

Algunos aspectos de la síntesis y caracterización de óxidos mixtos de Ti-Si y Nb-Si

HUGO A. ROJAS¹
GLORIA BORDA¹
JOSÉ J. MARTÍNEZ¹
JULIO C. CASTAÑEDA¹

¹ Grupo de Catálisis (CG-LIPTC). Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Boyacá - Colombia
hurojas@udec.cl

Resumen

Las propiedades químicas/electroquímicas y ácidas de los óxidos binarios de Ti-Si y Nb-Si los hacen buenos candidatos como catalizadores en reacciones de deshidratación, fotocatalisis y oxidación (1), en adición, la interacción fuerte metal soporte (SMSI) y la posibilidad de obtener materiales con una alta área superficial (2), hace que estos sólidos, muestren un gran potencial como soportes catalíticos. Del procedimiento de síntesis depende la estructura del TiO_2 y del Nb_2O_5 sobre la superficie de la sílice (3) y por tanto sus propiedades como soporte o como catalizador, la presente revisión resume algunos aspectos de la síntesis y caracterización y da cuenta de sus principales aplicaciones en catálisis.

Abstract

Binary oxides of Ti-Si and Nb-Si are materials interesting due to broad range of applications principally its chemicals and electrochemical and acids properties can be good candidates as catalysts in. dehydration, photocatalyst and oxidation catalysts, in addition, the SMSI effect (strong metal support interaction) and the possibility to obtain materials with a higher superficial area, makes that these solids, show a great potential as catalytic supports. However, of the synthesis procedure depends the structure of TiO_2 or Nb_2O_5 on the surface of the silica and its properties as support or catalysts. This review summarizes some aspects of the synthesis and characterization and provides some of applications principal in catalysis.

1. Introducción

Catalizadores de metales del grupo VIII soportados en óxidos parcialmente reducibles (TiO_2 , Nb_2O_5) pueden ser muy activos y selectivos en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. Esto se explica por la migración de especies de TiO_{2-x} o $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ que ocurre a alta temperatura de reducción (HTR), sobre los cristallitos del metal, lo que permite la polarización del grupo carbonilo (1-9). Sin embargo, estos óxidos presentan una baja área superficial y a menudo sinteriza a altas temperaturas (10-16), lo que limita su uso industrial como soporte, por tanto distintas alternativas para disponer de estos materiales con área superficial elevada y propiedades texturales controlables se hacen evidentes a menudo en la literatura química. El aumento del área superficial es una tarea fundamental para mejorar la actividad catalítica de los materiales y abre nuevas posibilidades para su aplicación como soportes de varias fases activas. Esta revisión se enfoca en dos óxidos metálicos bien conocidos; TiO_2 y Nb_2O_5 y se abarcará de forma independiente cada uno de estos.

Síntesis y caracterización de óxidos de Ti-Si

Diferentes procedimientos para la distribución de titania sobre óxidos inertes han sido reportados; los óxidos mixtos TiO_2 - SiO_2 , se preparan generalmente por el método de sol-gel (17-24), coprecipitación y en menor extensión por hidrólisis en llama (22). Los métodos sol-gel han sido los más estudiados, debido a la capacidad de controlar las propiedades texturales y superficiales. Los óxidos soportados de TiO_2 depositados sobre

la superficie de SiO_2 han sido menos investigados (25) y se preparan por impregnación (26-28) deposición química de vapor y precipitación (29). Películas delgadas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ son consideradas como óxidos soportados; por lo general son preparadas por procedimientos que involucran la deposición en la superficie de la sílice del metal (Ti) evaporado. También pueden ser obtenidas por la precipitación de los precursores hidrolizados de un alcóxido de titanio (4-6, 10-12). Tanto óxidos mixtos (TiO_2 - SiO_2), como óxidos soportados ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) se comportan de manera diferente a la simple mezcla mecánica de las fases separadas, titania y sílice.

La interacción entre TiO_2 y SiO_2 es de dos clases: por medio de interacciones físicas (que no van más allá de fuerzas tipo van der Waals) y enlaces químicos (formación de enlaces Si-O-Ti) (10). El grado de dispersión de la titania sobre la sílice a nivel atómico está asociado con la cantidad relativa de enlaces Ti-O-Si y especies de TiO_x que se ubican tanto en la matriz de la sílice como sobre la superficie de ésta (4,10,30), diferentes modelos han explicado la localización de los átomos de Ti en este tipo de óxidos binarios, véase la figura 1, tomada de Castillo *et al.*, 1994 (30); de acuerdo con las observaciones de estos autores el método de preparación influye fuertemente en la morfología y distribución de TiO_2 en el soporte; puede observarse de la figura, si la deposición es realizada por un método como la precipitación, el TiO_2 es depositado en la superficie. La impregnación con un alcóxido orgánico provee la mejor distribución externa llevando a la formación de pequeños cristallitos en la superficie, mientras que la impregnación

con TiCl_4 permite una adecuada distribución interna con formación de cristalitas de mayor tamaño en la superficie externa de la sílice.

