

*Pour tirer profit des tailles et des formes des particules obtenues, nous utilisons d'autres méthodes d'analyses dont la plupart représentent des outils indispensables à l'étude de la cristallisation/précipitation.*

## Autres méthodes d'analyses

L'exploitation des résultats se fait de la manière suivante ; les diffractogrammes et les distributions granulométriques permettent de déterminer respectivement la taille de cristallites (échelle 1) et celle des agglomérats (échelle 4). Les images obtenues au MEB sont utilisées pour mesurer la taille des particules sphériques (échelle 3) constituant ces agglomérats.

Les diamètres mesurés correspondant à ces trois échelles sont relatifs à des distributions pratiquement monodisperses. Le tableau 3.1 résume les appareils utilisés ainsi que leur objectif de mesure.

<b>Matériel</b>	<b>Taille/objectif</b>	<b>Forme des particules</b>	<b>symbole</b>
Diffractomètre	échelle 1	cube	$d_1$
MEB	échelle 3	sphère	$d_3$
Granulomètre	échelle 4	agglomérat	$d_4$

TAB. 3.1 – Autres techniques expérimentales.

### 3.1 Diffraction des Rayons X

C'est une technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction des rayons X permet la détermination des phases d'un solide. Cette technique permet aussi de donner une information sur la cristallinité du  $ZnS$  à la fin de la précipitation et de détecter d'éventuelles impuretés.

La cristallinité d'un échantillon peut être quantifiée par mesure des taux (hauteur) des pics. Le taux de référence correspond au taux maximum observé pour un échantillon synthétisé, et se rapprochant le plus des références usuelles, qui est alors considéré comme un échantillon 100 % cristallin. Après identification et comparaison à la bibliographie, on peut considérer que notre échantillon est suffisamment cristallin (pas d'impuretés).

Les deux variétés cristallographiques de sulfure de zinc sont la wurtzite (hexagonale) et la sphalérite (cubique). Tous les échantillons préparés ont donné lieu à une analyse radiocristallographique qui n'a jamais révélé la présence de wurtzite à plus de 16 % (fig. 3.1).

