

*Ces dernières années, de gros efforts ont été consentis pour produire des particules sphériques uniformes de sulfure de zinc. Ce dernier est alors obtenu à partir d'une précipitation homogène par décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide.*

*Aucun mécanisme n'explique encore la formation des structures morphologiques de sulfure de zinc obtenues. Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur la précipitation de celui-ci, et nous en dégagerons des informations dont nous aurons besoin pour ce travail.*

## Précipitation du Sulfure de Zinc

### 2.1 Propriétés physiques de ZnS

**Utilisations** Le sulfure de zinc ( $ZnS$ ) présente une grande importance dans l'industrie des matériaux à propriétés électroniques ; il entre dans la fabrication de nombreux produits luminescents (fabrication des tubes cathodiques, des moniteurs de PC) et photovoltaïques (panneaux solaires). Le  $ZnS$  est aussi utilisé comme pigment en peinture à grand pouvoir couvrant, dans les caoutchoucs et pour la fabrication de tôles inoxydables [Pascal-1962].

Il est souvent utilisé comme semi-conducteur ; quand le  $ZnS$  précipité est constitué de nanoagrégats de distribution monodisperse (1,5 – 2,5 nm), sa conductibilité électrique est de meilleure qualité (sa bande passante est large) [Kumbhojkar-2000]. Généralement, selon les propriétés d'usage souhaitées, les particules de  $ZnS$  peuvent avoir un diamètre compris entre 1 et 10  $\mu m$  [Bredol-1998].

A l'heure actuelle, les chercheurs s'investissent en particulier dans les propriétés phosphorescentes pour remplacer par le sulfure de zinc les matériaux radioactifs destinés à la fabrication des aiguilles.

Le sulfure de zinc a les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- La masse moléculaire est de 97,38 g/mol [Pascal-1962],
- La masse volumique se situe entre 3,9 et  $4,2 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> [Pascal-1962],
- Le volume molaire est de  $4 \cdot 10^{-32}$  m<sup>3</sup> [Will-1985],
- La tension superficielle est de 1,672 J/m<sup>2</sup> [Celikkaya-1990b].

**Etats allotropiques** Le sulfure de zinc à l'état naturel se présente le plus souvent cristallisé dans le système cubique ; il est connu sous le nom de blende ou sphalérite. Le mot blende provient du mot allemand *blenden* (éblouir, tromper), alors que le mot de sphalérite vient du grec *sphaleros* (trompeur, incertain). On le trouve avec des couleurs très différentes, si bien que des mineurs très expérimentés peuvent se tromper [Morvan-1970]. On rencontre également une autre variété de sulfure de zinc, cristallisant dans le système hexagonal, que l'on appelle wurtzite ; cette forme est plus rare [Pascal-1962].

*Remarque : La blende et la wurtzite sont stables respectivement à basse et à haute température. Le ZnS est moyennement dur, fragile et lourd.*

**Données cristallographiques** Dans la blende et dans la wurtzite, chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes de soufre disposés aux sommets d'un tétraèdre (fig. 2.1a) ; de même chaque atome de soufre est entouré de quatre atomes de zinc (fig. 2.1b).

Dans la blende, les atomes de soufre constituent un entassement cubique de densité maximale, les atomes de zinc occupant une lacune tétraédrique sur deux ; quatre *ZnS* par maille.

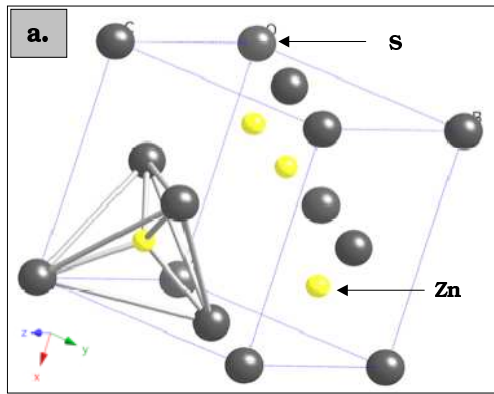
Dans la wurtzite, les atomes de soufre forment un empilement hexagonal compact ; deux *ZnS* par maille [Pascal-1962].

Les liaisons constituant ces structures sont en grande partie covalentes (fig. 2.1). Les distances interatomiques  $r_{ia}$  dans un réseau cubique et hexagonal sont respectivement données par les équations 2.1 et 2.2 [Frere-2004].

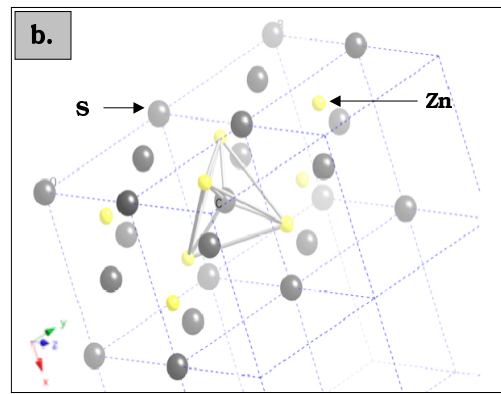
$$|r_{ia}| = |a| \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.1)$$

$$|r_{ia}| = \sqrt{(x^2 + y^2 - xy)|a|^2 + z^2|c|^2} \quad (2.2)$$

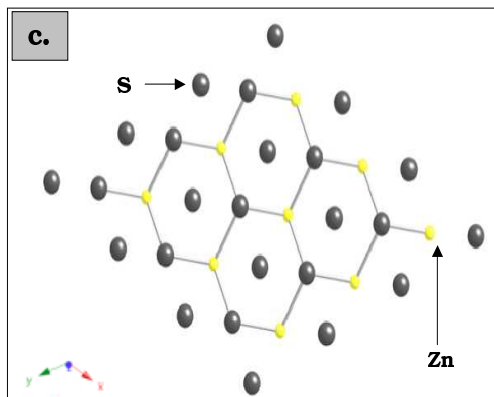
Où  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les coordonnées de l'atome dans la maille, ils sont évaluées par rapport à l'atome référent (0,0,0). Les constantes  $a$  et  $c$  représentent les caractéristiques de la maille. Le tableau 2.1 archive les valeurs correspondantes pour chaque structure de *ZnS*.



