

## SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MONTMORILLONITES INTERCALÉES AU TITANE

H. L. KHALFALLAH-BOUDALI\*, A. GHORBEL\*, D. TICHIT\*\*, F. FIGUÉRAS\*\*

\* *Laboratoire de chimie des matériaux et catalyse, Département de chimie, Faculté des sciences,  
Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

\*\* *Laboratoire de chimie organique physique et cinétique chimique appliquée, ENSC, Montpellier, France.*

(Soumis en septembre 1992, accepté en mai 1993)

### RESUME

Une argile intercalée au titane est synthétisée par réaction d'une solution  $TiCl_4/HCl$  avec une montmorillonite sodique. Le solide obtenu de surface spécifique  $316 \text{ m}^2/\text{g}$  et de volume microporeux  $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$  demeure stable jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Les piliers d'oxyde de titane  $TiO_2$  ont des dimensions variant de 17 à  $15 \text{ \AA}$  suivant la température de calcination. L'intercalation du titane dans l'argile dépend du rapport  $H^+/Ti$  dans la solution d'intercalation.

### ABSTRACT

Titania pillared montmorillonite was prepared by the reaction of Na-Montmorillonite with polymeric Ti cations, formed by partial hydrolysis of  $TiCl_4$  in  $HCl$ . The resulting  $TiO_2$ -cross-linked montmorillonite has a surface area of  $316 \text{ m}^2/\text{g}$  and pore volume of about  $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$  and is thermally stable up to  $500^\circ\text{C}$ . The pillar heights of the product heated at a temperature  $> 100^\circ\text{C}$  was  $17-15 \text{ \AA}$ . The uptake of  $TiO_2$  by the montmorillonite depends on the ratio  $H^+/Ti$  in the solution.

### INTRODUCTION

L'intercalation d'une argile consiste à insérer entre ses feuillets des espèces cationiques judicieusement choisies, ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une structure microporeuse. Après calcination du matériau obtenu, les polycations intercalés se transforment en piliers d'oxyde stables à haute température. Plusieurs travaux ont concerné l'intercalation par l'Al (Réf. 1, 2, 3, 4, 5), Zr (Réf. 6, 7) Cr (réf. 8, 9, 10), Si (Réf. 11, 12, 13), Ni (Réf. 14), Fe (Réf. 15)...

Peu de travaux ont porté sur l'intercalation par du titane, les quelques résultats publiés de Sterte (Réf. 16) ; Yamanaka et Col. (Réf. 17) et Bernier et Col. (Réf. 18) ont toutefois rapporté des propriétés intéressantes de ces solides avec des distances interfoliaires et des surfaces spécifiques élevées.

Nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'étude de l'influence du rapport molaire  $H^+/Ti = x$  de la solution d'intercalation sur le pontage par des piliers d'oxyde de titane des montmorillonites sodiques, leur caractérisation physico-chimique ainsi que la stabilité thermique de ces solides.

MATIERE DE DEPART ET TECHNIQUES EXPERIMENTALESMatière de départ : La montmorillonite

L'argile de départ utilisée pour la préparation est une montmorillonite raffinée par la Société CECA (Honfleur France). Elle a été rendue homoionique, par échange avec des cations  $\text{Na}^+$ . Elle est constituée par des particules de diamètre moyen  $< 0,5 \mu\text{m}$ . Sa capacité d'échange cationique est de 0,8 meq/g. Sa composition sous forme d'oxydes est en pourcentages pondéraux :

$\text{SiO}_2$ : 58,6 %	$\text{MgO}$ : 1,9 %	$\text{TiO}_2$ : 0,3 %
$\text{K}_2\text{O}$ : 0,2 %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 20,4 %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3,4 %
$\text{Na}_2\text{O}$ : 3,1 %	$\text{H}_2\text{O}$ : 12,1 %	

Solution d'intercalation :

Les solutions d'intercalation sont préparées en ajoutant goutte à goutte le tétrachlorure de titane  $\text{TiCl}_4$  pur dans une solution d'acide chlorhydrique 6 M. A ce mélange on ajoute de l'eau distillée, de manière à obtenir une concentration finale en titane 0,82 M et en acide chlorhydrique de 0,2 M ou 1 M selon le rapport  $\text{H}^+/\text{Ti}$  désiré égal à 0,24 ou 1,2. Les solutions d'intercalation utilisées sont fraîchement préparées puisqu'il a été observé que le vieillissement prolongé de ces solutions conduit à la formation d'un précipité blanc identifié par DRX comme étant de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ .

