

LA RUTA DE LOS ATRANOS EN LA SINTESIS DE OXIDOS MIXTOS MESOPOROSOS $Al_2Ti_xO_{3-2x}$

Pujro Richard⁽¹⁾, Crespo Pedro⁽¹⁾, Amorós Pedro⁽²⁾, Blanco Mario⁽³⁾, Cabrera Saúl^{(1)}*

⁽¹⁾Laboratorio de Sólidos y Química Teórica, Instituto de Investigaciones Químicas (I.I.Q.), Universidad Mayor de San Andrés, Campus Universitario, Cota-Cota. Calle No. 27, La Paz, Bolivia, ⁽²⁾Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV), P.O. Box 2085, 46071-Valencia-España, ⁽³⁾Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA) Universidad Mayor de San Andrés, Campus Universitario, Cota-Cota. Calle No. 27, La Paz, Bolivia

* Autor correspondiente: scabrera@correo.umsa.bo

Key words: atranos, mesoporos, titanio, alumina, XRD, EPMA, TEM

ABSTRACT

A diversity of titanium – containing porous alumina of the ICMUV - 1 type ($Ti - ICMUV 1, \infty \geq Al/Ti \leq 2/1$) has been synthesized from aqueous solution using a cationic surfactant (CTABr = Cetyltrimethylammonium bromide) as the structural directing agent, and molecular atrane complexes of Ti and Al as precursors. Atrane inertest toward hydrolysis allows harmonization of the reactivity of the Al and Ti species, which in turn avoids subsequent phases segregation and results in chemically very homogeneous materials. Materials characterization was by XRD, EPMA, TEM and N_2 adsorption – desorption isotherms. The products shows high surface and wormhole – like arrays of porous.

RESUMEN

Una variedad de aluminas ICMUV 1 tipo ($Ti - ICMUV 1, \infty \geq Al/Ti \leq 2/1$) han sido sintetizadas desde soluciones acuosas utilizando un surfactante catiónico (CTABr = Bromuro de cetiltrimetilamonio), como agente direccional, y precursores complejos moleculares tipo atrano de Ti y Al. Estos complejos presentan inercia al proceso de hidrólisis permitiendo controlar la reactividad de las especies de Ti y Al, evitándose una segregación de fases siendo los productos de alta homogeneidad química. La caracterización fue desarrollada por DRX, TEM, EPMA e isothermas de adsorción y desorción de N_2 . Los productos presentan una alta superficie y un ordenamiento de poros tipo gusano.

INTRODUCCION

Aluminotitanatos han sido ampliamente utilizadas como catalizadores (1-6) y soportes (7,8). Sus propiedades dependen en gran medida del proceso de preparación de los mismos (3-16).

En el presente trabajo se ha sintetizado alumina titanias por la ruta de los atranos, donde la trietanolamina es un complejo quelante que permite un control adecuado de los procesos de hidrólisis y condensación (17-26)

RESULTADOS Y DISCUSION

Estrategia de síntesis:

Actualmente los alcoxidos de metales y/o metaloides son ampliamente utilizados como precursores limpios en procesos sol-gel para la obtención de óxidos (18). Las reacciones que ocurren son complejas e involucran la hidrólisis y condensación a especies poliméricas. No obstante, en general los alcoxidos presentan una gran inestabilidad en medios acuosos, su labilidad incrementa con tanto incrementa el carácter ácido de Lewis del elemento coordinado, como por la posibilidad de expandir su esfera de coordinación. De hecho los alcoxidos metálicos de Ti y Al reaccionan violentamente en medio acuosos formándose precipitados hidroxilados. Así en una reacción de co - hidrólisis éstos presentan velocidades de reacción diferentes, generándose una segregación de fases (18). En general la técnica aplicada para eliminar estos problemas (con relativo éxito) ha sido la utilización de complejantes, con ligantes bidentados (acetatos, acetilacetatonato, etc.) (19). Si bien la funcionalidad en estos complejantes promociona una mayor estabilidad a las reacciones de hidrólisis y condensación, se necesitan condiciones altamente drásticas para favorecer la ruptura de estos ligantes (medios drásticamente