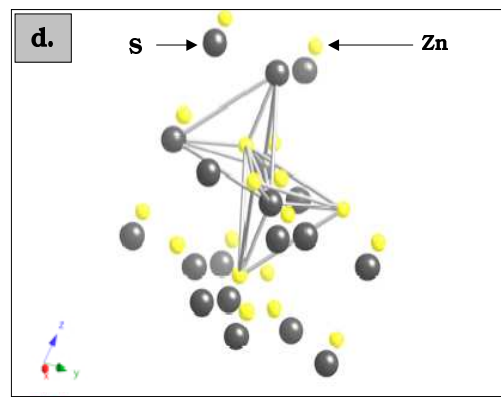
a – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome  $Zn$  dans la blende.



b – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de l'atome  $S$  dans la blende.



c – Mise en évidence de la structure hexagonale par projection sur le plan  $(0,0,1)$  dans la wurtzite.



d – Mise en évidence de l'environnement tétraédrique de chaque atome ( $S$  et  $Zn$ ) dans la wurtzite.

FIG. 2.1 – Différentes structures cristallines de  $ZnS$  [Frere-2004].

Structure	Sphalérite	Wurtzite
Caractéristiques de la maille	$a=5,41 \text{ \AA}$	$a=3,80 \text{ \AA}$ $c=6.23 \text{ \AA}$
Cordonnées des atomes	$S(0,0,0)$ $Zn(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$S(0,0,0)$ $S(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ $Zn(0,0,\frac{5}{8})$ $Zn(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$

TAB. 2.1 – Les caractéristiques de différentes structures cristallines de  $ZnS$  [Frere-2004].

**Solubilité** L'action de l'eau, des bases et des acides sur le sulfure de zinc est contrôlée par les ions  $H_3O^+$  suivant la réaction :



A  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ , la constante d'équilibre de cette réaction est de l'ordre  $5.10^{-4}$ , alors que le produit de solubilité a des valeurs comprises entre  $7,4.10^{-27}$  et  $8.10^{-25}$  (mol/L)<sup>2</sup>. A cette même température, Nomura et al. donnent une autre valeur de produit de solubilité de  $2,8.10^{-23}$  (mol/L)<sup>2</sup> [Nomura-2000]. Le sulfure de zinc est très insoluble dans l'eau. D'après Ravitz, la solubilité à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  est égale à  $1,5.10^{-9}$  mol/L. Elle passe de  $8.10^{-6}$  en solution acide (pH = 3) à  $8.10^{-12}$  en solution alcaline (pH = 11) [Pascal-1962].

A partir de la valeur de l'enthalpie libre de formation du sulfure de zinc et compte tenu de l'hydrolyse des ions sulfure, Verhoogen a calculé la solubilité en fonction de la température. Le tableau 2.2 archive les résultats obtenus [Pascal-1962].

T (°C)	25	100	200	300	400
Solubilité (mol/L)	$3,08.10^{-7}$	$1,03.10^{-5}$	$1,03.10^{-3}$	$1,24.10^{-2}$	7,2

TAB. 2.2 – Solubilité en fonction de la température à  $\text{pH} \approx 10,7$ .

**Données optiques** A température ordinaire de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par Mell. La tableau 2.3 rassemble les valeurs obtenues [Pascal-1962].

$\lambda$ : Longueur d'onde (nm)	$n$ : Indice de réfraction
416	2,524
497	2,423
599	2,364
732	2,326

TAB. 2.3 – Indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

Baron propose une expression mathématique de l'indice de réfraction en fonction de la température (entre 0 et  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) pour une longueur d'onde égal à 564 nm [Pascal-1962] :

$$n_{564} = 2,3870(1 + 2,7508.10^{-5}t + 11,1.10^{-9}t^2) \quad (2.4)$$

## 2.2 Synthèse homogène

Pour pouvoir répondre à notre objectif de thèse, et donc, produire des particules uniformes à structure multi-échelle, il a fallu chercher une méthode de synthèse convenable dont la maîtrise semble *a priori* plus facile que la précipitation par mélange. Par comparaison, on définit la précipitation classique ou hétérogène et la précipitation homogène.

### 2.2.1 Définitions

**La précipitation classique** est la méthode la plus courante. On injecte directement les réactifs (molécules, ions...) dans la solution, cela génère de fortes sursaturations locales dans la zone du jet. Le produit final peut éventuellement présenter une distribution granulométrique et une morphologie non uniformes dues à l'hétérogénéité de sursaturation dans le réacteur de précipitation.

A titre d'exemple, les ions sulfures provenant du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) ou du sulfure de sodium ( $Na_2S$ ) réagissent instantanément avec les ions zinciques suivant la réaction :  $Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS \downarrow$ . Les cristallites obtenues sont amorphes et possèdent une taille très faible [Will-1985]. Le produit final présente alors une variété morphologique et une distribution granulométrique très large [Hofmann-2004] (fig. 2.2a et 2.2b).

**La précipitation homogène** est une méthode de synthèse où l'un des réactifs est libéré lentement et progressivement par élévation de la température au cours de la réaction. Le réactif libéré est reparti de façon homogène dans tout le volume de la solution, ce qui permet de maintenir une sursaturation faible et uniforme en fonction du temps.

Shonel et Garside considèrent la précipitation homogène comme une méthode efficace pour le suivi *in situ* des étapes de formation d'un solide (germination, croissance, agglomération...). Les effets dus au mélange des réactifs ainsi que les excès locaux en sursaturation sont négligeables [Shonel-1992]. Selon Buckley, les produits qui présentent des morphologies amorphes précipiteront comme des solides cristallins et denses lors de la précipitation homogène [Buckley-1999].

La précipitation homogène apparaît nettement avantageuse par rapport à la précipitation classique. Elle permet un meilleur contrôle de la composition du milieu et une meilleure reproductibilité. C'est une méthode pertinente si on veut obtenir des particules de morphologie et de taille uniformes (fig. 2.2c).

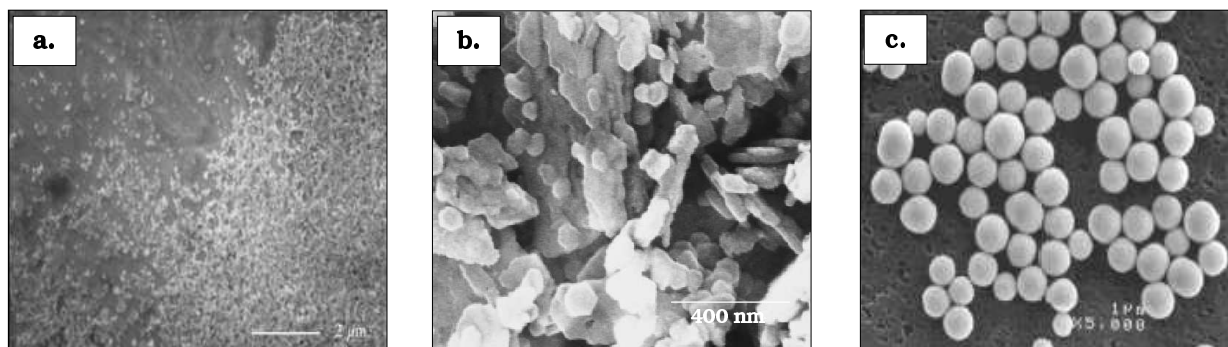


FIG. 2.2 – Images des cristaux obtenus par différents procédés : (a) précipitation classique de **ZnS** [Hofmann-2004], (b) précipitation classique de **Cd(OH)<sub>2</sub>** [Sugimoto-1995] et (c) précipitation homogène de **CdS** [Lib-2003b].