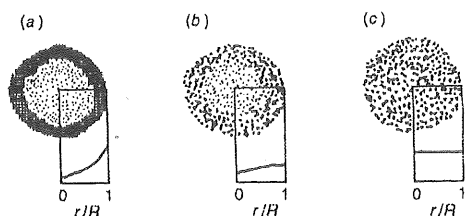


Figura 1. Modelo del sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; preparados por diferentes métodos. a. Precipitación; b. Impregnación con un alcóxido orgánico; c. Impregnación con TiCl_4 . Los símbolos r y R indican la relación de radio cubierto por titania por radio de la partícula de sílice. Tomado de la ref. Castillo *et al.*, 1994 (30).

La estructura superficial de la SiO_2 se conoce por terminar en grupos óxidos llamados siloxano (Si-O-Si) o en grupos hidroxilo llamados silanoles, siendo tres tipos de hidroxilos los más conocidos: silanoles aislados (Si-OH), silanoles enlazados a través de puentes de hidrógeno (Si-O-H-OH-Si), y silanoles geminales ($=\text{Si}(\text{OH})_2$), por tanto las reacciones químicas que permitan modificar la superficie de la sílice normalmente deben involucrar la modificación de alguno de los grupos silanoles, debido a que los enlaces siloxano son relativamente menos reactivos con la mayoría de las moléculas (31). Por tanto se debe lograr el anclaje de un precursor de TiO_2 altamente reactivo con los grupos hidroxilos de la superficie de la sílice, permitiendo la formación de enlaces covalentes Ti-O-Si , ya sea por impregnación o deposición química de vapor.

Las características morfológicas de la sílice pueden influenciar la máxima cobertura del precursor (10,30); de igual forma una alta concentración de hidroxilos y bajas temperaturas son condiciones ideales para lograr la cobertura de monocapa en óxidos soportados de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, Srivinasan *et al.*, (14), encontraron que en sílice no porosa (Stoeber silica) se lograba una máxima distribución de TiO_2 de 3.0 Ti/nm^2 de sílice. Sin embargo, Gao

y Wachs (11) han demostrado que la distribución puede llegar hasta 4.0 Ti/nm^2 al controlar adecuadamente las variables de preparación. De igual manera, el tiempo de reacción, tamaño y reactividad del precursor, ausencia de agua fisisorbida se cuentan como las principales variables en la preparación de óxidos soportados de $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$; y estas determinan si la unión química de los grupos hidroxilos superficiales con precursores de Ti es monofuncional (una molécula de precursor por grupo OH), bifuncional (una molécula de precursor por dos grupos OH) o en algunos casos trifuncional (31). El tiempo de reacción es aun un parámetro experimental, prolongados tiempos se relacionan con un alto grado de enlace del precursor con los grupos hidroxilos, especialmente aquellos menos reactivos. La ausencia de agua fisisorbida en la superficie de la sílice, asegura que los grupos silanoles estén disponibles en la reacción y evita la hidrólisis del precursor de Ti, que al formar agregados de TiO_2 cristalino pueden perderse en la remoción del solvente o en una etapa posterior.

La disminución en el área superficial de los óxidos soportados, después de la deposición del TiO_2 por impregnación con un alcóxido de Ti sobre la sílice es el resultado de una obstrucción de poros, debido a la sinterización de TiO_2 a altas temperaturas de calcinación (1100 K) (30). Resultados que pueden compararse con los obtenidos por TEM, donde se ha demostrado un ligero incremento del tamaño de partícula (130 nm para $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ comparado con la sílice pura de 94 nm). Sin embargo, Fernández *et al.*, (32) encontraron un muy pequeño tamaño de partícula ($d < 3 \text{ nm}$) en óxidos soportados $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, estas diferencias se pueden explicar por las condiciones de síntesis y en especial del contenido de agua presente en la sílice. El contenido de Ti influye en el tamaño de partícula; con la disminución del contenido de Ti, el crecimiento de aglomerados de TiO_2 se suprime y su tamaño disminuye (10). Una disminución en el tamaño de grano disminuye la eficiencia en la transferencia de

electrones de la muestra y por tanto, disminuye su capacidad redox como catalizador, esto es un inconveniente para reacciones en fotocatalisis, donde este tipo de materiales ha sido ampliamente explotado.