ácidos, que no permiten una posterior hidrólisis y condensación del ion metálico) o proceso de hidrólisis incompletos que conducen a geles o materiales con alto contenido de materia orgánica (18) que obstaculizan la formación de una red continua del óxido hetero metálico. En este sentido en los últimos años se ha buscado nuevas rutas para establecer un control adecuado de las velocidades de hidrólisis y condensación en estos procesos, así la ruta de los atranos muestra una alternativa relevante para la obtención de óxidos mesoporos heterometalicos (18-23). Donde utilizamos el alcohol polifuncional trietanol amina como ligando (2, 2', 2'' - nitrilotrietanol) denominado como TEAH₃, el cual es capaz de generar con metales y metaloides complejos denominados habitualmente atranos (17), los cuales al hidrolizarse y condensarse resulta en la formación de geles o hidroxidos donde los elementos formantes no sufren una segregación de fases (23-26), en efecto estos complejos, son en general inestables pero relativamente inertes hacia la hidrólisis.

Los espectros de FAB MASAS para los complejos de atrano de Ti y Al han sido desarrollados simulando las condiciones de síntesis utilizadas en la obtención de los óxidos mixtos Ti - Al. Así, para el sistema: 2Al:7TEAH₃:xNaOH:yH₂O con x = 0, 1; y = 0, 180 se ha observado para x = 0, y = 0 como especies mayoritarias [Al₂(TEA)₂H]⁺ (m/e = 347, %Relativo = 25), [Al₃(TEA)₃H]⁺ (m/e = 520, %Relativo = 25), [Al₄(TEA)₄H]⁺ (m/e = 693, %Relativo = 23), consistente con las especies oligomericas tipo [Al_n(TEA)_n] con n = 2, 3 y 4 (17, 18). Para el medio acuoso con x = 0, y = 180, las señales caracterizadas en FAB - Masas de los oligómeros superiores disminuyen, favoreciéndose las especies: [Al(TEA)₂H₄]⁺ (m/e = 323, %Relativo = 100), [Al₂(TEA)₂H]⁺ (m/e = 347, %Relativo = 70) y [Al(TEA)H]⁺ (m/e = 174, %Relativo = 32), que permite proponer como mayoritarias la especie monomérica [Al(TEA)₂H₃], la especie dimérica [Al₂(TEA)₂] y la probable especie [Al(TEA)OH]⁻, en este ultimo caso consistente con la especie [Al(TEA)H]⁺ observada por FAB Masas y consistente con cálculos moleculares semienpiricos (28)

Para el sistema con alcali (NaOH) x = 1, y = 0, se identifica la especie dimérica [Al₂(TEA)₂] como la única persistente (consistente con las señales identificadas de [Al₂(TEA)₂H]⁺ (m/e = 347, %Relativo = 15) y [Al₂(TEA)₂Na]⁺ (m/e = 369, %Relativo = 28) y las nuevas especies mayoritarias heterometalicas tipo [AlNa(TEA)₂H₂] identificada por la presencia de

señales en FAB Masas de las especies: [Al Na (TEA)₂ H₃]⁺ (m/e = 345, %Relativo = 60) y [Al Na₂ (TEA)₂ H₂]⁺ (m/e = 367, %Relativo = 55), y la probable especie neutra [Al(TEA)₂H₃] identificada por la señal de la especie [Al (TEA)₂ H₄]⁺ (m/e = 323, %Relativo = 10).

La adición de agua y = 180 produce una disminución en la especie dimérica [Al₂(TEA)₂] y la disminución de las especies heterometalicas sódicas, favoreciendo la especie [Al(TEA)₂H₃] identificada por las señales de las especies [Al(TEA)₂H₄]⁺ (m/e = 323, %Relativo = 48) y [Al(TEA)₂H₂]⁺ (m/e = 321, %Relativo = 19) y la especie monomérica tipo [Al(TEA)OH] identificada por la presencia de la señal [Al (TEA)H]⁺ (m/e = 174, %Relativo = 15) y propuesta a partir de cálculos moleculares semienpiricos (28).

