

## GALLIUM 2014

L'existence du gallium a été prédite, en 1871, par Mendeleïev lors de la construction de son tableau périodique et d'après sa position il l'a appelé "eka-aluminium".

Le chimiste français Lecoq de Boisbaudran l'a découvert, en 1875, par spectroscopie, dans un minerai de sphalérite (sulfure de zinc) puis extrait par électrolyse. Il l'a dénommé gallium d'après Gallia le nom latin de la Gaule.

Sa température de fusion étant de 29°C et celle d'ébullition de 2204°C, son utilisation principale a été, pendant longtemps, dans des thermomètres pour mesurer les températures élevées, avant, dans les années 1970, le développement de la microélectronique.

### MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur de l'écorce terrestre est de 19 ppm.

Il n'existe pas de gisements propres de gallium, celui-ci est co-produit, principalement, lors du traitement de la bauxite destinée à élaborer l'alumine puis l'aluminium. Le gallium peut également être co-produit lors du traitement de certains minerais de zinc. Il est également présent dans des phosphates et des charbons mais ces sources ne sont pas actuellement exploitées.

La teneur en gallium de la bauxite est comprise entre 30 et 80 ppm, les plus riches étant celles du Surinam. Très peu d'installations de traitement de la bauxite récupèrent le gallium. On estime que seulement 1 % du gallium contenu dans la bauxite exploitée est récupéré.

### FABRICATION INDUSTRIELLE : à partir du procédé Bayer de traitement de la bauxite.

Ce procédé, qui consiste à extraire l'alumine de la bauxite, en éliminant les impuretés présentes dans le minerai, utilise le caractère amphotère des hydroxydes d'aluminium et de gallium qui sont solubles en milieu basique ce qui n'est pas le cas, par exemple, des oxydes de fer (voir le chapitre aluminium).

La bauxite est traitée par une solution de NaOH concentrée et chaude. L'attaque, qui dure 2 jours, a lieu dans des autoclaves à 140°C pour les minerais de gibbsite et entre 200 et 280°C pour des minerais de böhmite et sous 2 à 4 MPa. On sépare ainsi l'aluminium et le gallium, en solution sous forme d'ions aluminates et gallates hydratés -  $(\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$  et  $(\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$  - des oxydes de fer et de la silice, solides, qui donnent des "boues rouges". Ensuite,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  précipite par dilution et refroidissement. La précipitation est initiée et contrôlée par une quantité importante d'amorce de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  provenant de fabrications précédentes. La concentration en ions gallates n'est pas suffisante pour que l'hydroxyde de gallium précipite.

Lors de la précipitation de l'alumine, la soude est régénérée puis la solution est recyclée avec les ions gallates contenus. Au cours de ces recyclages successifs, la concentration en ions gallates augmente jusqu'à atteindre de 100 à 300 mg/L. Différents procédés sont employés pour extraire le gallium :

- par solvant,
- par échange d'ions,
- par électrolyse sur cathode de mercure : dans ce cas, le gallium forme un amalgame avec le

mercure, alors que les ions aluminium ne peuvent être réduits. La décomposition de l'amalgame, en milieu alcalin, redonne des ions gallates qui sont à nouveau réduits par électrolyse sur une cathode en acier inoxydable. On obtient ainsi du gallium à 99 %.

Le gallium destiné à des applications électroniques nécessite une purification poussée afin d'obtenir une pureté de 99,9999 ou 99,99999 % et des concentrations en plomb, mercure ou zinc, inférieures à 5 ppb. Une première purification consiste à opérer par filtration, sous vide, du gallium liquide, et lavage à l'aide d'acide chlorhydrique. On obtient alors une pureté de 99,99 %. La pureté électronique est obtenue par cristallisations fractionnées du gallium liquide ou par raffinage électrolytique du trichlorure de gallium.

**PRODUCTIONS** : en tonnes annuelles de capacités de production de gallium primaire, en 2013. Monde : 570 t/an. En 2014, 680 t/an.

Chine	450	Ukraine	15
Allemagne	40	Russie	10
Kazakhstan	25	Japon	10
Corée du Sud	16	Hongrie	8

Source : USGS

En 2014, les capacités de production chinoises atteignent 550 t/an.

En 2014, la production mondiale de gallium à 99,99 % est de 440 t.