Aunque varios autores (30,32) han encontrado que el patrón de DRX solo permite observar picos de anatasa bien definidos cuando la carga del titanio es elevada, tanto en óxidos mixtos como para óxidos soportados de Ti/Si, la ecuación de Scherrer que toma el ancho de picos para medir el tamaño de partícula no ha podido ser aplicada (11). La presencia de enlaces Ti-O-Si en óxidos mixtos como en óxidos soportados, ha sido detectada tanto directa como indirectamente por técnicas espectroscópicas como IR, Raman, XPS, EXAFS, XANES, y RMN de ^{29}Si y ^{17}O (25-31). El IR quizás es la técnica más simple y más usada para examinar tales enlaces; de hecho la banda del IR observada entre $910\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ es ampliamente aceptada como banda de vibración característica debido a la formación de enlaces Ti-O-Si (15,19,30), la posición exacta de esta banda depende de la composición química de la muestra, como también de la calibración y resolución del instrumento (equipo). De igual manera la intensidad de esta banda se ha usado para evaluar la cantidad absoluta de enlaces Ti-O-Si, especialmente en óxidos mixtos de Ti-Si. Por otra parte, la dispersión de Ti es asociada en el infrarrojo con la relación de las bandas de Si-O-Si (1210 cm^{-1}) y Ti-O-Si ($930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$). Aunque el infrarrojo provee pistas claves sobre la formación de enlaces Ti-O-Si, no es adecuado para determinar la formación de agregados cristalinos de TiO_2 (4,11), la espectroscopía Raman además de proveer una mayor información de los modos vibracionales de los enlaces Ti-O-Si, es extremadamente sensible a la presencia de cristalitas de TiO_2 , en especial la banda alrededor de 144 cm^{-1} (32-33).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, también ha sido usada para determinar la presencia de enlaces Ti-O-Si. La evidencia más

concreta por XPS es el incremento de la energía de enlace (BE) de los electrones $\text{Ti } 2p_{3/2}$ en $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ cerca de $0.8\text{-}1.9\text{ eV}$ [11,33-35], comparado a la BE del TiO_2 puro. Fernández *et al.*, (32) al comparar mezclas mecánicas con óxidos soportados explicó este aumento en la energía de enlace de la señal de Ti_{2p} (cercana a $0.8\text{-}1.0\text{ eV}$), como un cambio en la energía de relajación en las especies de titania debido a su gran dispersión y al cambio en el número de coordinación del titanio por la formación de los enlaces Ti-O-Si. Imamura *et al.*, [36], además señalan que mientras la BE para el $\text{Ti } 2p_{3/2}$ incrementa cuando la sílice es incorporada, la BE de $\text{Si } 2p_{1/2}$ disminuye cuando el contenido de Ti aumenta. Por otra parte, el valor de la BE para el O 1s en los enlaces Ti-O-Si es un valor intermedio entre los enlaces Ti-O-Ti y Si-O-Si.

Los resultados de estas técnicas de caracterización en óxidos soportados sugieren que a bajos contenidos de Ti, tanto los óxidos mixtos como los óxidos soportados $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ poseen especies aisladas de TiO_4 . De igual forma, Capel-Sanchez, *et al.*, (37), demostraron con el uso de técnicas espectroscópicas como UV-Vis, DRIFTS y XPS, que en la preparación de estos óxidos ocurren cambios en la estructura molecular y ambientes de coordinación de la titania y que los iones Ti^{IV} están localizados en un ambiente tetraédrico. En presencia de agua, la coordinación tetraédrica puede ser transferida a octaédrica por la inserción de dos ligantes adicionales de agua. La formación de sitios aislados de especies TiO_4 y enlaces Ti-O-Si explica la alta reactividad en reacciones de epoxidación y oxidación.

En óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se ha determinado que altos contenidos de Ti favorecen la formación de agregados de TiO_2 , lo cual indica que la sílice no puede acomodar favorablemente todos los átomos de titania sino hasta cierto límite (contenidos cercanos al 15% de TiO_2 o relaciones atómicas Si/Ti no mayores de 7.5) (11).

Síntesis y caracterización de óxidos de Nb-Si

Distintos procedimientos para esto pueden ser usados; en la síntesis de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ la (i) impregnación acuosa de oxaloniobato de amonio o ácido oxaloniobico (38); (ii) impregnación con etóxido de niobio usando solventes orgánicos (39) ó (iii) deposición química de vapor de etóxido de niobio (40), son los procedimientos más reportados. El método de preparación, la concentración del óxido reducible y tratamientos térmicos pueden cambiar las interacciones entre la niobia y la sílice o titania y sílice, respectivamente. Así el Nb_2O_5 se dispersa bien sobre el SiO_2 por interacción de los grupos silanoles del SiO_2 con el precursor de niobio y formación de una monocapa adherida sobre la superficie del sustrato principalmente por enlaces Si-O-Nb (41,42). Este hecho confirmado por la ausencia de fase de Nb_2O_5 por DRX en los catalizadores de $\text{IrNb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Para los catalizadores $\text{Ir}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, la alta distribución del iridio y la fuerte interacción del iridio con el Nb_2O_5 son los principales factores para una excelente actividad catalítica. La estructura ha sido discutida en la literatura y exhibe diferentes formas, como monómeros, dímeros o especies poliméricas de NbO_x unida a la superficie de SiO_2 . El comportamiento catalítico cambia dependiendo de la estructura (43). La presencia de enlaces Nb-O-Si en óxidos mixtos como en óxidos soportados, ha sido detectada por espectroscopía Raman, así el análisis por esta técnica para los óxidos mixtos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ presentan bandas a 973, 815, 603 y 402 cm^{-1} , las cuales son similares a las vibraciones del soporte amorfo SiO_2 (44). Para el soporte $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, las bandas a 982 cm^{-1} han sido asignadas al enlace Nb=O de especies aisladas de NbO_4 (45). Una banda ha sido determinada a 673 cm^{-1} debido al bulk de Nb_2O_5 (46), que indica la presencia de algunos cristales de Nb_2O_5 sobre la sílice.

