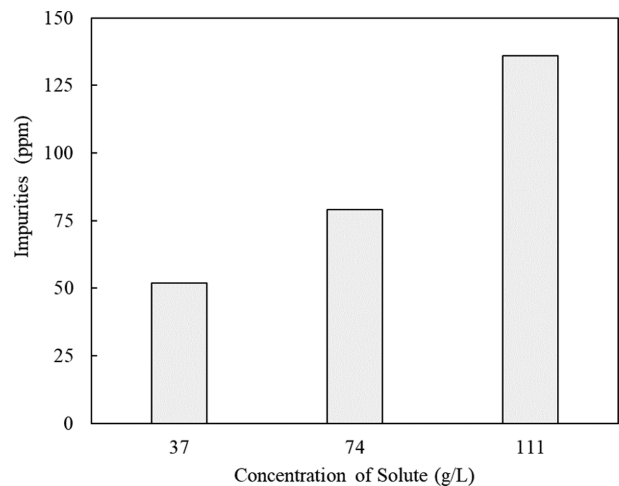


Fig. 4. Impurities in recovered gallium after the second electro-winning.

는 점에 기인한 것으로 보인다. 또한, 재회수한 갈륨을 HCl을 이용해  $40^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 산 세척을 한 결과, 불순물 함유량을 45 ppm까지 낮추어 99.995%(4N5) 순도의 갈륨을 얻을 수 있었다.

### 3.2. 산화갈륨 나노분말

전해채취로 회수한 순도 99.995% 갈륨을 이용하여 산화갈륨 나노분말을 제조하였다. 제조공정 자체는 상용 갈륨 시약(99.9999%)을 이용한 이전 연구[15]와 거의 동일하나 Fig. 1에서 보이듯이 이송부 내 유속을 변화시킬 수 있는 장치를 추가하여 유속 변화에 의한 영향을 조사하였다. Figure 5a는 반응부의 온도를 변화시키면서 10 m/s 유속 하에서 30분간 운용하여 산화갈륨 분말을 포집한 결과이다. 이전 연구에서 반응부 내 갈륨은  $1,000^\circ\text{C}$ 에서부터 표면에 산화반응이 시작되고  $1,300^\circ\text{C}$  이상에서 표면 기화 속도가 급격하게 증가하는 경향을 보였다 [15]. 본 연구에서 산화갈륨의 생성은  $1,100^\circ\text{C}$ 에서부터 시작되었으나 매우 낮은 생성 속도를 유지하다 중간에 반응이 중단되는 결과를 보였으며,  $1,200^\circ\text{C}$ 에서도 낮은 분말 생성 속도를 보였다.  $1,300^\circ\text{C}$ 에서는 활발한 분말 생성 반응이 일어나 30분 후 도가니 내 갈륨이 모두 소모되며 ~90% 생산수율을 보였으나,  $1,400^\circ\text{C}$  경우에는 승온 과정에서 분말이 급속도로 생성되어 포집부까지 이송이 제대로 이루어지지 않는 결과를 보였다.

포집부 내 압력 조절을 통해 이송부 내 유속을 변화한 실험 결과가 Fig. 5b에 보인다. 6 m/s 유속하에서는 도가니 내 갈륨 용탕 표면에 분말 덩어리 현상이 발생하여 생산성이 저하되었다. 반면, 14 m/s 유속에서는 빠른 분말 형성으로 인해 생성된 분말이 이송부 입구를 막아 일정 시간이 지난 후 분말 포집 속도가 점점 줄어들었

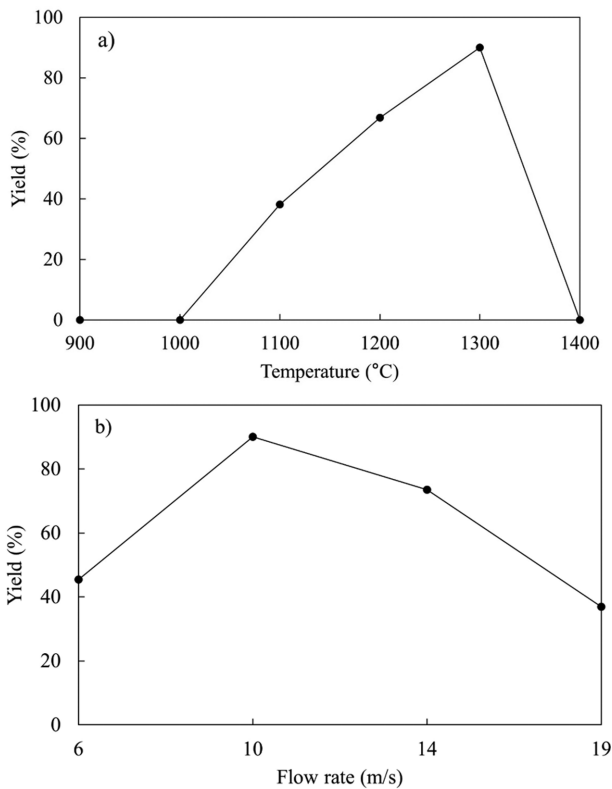


Fig. 5. Percent yield of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powder synthesized at (a) different temperatures and (b) flow rates using a Castable-180 crucible.

