



## FILMS DELGADOS MACRO Y MESOPOROSOS: ARQUITECTURAS SUPRAMOLECULARES PARA EL DISEÑO DE MATERIALES AVANZADOS

María Cecilia Fuertes

INSTITUTO JORGE SABATO, CNEA – UNSAM

### INTRODUCCIÓN

En los últimos diez años, la síntesis de materiales complejos, organizados en el espacio en múltiples escalas, ha experimentado fuertes avances. Desde la primera síntesis de sílice mesoporosa [1], las técnicas de sol-gel combinadas con un molde (surfactantes, polímeros) permitieron crear materiales porosos organizados, con poros de tamaño meso (2-50 nm) a macroscópico (50 nm-10  $\mu\text{m}$ ) [2-4]. Las ventajas de estos materiales son múltiples, comenzando por una elevada área superficial (200-1200  $\text{m}^2/\text{g}$  para mesoporosos, un orden menor para macroporosos) y poros de tamaño calibrado. Un paso adicional que se ha logrado es la síntesis de óxidos con superestructura jerárquica, con potenciales aplicaciones en catálisis, sensores o separación [5,6]. El diseño y la caracterización de estructuras meso-macroporosas es un paso fundamental para crear dispositivos que incorporen las ventajas de los sistemas mesoporosos con una porosidad más abierta (macroporosa) para facilitar el transporte de materia, o permitir la interacción con especies de mayor tamaño tales como bacterias y células. Son particularmente interesantes los sistemas porosos modificados con funciones químicas, con miras a generar materiales integrados para aplicaciones analíticas avanzadas. Finalmente, el diseño de materiales multicapa es de especial interés, ya que permite la separación de funciones en el espacio. El control de la distribución espacial de funciones es fundamental para poder crear dispositivos multifuncionales, en los que determinadas regiones del espacio sean sensibles a estímulos externos.

En este trabajo se exploraron las estrategias de síntesis y funcionalización de films delgados de  $\text{TiO}_2$  con estructura jerárquica de poros, siguiendo los trabajos de Nakanishi en geles de sílice [7] y en films de titanía [8]. Además, se realizaron películas mesoporosas de sílice y titanía con el objetivo de integrarlas en sistemas bicapa con los films macroporosos. Los films se sintetizaron por dip coating, combinando la técnica sol-gel con el autoensamblado de moldes supramoleculares y microseparación de fases controlada.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para sintetizar los films macro-mesoporosos se empleó tetraetóxido de titanio (TEOT:  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) como precursor del óxido y polietilenglicol (PEG:  $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{45}-\text{OH}$ ,  $M_w=2000$ ) como agente porógeno. Las cantidades utilizadas para formar las soluciones denominadas P1 y P2 se encuentran detalladas en la tabla 1, en moles (con excepción del PEG, que está en gramos). La solución denominada A no posee PEG y se utilizó con

finés comparativos, ya que a partir de ella se pueden producir films sin textura porosa (densos). La preparación de las soluciones se describe en la bibliografía [9].

Solución	TEOT	PEG (g)	Etanol	Butanol	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>
<b>A</b>	0.12	-	1	-	0.1	0.02
<b>P1</b>	0.12	5	1	-	0.1	0.02
<b>P2</b>	0.12	5	0.5	0.31	0.1	0.02

**Tabla 1.** Composición, en moles, de las soluciones utilizadas para generar films macroporosos.

Los sistemas bicapa están formados por un film macroporoso, generado a partir del sol P2, y un film mesoporoso de TiO<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub>. Los films mesoporosos se realizaron con distintos surfactantes, y los soles se denominaron TF, SB, SC y SF, según el óxido y el surfactante utilizado. Como precursor del TiO<sub>2</sub> mesoporoso se utilizó TiCl<sub>4</sub> y para el SiO<sub>2</sub> el precursor fue tetraetóxido de silicio (TEOS). Las cantidades de cada componente, en moles, se presentan en la tabla 2. La preparación de los soles se encuentra detallada en la bibliografía [10].

Solución	Precursor del óxido	Surfactante	Etanol	H <sub>2</sub> O	HCl
<b>TF</b> [10.a]	TiCl <sub>4</sub> : 1	F127: 0.005	40	10	-
<b>SC</b> [10.b]	TEOS: 1	CTAB: 0.1	20	5	0.004
<b>SB</b> [10.c]	TEOS: 1	Brij58: 0.05	40	10	0.008
<b>SF</b> [10.d]	TEOS: 1	F127: 0.005	40	18	0.008

**Tabla 2.** Composición, en moles, de las soluciones utilizadas para generar films mesoporosos

Los films se sintetizaron por dip coating sobre sustratos de vidrio. Las variables de proceso que deben controlarse para obtener films meso y macroporosos son la velocidad de dip coating, la temperatura del sol, la humedad y el post-tratamiento. El post-tratamiento consta de la estabilización y posterior calcinación de los films. La estabilización se realizó en tres etapas que duran 1 o 2 días cada una. Primero, se colocaron los films en una cámara de humedad fija en 50%; luego, los films se situaron en una estufa a 60°C y finalmente en una estufa a 130°C. Los films estabilizados se calcinaron en un horno tubular, en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 1°C/min desde 25°C hasta la temperatura de calcinación, entre 250 y 500°C.