### 2.2.2 Exemples de synthèse homogène

Les réactifs les plus utilisés en précipitation homogène sont souvent des molécules organiques (acide éthylène diamine tétraacétique : *EDTA* [Chiu-1981], urée [Matijevic-2000], thioacétamide...) dont la vitesse de décomposition dépend du pH, de la température, de la concentration en réactifs et de la présence ou non d'un agent complexant [Matijevic-2000a]. Cette méthode a été utilisée selon le cas dans l'un des deux buts suivants :

**Augmentation du pH** Pour la synthèse du chromate de baryum, des ions chromate sont introduits dans une solution contenant du baryum, de l'urée et une faible quantité d'acide. Par élévation de la température, l'urée se décompose, fait augmenter le pH du milieu via l'ammonium libéré ( $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ , ,  $pK_a = 9,25$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) et provoquera ainsi la précipitation progressive du chromate de baryum [Buckley-1999].

**Libération des anions ou des cations en solution** L'une des possibilités est de générer une base progressivement in situ et en continu. La décomposition thermique de l'urée ( $(NH_2)_2CO$ ) illustre bien ce cas. Par élévation de la température (entre  $25$  et  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ), en milieu acide l'urée se décompose en ion ammonium ( $NH_4^+$ ) « cation », alors qu'en milieu neutre ou basique, l'urée se décompose en ion carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) « anion » [Matijevic-2000]. La libération de ces deux types d'ions passe par l'intermédiaire de cyanate d'ammonium ( $NH_4^+ + NCO^-$ ) [Coudun-2006].

Les cristaux obtenus via cette technique présentent souvent des morphologies et des distributions granulométriques uniformes (boéhmite ( $AlOOH$ ), sulfate de baryum ( $BaSO_4$ ), carbonate de baryum ( $BaCO_3$ ), etc) [Matijevic-2000].

## 2.3 Aperçu historique

La précipitation homogène a connu à travers les années de grands progrès dans l'élaboration pratique des particules sphériques et agglomérats sphériques uniformes et monodisperses. Pour évaluer ces progrès, nous avons choisi dans la littérature des articles pertinents. Dans le tableau 2.4, nous nous concentrons sur l'exemple du sulfure de zinc obtenu par décomposition thermique de la thioacétamide (*TAA*) dans un milieu acide (*HCl* ou *HNO<sub>3</sub>*).

## 2.4 Décomposition thermique de la thioacétamide

La thioacétamide  $C_2H_5SN$  (appelée par la suite *TAA*) fut utilisée dès 1935 pour la détection de certains éléments métalliques. Elle est utile autant pour l'analyse qualitative que pour l'analyse quantitative [But-1956]. Industriellement, la thioacétamide est utilisée comme une source de sulfure d'hydrogène dans la synthèse de composés organiques : agent de nettoyage, métallurgie, pesticides, produits pharmaceutiques, stabilisateur des moteurs fuel et dans la purification d'acide sulfurique ...

Dans cette section, la décomposition thermique de la thioacétamide sera étudiée en milieu acide. Les détails suivants sont importants car la précipitation de *ZnS* nécessitera la compréhension préalable des aspects chimique et cinétique de cette décomposition.

Plusieurs auteurs [Will-1985] [Celikkaya-1990b] [Nomura-2000] ont décrit de manière générale la décomposition thermique de la thioacétamide dans une solution acide. La réaction chimique mis en jeu est donnée par la figure 2.3 :

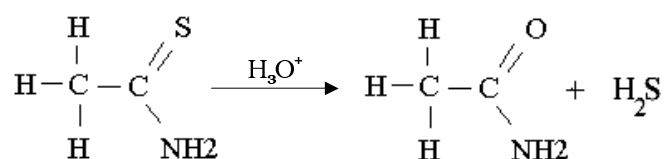


FIG. 2.3 – Décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide.

C'est une réaction irréversible [Sugimoto-2000] catalysée par les ions hydronium ( $H_3O^+$ ) [Peet-1974]. La thioacétamide s'hydrolyse par l'augmentation de la température en libérant de façon homogène le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) dans le milieu réactionnel.

Année	Pays	Auteurs	Principaux résultats
1958	USA Californie	Butler [But-1956]	→ • Etude qualitative sur la décomposition thermique de la thioacétamide en milieu aqueux (acide et basique).
1960	USA Californie	Bowversox [Bow-1960]	→ • $\text{pH} \leq 2,5$ : Réaction contrôlée par décomposition thermique de la thioacétamide. • $4,5 \leq \text{pH} \leq 6,3$ : Réaction directe entre <i>TAA</i> et $\text{Zn}^{2+}$ . • La décomposition de <i>TAA</i> est une réaction du premier ordre (voir ci-dessous : aspect cinétique).
1971	Belgique Leuven	Peeters [Peet-1974]	→ • Etude détaillée sur la décomposition de TAA • Constantes cinétiques en fonction de T et pH.
1981	USA Florida	Chiu [Chiu-1981]	→ • Préparation de sulfure de zinc par barbotage de $\text{H}_2\text{S}$ dans une solution contenant <i>EDTA</i> et le sulfate de zinc. • Publication de premières images de particules sphériques monodisperses de <i>ZnS</i> ( $0,2 \mu\text{m}$ ) en utilisant un microscope électronique.
1984	USA New York	Wilhelmy [Wil-1984]	→ • Procédure expérimentale pour préparer des particules sphériques monodisperses.
1985	USA New Jersey	Williams [Will-1985]	→ • Proposition d'un mécanisme de formation de <i>ZnS</i> : germination des particules primaires, croissance par diffusion limitée et agglomération (fibres de cristallites s'attachent sur la surface d'une particule unique). • Deux types de structure cristalline obtenues : Sphalérite (cubique, $\alpha$ ) et Wurtzite (hexagonal, $\beta$ ).
1990	USA Lowa	Celikkaya [Celik-90a]	→ • Influence des contre ions (anions) sur la morphologie des particules.
1998	Pays Bas Eindhoven	Eshuis [Eshuis-99]	→ • Description qualitative de la formation de <i>ZnS</i> . • Agglomération des cristaux en quatre étapes.
2003	USA New York	Libert [Lib-2003b]	→ • Formation des agglomérats sphériques de <i>CdS</i> , composé voisin de <i>ZnS</i> , en deux étapes : modélisation et expériences.