Por reflectancia difusa, los óxidos mixtos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ se determinan bandas a 7318 cm^{-1} , esta banda decrece si aumenta el contenido

de niobia, indicando que la deposición de especies de niobia sobre la sílice permite el consumo de los hidroxilos superficiales Si-OH (45). En el espectro UV-VIS, la transferencia de cargas del metal-ligando por parte del oxígeno al Nb(V) se encuentra en el dominio de los 200 – 400 nm. La posición y el ancho de la banda de absorción de las especies de óxido de niobio, depende del contenido de niobio y el tamaño del cristal de la niobia (47). La disminución en la concentración de Nb conduce a un cambio de la banda por transferencia de carga causado por la disminución del tamaño de la especie de óxido de niobio, aumentando la longitud de onda. Cerca de los 380 nm indican la presencia de cristallitos de niobia los cuales cubren la superficie de la sílice (48).

El análisis por XPS de los óxidos mixtos de Nb-Si ha determinado una energía de 207.6 a 208.1 eV característico del Nb^{5+} (49). Los valores más altos pueden ser atribuidos a una dispersión atómica del niobio sobre el soporte y/o un cambio en el número de coordinación del niobio para formar enlaces Nb-O-Si (44). En particular el cambio de energías de enlace, reflejan la modificación de la carga sobre los átomos, la cual se refleja en la generación de la acidez superficial (50). Durante la preparación del óxido mixto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, algunos nanocristales son formados sobre la sílice después de la impregnación del soporte con el etóxido (50). Parte del Nb puede ser dispersado atómicamente sobre la superficie de la sílice debido a la formación de enlaces Nb-O-Si. La fuerte interacción entre los átomos de Nb y la sílice conduce a la generación de sitios ácidos de Lewis detectados por la alta densidad de carga positiva sobre los átomos de Nb. Los sitios ácidos de Bronsted sobre los óxidos son generados por el incremento de la densidad electrónica sobre los átomos de oxígeno de los enlaces Si-O (50). Para el sistema niobia/sílice la deconvolución del espectro XPS de la señal se desplaza hacia la región $\text{Nb}3d_{5/2}$ características de especies de niobio en diferentes estados de oxidación: a 204.4 eV

(Nb²⁺), 205.5 eV (Nb⁴⁺) y 207.0 eV (Nb⁵⁺) (51).

Técnicas como XANES (X-Ray absorption near edge structure) y EXAFS (Extended X-Ray absorption fine structure) han sido usadas para elucidar los enlaces atómicos y las distancias interatómicas entre los átomos de la interfase (52). Se han estudiado algunos modos de interacción entre el Nb₂O₅ y el SiO₂ los cuales son (figura 2) (53):

1. complejo binuclear de ligando bidentado: bb
2. complejo mononuclear de ligando bidentado: bm
3. complejo binuclear de ligando monodentado: mb
4. complejo mononuclear de ligando monodentado: mm.

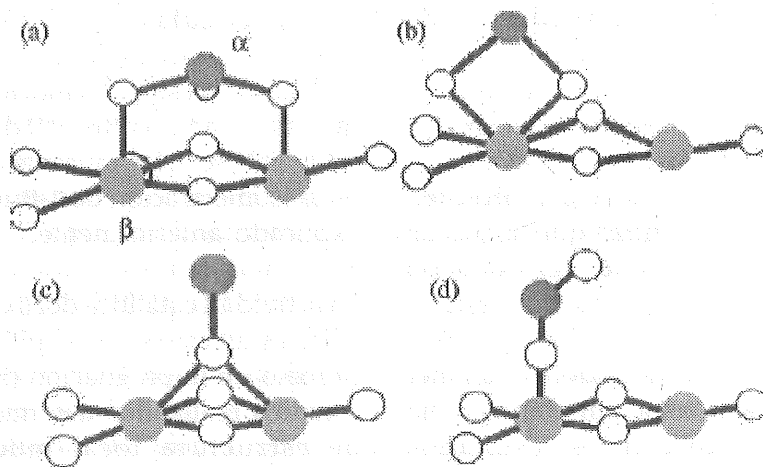


Figura 2. Modos de interacción entre el Nb₂O₅ y SiO₂. a) bb, b) bm, c) mb y d) mm. OO, ·Si y ·Nb.

Se determinó que el modelo bb es el más apropiado porque la interacción es más estable. La interfase consiste en el contacto de dos celdas, cúbica del SiO₂ y monoclinica del Nb₂O₅. El ángulo del O-Si-O es de alrededor de 109.9° y el ángulo O-Nb-O es de 90° (52,53).