Préparation de l'argile intercalée

2 g d'argile sont dispersés par agitation constante durant au moins 5 heures dans 0,5 l d'eau distillée. Tout en maintenant l'agitation on ajoute goutte à goutte la solution d'intercalation ( $\text{TiCl}_4/\text{HCl}$ ) fraîchement préparée pour obtenir un rapport  $\text{Ti}/\text{argile} = 10 \text{ mmol}/\text{g}$  et  $\text{H}^+/\text{Ti} = 0,24$  ou 1,2. L'agitation est ensuite prolongée au moins 16 heures à température ambiante et enfin le solide est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée.

L'argile pontée est obtenue à partir des argiles ainsi intercalées en effectuant une calcination sous air jusqu'à une température déterminée avec une vitesse de chauffe de  $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ . Les échantillons seront respectivement notés par la suite PILC-Ti-0,24 et PILC-Ti-1,2.

Caractérisation physico-chimique des Argiles intercalées

L'analyse chimique du titane dans les échantillons est effectuée par colorimétrie à partir de la solution du complexe de titane jaune orangé formé par addition de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique (Réf. 19). La structure des argiles intercalées est étudiée par diffraction des RX sur des plaquettes orientées obtenus en déposant une goutte de la suspension aqueuse d'argile sur une plaquette en verre qui est séchée à température ambiante. On obtient ainsi une orientation préférentielle des particules selon les plans (001) conduisant

à des spectres du type de ceux portés sur la figure 1 pour l'argile de départ. Le diffractomètre des RX utilisé est un goniomètre CGR utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

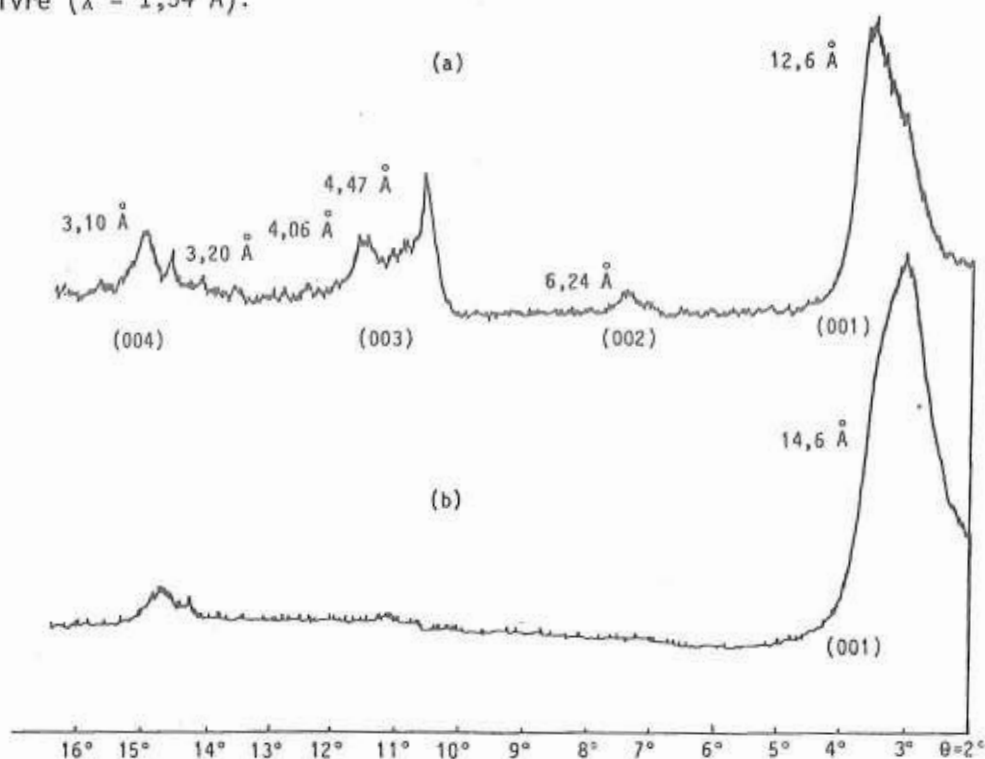


Figure 1 : Diffractogrammes de Rayons X de l'argile non intercalée.