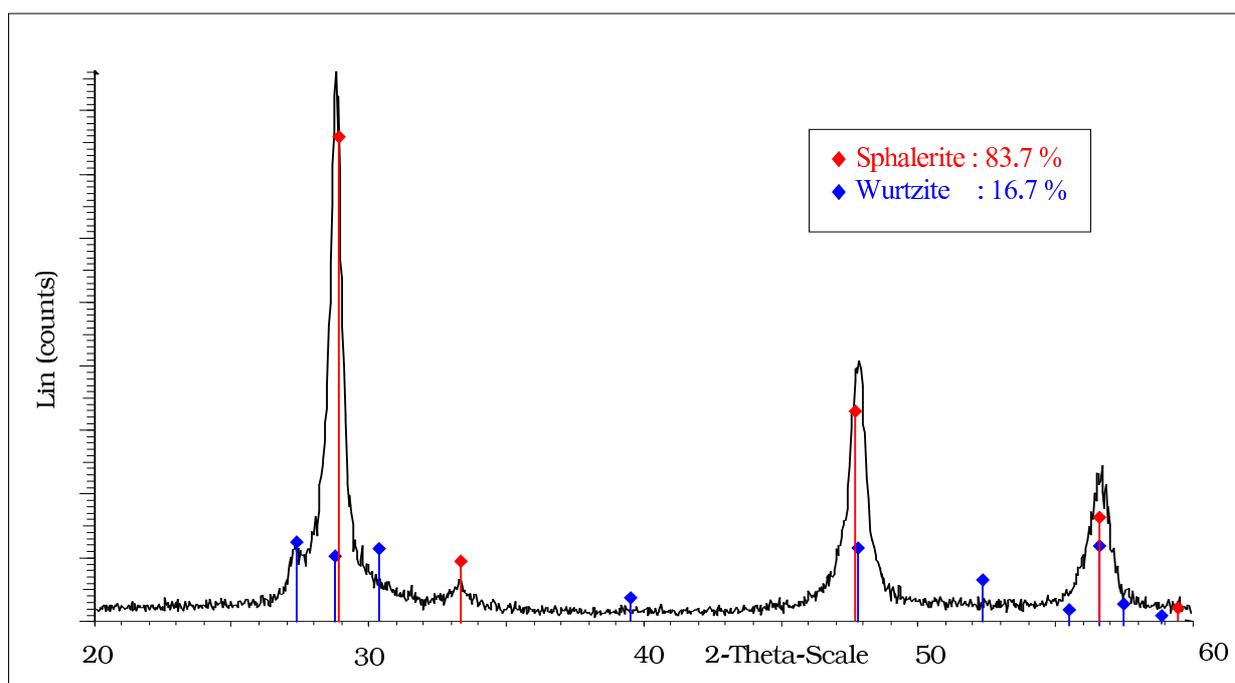


FIG. 3.1 – Diffractogramme RX typique de synthèse de  $ZnS$ .

La diffraction des rayons X permet aussi d'évaluer les tailles des particules élémentaires de  $ZnS$  (cristallites). Une diminution de la taille des grains provoque un élargissement de raie de part et d'autre de l'angle de Bragg  $\delta_B$ .

La dimension des domaines cristallins peut être évaluée en appliquant la relation de *Scherrer*, qui relie la taille moyenne d'un cristal (domaine cristallin) dans la direction normale aux plans ( $hkl$ ) diffractant à la largeur des pics [Coudun-2006] :

$$L_{hkl} = K \frac{\lambda_0}{B_{hkl} \cos \theta_B} \quad (\text{en } \text{Å}) \quad (3.1)$$

- $L_{hkl}$  : dimension moyenne des cristallites dans la direction normale aux plans ( $hkl$ ),
- $K$  : facteur de forme (0,9 pour les objets plaquettaires),
- $\lambda_0$  : longueur d'onde de la radiation en  $\text{Å}$ ,
- $B_{hkl}$  : largeur à mi hauteur du pic de diffraction ( $hkl$ ) en rad,
- $\theta_B$  : angle de Bragg.

Le matériel utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Siemens D5000. Les échantillons de poudre sont préparés par tassement sous forme de pastille d'environ 1 cm de diamètre et 0,2 cm de hauteur. Les conditions d'enregistrement sont :

- plage :  $2\theta_B = [20 - 60^\circ]$
- le pas :  $2\theta_B = 0,02^\circ$
- temps de comptage par pas = 3 secondes
- rotation de l'échantillon

## 3.2 Granulométrie Laser

L'analyse granulométrique permet de suivre l'évolution de la distribution de taille de la phase solide au cours de la synthèse ; c'est une mesure précise puisqu'elle repose sur une analyse statistique de la population des cristaux, et non sur une seule grandeur moyenne.

Dans notre cas d'étude, une sphéricité des particules est observée (troisième échelle de taille) ; par identification et comparaison avec les mesures du MEB, on obtient une taille précise des agglomérats de quatrième échelle même si ces derniers ne sont pas tout à fait sphériques. On suivra aussi l'évolution de la distribution granulométrique au cours de la synthèse.

Les mesures ont été réalisées à l'aide du granulomètre laser de type Malvern 2000, opérant par diffraction de la lumière et capable de mesurer des diamètres de particules compris entre 0,1 et 2000  $\mu m$ . La source laser principale émet dans la rouge, c'est un laser à gaz helium-néon fournissant un faisceau monochromatique de longueur d'onde 633 nm, la seconde source est une diode électroluminescente émettant à 466 nm. L'indice de réfraction de *ZnS* utilisé est de l'ordre de 2,42.

Les agents dispersants utilisés sont l'éthanol et l'eau distillée. En faisant plusieurs expériences avec ces deux solutions, il s'avère que l'eau donne des résultats corrects sans altérer l'échantillon. Chaque échantillon de poudre est dispersé dans 150 mL d'eau pure de manière à obtenir une obscuration de 10 % environ. Afin de disperser le contenu de la poudre sèche sans la modifier, les ultrasons sont appliqués de manière progressive jusqu'à une durée maximale de 1 min. Les mesures sont répétées trois fois.