며 19 m/s 유속에서는 과한 공기 유입으로 인해 반응부의 온도 저하가 발생하면서 분말생성 반응이 중단되어 10 m/s 유속이 가장 적절한 조건으로 확인되었다. 이송부 단면적에 따라 유속의 영향이 변할 수 있지만, 본 연구에 사용된 장치의 경우 이송부 내 유속은 산화갈륨 나노분말의 생산성에 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

1,300 $^{\circ}\text{C}$  온도와 10 m/s 유속 하에서 생성된 산화갈륨 나노분말에 대한 ICP 분석결과, 모든 조건에서 총 불순물 함량이 100 ppm 정도로 다소 높게 나타났으며, 특히 Na 함량은 50 ppm 정도로 나타났다. 반응부 내화재에 의한 오염이 그 주요한 원인으로 판단되어, 내화재 소재를 당초 사용한 Castable-180 내화재(86 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )에서 보다 알루미늄 순도가 높은 Castable-180S(93 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 대체하여 내화재를 만든 후 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 반응 온도를 변화시키면서 산화갈륨 나노분말을 생산한 결과가 Fig. 6에 보인다. 포집부에서의 산화갈륨 분말 생산수율은 1,260~1,300 $^{\circ}\text{C}$  사이에서 ~90% 정도로 일정한 결과를 보였으나, 산화갈륨 분말 내 Na의 함량은 Castable-180 내화재를 쓴 경우(~50 ppm)에 비해 전반적으로 상당히 감소된 추세를 보이면서도, 고온(1,300 $^{\circ}\text{C}$ , 15 ppm)에서 보다 저온(1,260 $^{\circ}\text{C}$  이하, 3 ppm)에서 급격히 줄어드는 결과를 보였다. 이는 내화재에서 나오는 불순물의 양이 고온에서 상대적으로 많아 저온으로 갈수록

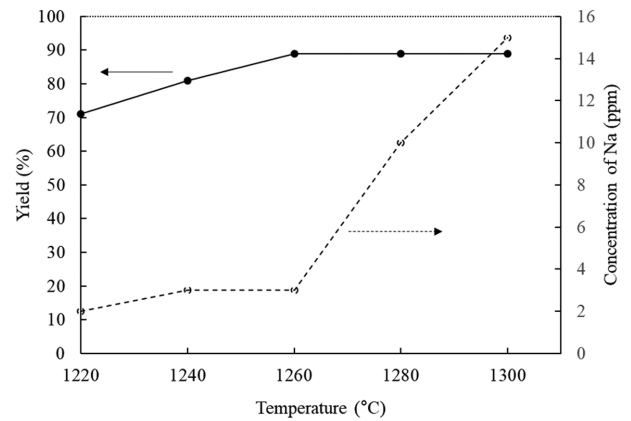


Fig. 6. Percent yield and concentration of Na in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powders synthesized at different temperatures using the Castable-180S crucible.

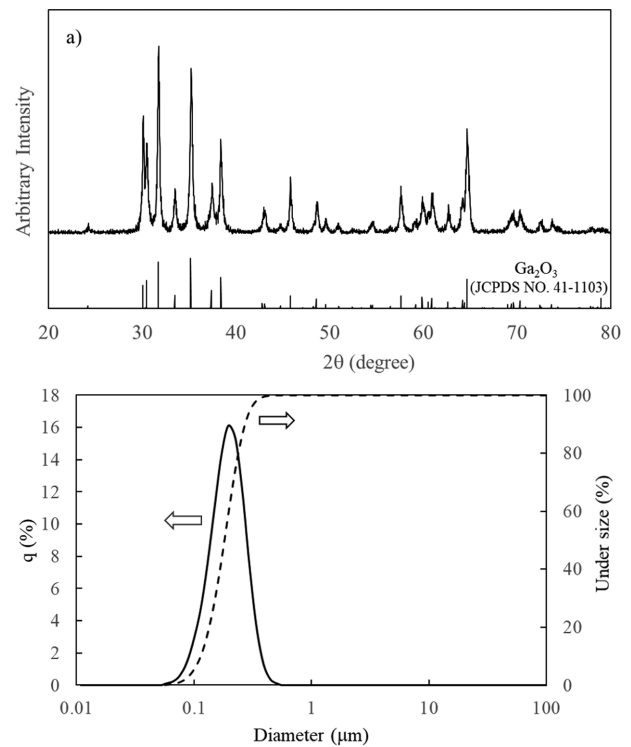


Fig. 7. (a) XRD result and (b) size distribution of synthesized  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powders.