- a) Spectre de poudre.
- b) Spectre de la plaquette orientée.

La détermination des surfaces spécifiques des échantillons est réalisée par volumétrie à partir de l'adsorption de l'azote 77 K et l'application de l'équation de BET (Réf. 20). Les volumes microporeux sont calculés au moyen de l'équation de Dubinin appliquée à l'isotherme d'adsorption (Réf. 21). La distribution poreuse est obtenue par l'exploitation de l'isotherme de désorption en appliquant la méthode B.J.H. (Réf. 22).

### Résultats et discussion

Plusieurs types d'espèces cationiques sont présentes dans les solutions d'hydroxyde de Ti, dépendant du degré d'hydrolyse du sel de départ (Réf. 23).

Les diffractogrammes de rayons X des argiles intercalées PILC-Ti-0,24 et PILC-Ti-1,2 (tableau 1) sont représentés sur la figure 2.

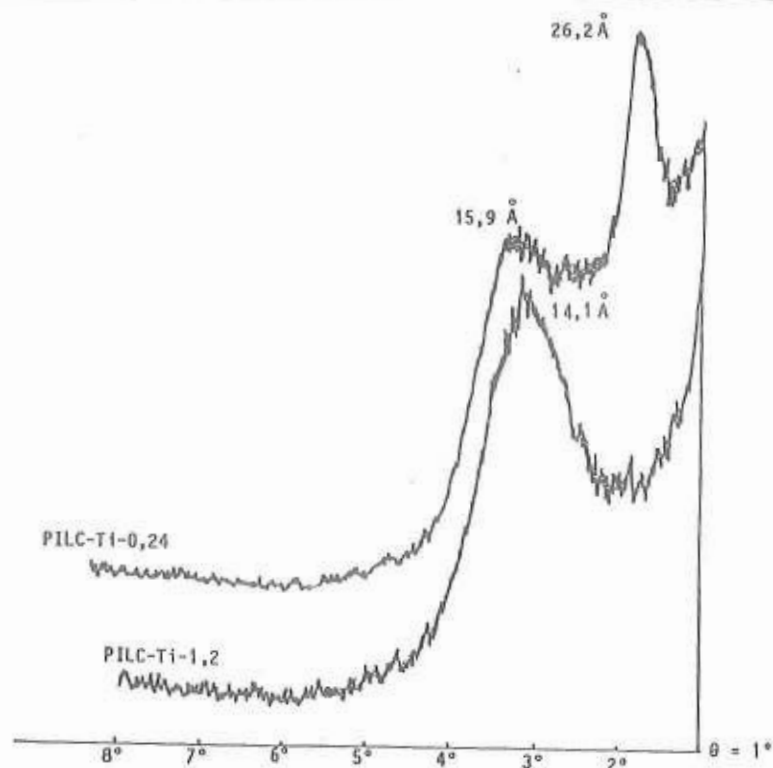


Figure 2 : Evolution de la raie 001 en fonction du rapport  $H^+/Ti$  pour  $n = Ti/Argile = 10$  mmol/g.

Tableau 1 : Evolution de la raie 001 en fonction du rapport  $H^+/Ti$ .

Echantillons	$H^+/Ti$	$d_{001}$ (Å)
PILC-Ti-1,2	1,2	14,1
PILC-Ti-0,24	0,24	26,2 15,9

Dans le cas où le rapport  $H^+/Ti$  est de 1,2 on observe une raie (001) large dont la position correspond à une distance réticulaire  $d_{001}$  de 14,1 Å. Cette raie caractérise l'argile non intercalée et/ou intercalée par des espèces monomères ou dimères d'hydroxyde de titane.