Para el sistema 2Ti:7TEAH₃:xNaOH:yH₂O con x = 1; y = 0. Se identifica como especies mayoritarias: [Ti(TEA)₂H₃]⁺ (m/z=343, %Relativo = 10), [TiNa(TEA)₂H₂]⁺ (m/z=365, %Relativo = 80) las cuales quedan como mayoritarias para el sistema acuoso. De la misma manera para el sistema mixto con Al y Ti sin agua se ha identificado especies hetero metálicas del tipo:

[AlTiNa(TEA)₃H₂]⁺ (m/z=538, %Relativo = 20), [AlTi₂(TEA)₄H₂]⁺ (m/z=709, %Relativo = 6), [Al₂TiNa(TEA)₄H₂]⁺ (m/z=711, %Relativo = 6), [AlTi(TEA)₃H₃]⁺ (m/z=516, %Relativo = 5) y [AlTiNa₂(TEA)₃H]⁺ (m/z=560, %Relativo = 5) consistente con una homogeneidad elemental a nivel molecular.

Alumina:

El producto obtenido como referencia esta basado en la síntesis de Cabrera et al (18). La mesofase se ha sintetizado a partir del complejo precursor mediante el tratamiento hidrotermal de la mezcla Al, TEAH₃, CTABr a las que se les ha ajustado el pH por adición de NaOH.

La gran inercia del complejo [Al(TEA)₂H₃] en medio acuoso nos permite controlar las reacciones de hidrólisis y condensación del aluminio de forma que estas tengan lugar a una velocidad semejante a la de los procesos de auto ensamblamiento por equiparación de cargas con el surfactante (CTABr) para la formación de las mesofase.

El espectro de difracción de RX a bajos ángulos (Figura N°. 1) muestra una señal ancha, consistente con una mesoestructura tipo "wormhole" (gusano) consistente con las

imágenes de TEM observadas (Figura N°. 2). A altos ángulos se identifica señales de una fase tipo Bohemita (γ -AlOOH), (Recuadro Figura N°. 1), con un tamaño de cristal aproximado de 26nm (calculado por la ecuación de Scherrer), esta fase es favorecida por el proceso de hidrólisis y condensación del alumatrano en el tratamiento hidrotermal, la estructura tipo laminar de la bohemita desfavorece un adecuado ajuste entre el agente direccional (CTA⁺) y la oligomerización de la fase inorgánica desfavoreciéndose el orden conduciendo al entramado tipo gusano.

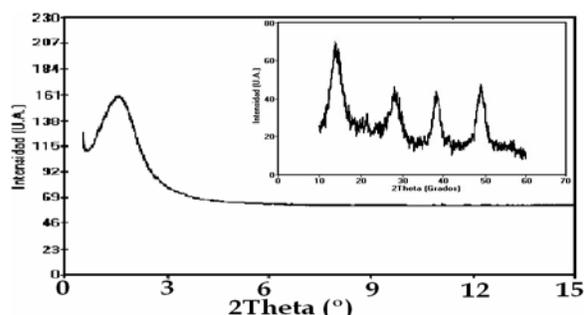


Figura N° 1. Espectro de difracción de rayos X a bajos ángulos para la alúmina meso estructurada $d \approx 63.5 \text{ \AA}$ y recuadro espectro de DRX de altos ángulos, señales características de una fase tipo bohemita.

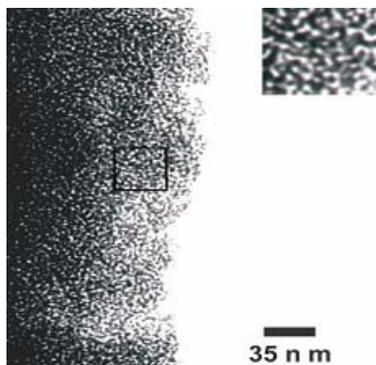


Figura N° 2. Micrografía de TEM, alúmina mesoestructurada, El cuadro corresponde a un incremento de ocho veces la zona enmarcada

El espectro de ^{27}Al -RMN de la mesofase (Figura N°. 3) muestra una única señal a un valor de desplazamiento químico de $\delta = 6.03 \text{ ppm}$, consistente con núcleos de aluminio en un único entorno con simetría octaédrica. Esto sugiere que las especies de alumatrano han sido hidrolizadas, generando una red de oxo-hidróxido de aluminio en coordinación seis, consistente con la Bohemita (γ -AlOOH).