수록 내화재에 의한 분말의 오염이 감소된 것으로 보인다. 1,240 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 Na 함량이 더욱 적어지나 지나치게 낮은 온도로 인해 분말의 생산수율이 동시에 낮아지는 결과를 보였다. 결국 고순도 산화갈륨 나노분말 생산을 위한 최적 온도는 1,260 $^{\circ}\text{C}$ 로 볼 수 있고, 이때 산화갈륨 내 Na 함량은 3 ppm, 나머지 불순물들의 함량은 모두 1 ppm 이하로 측정되어 99.995% 이상의 고순도 산화갈륨을 얻을 수 있었다.

Figure 7은 1,260 $^{\circ}\text{C}$  온도에서 얻은 산화갈륨 분말의 XRD 결과와 크기 분포를 보이고 있다. XRD 결과(Fig.

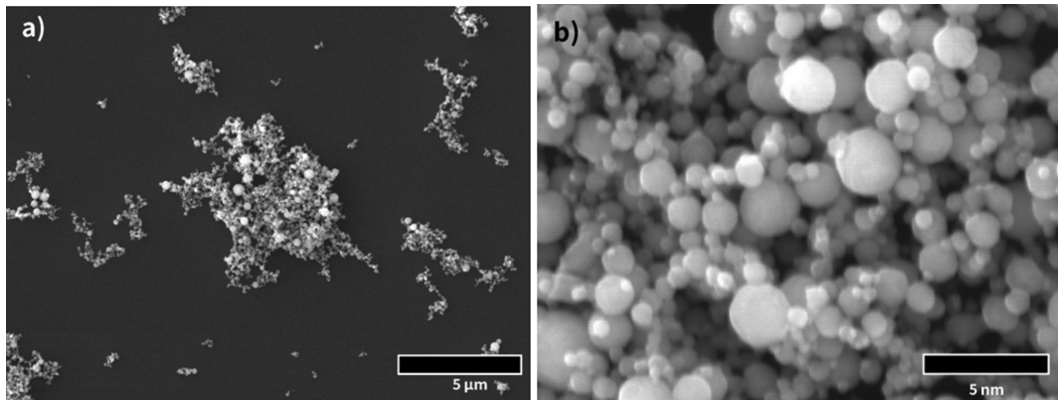


Fig. 8. SEM Images of synthesized  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powders.

7a)는 뚜렷한 산화갈륨 피크(단사정계 산화갈륨,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , JCPDS NO. 41-1103)를 보여주고 있어 높은 결정도를 가진 산화갈륨이 생성되었음을 알 수 있다. Figure 7b)의 크기 분포 결과는 생성된 대부분의 분말이  $1\ \mu\text{m}$  이하의 크기를 가진 나노분말임을 보이고 있으며, 이때 측정된  $D_{50}$  값은  $0.189\ \mu\text{m}$ 이다. 또한, 동일한 분말을 이용한 비표면적 시험에서 분말의 BET 값은  $12.12\ \text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. Figure 8에 보이는 산화갈륨 나노분말의 SEM 사진에서 분말의 형태는 구형을 띄고 있으며 분말 간 응집현상이 거의 없는 것을 볼 수 있어 당초 본 연구의 목적에 부합하는 산화갈륨 나노분말이 생성되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전해채취를 이용하여 고순도 갈륨 금속을 회수한 후 이를 이용해 산화갈륨 나노분말을 기상증발법을 통해 제조하기 위한 공정을 개발하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 2.5 V 전압 하 전해채취를 통해 알카리성 전해액에서 갈륨 회수가 성공적으로 이루어졌으며 전해액 내 갈륨 농도는 시간 당 회수량과 불순물에 큰 영향을 주지 않으나, NaOH 농도가 8 M 이상일 경우 회수된 갈륨 내 Na 불순물 농도가 급격히 올라갔다. 전극의 수와 크기를 증가시킬 경우 갈륨 회수속도 역시 증가하는 경향을 보이나, 증가 정도는 반응 면적의 증가율에 비해 낮은 결과를 보였다. 또한, 전해채취로 회수된 갈륨을 다시 NaOH 용액에 재용해하여 두번째 전해채취와 산세척을 한 결과 99.995 % 이상의 고순도 갈륨을 얻을 수 있었다.