TAB. 2.4 – Historique sur la précipitation homogène de *ZnS*.



Dans la figure 2.4, Peeters et Ranter proposent un mécanisme réactionnel plus détaillé. Selon ces auteurs, la décomposition thermique de  $TAA$  se fait selon deux chemins réactionnels. Le premier correspond à la formation de l'acide acétamide ( $AA$ ) et de l'acide acétique ( $A$ ). Le deuxième correspond à la formation de l'acide thioacétique ( $TA$ ) et de l'acide acétique ( $A$ ).

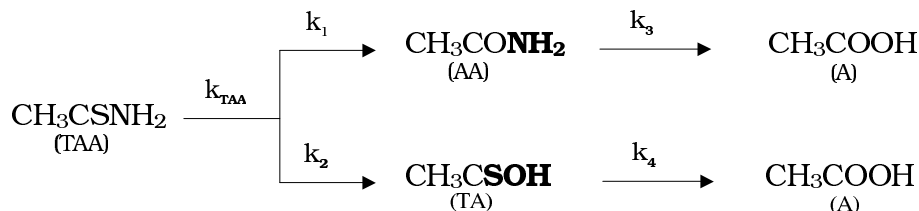


FIG. 2.4 – Décomposition de  $TAA$  selon [Peet-1974].

Ces deux réactions représentent une séquence composée de quatre réactions du premier ordre partiel respectivement caractérisées par les constantes cinétiques  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$ . Ces dernières sont fonction du pH et de la température, et s'expriment en unité  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  (Annexe F).

La décomposition thermique de la thioacétamide peut se faire en milieu acide et basique. En milieu basique, le chemin réactionnel ( $AA$ ,  $A$ ) conduit à 25 % molaire de  $H_2S$  dégagé [Butler-1958], alors qu'en milieu acide, le même chemin conduit à 81 % molaire de  $H_2S$  dégagé [Peet-1974]. Ces pourcentages sont évalués par rapport à la quantité de matière initiale de  $TAA$ .

Swift et Butler (1956) ont étudié la décomposition thermique de la thioacétamide en milieu acide ; sa cinétique est du premier ordre [Peet-1974]. La concentration en thioacétamide dans le milieu réactionnel en fonction du temps est donnée par la formule 2.5 [Celikkaya-1990b] :

$$-\frac{d[TAA]}{dt} = k[H_3O^+][TAA] \quad (2.5)$$

Où  $k$  est la constante cinétique exprimée par la relation :  $k = Ae^{-E/RT}$ ,

$A$  : facteur pré-exponentiel =  $6,58 \cdot 10^{11}$  L/mol/min,

$E$  : énergie d'activation =  $79,87 \cdot 10^3$  J/mol,

$R$  : constante des gaz parfaits =  $8,31$  J/mol/K.

La quantité de matière de  $TAA$  en fonction du temps lors de la décomposition, à température et pH constants s'écrit [Nomura-2000] :

$$[TAA]_t = [TAA]_0 \cdot \exp(-k[H_3O^+]t) \quad (2.6)$$

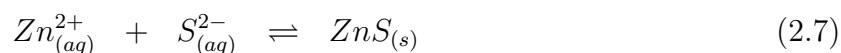
Où  $[TAA]_0$  désigne la concentration en  $TAA$  à l'instant initial.

Des mesures spectrophotométriques ont permis de caractériser la vitesse de disparition de la thioacétamide en milieu acide ; l'hydrolyse du groupe thio est beaucoup plus rapide comparée à celle du groupe amide [Peet-1974].

L'application de l'équation 2.6 dans notre cas ne sera pas valable, car le pH et la température du milieu réactionnel varient au cours de la décomposition. Nous choisirons donc le mécanisme proposé par Peeters (fig. 2.4), mais en tenant compte des variations de pH et de température. Les équations cinétiques correspondantes seront développées dans la partie résultats expérimentaux.

## 2.5 Précipitation homogène du sulfure de zinc

Le sulfure d'hydrogène libéré par la décomposition de la thioacétamide se transforme en ions hydrogénosulfure ( $HS^-$ ) et sulfure ( $S^{2-}$ ). La précipitation a lieu entre ces ions sulfure et les ions zinc dont le produit final est le sulfure de zinc ( $ZnS$ ). La réaction mise en jeu est donnée par l'équation 2.7 [Celik-90a] :



La sursaturation correspondante s'exprime par l'équation 2.8 :

$$S = \left( \frac{[S^{2-}][Zn^{2+}]}{K_{sp}} \right)^{0,5} \quad (2.8)$$

$$K_{sp} = [S^{2-}]_{\text{éq}}[Zn^{2+}]_{\text{éq}} \quad (2.9)$$

Où  $K_{sp}=2,8.10^{-23}$  (mol/L)<sup>2</sup> est le produit de solubilité à T=25 °C [Nomura-2000].

La majorité des auteurs effectuent la précipitation homogène de  $ZnS$  en utilisant un matériel simple de laboratoire (tubes à essai, béchers, réacteurs discontinus...). Cette précipitation est réalisée dans différentes conditions expérimentales. A titre d'exemple, les paramètres opératoires fixés par Eshuis sont :  $[ZnSO_4] = 0,0833$  M,  $[TAA] = 0,167$  M, T = 80 °C avec un pH variant de 1 à 2 [Eshuis-99]. Nous verrons plus loin dans le paragraphe 2.7, les conditions prises en général ainsi que les effets de ces dernières sur la formation de particules de  $ZnS$ .

Pour calculer la quantité de sulfure de zinc formé, il va falloir calculer les concentrations en ions zinc et sulfure. On distingue deux étapes : avant et après la formation des cristaux de  $ZnS$ .

**Avant la formation de ZnS** Quand  $K_{sp} > [Zn^{2+}][S^{2-}]$  les cristallites ne peuvent apparaître en solution, et par conséquent la concentration en  $ZnS$  est nulle ( $[Zn^{2+}] \cong cte$ ). La concentration totale en ion sulfure libéré par la décomposition de  $TAA$  entre l'instant  $t_0$  et  $t$  peut être établie par le bilan de matière suivant :

$$[S^{2-}]_T = [TAA]_0 - [TAA]_t \quad (2.10)$$

$$= [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [S_{ZnS}] \quad (2.11)$$

Avec  $[S_{ZnS}]$  représente la quantité de soufre sous forme solide par volume de suspension.