En revanche lorsque le rapport  $H^+/Ti = 0,24$  le diffractogramme fait apparaître à côté de la raie précédente de faible intensité une autre raie correspondant à une distance réticulaire de 26,2 Å ce qui traduit une intercalation de l'argile par des polycations de dimensions environ 17 Å, l'épaisseur du feuillet de la montmorillonite étant de 9,6 Å.

Les résultats de caractérisation par DRX, volumétrie et analyse chimique montrent que le rapport  $H^+/Ti$  de la solution d'intercalation détermine la nature

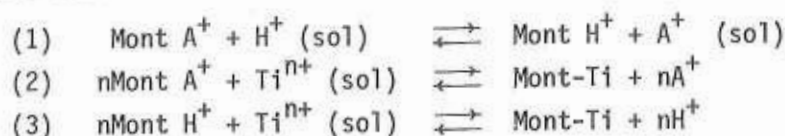
des produits obtenus. Le degré de polymérisation des espèces d'hydroxyde de Ti augmente lorsque  $H^+/Ti$  décroît de 1,2 à 0,24. Pour  $H^+/Ti = 1,2$  la solution contient essentiellement des monomères et des dimères. Pour  $H^+/Ti = 0,24$  les polycations de dimensions de l'ordre de  $17 \text{ \AA}$  sont majoritaires.

La réaction d'intercalation avec l'hydroxyde de Ti est une réaction d'échange d'ions qui du fait du pH acide des solutions, se fait également en présence de protons (tableau 2). Il y a donc compétition entre ces différentes espèces. L'échange est favorable aux cations ayant les rapports charge/rayon les plus élevés.

Tableau 2 : Evolution du pH en fonction du temps d'intercalation.

Echantillons	pH au début de l'intercalation	pH du mélange après 16 heures	pH du mélange après 24 heures
Argile non intercalée	8	8	-
PILC-Ti-1,2	1	1	-
PILC-Ti-0,24	1,2	1,2	1,06

Les différents équilibres d'échange de l'argile peuvent être formalisés selon les 3 équations suivantes :



La réaction (1) montre qu'à pH acide l'argile est préférentiellement échangée par les  $H^+$ . La quantité de Ti retenue selon les réactions (2) et (3) est alors faible.

D'autre part la nature des espèces Ti en solution fixées selon (2) et (3) détermine le produit obtenu. Dans le cas du rapport  $H^+/Ti = 1,2$  les monomères et dimères qui sont majoritaires donnent des distances réticulaires de 14 à 15  $\text{Å}$ . Pour  $H^+/Ti = 0,24$  les polycations qui sont les constituants principaux conduisent à des distances réticulaires de 26,2  $\text{Å}$ .

L'analyse chimique montre que la quantité de titane retenue par l'argile augmente lorsque la valeur du rapport  $H^+/Ti$  de la solution d'intercalation diminue pour atteindre une limite de l'ordre de 5 mmoles/g (Réf. 16) pour  $H^+/Ti = 0,24$  (tableau 3).

Tableau 3 : Analyse de la quantité de titane intercalée dans les échantillons étudiés.

Echantillons	H <sup>+</sup> /Ti	Ti solution/Argile (mmoles/g)	Ti retenu/Argile (mmoles/g)
PILC-Ti-1,2	1,2	10	2,58
PILC-Ti-0,24	0,24	10	4,91

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'échantillon sont du type II selon la classification de BET (figure 3). L'augmentation de surface spécifique observée par rapport à celle de la montmorillonite sodique de départ est due à la réaction d'intercalation déjà mise en évidence par DRX.