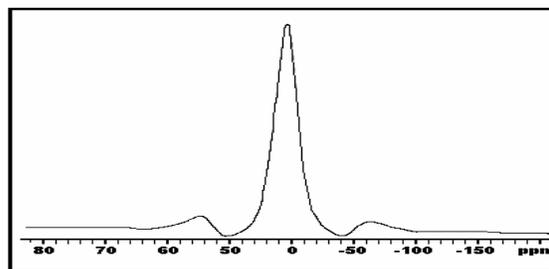


Figura N° 3. Espectro de ^{27}Al -RMN de la mesofase mesoestructurada de alumina pura.

La eliminación del agente direccional en el proceso de calcinación genera el colapso de poros, desplazando la señal de Difracción de Rayos X de bajos ángulos $d \approx 63.5 \text{ \AA}$ a $d \approx 88.3 \text{ \AA}$. Las señales identificadas en el espectro de difracción de rayos X a altos ángulos corresponde a la fase tipo γ - Alumina (Figura N° 4).

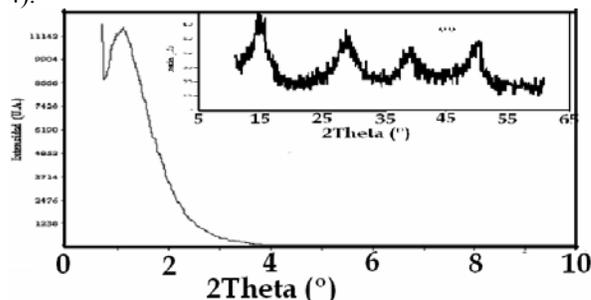


Figura N° 4. Espectro de difracción de rayos X a bajos ángulos para la alúmina meso porosa $d \approx 88 \text{ \AA}$ y recuadro espectro de DRX de altos ángulos

La curva de adsorción (Figura N° 5) muestra un incremento gradual y bien definido en el rango de presiones parciales $0.5 < P/P_0 < 0.9$. En este mismo intervalo de presiones se produce la desorción, que muestra claramente la existencia de un ciclo de histéresis. Este hecho se relaciona con cierta inhomogeneidades en el tamaño del sistema de poros. A pesar del colapso parcial de la estructura, la superficie BET es elevada ($334 \text{ m}^2/\text{g}$). Sin embargo, el tamaño de poro, medido por el método BJH, es de 75 \AA , superior a lo que cabría esperar para micelas de CTAB sin el uso de expansores químicos, este incremento, que está relacionado con el desplazamiento a espaciados mayores del pico de DRX al calcar la muestra, es debido inicialmente a la presencia de los micro dominios de la fase Bohemita para el material meso estructurado y su tendencia hacia la fase γ alumina en el mesoporoso, como a la probable presencia de alumatrano atrapado en las paredes en el material meso estructurado.

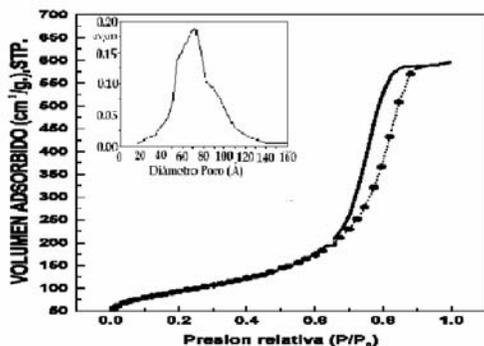


Figura N° 5. Isotermas de adsorción y desorción para la alumina mesoporosa. Recuadro distribución de tamaño de poros.

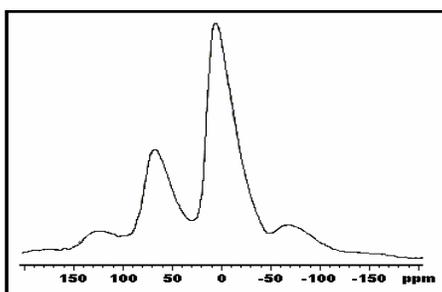


Figura N° 6. Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alumina mesoporosa.

En la Figura N° 6, se muestra un espectro de ^{27}Al -MAS-NMR de la alumina mesoporosa, se identifica dos señales con valores de desplazamiento químico $\delta=5.9$ ppm y 66.7 ppm y con una relación de intensidades 60:40, asignables a núcleos de aluminio en entornos octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Este hecho, proporciona a estas alúminas un especial interés, puesto que la existencia de aluminos tetra coordinados se relaciona habitualmente con un incremento de las propiedades ácidas.