Acidez de los óxidos soportados TiO₂/SiO₂ y Nb₂O₅/SiO₂

Es conocido que la adición de un óxido metálico sobre otro modifica las características estructurales y propiedades fisicoquímicas de los óxidos que lo componen (51), no es raro esperar, que la acidez de los sólidos binarios de Ti-Si, se vean fuertemente afectadas y que esta constituya la explicación de la alta actividad en reacciones de isomerización y deshidratación.

Los sólidos obtenidos por impregnación de TiO₂ en SiO₂ (TiO₂/SiO₂) muestran después de la calcinación en presencia de aire, tanto sitios Lewis como Brönsted, mientras que después de reducción en flujo constante de hidrógeno, solamente sitios Lewis de baja fuerza ácida están presentes (54). De acuerdo a los estudios por TPD con adsorción de piridina, se puede observar que el número de sitios ácidos Lewis incrementan con la cantidad de titania anclada hasta un máximo de una monocapa para luego disminuir cuando la titania se empieza a anclar en multicapas. Por el contrario los sitios ácidos Brönsted incrementan con la cantidad de titania anclada tanto para la formación de la monocapa y se mantiene constante en el resto del cubrimiento de titania en multicapas. Sitios ácidos tipo Bronsted en óxidos mixtos hacen

que sean más activos en la isomerización de butano, dealquilación de cumeno y deshidratación de propanol, que titania o sílice como fases separadas (49), de igual forma se ha demostrado que catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ preparados por impregnación con alcóxidos de titania incrementan la deshidratación de 1-propanol en dos órdenes de magnitud (50).

Tanabe *et al* (55), fue el primero en proponer un modelo para explicar la acidez de los óxidos mixtos, basado en dos hipótesis: (i) todos los cationes mantienen la coordinación de su óxido más estable, y (ii) todos los cationes tienen la coordinación del componente que se presente en mayor cantidad. Por ejemplo, en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, si existe una mayor relación de SiO_2 que TiO_2 , la acidez Brønsted debería desarrollarse, mientras que si sucede lo contrario (mayor TiO_2 que SiO_2) debería desarrollarse la acidez Lewis. Esta hipótesis ha estado sustentada en la titulación de sitios ácidos con n-butilamina e indicadores Hammett y titulación potenciométrica. Sin embargo, ha estado en desacuerdo con los resultados experimentales en la isomerización de 1-buteno (14,15), en la coordinación tetraédrica y no octaédrica para acidez Brønsted presentada en materiales de titanosilicatos (TS-1) (16,17), lo mismo que en materiales amorfos y en las diferentes coordinaciones y estructuras resultantes de las condiciones de reducción (22,23). Por tanto algunas modificaciones a las reglas de Tanabe han sido propuestas considerando la posibilidad de diferentes coordinaciones para el Ti; tetraédrico para zonas ricas en SiO_2 y octaédricas en regiones ricas de TiO_2 , de esta forma sitios ácidos Brønsted solo se desarrollarán en estas últimas regiones.

La hipótesis propuesta por Seiyama (24) también ha sido desarrollada, en esta se describe que los sitios ácidos Brønsted son generados por el desbalance de la carga de los enlaces Ti-O-Si, principalmente debido a las diferencias en geometrías de coordinación del Ti y Si; así los enlaces Ti-O-Si desarrollan una fuerte carga negativa que debe ser neutralizada

por H^+ originando la acidez Brønsted, sin embargo, esta hipótesis solo explica la acidez Brønsted sin tener en cuenta la dispersión y composición en estos óxidos. Aunque, es ampliamente aceptado que la acidez Brønsted esta asociada con los enlaces Ti-O-Si, la localización exacta del protón es aun una pregunta abierta (4,11). Un reciente trabajo desarrollado por S. Hu, *et al* (2003) al comparar TiO_2 de alta pureza preparado baja temperatura en condiciones supercríticas (SFC), demuestra que la alta dispersión de nanopartículas de TiO_2 , que evita la sinterización, es la causante de una alta actividad en esta reacción, lo que pone en duda que sitios ácidos Brønsted en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sean los causantes de la alta actividad en la isomerización de 1-Buteno, como ha sido explicado anteriormente.

La actividad catalítica del óxido de niobio sobre sílice es afectada por el pH de la solución del proceso de impregnación (53). Por otra parte, estudios realizados determinan que los tipos de estructura local muestran actividad específica (56). Las especies de niobia adsorbida sobre sílice han sido obtenidas por filtración seguido de un proceso de secado a 343 K. las especies adsorbidas sobre la sílice claramente muestran diferencias estructurales causadas por el pH de la solución de impregnación (47). Las especies de niobio adsorbidas sobre la sílice son convertidas en especies de óxido de niobio por calcinación a 773 K.