La combinaison entre l'équation 2.6 et 2.11 donne :

$$[TAA]_0 \{1 - \exp(-k[H_3O^+]t)\} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] + [S_{ZnS}] \quad (2.12)$$

Ainsi, la concentration en ion sulfure peut être estimée en fonction de la concentration en  $H_3O^+$ , de la température et de la concentration initiale en thioacétamide [Nomura-2000] :

$$[S^{2-}] = \frac{[TAA]_0 (1 - \exp(-k[H_3O^+]t))}{[H_3O^+]^2/K_{a1}K_{a2} + [H_3O^+]/K_{a2} + 1} \quad (2.13)$$

$K_{a1}$  et  $K_{a2}$  représentent respectivement les constantes d'équilibre de dissociation de  $H_2S$  et  $HS^-$ .

**Après la formation de ZnS** Quand  $K_{sp} \leq [Zn^{2+}][S^{2-}]$  les cristallites peuvent se former dans la solution. La quantité de matière en ions sulfure libérée par la thioacétamide est faible comparée à celle des ions zinc. Nous avons ainsi [Nomura-2000] :

$$[S_{ZnS}] \gg [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.14)$$

La concentration en sulfure de zinc est donc :

$$[S_{ZnS}] = [TAA]_0 \{1 - \exp(-k[H_3O^+]t)\} \quad (2.15)$$

Selon Bowersox et Swift, la vitesse de précipitation du sulfure de zinc par la thioacétamide à partir des solutions ayant des pH inférieurs à 2,5 est contrôlée par la vitesse d'hydrolyse de la thioacétamide. La concentration en ion zinc est donnée par l'expression suivante [Bow-1960] :

$$-\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = 23.10^{-2}[H_3O^+][TAA] + 42.10^{-5}\frac{[Zn^{2+}][TAA]}{[H_3O^+]^{0,5}} \quad (2.16)$$

Dans les solutions ayant des pH compris entre 4,5 et 6,3, la précipitation a lieu par une réaction directe conforme à l'expression 2.17 [Bow-1960] :

$$-\frac{d[Zn^{2+}]}{dt} = k_d \frac{[Zn^{2+}][TAA]}{[H_3O^+]^{0,5}} \quad (2.17)$$

La constante de vitesse  $k_d$  est égale à  $4,2.10^{-4} \text{ L}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}.\text{min}^{-1}$ .

Quand le pH est supérieur à 2, des espèces complexées ou associées du type  $ZnS.H_2O$  et  $Zn(HS)(OH)$  sont formées dans la solution. Pour un pH inférieur à 2, la formation de ces espèces peut être négligée [Will-1985]. Il a été observé qu'une concentration élevée en thioacétamide provoque la formation de monocouches moléculaires de TAA sur la surface des particules de ZnS [Chou-1991].

*Remarque* : Aucune méthode permettant d'accéder expérimentalement (en continu et in situ) aux valeurs des concentrations et à la sursaturation n'a été publiée.

## 2.6 Agglomération multi-échelle de ZnS

Eshuis et Koning (1999) ont montré que le mécanisme de précipitation homogène de ZnS se décompose en quatre étapes : germination-croissance et agglomérations successives (fig. 2.6). En se basant sur leur étude et d'autres articles qui traitent du même sujet, ces étapes seront présentées ci-après.

**Etape 1** Elle concerne l'étape de germination et de croissance. Quand la solution atteint une sursaturation suffisante ( $S > 1$  avec apparition d'une teinte bleue), les germes apparaissent et se mettent à croître par diffusion suivant le mécanisme de croissance proposé par LaMer (fig. 2.5). Les particules primaires formées sont appelées « cristallites ». Elles sont chargées positivement via l'acide présent dans le milieu réactionnel. Leur diamètre maximal est compris entre 20 et 80 nm.

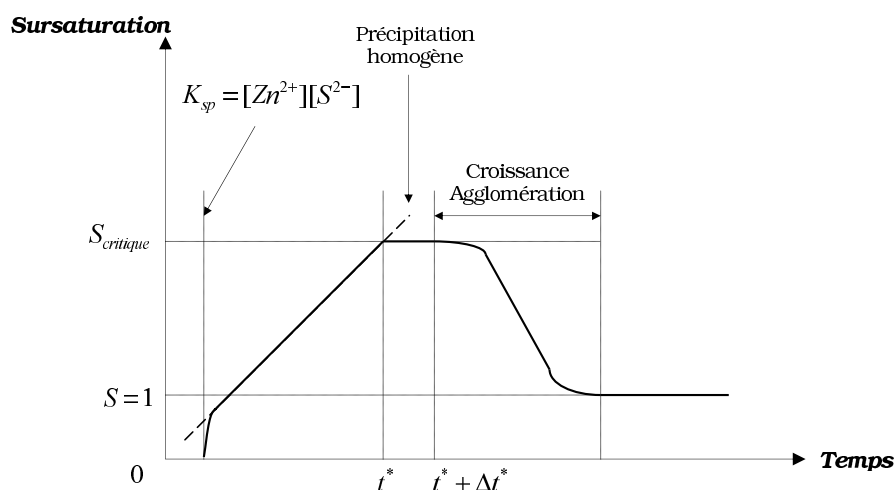


FIG. 2.5 – Représentation graphique sur la formation de particules monodisperses proposé par LaMer [Nomura-2000].

**Etape 2** En l'absence d'agitation mécanique, les collisions sont provoquées par le mouvement Brownien et l'agglomération des cristallites est causée par les forces de Van der Waals (forces d'attraction) : coagulation Brownienne [Eshuis-1994].

Les agglomérats présentent une forme de bâtonnets « chenille » dont la chaîne est constituée de 20 cristallites environ [Eshuis-99]. Ils sont formés de manière isolée et sont libres dans la solution [Celik-90a].

**Etape 3** Ces bâtonnets s'agglomèrent pour former des particules bien sphériques dont la taille est comprise entre 1 et 5  $\mu m$  [Eshuis-1994]. Ces particules présentent une texture fibreuse avec une porosité importante [Scholz-1998].

Sous certaines conditions opératoires, les distributions granulométriques obtenues sont monodisperses. Puisque le phénomène de germination n'est pas limité au temps d'induction, de nouvelles particules sphériques sont formées dans le milieu, leur croissance est contrôlée par diffusion limitante [Celikkaya-1990b].

**Etape 4** Les particules sphériques s'agglomèrent entre elles pour former des agglomérats de grande taille. En effet, l'agitation permet de mettre en mouvement le fluide et donc les particules qu'il porte en provoquant ainsi des chocs entre particules [Eshuis-99].