Aluminotitanatos:

Los espectros de DRX de los materiales mesoestructurados (Figura N° 7) muestran una sola señal ancha a bajos ángulos, característica de un material con red tipo gusano, el incremento gradual de la concentración de Ti provoca una disminución de los valores de d favoreciendo un mayor orden hacia una fase semi hexagonal. En los difractogramas obtenidos a altos ángulos (Figura N° 8.) se identifican las señales de la fase Bohemita, fase presente también en la alumina pura, pero las mismas disminuyen en intensidad con forme incrementa el contenido de titanio, esto sugiere que las paredes inicialmente tenían mayor

cantidad de microdominios tipo Bohemita (γ - AlOOH) los cuales han ido desapareciendo.

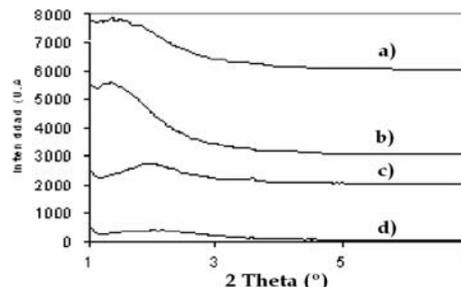


Figura N° 7. Espectro de DRX a bajos ángulos de Aluminotitanatos (Al:Ti) mesoestructurados: (a) Al puro, (b) Al:Ti - 25:1, (c) Al:Ti - 4:1 (d) Al:Ti - 2:1.

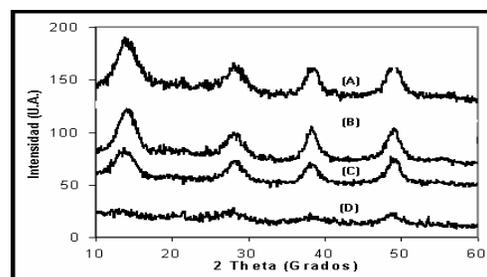


Figura N° 8. Espectro de DRX de altos ángulos de Aluminotitanatos (Al:Ti) mesoestructurados: (a) Al puro, (b) Al:Ti - 25:1, (c) Al:Ti - 4:1 y (d) Al:Ti - 2:1.

En el espectro de ^{27}Al RMN correspondiente a la muestra mesoestructurada con relación Al/Ti : 2/1, (Figura N° 9) se observan dos señales asignables a núcleos de aluminio en entorno octaédricos ($\delta = 7.5$) y tetraédricos ($\delta = 73.8$), con una relación de 80:20 respectivamente, este resultado esta en acuerdo con la disminución de los micro dominios de la fase tipo Bohemita por el incremento de Ti, el cual puede adecuarse tanto a entornos T_d como O_h .

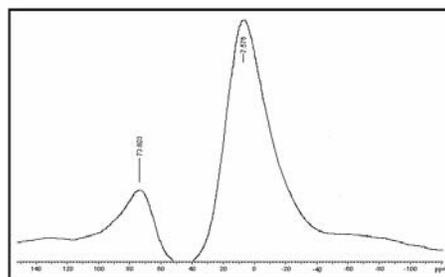


FIGURA N° 9. Espectro ^{27}Al -RMN MAS de la muestra mesoestructurada Al:Ti - 2:1, relación $O_h:T_d$ 80:20.

La proximidad entre la proporción molar teórica de Al/Ti y los resultados obtenidos por EPMA de los productos calcinados (Tabla N° 1) permiten sugerir que el método de los atranos permite un control adecuado de las velocidades de hidrólisis y condensación de los precursores de Ti y Al. Adicionalmente, la precisión de los resultados encontrados para la relación molar Al/Ti en el conjunto de partículas de cada muestra estudiada permite proponer su alta homogeneidad atómica en sus partículas.

Tabla N° 1. Comparación de la relación molar Al/Ti de la síntesis y los productos obtenidos.