La production de gallium raffiné est de 170 t, pour une capacité de production de 230 t, située en Chine, au Japon, au Royaume Uni, aux Etats-Unis et en Slovaquie.

**Réserves** : elles sont estimées, dans la bauxite, à plus d'un million de t.

#### **Producteurs :**

- Le groupe chinois Chalco est le principal producteur mondial.
- 5N Plus, produit, raffine et recycle du gallium, aux Etats-Unis, à Madison dans le Wisconsin, au Royaume Uni, à Wellingborough, en Chine, à Shenzhen, en Malaisie, à Kulin, en Corée du Sud.
- Molycorp produit du gallium primaire dans une joint-venture 50/50 à Stade, en Allemagne et du chlorure de gallium à Quapaw, aux Etats-Unis, dans l'Oklahoma et à Hyeongok, en Corée du Sud. Produit également du gallium secondaire aux Etats-Unis, à Blanding dans l'Utah, avec une capacité de 50 t/an et au Canada, à Peterborough, dans l'Ontario.
- PPM Pure Metals, filiale du groupe Recylex, raffine du gallium à Langelsheim, en Allemagne.
- Rusal, produit du gallium primaire à Nikolaev, en Ukraine.
- MAL Magyar Aluminium produit du gallium primaire et raffiné à Ajka, en Hongrie.
- CMK, à Zarnovica, en Slovaquie, raffine et recycle du gallium.

#### **RECYCLAGE :**

De nombreuses utilisations étant sous forme de couches minces déposées sur des substrats par dépôt chimiques en phase vapeur ou par épitaxie par jets moléculaires, ces techniques se traduisent par des quantités importantes de dépôt sur les parois des chambres de préparation.

Ces dépôts sont dissous dans de l'acide nitrique à 2 moles/L puis du trichlorure de gallium est obtenu en présence d'acide chlorhydrique.

En 2014, la capacité mondiale de recyclage est de 200 t/an, située au Canada, en Allemagne, au Japon, au Royaume Uni et aux Etats-Unis.

### **SITUATION FRANCAISE :**

Du gallium primaire a été récupéré, jusqu'en 2003, à Noyelles-Godault (62), par Metaleurop, à partir de minerais de zinc.

Du gallium raffiné a été produit, jusqu'en 2006, à Salindres (30), par la société GEO Gallium, à partir de gallium provenant de Stade, en Allemagne.

### **UTILISATIONS :**

**Consommations annuelles** : dans le monde, en 2014, elle est estimée à 270 t dont la moitié provient du recyclage.

Au Japon, en 2012, la consommation est de 85 t provenant à 55 % d'importations, 40 % du recyclage et 5 % d'une raffinerie de zinc.

Au Etats-Unis, en 2014, la consommation est de 40 t, à 80 % sous forme de GaAs et GaN et 20 % sous forme de triméthyl et triéthylgallium destinés à la fabrication de LED. Dans ce pays, les importations sont de 57 t.

**Secteurs d'utilisation** : en 2014, plus de 90 % des utilisations concernent les semi-conducteurs sous forme principalement, à 80 %, d'arséniure de gallium, GaAs, à 7 % de nitrure de gallium, GaN et 5 % de séléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS).

Dans les circuits intégrés, par rapport au silicium, l'arséniure de gallium présente l'avantage d'avoir une vitesse de circulation des électrons plus élevée et de résister aux radiations d'où son emploi dans des applications militaires.

La moitié des utilisations concerne les smartphones 3G et 4G.

Le nitrure de gallium est employé pour fabriquer des diodes électroluminescentes (LED) et est à la base de la lumière bleue, à 405 nm, des lasers employés dans les lecteurs Blu-Ray. Ainsi la capacité de stockage sur DVD est passée de 4,7 à 25 Go. Le précurseur du GaN est principalement du triméthylgallium, avec, en 2012, une consommation mondiale de 30 t. En 2012, dans le monde, 142 usines produisent des LED, avec 28 % des capacités de production à Taïwan, 22 %, au Japon, 21 % en Chine, 19 % en Corée du Sud.

Le séléniure de cuivre, indium et gallium (CIGS), déposé en couches minces sur du verre ou des polymères, est employé pour élaborer des cellules solaires.