La capa superficial del óxido de niobio es muy estable incluso a alta temperatura de calcinación debido a la fortaleza de la interacción óxido de niobio-soporte en la superficie (SOSI) (57). Si la interacción del niobio con el soporte no es fuerte, esto puede llevar al grafeado ó anclaje del niobio sobre la superficie del óxido. El grafeado o anclaje son tipos de interacción del estado sólido. Por consiguiente, no hay una gran diferencia entre las propiedades catalizadoras de óxidos mixtos y aquéllos obtenidos por niobia soportada sobre óxidos metálicos. En el último caso, es

más fácil ajustar el número de especies de niobia activas localizada sobre la superficie disponible para reactivos que toman parte en los procesos catalíticos. Por otro lado, la estabilidad de especies grafadas usualmente es más bajo que las formadas sobre la superficie de óxidos mixtos preparados por el método de sol-gel, por ejemplo. La formación de dímeros de Nb anclados sobre sílica fueron mencionados por Ichikuni and Iwasawa (58).

Aunque las reacciones de hidrogenación de metales soportados sobre óxidos soportados de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ no han sido extensamente investigadas, los resultados de Grzechowiak *et al.* (2003) (59), en catalizadores de $\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para la hidrogenación de tolueno y fracciones diesel permiten observar que la actividad catalítica no es afectada por la acidez total del catalizador. Sin embargo para reacciones de aldehídos α,β -insaturados la interacción predominante de los enlaces Ti-O-Si y Nb-O-Si determinan la selectividad de la reacción, además se ha reportado que en algunos sistemas catalíticos las propiedades del platino pueden estar fuertemente influenciadas simultánea-

mente por el efecto SMSI entre la fase metálica y la monocapa del óxido de metal de transición, y por el efecto SOOI entre el óxido del metal de transición y el primer soporte. Esto abre la posibilidad de manipular la actividad y selectividad del catalizador metálico en un amplio rango para seleccionar el óxido soportado apropiado. Un tipo de enlace del óxido del metal de transición en forma de monocapa, como la corta distancia entre el catión del metal de transición (de propiedadesceptoras determinadas por el óxido soportado primario) y el átomo del metal, puede permitir una adsorción bidentada de una molécula de un aldehído α,β -insaturados insaturado (la interacción del átomo de oxígeno, desde su grupo carbonilo con un ión de un metal de transición y del enlace C=C con un átomo de metal noble) permiten la hidrogenación de un grupo carbonilo (4,6). Otras aplicaciones de óxidos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ han sido estudiadas en la fotooxidación del propileno (60), en la oxidación parcial de metano (61) y en la oxidación de metanol. Así la aplicación práctica de estos óxidos depende del entendimiento de su síntesis y del conocimiento de su caracterización.

Referencias

1. Aguirre, M.C.; Santori, G.; Ferretti, O; Fierro, J.L.G.; Reyes, P. (2006). Morphological and structural features of Co/TiO₂ catalysts prepared by different methods and their performance in the liquid phase hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. *J.Chil.Chem.Soc.* 51, 791.
2. Reyes, P.; Rojas, H. (2006) Hydrogenation of citral over Pt and catalysts Pt-Fe/SiO₂ catalysts. *React. Kinet. Catal.* 88, 363.
3. H. Rojas, J.L.G. Fierro, P. Reyes. (2007) The solvent effect in the hydrogenation of citral over Ir and Ir-Fe/TiO₂ catalysts *J. Chil. Chem. Soc.* 52, 1155.
4. Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J.J.; Valencia, J.; Fierro, J.L.G. (2008). Citral Hydrogenation over Ir/TiO₂ e Ir/TiO₂/SiO₂ Catalysts. *Catal. Today*, accepted (2008).
5. Rojas, H.; Borda, G.; Murcia, J.; Valencia, J.; Fierro, J.L.G.; Oportus, M. (2007) Hydrogenation of Citral on Ir/SiO₂ Catalysts. Effect of the Addition of Nb₂O₅ on Surface and Catalytic Properties. *React. Kinet. Catal. Lett.* 92 (2), 369.
6. Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J.J.; Valencia, J. (2008). Liquid phase hydrogenation of citral and intermediaries over Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts: Kinetic study Catalysts. *J. Mol. Catal. A.* accepted.
7. Reyes, P.; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J.L.G. (2002). Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts. *Appl. Catal.*, 248, 59
8. Reyes, P.; Rojas, H.; Fierro, J.L.G. (2003). Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A.*, 248, 59.
9. Reyes, P.; Rojas, H.; Fierro, J.L.G. (2003). Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203, 203.
10. Castillo, R. ; Koch, B. ; Ruiz, P. ; Delmon, B. (1996). Influence of the amount of titania on the texture and structure of titania supported on silica. *J. Catal.* 161, 524.
11. Gao, X.; Wachs, X.E. (1999). Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today.* 51, 235.
12. Hoffman, H.; Staudt, P.; Costa, T.; Moro, C.; Benvenuti, E. (2002). FTIR study on the electronic metal support interactions on platinum dispersed on silica modified. *Surf. Interface Anal.* 33, 631.
13. Montes, M.; Getton, F.P.; Vong, M.S.W.; Sermon, P.A. (1997). Titania on silica. A comparison of sol-gel routes and traditional methods. *J. of Sol-Gel Sci. & Techn.* 8, 131.
14. Srivinasan, S.; Datye, A.K. ; Smith, M.H. ; Wachs, I.E. ; Peden, C.H.P. (1994). Interaction of titanium isopropoxide with surface hydroxyls on silica. *J. Catal.* 145, 565.
15. M. Ziolek. (2003). *Catal. Today*, 78, 47.
16. Dagan, G.; Sampath, S.; Lev, O. (1995). Preparation and utilization of organically modified silica-titania photocatalysts for the decontamination of aquatic environments. *Chem Mater.* 7, 446.
17. Kochkar, H.; Figueras, F. (1997). Synthesis of hydrophobic TiO₂-SiO₂ mixed oxides for the epoxidation of cyclohexene. *J. Catal.* 171, 420.
18. Liu, Z. ; Tabora, J. ; Davis, R.J. (1994). Relationships between microstructure and surface acidity of Ti-Si mixed oxide catalysts. *J. Catal.* 149, 117.
19. Millar, J.B.; Johnston, S.T.; Ko, E.I. (1994). Effect of prehydrolysis on the textural and catalytic properties of titania-silica aerogels. *J. Catal.* 198, 311.
20. Anderson, C.; Bard, A.J. (1995). An improved photocatalyst of TiO₂/SiO₂ prepared by a sol-gel synthesis. *J. Phys.Chem. B.* 99, 9882.