RELACION SINTESIS Al/Ti	75/1	15/1	4/1	2/1
RELACION Al/Ti POR EPMA	40/1	14/1	5,5/1	2,2/1

En la Figura N° 10, se muestran los espectros de DRX a bajos ángulos de los productos calcinados, estos muestran señales características de materiales porosos tipo gusano. El desplazamiento a valores mayores de d (Tabla N° 2.) de los materiales mesoporosos en relación a los mesoestructurados, muestra que el proceso de calcinación destruye en cierta medida el orden encontrado en el material mesoestructurado. La calcinación favorece una sinterización con la ruptura de paredes y formación de paredes más gruesas especialmente en las fases con alto contenido de Titanio. Consistente con los resultados de poro simetría (Tabla N° 2.), donde se observa en general áreas en el mismo orden, pero el grosor de pared incrementa con el contenido de titanio desde un promedio de 13 a 50 Å.

Tabla N° 2. Datos de poro simetría de titanioaluminatos meso porosos.

Muestra Al/Ti	Area m ² /g	Poros (Å) BJH	d (Å) Mesoestructurado	d (Å) Mesoporoso
∞	334	75	63	88
75/1	363	61	56	84
4/1	381	44	47	80
2/1	343	42	43	93

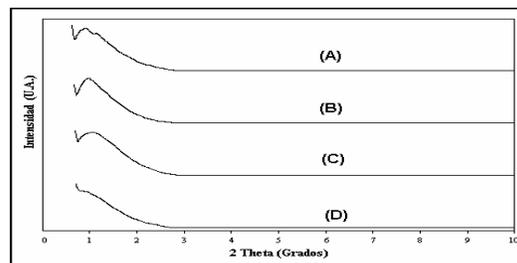


Figura N° 10. Espectro de DRX de los materiales Aluminotitanatos(Al:Ti) mesoporosos a ángulos bajos (A) Al pura $d=88$ Å, (B) Al:Ti - 25:1 $d=89$ Å, (C) Al:Ti - 4:1 $d=80$ Å, (D) Al:Ti - 2:1 $d=93$ Å

Las señales de los espectros de difracción de Rayos X a altos ángulos de los materiales mixtos (Figura N° 11) corresponden a la estructura tipo gamma - alúmina, al igual que en la alúmina mesoporosa pura, pero se observa que el incremento de Ti produce una disminución en la intensidad de las señales, consistente con una disminución de la presencia de microdomios de esta fase. La ecuación de Scherer permite calcular que el orden de los microdomios de gama alúmina es de 11 nm en el mismo orden que para la alúmina mesoporosa pura.

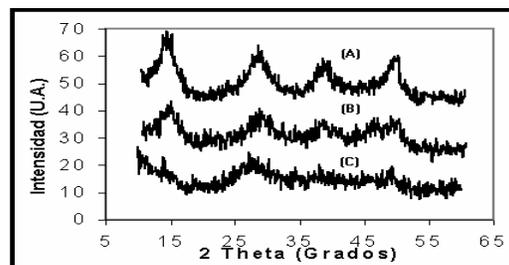


Figura N° 11. Espectro de DRX de los materiales Aluminotitanatos (Al:Ti) mesoporosos a ángulos altos (A) Al:Ti - 25:1, (B) Al:Ti - 4:1, (C) Al:Ti - 2:1.

Los espectros de RMN de Al^{27} (Figura N° 12) de la serie de aluminas mesoporosas dopada con titanio, muestra que la relación de alúmina en entorno tetraédrico (Td) frente a la octaédrica (Oh) cambia desde 60/40 para el producto Al/Ti: 25/1 (similar a la alúmina pura) hasta 80/20 para el material mixto Al/Ti : 2/1. Este comportamiento es consistente con la disminución del contenido de Al, el cual inicialmente se encuentra con un 60% de entorno octaédrico, esto es por la presencia de la fase gamma-alúmina, pero posteriormente si bien esta fase disminuye, la presencia del mayor contenido en Ti, el cual prefiere un entorno octaédrico, favorece la presencia de Al en este entorno.