Le problème est d'identifier les paramètres à retenir de nos différentes analyses, ils doivent être cohérents et représentatifs de la mesure de la taille des agglomérats. La granulométrie laser permet d'obtenir la distribution granulométrique de l'échantillon, ainsi que différents diamètres représentatifs :  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{43}$ .

La mesure in-situ est représentative de l'échantillon, car aucune agrégation mécanique n'a lieu, et les particules sont donc mesurées en l'état sans ultrasons. Après identification par comparaison avec les mesures du MEB, et suivant l'usage, nous retenons le  $d_{50}$  comme diamètre représentatif de la taille des agglomérats de *ZnS*.

### 3.3 Microscopie Electronique à Balayage

Pour caractériser la granulométrie et la forme des particules de sulfure de zinc, nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JSM-6500 FEG. Ce dernier nous permet de visualiser les cristaux, leur forme, leur taille ainsi que leur état aggloméré. Les clichés obtenus au MEB permettent d'avoir un ordre de grandeur de la mesure sur la taille des cristallites, des agglomérats primaires, les agglomérats secondaires et les agglomérats tertiaires. Les images ont été réalisées en électrons secondaires. La tension d'observation est comprise entre 15 et 20 kV (le zinc est un bon transmetteur de charge).

Le mode de préparation des échantillons est une étape essentielle pour réaliser les images au MEB. Nous prélevons avec une spatule 1 mm<sup>3</sup> environ de poudre déposée sur un support métallique recouvert d'un adhésif en carbone de couleur noire. Cette préparation est ensuite suivie d'une métallisation à l'or par pulvérisation en formant une couche d'épaisseur comprise entre 4 et 5 nm environ. L'objectif de cette couche est de faciliter le passage des électrons à travers le support et d'évacuer le reste vers le bord de ce dernier.



## Troisième partie

# RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

*Eshuis et Koning (1994, 1999) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en quatre étapes (germination-croissance et agglomérations successives). Les effets du pH, des contre-ions, de la viscosité et de la vitesse d'agitation sur la formation des particules ont été étudiés par ces auteurs.*

*Cependant, leur travail reste très qualitatif et n'est pas suffisamment clair pour expliquer en détail l'enchaînement de ces étapes. Nous présentons donc une première étude plus quantitative des effets de certains paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des particules précipitées.*

# 1

## Etude paramétrique sur le produit final précipité

La synthèse d'agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc est réalisée par précipitation homogène dans un réacteur agité. La taille des cristallites, les distributions granulométriques et la morphologie des particules du produit final sont étudiées en fonction de paramètres de contrôle :

- le pH,
- les concentrations en réactifs (thioacétamide et sulfate de zinc),
- la température, et,
- la vitesse d'agitation.

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un essai préliminaire suivi d'un plan d'expériences. Nous avons ensuite étudié l'influence de ces paramètres de contrôle sur la formation des agglomérats multi-échelle du sulfure de zinc. On désigne par  $d_1$  le diamètre des cristallites « échelle 1 »,  $d_3$  celui des sphères de l'échelle intermédiaire « échelle 3 », et  $d_4$  au diamètre volumique (la médiane :  $D[v, 50]$  ou  $d_{50}$ ) de l'échelle la plus grande « échelle 4 ». Il est beaucoup plus difficile d'accéder à l'échelle 2. Celle-ci ne fera pas l'objet d'une étude quantitative.

## 1.1 Essai préliminaire

Il s'agit de répéter les travaux de Eshuis et al. en utilisant comme réactifs la thioacétamide et le sulfate de zinc [Eshuis-99], dans le but de vérifier la présence des quatre échelles et de comparer les résultats obtenus à ceux d'Eshuis. Un essai préliminaire a été réalisé dans un bécher de 250 mL sans agitation et à température constante égale à 80 °C. La concentration en thioacétamide et en sulfate de zinc prennent respectivement les valeurs 0,25 et 0,025 mol/L tandis que le pH est égal à 1,5. La figure 1.1 montre le schéma descriptif de cet essai.