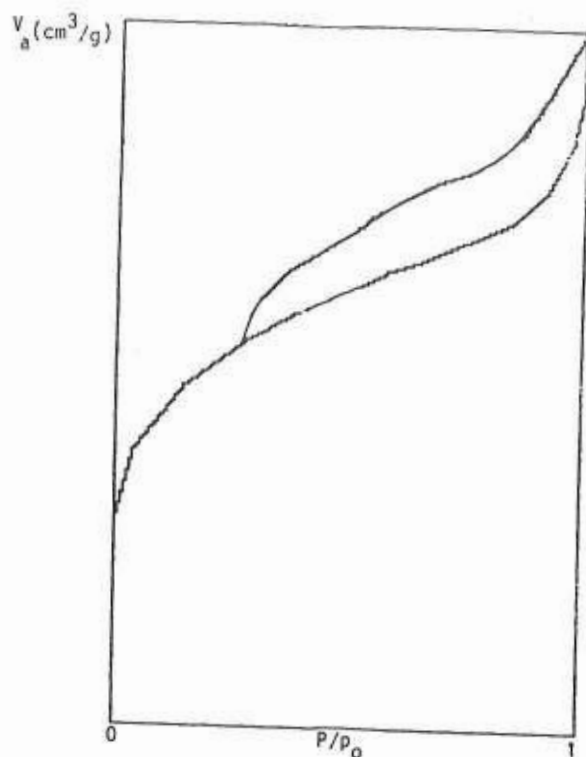


Figure 3 : Isotherme d'adsorption - désorption de l'échantillon PILC-Ti-0,24.

L'étude de la répartition des pores de l'échantillon PILC-Ti-0,24 présentant la raie (001) à 26,2 Å (figure 4) montre que celui-ci développe principalement une texture microporeuse traduisant l'intercalation des polymères de titane entre les feuillets de l'argile.

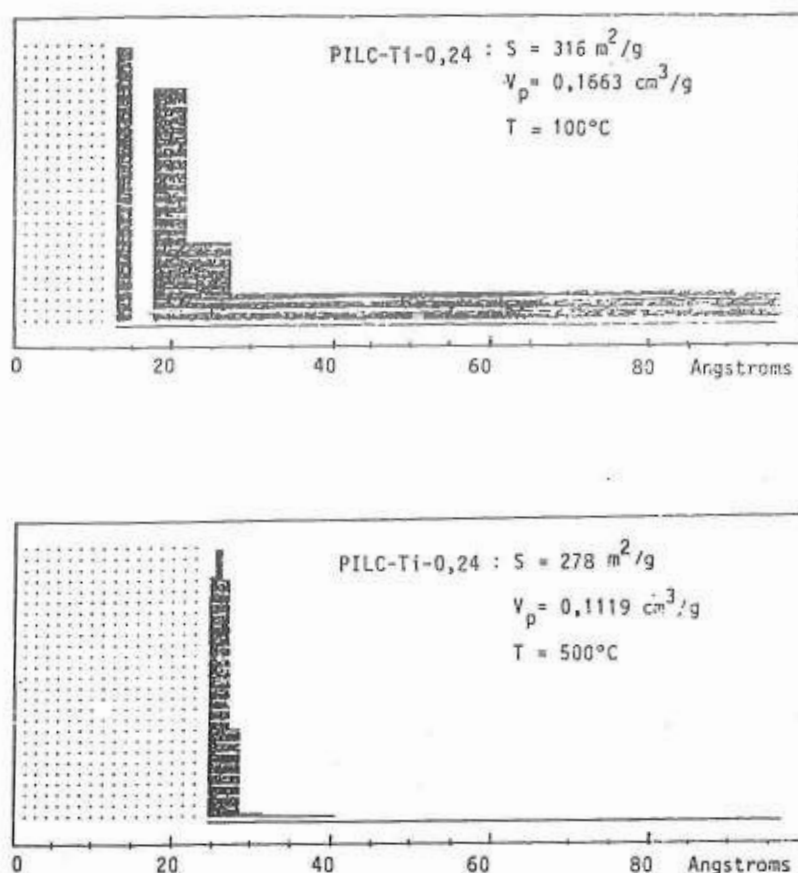


Figure 4 : Distribution poreuse de l'échantillon PILC-Ti-0,24 calciné à  $100^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ .