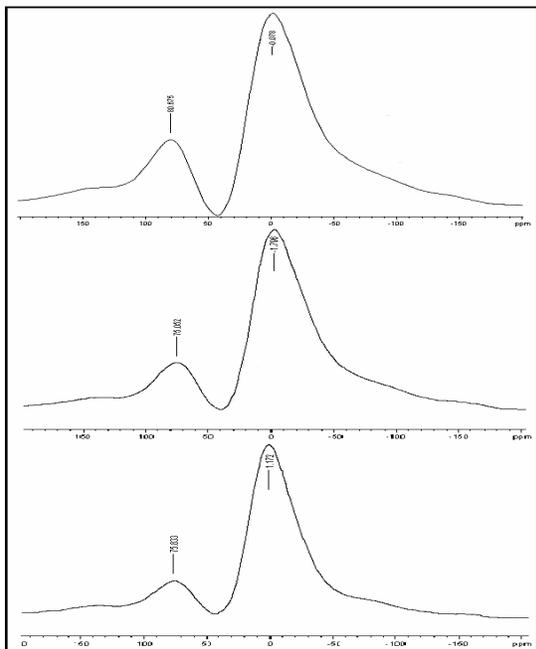


Figura N° 12. Espectro ^{27}Al -RMN materiales mesoporosos (a) Al:Ti - 25:1, (b) Al:Ti - 10:1, (c) Al:Ti - 2:1

EXPERIMENTAL

El método de síntesis esta basado sobre el uso de surfactantes cationicos como agentes direccionales y un polialcohol (2,2',2'' - nitrilotrietanol o trietanol amina, representada por TEAH_3) como agente retardador de la hidrólisis (es decir, permite balancear las constantes de reacción de hidrólisis y condensación de las especies precursoras de Ti y Al)(19 – 24).

Los complejos precursores tipo atrano fueron evaluados para la composición de síntesis: $2\text{M} : 7\text{TEAH}_3 : x\text{NaOH} : y\text{H}_2\text{O}$, para $\text{M} = \text{Al}$ con $x = 0,1$ y $y = 0,180$, y para $\text{M} = \text{Ti}$ con $x = 1$, $y = 0$.

Para la síntesis de los productos se utilizo la proporción milimolar: $2:x:7.0:0,5:199$ en Al:Ti:TEAH₃:NaOH:H₂O con ($x = 0.0, 0.08, 0.25, 0.5$).

La caracterización química y estructural fue desarrollada por EPMA (Electrón Probe Microanalysis) utilizando un microscopio de barrido marca Philips SEM – 515 (los datos corresponden a 50 partículas analizadas), los difractogramas fueron obtenidos por un equipo DRX marca SIEMENS 250 en dos rangos: a bajos ángulos de 1° hasta 15° , con un incremento de 0.1° (5 s/paso) y a altos ángulos de 15° hasta 60° , con un incremento de 0.1° (5 s/paso). Las imágenes de TEM fueron obtenidas por un equipo Philips

CM100 operado a 120 kV. Espectros de ^{27}Al MASMNR fueron obtenidos en un equipo Varian Unity 3000. Las medidas de adsorción – desorción de N_2 fueron desarrolladas en un equipo Micromeritics ASP 2010, las muestras fueron desgasificadas por 15 horas a 130°C y 10 Torr previamente a la medida. Los análisis de espectroscopia de masas acoplado a un FAB (Fast Atomic Bombardment) fueron desarrollados previamente para verificar el rol de los complejos atranos.

CONCLUSIONES

La alumina mesoestructurada muestra una mesoestructura tipo “wormhole like” (gusano), con microdominios de bohemia ($\gamma\text{-AlOOH}$). El tratamiento de calcinación produce una mayor robustez del entramado inorgánico de estas fases y un mayor desorden estructural tipo gusano, con el colapso de ciertos poros, no obstante estos materiales presentan regularidad en su sistema de poros generándose una elevada superficie.

Los materiales mesoestructurados del Sistema $\text{Al}_2\text{Ti}_x\text{O}_{3+2x}$ muestran característica de un material con red tipo gusano, además se observa a mayores concentraciones de Ti una disminución de los valores de d ; favoreciendo un mayor orden en el material semiestructurado, promocionando una mayor interacción con el agente direccional, la fase bohemia que inicialmente se encuentra en la alumina pura va desapareciendo en función del incremento de Ti. El proceso de calcinación produce un cambio estructural que incrementa el proceso de condensación y una sinterización con la ruptura de paredes y formación de paredes más gruesas. Cuyo resultado muestra cambios en la distribución y tamaño de los poros y por lo tanto en la superficie de cada material. La calcinación genera microdominios de gamma alumina que disminuye con forme incrementa el contenido de Ti. El estudio de EPMA ha demostrado que la utilización de estos precursores tipo atrano permite un producto altamente homogéneo a nivel atómico posiblemente debido al buen control de la velocidad de hidrólisis y condensación de estos precursores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del personal del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia-España y al Instituto de

Investigaciones Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz – Bolivia.