21. Mariscal, R.; López-Granados, M.; Fierro, J.L.G.; Sotelo, J.L.; Martos, C.; Grieten, R. Van. (2000). Morphology and surface properties of titania-silica hydrophobic xerogels. *Langmuir* 16, 9640.
22. Dutoit, D.C.M.; Hneider, M.; Baiker, A. (1995). Titania-silica mixed oxides. *J. Catal.* 153,165. Montes, M.; Getton, F.P.; Vong, M.S.W.; Sermon, P.A. (1997). Titania on silica. A comparison of sol-gel routes and traditional methods. *J. of Sol-Gel Sci. & Techn.* 8, 131.
23. Klein, S; Thorimbert, S. Maier, W.F. (1996). Amorphous microporous titania silica mixed oxides: Preparation, characterization and catalytic redox properties. *J. Catal.* 160,476. Vansant, E.F.; Voort, P.V.D.; Vrancken, K.C. (1995). Preparation of Cobalt-based catalyst by sol-gel. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 93.
24. Stakheev, A.Y.; Shpiro, E.S.; Apijok, J. (1993). XPS and XAES study of TiO₂-SiO₂ mixed oxide system. *J. Phys. Chem.* 97, 5668.
25. Mohamed, M. M. ; Salama, T.M.; Yamaguchi, T. (2002). Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids and surfaces A: Phys. & Eng. Asp.* 207, 25.
26. Gao, X.; Bare, S.R.; Fierro, J.L.G. Wachs, I.E. (1999). Structural characteristics and reactivity/reducibility properties of dispersed and bilayered V₂O₅/TiO₂/SiO₂ catalysts. *J. Phys. Chem. B.* 103, 618.
27. Jongsomjit, B.; Wongsalee, T.; Praserttham, P. (2005). Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂ supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *Mat. Chem. & Phys.*
28. Klaas, J.; Schutz-Ekloff, G.; Jaeger, N.I. (1997) UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy of zeolite-Hosted mononuclear-titanium oxide species. *J. Phys. Chem. B.* 101, 1305.
29. Schrijnemakers, K.; Impens, N.R.E.; Vansant, E.F. (1999). Deposition of a titania coating on silica by means of the chemical surface coating. *Langmuir*, 15, 5807.
30. Castillo, R.; Koch, B.; Ruiz, P.; Delmon, B. (1994). Influence of preparation methods on the texture and structure of titania supported on silica. *J. Mater. Chem* 4, 903
31. Fraile, J. M.; García, J.I.; Mayoral, J.A.; Vispe, E. (2005). Catalytic sites in silica-supported titanium catalysts silesquioxane complexes as models. *J. Catal.* 233, 90.
32. Fernández, A.; Caballero, A.; González-Elipe, A.R.. (1992). Size and support effects in the photoelectron spectra of small TiO₂ particles. *Surf. Interface. Anal.* 18, 392.
33. Hanprasopwattana, A.; Srinivasan, S.; Sault, A.G.; Datye, A.K. (1996). Titania coatings on monodispersed silica spheres (Characterization using 2-propanol dehydration and TEM). *Langmuir.* 12, 3173.
34. Mejias, J.A.; Jimenez, V.M.; Lassaletta, G.; Fernández, A.; Espinos, J.P.; González, A. R. (1996). Interpretation of the binding energy and auger parameters shifts found by XPS for TiO₂ supported on different surfaces. *J. Phys. Chem.* 100, 16255.
35. Amlouk, A.; El Mir, L.; Krajem, S.; Alaya, S. (2006). Elaboration and characterization of TiO₂ nanoparticles incorporated in SiO₂ host matrix. *J. Phys Chem Solids.* 67, 1464
36. Imamura, S.; Ishida, S.; Tarumoto, H.; Saito Y. (1993). Effect of the composition of titania-silica on its physical and catalytic properties. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 757.
37. Capel-Sanchez, M.C.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G. (2005). Influence of the textural properties of supports on the behaviour of titanium-supported amorphous silica epoxidation catalysts. *J. Catal.* 234, 488.
38. S. Hasegawa, H. Aritani, M. Kudo, *Catal. Today* 16 (1993). Structures and catalytic behavior of some niobium oxides. 371.
39. S.M. Maurer, E.I. Ko, *Catal. Lett.* 12 (1992). Structural and acidic characterization of niobia aerogels. 231.
40. C. L. Tavares da Silva, V. L. Loyola, J. L. Zotin, M. L. Rocco, A. C. Faro, *Catal. Today* 57 (2000). Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. 209.
41. K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.* 95 (1991). Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of SO₂-Attached One-Atomic-Layer Niobium Oxide Catalysts. 1711.
42. E.B. Pereira, M.M. Pereira, Y.L. Lam, C.A.C. Perez, M. Schmal, *Appl. Catal. A*, 197(2000). Synthesis and characterization of niobium oxide layers on silica and the interaction with nickel. 99.
43. Y. Iwasawa, 11 *International Congress on Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 101*, (1996). Characterization and chemical design of oxide surfaces 21.
44. C.Y. Chen, H.X. Li, M.E Davis, *Micropor. Mater.* 2 (1993). 17.
45. L.J. Burcham, I.E. Wachs, *Catal. Today*, Vol. 49,