D'autre part on note une faible proportion de mésopores pouvant être formés par l'empilement irrégulier de tactoïdes. Il développe une surface spécifique supérieure à  $310 \text{ m}^2/\text{g}$  et une microporosité de l'ordre de  $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$  résultant de l'intercalation des polycations. Cette structure poreuse et la surface spécifique élevée sont conservées après la calcination de l'échantillon à  $500^\circ\text{C}$  qui conduit à la formation des piliers rigides d'oxydes de titane.

#### Etude de la stabilité thermique

L'étude de la stabilité thermique de PILC-Ti-0,24 ayant la structure la plus ouverte montre que la calcination jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  permet de conserver un espacement interfoliaire de  $15 \text{ \AA}$  (Figure 5). La distance réticulaire décroît de  $26,2 \text{ \AA}$  à  $23,6 \text{ \AA}$  dès  $200^\circ\text{C}$  et n'est plus modifiée pour des températures plus élevées allant jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . La raie à  $15,9 \text{ \AA}$  correspondant à l'argile non intercalée ou intercalée par des monomères ou dimères de titane s'élargit et son intensité diminue lorsque la température de calcination augmente. Elle disparaît aux environs de  $500^\circ\text{C}$ .



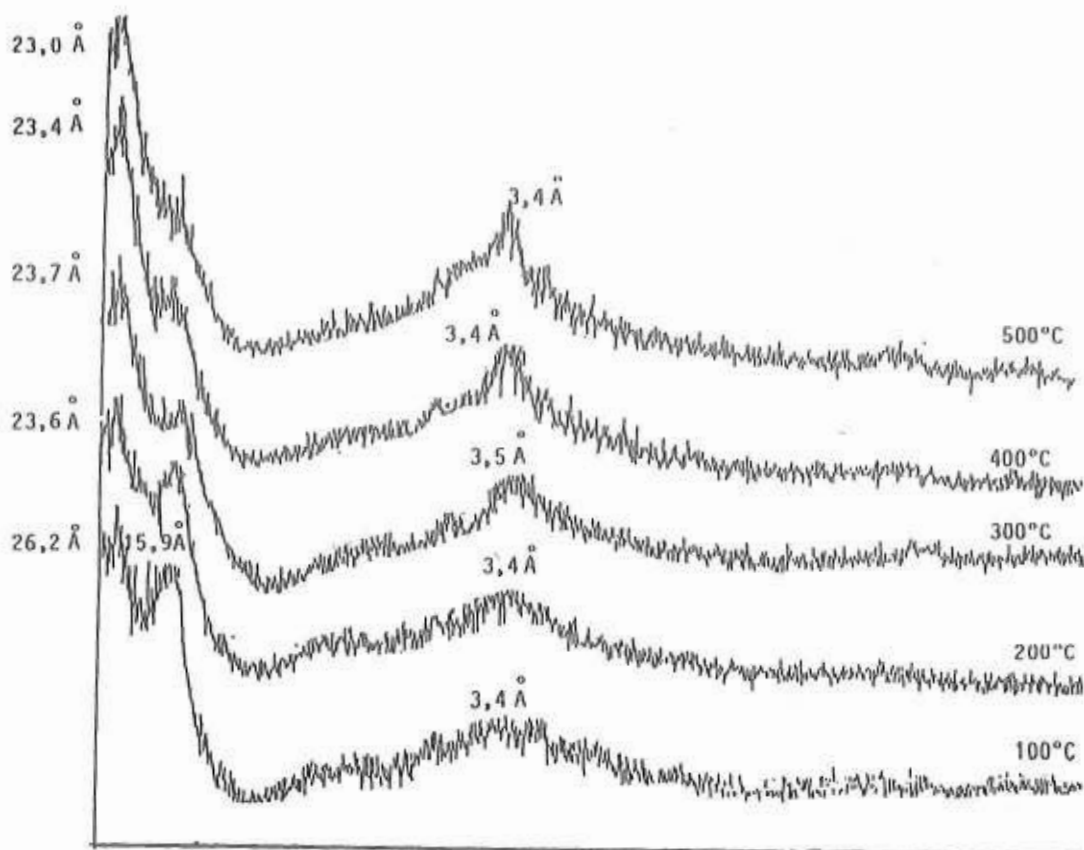


Figure 5 : Evolution de la raie 001 en fonction de la température de calcination de l'échantillon PILC-Ti-0,24.