Une synthèse bibliographique approfondie montre que l'étape 4 n'est pas toujours observée, car la plupart des auteurs s'intéressent uniquement aux étapes 1 à 3. Eshuis et Koning ont étudié brièvement l'étape 4 sans entrer dans le détail, leur description reste cependant très qualitative, et les microphotographies obtenues n'illustrent pas l'effet d'agitation sur la formation des agglomérats [Eshuis-99].

Les auteurs ont du mal à confirmer réellement le nombre et la nature des étapes. Williams et al. explique la formation de ces agglomérats sur deux étapes ; formation d'une particule cubique appelée « *single-crystal core* » sur laquelle les cristallites viennent s'attacher [Will-1985]. Vacassy et al. trouvent trois étapes : formation des cristallites, agglomération des particules primaires puis la formation de particules sphériques uniformes [Vacassy-1998].

Ces différentes propositions, nous poussent à étudier de près la morphologie des agglomérats de  $ZnS$  à structure multi-échelle en cours de la synthèse, et d'en tirer des scénarii de formation.

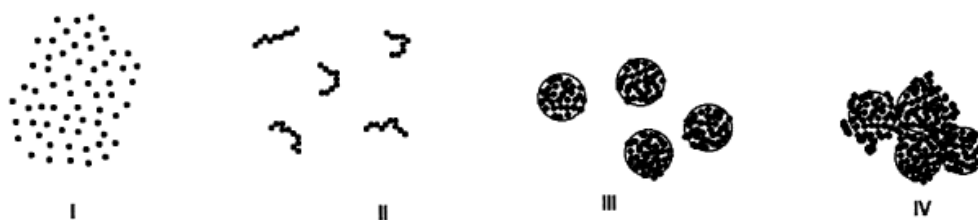


FIG. 2.6 – Les quatre étapes de formation de  $ZnS$  selon [Eshuis-99].

## 2.7 Influence des paramètres opératoires sur la précipitation de $ZnS$

Les effets de la vitesse d'agitation, du pH, de la concentration, de la température, de la viscosité et des contre-ions sur la formation des particules sphériques de sulfure de zinc ont été étudiés par plusieurs auteurs [Celik-90a] [Nomura-2000].

Le volume utilisé pour la précipitation de  $ZnS$  varie entre 10 millilitres [Nomura-2000] et 36 litres [Eshuis-1994]. Pour se faire une idée sur ces effets, nous avons effectué une recherche documentaire dont les résultats sont présentés ci-après.

### 2.7.1 Effet de l'agitation

Dans tous les articles concernant la précipitation homogène du sulfure de zinc, l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation des cristaux de  $ZnS$  n'est presque jamais évoquée. Les auteurs ne s'intéressent souvent qu'à la formation des particules sphériques.

Eshuis et Koning ont étudié cet effet de manière qualitative. Selon eux, la vitesse d'agitation influence faiblement le temps d'induction, et fortement la fréquence de collision entre les particules. La morphologie des cristaux obtenue en fin de précipitation présentent des irrégularités importantes (la surface externe des particules sphériques n'est pas homogène) [Eshuis-99].

### 2.7.2 Effet du pH

La quantité d'acide injectée dans la solution joue un rôle primordial dans la mise en œuvre de la précipitation homogène. Elle décompose la thioacétamide et charge positivement la surface des particules via les ions  $H_3O^+$ . La force ionique créée permet d'obtenir un milieu favorable à l'agglomération des particules. Il en découle deux types de force : les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques [Eshuis-1994].

Un bon déroulement de la décomposition thermique de la thioacétamide impose l'utilisation d'un pH inférieur à 2. La vitesse d'agglomération diminue lorsque l'on passe d'un pH=2 à pH=1 [Eshuis-99]. Pour des valeurs du pH élevées, en particulier à pH=4 (point isoélectrique de  $ZnS$  : 3 à 5,5), la taille des particules sphériques augmente [Vacassy-1998]. Quant aux valeurs du pH comprises entre 4,5 et 6,3, la réaction entre la thioacétamide et le sulfate de zinc a lieu directement sans action thermique [Bow-1960].

Malheureusement nous n'avons pas trouvé dans la littérature des informations complémentaires sur la morphologie des particules formées par ce procédé à différents pH.

### 2.7.3 Effet de la concentration

Dans les différents travaux, la concentration en thioacétamide varie entre 0,1 et 0,8 M, alors que la concentration en sulfate est toujours égale à 0,05 M. La vitesse de germination et la taille des particules sphériques de  $ZnS$  sont fonction croissante de la concentration en thioacétamide [Celikkaya-1990b]. Les moyens expérimentaux utilisés pour suivre la concentration en  $TAA$  sont en mode off line. La littérature ne donne aucune précision de l'influence de la concentration en  $TAA$  sur la morphologie des particules obtenues.

Pour mieux connaître le système réactionnel et pouvoir en tirer des informations concernant la formation des particules, il faudrait suivre la concentration en  $TAA$  en temps réel (production et consommation des ions sulfures), et en déduire la quantité de  $ZnS$  formée au cours de la synthèse. Nous présenterons dans la partie résultats expérimentaux de notre travaux, une méthode originale permettant de répondre à cette problématique en validant nos expériences par comparaison au modèle proposé par Peeters.

#### 2.7.4 Effet de la température

La température représente un paramètre pertinent pour la décomposition thermique de la thioacétamide. Elle agit sur l'activité de tous les ions présents dans la solution. Cette décomposition a été effectuée dans une gamme de température comprise entre  $60^\circ$  et  $90^\circ\text{C}$  [Peet-1974]. Puisque la température influence les mesures de la conductivité et de la force électromotrice, les auteurs ont recouru à des méthodes off line : spectrophotométrie, chimique par destruction.

Depuis 1974, la méthode spectrophotométrique a été abandonnée à cause d'une absorption mutuelle (fort recouvrement des bandes d'absorption) de l'acide thioacétique ( $TA$ ) et la thioacétamide ( $TAA$ ) [Peet-1974]. Cependant, à partir de 1984, la même méthode a été réutilisée pour suivre la concentration en  $TAA$  en fonction du temps [Wil-1984]. Aucune étude ne confirme la précision de cette méthode. L'étude de la morphologie des particules n'a pas eu lieu en fonction de ce paramètre.

Dans la partie étude expérimentale, nous avons évité la méthode spectrophotométrique en la remplaçant par une méthode simple combinant conductimétrie et pH-métrie.