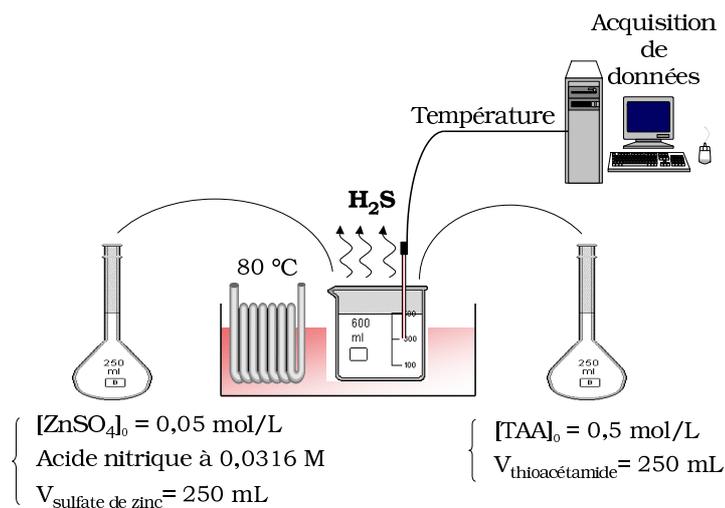
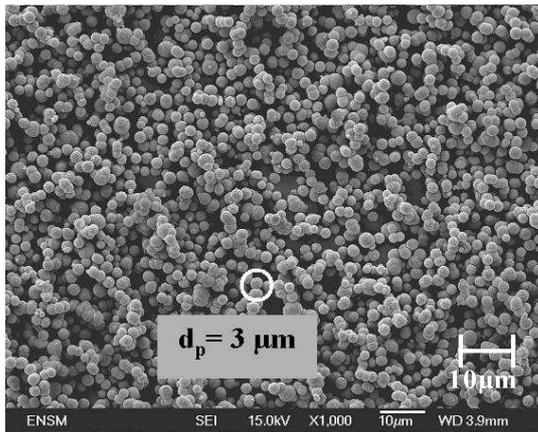


FIG. 1.1 – Dispositif expérimental de synthèse du sulfure de zinc.

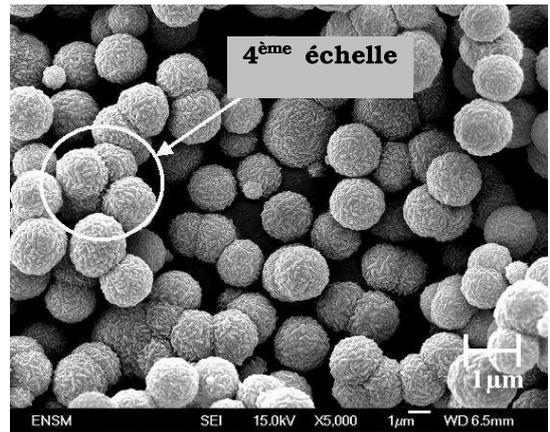
Durant la réaction, nous avons constaté un fort dégagement de  $H_2S$ , ce qui nous a amené à réaliser une nouvelle installation efficace - tant en terme de sécurité, qu'en terme d'acquisition numérique de résultats.

Après une durée de 40 minutes d'environ, nous avons observé la formation des particules sans l'apparition d'une teinte bleue (comme indiquée dans l'étude bibliographique). Un échantillon de la suspension est collecté à la fin de la synthèse, puis, filtré et séché. La poudre obtenue est analysée au microscope électronique à balayage.

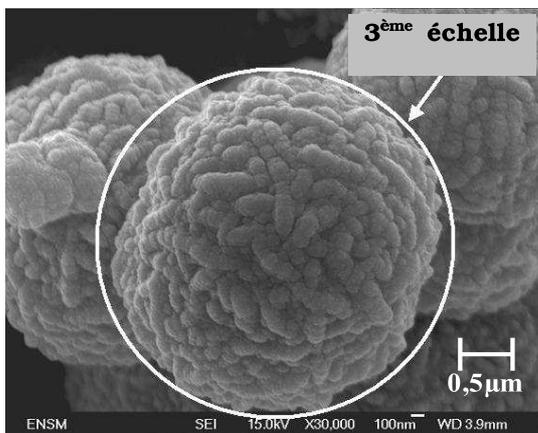
La figure 1.2 présente quelques micrographies de particules de  $ZnS$  prélevées en fin de précipitation. Une bonne reproductibilité de formes et dimensions est observée pour plusieurs prélèvements effectués dans des conditions identiques. On observe bien quatre échelles de taille dont la quantification est indiquée respectivement sur les différentes micrographies.