Le polycation inséré entre les feuillets de l'argile se transforme donc par traitement thermique en oxyde de titane pour former des piliers rigides de 15 Å environ stables à haute température (raie à 23,6 Å).

La disparition à 500°C de la raie à 15,9 Å traduit la déshydroxylation des monomères et dimères qui persistent à haute température ont une longueur de chaîne environ 4 fois plus importante que la taille des monomères ou dimères. L'augmentation de l'intensité de la raie à 3,5 Å (figure 5) caractéristique de la température de calcination (Réf. 16), traduit la cristallisation progressive de cette phase provenant essentiellement de l'hydroxyde de titane non intercalée et ne participant pas à la formation des piliers ainsi que des monomères et dimères pouvant migrer hors de l'espace interfoliaire.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur l'échantillon PILC-Ti-0,24 montre une perte de masse continue jusqu'à 500°C (figure 6). Cette perte de 20 % est due à une déshydratation suivie d'une déshydroxylation des OH associés essentiellement aux polycations de titane intercalés pour former l'oxyde mis en



évidence par DRX. A cette température la déshydroxylation des feuillets de l'argile intervient également. Entre 500 et 700°C on remarque une légère diminution de masse d'environ 2 % due à la déshydroxylation plus poussée des feuillets de l'argile. A partir de 700°C la masse demeure constante.

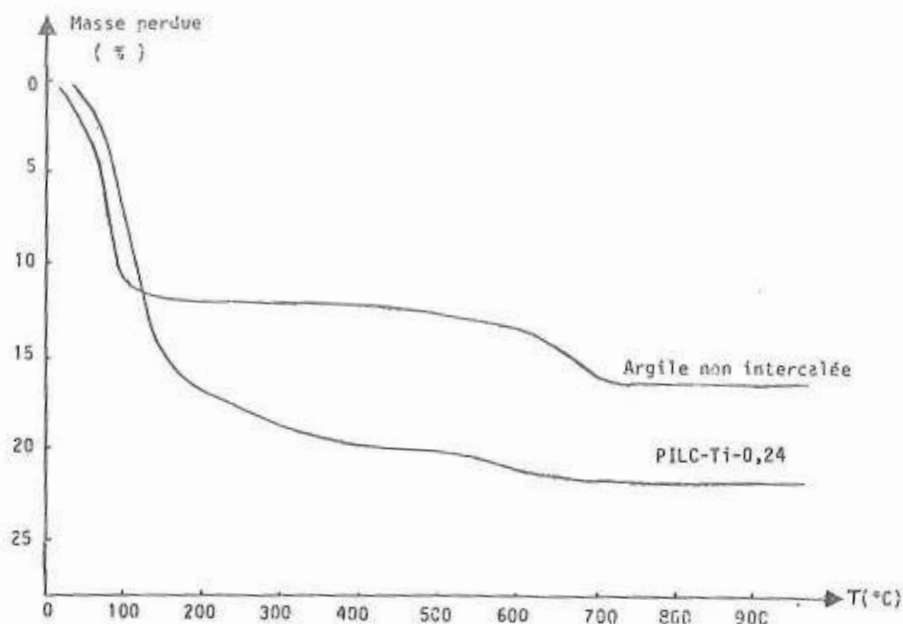


Figure 6 : Variation de la perte de masse en fonction de la température de calcination.

L'étude de l'évolution de la surface spécifique de l'échantillon PILC-Ti-0,24 calciné de 100 à 600°C (tableau 4) montre que celle-ci reste sensiblement constante jusqu'à 500°C et décroît ensuite légèrement pour atteindre la valeur  $235 \text{ m}^2/\text{g}$  à 600°C.

Le fait que cette surface soit peu affectée par la calcination jusqu'à 500°C et garde une valeur encore importante à 600°C traduit la bonne stabilité thermique du solide ponté par des piliers dont la DRX conduit à supposer que la structure est voisine de celle de l'anatase observée pour la phase excédentaire.