#### 2.7.5 Effet de la viscosité

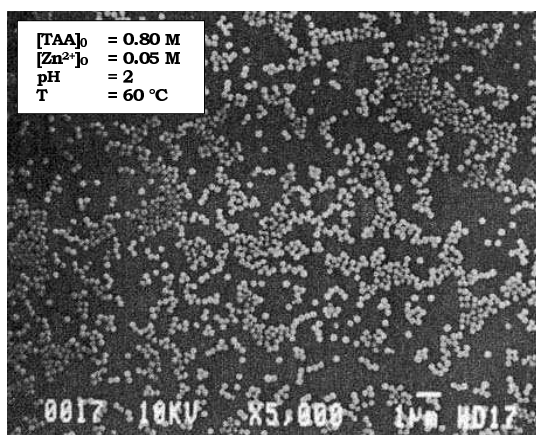
L'augmentation de la viscosité se fait par l'ajout de la glycérine dans la solution dont l'effet est de retarder la coagulation Brownienne ; le temps de croissance augmente et la taille des cristallites prend plus d'ampleur. L'efficacité d'agglomération entre ces cristallites est faible ; la taille des particules sphériques obtenues est une fonction décroissante de la viscosité. A titre d'exemple, pour une viscosité vingt fois supérieure par rapport à celle de l'eau, la taille des particules sphériques diminue de 90 % d'environ [Eshuis-1994].



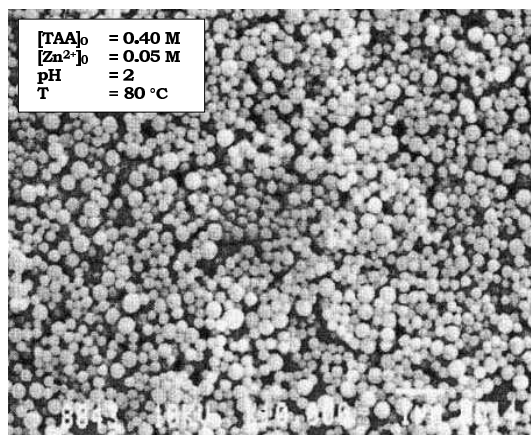
## 2.7.6 Effet des contre ions

La précipitation a été effectuée en présence de différents anions; acétate ( $CH_3COO^-$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), chlorure ( $Cl^-$ ) et sulfate ( $SO_4^{2-}$ ). Le cation utilisé est  $Zn^{2+}$ . La distribution granulométrique et la texture des particules varient considérablement avec la nature des anions et la vitesse de génération des ions sulfures [Celik-90a].

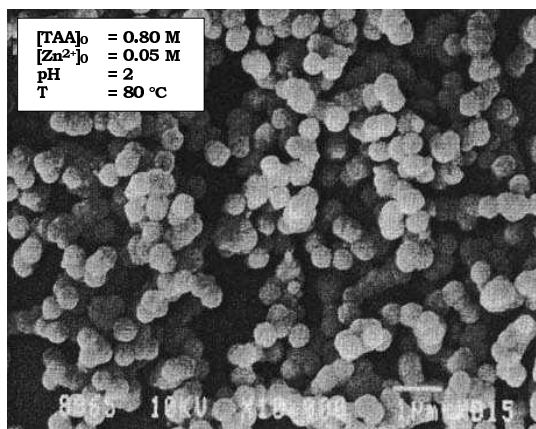
Il est évident que cette vitesse dépend des paramètres opératoires (concentration des réactifs, température, pH...), alors que l'effet des anions sur la morphologie reste un problème difficile à résoudre. Les différentes images obtenues sont présentées dans la figure 2.7.



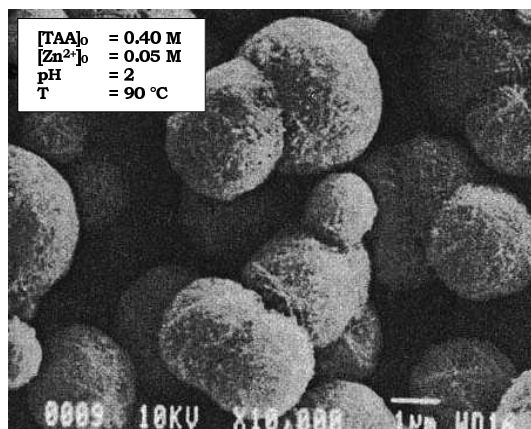
a – Contre ion : Acétate



b – Contre ion : Nitrate



c – Contre ion : Chlorure



d – Contre ion : Sulfate

FIG. 2.7 – Images obtenues au MEB par différents contre ions [Celik-90a].

Les morphologies obtenues pour ces différents systèmes ne présentent aucune information sur la présence d'une texture fibreuse (chenilles), sauf dans le cas où le sulfate est utilisé comme contre ion. Sous certaines conditions opératoires, le tableau 2.5 montre les résultats obtenus sur le temps d'induction et le diamètre moyen des particules sphériques.

Contre ion	Symbole	$t^1$ (min)	$d_p^2$ ( $\mu m$ )
Acétate	$AcO^-$	5	0,3
Nitrate	$NO_3^-$	10	1,0
Chlorure	$Cl^-$	11	1,0
Sulfate	$SO_4^{2-}$	13	3,5

<sup>1</sup>Temps d'induction

<sup>2</sup>Diamètre des particules sphériques

TAB. 2.5 – Effet des contres ions sur la formation des particules de ZnS [Celik-90a] ( $[TAA]_0=0,4$  M,  $[Zn^{2+}]=0,05$  M, pH=2 et T=60 °C) .

Bien que les conditions opératoires soient les mêmes pour les différents anions utilisés lors de la précipitation, cela n'empêche pas d'avoir une germination dont les temps d'induction sont très différents. La concentration initiale en  $Zn^{2+}$  n'influence pas ce temps. Le diamètre des particules de  $ZnS$  dépend de la nature de l'anion. En utilisant le sulfate comme contre ion, la vitesse de croissance est faible comparée à celle des autres systèmes (acétate, nitrate et chlorure). Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi l'ion sulfate comme contre ion et ceci pour plusieurs raisons :

- La vitesse de formation des particules est faible, ce qui rend l'expérience contrôlable et plus facile à réaliser (suivi des concentrations en réactifs, prélèvement d'échantillons...),
- La distribution moyenne de taille des particules sphériques est de l'ordre 3,5  $\mu m$ , faciles à observer au MEB,
- La texture est fibreuse, ce qui suppose la présence des particules à structure multi-échelle.

### 2.7.7 Tableau récapitulatif des effets des paramètres sur la formation de ZnS

Eshuis et Koning (1999) ont donné un tableau qui résume l'influence des paramètres opératoires (pH, contre ion, viscosité et la vitesse d'agitation) sur les transitions entre les quatre étapes de formation de ZnS (tab. 2.6).