- Issue 4. (1999). The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation. 467-484.
46. S.M. Maurer, E.I. Ko, *J. Catal.* 135 (1992) 125.
 47. S. Damyanovaa, L. Dimitrova, L. Petrova, P. Grangeb. *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003). Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts. 68.
 48. A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz, *Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 75, (1993). Revisiting Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Characterization of Metal and Semiconducting Oxide Catalysts.* 1875-1878
 49. A. Meerchaut, J. Rijnnsdorp, J.C.W. Folmer, R. Jellinek, *Stud. Inorg. Chem.* 3 (1983). 777.
 50. S. Srivinasan, A. K. Datye, M.H. Smith, I.E. Wachs, G. Deo, J. M. Jehng, A. M. Turek, C.H.F. Peden. *J. Catal.* 131 (1991). The formation of titanium oxide monolayer coatings on silica surfaces, 260.
 51. M. Ziolk, I. Nowak, *Catal. Today* 78 (2003). Characterization techniques employed in the study of niobium and tantalum-containing materials. 543.
 52. M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, *J. Sol. Stat. Chem.* 17 (2004). Theoretical evaluation of SiO₂/Nb₂O₅ interface using density function theory. 2432.
 53. Israel E. Wachs, Yongsheng Chena, Jih-Mirn Jehngb, Laura E. Briandc and Tsunehiro Tanakad. *Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. Catalysis Today. Volume 78, Issues 1-4, 28 February (2003), Pages 13-24 4th International Symposium on Group Five Compounds Bicentennial Meeting.*
 54. T. Kataoke, J.A. Dumesic. *J. Catal.* 112 (1988). Acidity of unsupported and silica-supported vanadia, molybdena, and titania as studied by pyridine adsorption. 66.
 55. K. Tanabe. *Catalysis Today. Volume 78, Issues 1-4, 28 February (2003). 4th International Symposium on Group Five Compounds Bicentennial Meeting. Catalytic application of niobium compounds.* 65-77.
 56. H. Yoshida, T. Tanaka, T. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida. *Catal. Today* 28 (1996). Control of the structure of niobium oxide species on silica by the equilibrium adsorption method. 79.
 57. J.G. Weissman. *Catal. Today* 28 (1996). Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. 159.
 58. N. Ichikuni, Y. Iwasawa, *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 1992, Elsevier, Amsterdam, (1993). Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides.* 477.
 59. Grzechowiak, J.R.; Szyszka, I.; Rynkowski, J.; Rajski, D. (2003). Preparation, characterization and activity of nickel supported on silica-titania. *Appl. Catal. A.* 247, 193
 60. Tanaka, H. Nojima, H. Yoshida, H. Nakagawa, T. Funabiki, S. Yoshida, *Catal. Today* 16 (1993). Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method. 297.
 61. F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, N.J. Giordano, *J. Catal.* 143 (1993). A Temperature-Programmed Reaction Method for Catalyst Testing in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. 299.
 62. J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Catalysis Today. Volume 28, Issues 1-2, April (1996). Redox properties of niobium oxide catalysts.* 199-205.