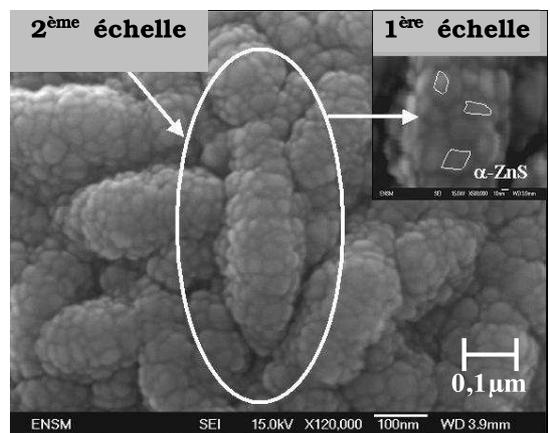
a – Vue d'ensemble



b – Quatrième échelle



c – Troisième échelle



d – Deuxième et première échelle

FIG. 1.2 – Morphologie d'agglomérats de  $ZnS$  [Berrada-2006].

## 1.2 Plan d'expériences

Selon Taguchi , un plan d'expériences consiste à comprendre comment réagit un système en fonction des différents facteurs qui sont susceptibles de le modifier. Pour vérifier l'évolution du processus, l'opérateur mesure une réponse, et, à partir de différents essais, va tenter d'établir des relations de cause à effet entre la réponse et les différents facteurs [Pillet-1997].

Dans le cas de la précipitation de  $ZnS$ , nous allons appliquer la méthodologie des plans d'expériences à l'aide de trois facteurs contrôlables (dépendant de notre choix) à deux niveaux - on veut établir le plan  $2^3$  qui consiste à faire toutes les combinaisons possibles entre les trois facteurs, soit un plan à huit essais.

Nous allons définir une notation appelée notation de Yates du nom de son auteur. On symbolise par :

- 1 : le niveau bas de chaque facteur,
- +1 : le niveau haut de chaque facteur.

Selon Eshuis et Koning, les étapes de formation d'agglomérats dépendent d'un certain nombre de paramètres opératoires. Nous conservons les mêmes valeurs, soient un pH égal à 1,5 et une concentration en sulfate de zinc égale à 0,025 mol/L [Eshuis-99]. Nous ajoutons donc d'autres facteurs opératoires présentés avec leurs niveaux :

- A - concentration en thioacétamide, -1=0,1 ; +1=0,2 mol/L
- B - température, -1=60 ; +1=80 °C
- C - la vitesse d'agitation, -1=400 ; +1=700 tours/min

La réponse choisie (Y) du système est le diamètre  $d_4$  des agglomérats de grande échelle du produit final ( $d_{50}$  en  $\mu m$ ) obtenu via le granulomètre Malvern 2000. Dans le tableau 1.1, les essais ont conduit aux résultats suivants (arrondis à l'unité) :

Référence	A	B	C	Y ( $\mu m$ )
E1 <sup>1</sup>	- 1	- 1	- 1	pas de cristaux
E2	- 1	- 1	+ 1	pas de cristaux
E3	- 1	+ 1	- 1	52
E4	- 1	+ 1	+ 1	25
E5	+ 1	- 1	- 1	46
E6	+ 1	- 1	+ 1	28
E7	+ 1	+ 1	- 1	50
E8	+ 1	+ 1	+ 1	22

<sup>1</sup>Essai n°1

TAB. 1.1 – Résultats du plan d'expériences.

On constate qu'à concentration et température bas niveaux les particules ne sont pas formées, alors que plusieurs auteurs ont observé la formation de ces dernières aux mêmes concentration et température. Cette différence est éventuellement due au volume utilisé (250 mL) par rapport à notre expérience (2500 mL).