Tableau 4 : Evolution de la raie 001, de la surface BET et de la microporosité de l'échantillon PILC-Ti-0,24 en fonction de la température de calcination.

Température de calcinations (°C)	ECHANTILLON PILC-Ti-0,24		
	$d_{001}$ (Å)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
100	26,2	316	0,1663
300	23,7	274	-
400	23,4	286	-
500	23,0	278	0,1119
600	-	235	-

### CONCLUSION

Le présent travail a montré que le rapport  $H^+/Ti$  représente un facteur déterminant pour la préparation des argiles pontées puisqu'il conditionne, à travers la nature des espèces intercalées, la quantité de titane retenue dans l'argile. En particulier lorsque ce rapport a une valeur faible de 0,24 on obtient les meilleurs intercalations avec l'insertion entre les feuillets des quantités les plus importantes de titane du fait de l'existence préférentielle de polycations et de la présence d'une faible quantité de monomères et dimères entrant en compétition avec ces derniers à rapport  $H^+/Ti$  plus élevé.

L'étude de la stabilité thermique des argiles intercalées montre que la calcination transforme les polycations entre les feuillets en piliers rigides d'oxyde de titane  $TiO_2$  stables à haute température. On obtient alors un solide microporeux de surfaces spécifiques de l'ordre 280 m<sup>2</sup>/g avec un espacement interfoliaire de 15 Å environ à 500°C.

### REFERENCES

1. N. Lahav, U. Shani and J. Shabtai: Clays and Clay minerals 26 (1978)-107-115.
2. M. L. Ocelli and R. M. Tindna: Clays and Clay Minerals 31(1), (1983), 22-28.
3. F. Figueras "Pillared Clays as catalysts": Catal. Rev. Eng. 30 (3), (1988)-457.
4. D. Tichit, F. Fajula F. Figueras, B. Ducourant, G. Mascherpa, C. Gueguen and J. Bousquet: Clays Clay Miner., 36 (1988) - 369.
5. J. Sterte and J. E. Otterstedt: Mat. Res. Bull., 21 (1986)-1159.
6. S. Yamanaka and G. W. Brindley: Clays and Clay Minerals 27 (2), (1979)-119-124.
7. R. Burch and C. I. Warburton: Journal of Catal. 97 (1986). 503-510.
8. M. S. Tzou and T. J. Pinnavaia: Catal. Today, 2 (1988) 243.
9. G. W. Brindley and S. Yamanaka: Amer. Mineral., 64 (1979) 830.
10. T. J. Pinnavaia, Mingshintzou and S. D. Landau: J. Amer. Chem. Soc. 107 (1985), 4783 - 4785.

11. T. Endo, M.M. Mortland and T. J. Pinnavaia: *Clays and Clay Miner.*, 29 (1981) 153.
12. F. Figueras A Matrod G. Fetter A. Thrierr: *J. Catal.*, 119 (1989) 91.
13. J. Sterte and J. Shabtai: *Clays and Clay Miner.* 35 (6) 1987 - 429.
14. R. H. Loeppert, M. M. Mortland and T. J. Pinnavaia: *Clays and Clay Minerals* 27 (1979) 201.
15. S. Yamanaka, T. Nishihara and M. Hattori: *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* 111 (1988) 283.
16. J. Sterte: *Clays Clay Miner.*, 34 (1986) 658.
17. S. Yamanaka T. Nishihara M. Hottori and Y. Suzuki; *Mat. Chem. Phys.*, 17 (1987) 87.
18. A. Bernier, L. F. Admaiai and P. Grange: *App. Catal.* 77 (1991). 269-281.
19. P. Pascal: *Nouveau traité de Chimie Minérale Tome IX*, Masson, (1963).
20. S. Brunauer, P. Emmet and Teller: *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
21. M. Dubinin: *Russ. J. Phys. Chem.* 39 (1965) 697.
22. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: *J. Am. Chem. Soc.* (1951) 73-373.
23. Einaga, H. (1979) Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na, H) Cl solution : *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 1917 - 1919.