2) 회수된 갈륨을 이용하여 기상합성법으로 산화갈륨 나노분말을 제조하였을 시 최적 온도와 이송부 내 유속은 각각  $1,260^\circ\text{C}$ ,  $10\ \text{m/s}$ 으로, 크기분석 결과  $D_{50}$  값  $0.189\ \mu\text{m}$ , BET 값  $12.12\ \text{m}^2/\text{g}$ 을 가진 구형의 나노분

말이 응집현상 없이 생산되었다.

3) 반응부 내화물질은 최종 산출된 산화갈륨 나노분말의 Na 불순물 함량에 큰 영향을 끼쳤으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 높은 내화물을 사용하여 타 물질의 영향을 감소시킨 결과 99.995 % 이상의 순도를 지닌 산화갈륨 나노분말을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 안동대학교 기본연구지원사업에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] Z. Zhao, Y. Yang, Y. Xiao and Y. Fan, "Recovery of gallium from Bayer liquor: a review", *Hydrometallurgy* 125-126 (2012) 115.
- [2] M. Frenzel, M.P. Ketris, T. Seifert and J. Gutzmer, "On the current and future availability of gallium", *Resources Policy* 47 (2016) 38.
- [3] E. Fortunato, P. Barquinha and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances", *Adv. Mater.* 24 (2014) 2945.
- [4] J. Ramanujam and U. Singh, "Copper indium gallium selenide based solar cells – a review", *Energy Environ. Sci.* 9 (2017) 1306.
- [5] I.B. Illes and T. Kekesi, "The production of high-purity gallium from waste LEDs by combining sulfuric acid digestion, cation-exchange and electrowinning", *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110391.
- [6] B. Swain, C. Mishra, L. Kang, K.S. Park, C.G. Lee and H.S. Hong, "Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching", *Environ. Res.* 138 (2015) 401.
- [7] T. Nakamura, A. Sakai, S. Nishihama and K. Yoshizuka, "Solvent extraction of indium, gallium, and zinc ions with acidic organophosphates having bulky alkyl groups",

- Solvent Extract. Ion Exch. 27 (2009) 501.
- [ 8 ] T.H. Nguyen and M.S. Lee, "A review on separation of gallium and indium from leach liquors by solvent extraction and ion exchange", Mineral Proc. Extract. Metal. Rev. 40 (2018) 278.
- [ 9 ] W.-S. Chen, Y.-C. Wang and K.-L. Chiu, "The separation and recovery of indium, gallium, and zinc from spent GZO(IGZO) target", J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 381.
- [10] S.H. Song and J.Y. Lee, "Method of manufacturing gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) by separation and recovery of indium and gallium from IGZO waste scrap", KR101902903B1 (2018).
- [11] S.H. Yang, W.K. Yoon, W.S. Ahn and J.Y. Chang, "Method of manufacturing gallium oxide for oxide semiconductor through wet recycling of indium, gallium, zinc oxide target", KR101546611B1 (2015).
- [12] J.-Y. Jung, S.-H. Kim, E.-T. Kang, K.-S. Han, J.-H. Kim, K.-T. Hwang and W.-S. Cho, "Synthesis of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powders by precipitation method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 8.
- [13] B.K. Kang, H.D. Lim, S.R. Mang, K.M. Song, M.K. Jung, S.-W. Kim and D.H. Yoon, "Synthesis and characterization of monodispersed  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nanospheres via morphology controlled  $\text{Ga}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$  precursors", Langmuir 31 (2015) 83.
- [14] J.-Y. Jung, S.-H. Kim, E.-T. Kang, K.-S. Han, J.-H. Kim, K.-T. Hwang and W.-S. Cho, "Synthesis of nano-sized  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  powders by polymerized complex method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 23 (2013) 302.
- [15] J.W. Park, C.M. Won, J.B. Kwon and H. Lee, "Gas phase synthesis of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanoparticles from gallium metal", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 30 (2020) 220.
- [16] J.W. Park and J.B. Kwon, "Method of high purity indium-gallium collection from IGZO waste target", KR20230095372A (2023).
- [17] B. Im, J. Lee, C.G. Lee, S. Uhm, K.-S. Park, J.-G. Shim and J.-J. Park, "Study on electrowinning for recovery of Ga metal from MOCVD dust", J. Energy Climate Change 11 (2016) 82.
- [18] Y.-J. Choi, S.-H. Hwang, D.-I. Jeon and K.-S. Han, "Method for making high purity gallium by electrowinning", J. Korean Inst. Resources Recycling 23 (2014) 63.