Transition	pH	contre ion	viscosité	agitation
I → II	fort	faible	faible	pas d'influence
II → III	fort	fort	fort	faible
III → IV	fort	pas d'influence	faible	fort

TAB. 2.6 – Influence des paramètres opératoires sur la formation multi-échelle de  $ZnS$ .

## 2.8 Modèle mathématique appliqué à la précipitation homogène du sulfure de cadmium

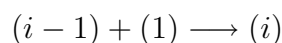
Plus récemment, le groupe de Privman a développé un modèle mathématique permettant de décrire la formation des particules sphériques monodisperses. Ce modèle est considéré comme dynamique, et se divise en deux processus :

Le premier processus concerne la germination des particules primaires dans la solution saturée. Ces particules primaires ont une taille très petite ( $\approx \text{nm}$ ), et croissent par diffusion par capture des molécules de solutés sur leur surface.

Quant au deuxième processus, les particules primaires s'agglomèrent pour former des cristaux appelés particules secondaires ( $\approx \mu\text{m}$ ).

Privman a donné deux versions de sa modélisation. Nous allons les décrire successivement. La première est relative à une précipitation homogène en général, la deuxième est relative à la précipitation de  $CdS$  en présence de  $TAA$ .

**Première version, Privman 1999 :** Les particules primaires (concentration  $N_1$ ) sont les germes (contenant  $n$  molécules de soluté) issus de la nucléation à partir d'une solution contenant un soluté de concentration  $c$ . La vitesse de nucléation est  $r_N(c)$ . Elle obéit à une loi de type Volmer. Les particules primaires s'associent pour former des agglomérats secondaires (i-mer). Il est supposé qu'un i-mer (concentration  $N_i$ ) se forme par agglomération Brownienne irréversible suivant la quasi-réaction :



Les fonctions  $N_i(t)$  et  $c$  obéissent ainsi aux équations couplées :

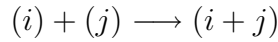
$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= 4\pi(R_{i-1} + R_1)(D_{i-1} + D_1)N_1N_{i-1} - 4\pi(R_i + R_1)(D_i + D_1)N_1N_i \\ \sum_{i=1}^{\infty} iN_i &= \int_0^t r_N(c, t') dt' \\ \frac{dc}{dt} &= -nr_N(c)\end{aligned}$$

Le seul paramètre ajustable est la tension interfaciale qui apparaît dans  $r_N(c)$ . On montre que la distribution en agglomérat secondaire est monodisperse, mais que la taille correspondante n'est pas la bonne (comparaison à des expériences) [Privman-1999].

### Deuxième version, Libert (et Privman) 2003 :

Contexte : formation de  $CdS$  par décomposition de la  $TAA$ .

Mécanisme : décomposition lente de la  $TAA$  (concentration  $C_A$ ), formation très rapide du monomère « moléculaire »  $CdS$  (concentration  $c$ ), germination de la particule primaire (contenant  $n$  molécules), agglomération Brownienne irréversible suivant la quasi-réaction :



Equations :

$$\begin{aligned}\frac{dN_i}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m 4\pi(R_{i-m} + R_m)(D_{i-m} + D_m)N_mN_{i-m} - \sum_{m=1}^{\infty} 4\pi(R_i + R_m)(D_i + D_m)N_mN_i \\ \frac{dN_1}{dt} &= r_N(c, t) - 2 \sum_{i=1}^m 4\pi(2R_1)(2D_1)N_1^2 - \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi(R_1 + R_m)(D_1 + D_m)N_mN_1 \\ \frac{dc}{dt} &= -nr_N(c) + f(C_A, T)\end{aligned}$$

Avec,  $i > 1$ , et  $f(C_A, T)$  est la vitesse de décomposition de la  $TAA$ .

L'apport personnel des auteurs est de supposer que seuls les petits agglomérats ( $i < i_{max}$ ) sont mobiles et sont les moteurs de l'agglomération. Il intègre cette hypothèse dans les équations précédentes. Ainsi, on obtient une suspension monodisperse d'agglomérat secondaire.

La figure 2.8 présente les distributions granulométriques en fonction du temps obtenues lors de la précipitation du sulfure de cadmium. Une bonne adéquation entre le modèle et les résultats sont observés essentiellement pour des temps inférieurs à 1200 s [Libert-2003a].

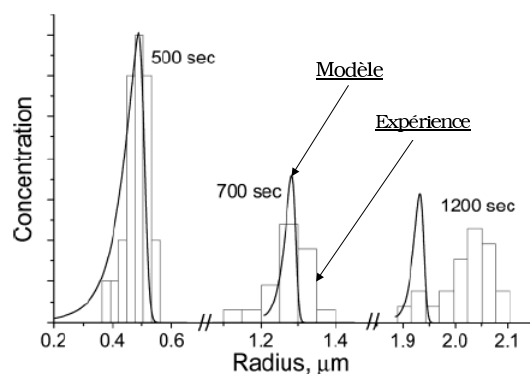


FIG. 2.8 – Evolution des distributions granulométriques des agglomérats sphériques au cours de la synthèse : expérience et modélisation ( $[Cd^{2+}]/[S^{2-}]=1$ ,  $[HNO_3]=0,3$  mol/l et  $T=80$  °C).

## 2.9 Conclusion

Cette synthèse bibliographique montre que la précipitation du sulfure de zinc a été largement étudiée antérieurement. Il s'avère que la synthèse homogène, utilisant la thioacétamide, est la méthode efficace et la plus fiable pour produire des agglomérats sphériques à structure multi-échelle. L'étude présentée dans les chapitres suivants reposera sur celle-ci.

Malheureusement, les études cinétiques publiées de précipitation et les données expérimentales correspondantes sont incomplètes; la description des mécanismes de germination, de croissance et d'agglomération sont trop qualitatives. Comme Celikkaya l'indique dans son article [Celik-90a], ce manque de précision est expliqué aussi par la difficulté induite par la toxicité que présente la décomposition thermique de la thioacétamide qui dégage du  $H_2S$  gazeux. Cela nous a rendu la tâche difficile sur deux points : imaginer une installation complète et sécurisée en utilisant d'autres moyens expérimentaux (conductimétrie, pH-métrie et turbidimétrie), et, comparer les résultats entre les différents travaux.

L'objectif premier de ce travail est de développer une méthodologie pour suivre quantitativement, au cours du temps, les concentrations des différents réactifs ou produits, la sursaturation, la fraction volumique en  $ZnS$  formé, les différentes échelles de taille. L'objectif second est, à la lumière des résultats expérimentaux obtenus, de répondre aux questions posées dans l'Introduction générale.