REFERENCIAS

- H. Nakabayashi, Bull. Chem. SOC. Jpn., 1992,65,914.
- S. P. Walvekar and A. B. Halgeri, J. Ind. Chem. SOC.1, 973,50,246.
- K. Tanabe, E. Rodenas, H. Hattori, T. Yamaguchi, Y. Tanaka and I. Toyoshima, Shokubai, 1979,21,214.
- Guang-xin Tang*, Ren-ji Zhang, Yong-nian Yan, Zhang-xiao Zhu, Materials Letters 58 (2004) 1857– 1860
- Wei Wang*,† Baohua Gu,† Liyuan Liang,†,§ William A. Hamilton,† and David J. Wesolowski, The Journal of physical chemical B, VOLUME 108, NUMBER 39, SEPTEMBER 30, 2004, 2014
- Tusnelda E. Dolla, Fritz H. Frimmel, Acta hydrochim. hydrobiol. 32 (2004) 3, 201, 213 201
- J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, Appl. Catal. A, 1993,93, 163.
- G. Centi, S. Perathoner, B. Kartheuser, D. Rohan and B. K. Hodnett, Appl. Catal. B, 1992, 1, 129.
- N. Yamagata, I. Toyoshima, H. Hattori and K. Tanabe, Shokubai, 1980,22,28.
- H. Wohlfromm, P. Pena, J. S. Moya and J. Requena, J. Am. Ceram. SOC., 1992,753473.
- V. T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J. R. H. Ross and J. Burggraaf, J. Mater. Sci., 1992,27, 1023.
- Makoto Toba, Fujio Mizukami, Shu-ichi Niwa, Yoshimichi Kiyozumi, Kazuyuki Maeda, and Veikko Komppa, J. Mater. Chem., 1994,4(4), 585-589
- Krishnan Rajeshwar‡, C. R. Chenthamarakshan, Scott Goeringer and Miljana Djukic, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 12, pp. 1849–1860, 2001.
- Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata, J. Mater. Res. 20, (2005) 1063.
- Sorapong Pavasupree, Supachai Ngamsinlapasathian, Masafumi Nakajima, Yoshikazu Suzuki, Susumu Yoshikawa, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 184 (2006) 163–169
- G. Colon □, J.M. Sanchez-España, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 179 (2006) 20–27.
- J. Pinkas and J. Verkade, Inorg. Chem. 1993, 32, 2711.
- Cabrera Saúl, Tesis Doctoral presentada en la UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. “Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPO’s mesoporosos con tamaño de poro modulable”, 1999.
- Naiini, A. et.al., Inorg. Chem., 1993, 32, 1290.
- Cabrera et. al., Journal Solid, 2002, 1
- O. Prieto, et.al., Revista Boliviana de Química, 2002, 1, 94.
- O. Prieto et.al., Revista Boliviana de Química, 2002, 1, 101.
- O. Prieto, Tesis de Licenciatura, presentada en la Carrera de Cs. Químicas “La ruta de los Atranos en los procesos Sol-Gel: Estudio Teórico – Experimental del mecanismo de Hidrólisis del Silatrano”, 2002.
- Jamal El Haskouri, Saúl Cabrera, Margarita Gutierrez, Aurelio Beltrán-Porter, Daniel Beltrán-Porter, M. Dolores Marcos* and Pedro Amorós, Chem. Commun., 2001, 309–310 309
- S. Cabrera, J. El Haskouri, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos and P. Amorós, Spanish Pat., P200000787, 2000.
- S. Cabrera, J. El Haskouri, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. D. Marcos and P. Amorós, Solid State Sci., 2000, 2, 405.
- Jamal El Haskouri, Saúl Cabrera, Carmen Guillem, Julio Latorre, Aurelio Beltran, M. Dolores Marcos, Carlos J. Gómez-García, Daniel Beltran and Pedro Amorós, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 1799_1803
- F. Marquez, Tesis de Licenciatura, presentada en la Carrera de Cs. Químicas “La ruta de los Atranos en los procesos Sol-Gel: Estudio Teórico – Experimental del mecanismo de Hidrólisis del Alumatrano”, 2007 (datos preliminares).