Los materiales obtenidos se caracterizaron con diversas técnicas. Se realizó un análisis térmico (DTA-TG) con un equipo Shimadzu DTG-50, con una rampa de calentamiento de 1°C/min. Se estudiaron los films por difracción de rayos X (XRD) usando un goniómetro Philips PW 18200 con radiación CuK $\alpha$ . La morfología macroporosa se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM- Philips 515 con EDS). Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM-Philips CM 200) para observar las mesoestructuras. Sobre polvo obtenido a partir de films macroporosos se realizó adsorción de N<sub>2</sub> (método BET) con un equipo Micromeritics ASAP 2010. La adsorción de moléculas orgánicas se

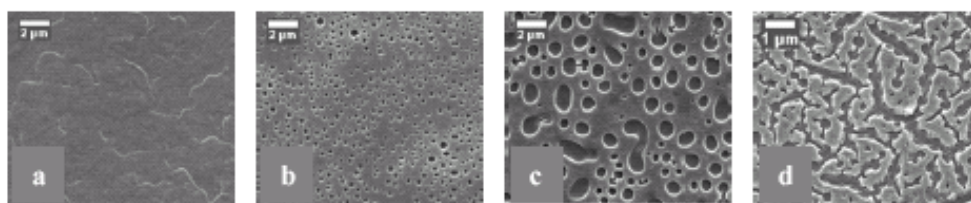
siguió por espectroscopía UV-Visible (HP 8453) y por espectrometría infrarroja (FTIR-Nicolet Magna 560); también por FTIR se estudió la eliminación del agente estructurante. Por último, films depositados sobre silicio se analizaron por elipsometría (Sentech SE 400).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1) Síntesis de films macroporosos

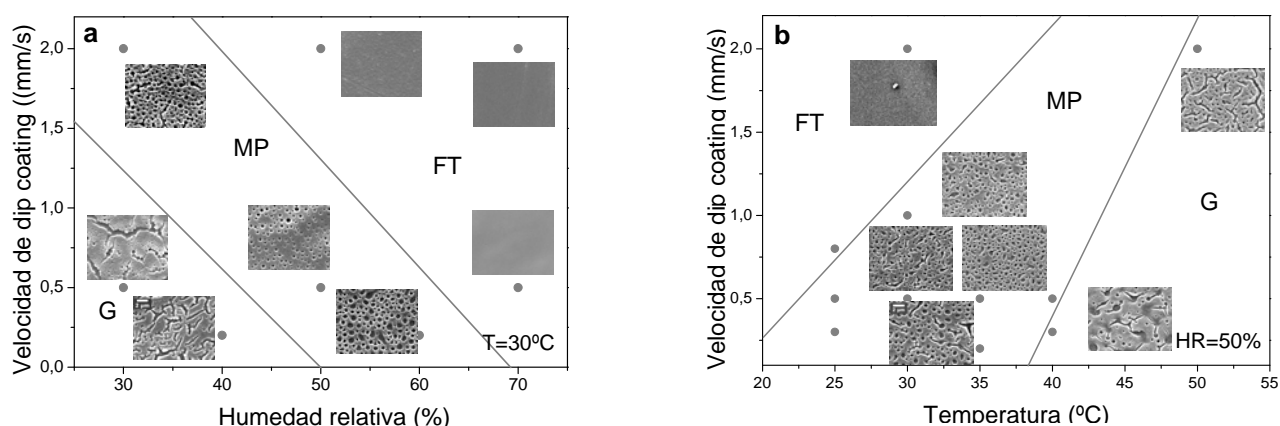
La estrategia de síntesis de films macroporosos de  $\text{TiO}_2$  utilizada consiste en una combinación de la técnica sol-gel con una separación de fases controlada [7,8]. El PEG forma un complejo estable con los Ti-oxo clusters, y en ciertas condiciones de síntesis, el solvente se separa de este complejo, generando los macroporos. Los dominios macroscópicos se desarrollan si el endurecimiento (por la transición sol-gel o por el aumento de viscosidad del sistema) del film en formación se produce después de la separación de fases. Si el endurecimiento ocurre antes que la separación de fases, se obtendrán films sin macroporos. Para facilitar el acomodamiento de los Ti-oxo clusters y obtener la macroporosidad, se requiere una mínima fluidez del film durante el secado. Es importante evitar el secado prematuro para permitir que los oligómeros tengan movilidad y alcancen un grado de condensación alto y así evitar la formación de grietas.

Utilizando esta estrategia de síntesis, se puede modificar la textura obtenida en la escala del micrometro mediante la variación del diseño de la solución, el procesamiento y el post-procesamiento de los films. La figura 1 ejemplifica que, variando las condiciones de síntesis y post-tratamiento, pueden obtenerse films transparentes, sin macroporos (figura 1.a); con poros de distinto tamaño:  $0.1 \mu\text{m}$  (figura 1.b) o  $1 \mu\text{m}$  (figura 1.c); o con microgrietas (figura 1.d). Una característica muy importante de los films obtenidos con esta técnica es que, si la estructura macroporosa está bien desarrollada, los poros son pasantes. Para films con poros con un diámetro mayor a  $1 \mu\text{m}$ , se observó por EDS que el titanio se encuentra en la pared del film, mientras que no está presente en el interior de los poros.



**Figura 1.** Diversas texturas que pueden obtenerse a partir de una misma solución de partida, modificando el procesamiento y post-procesamiento.

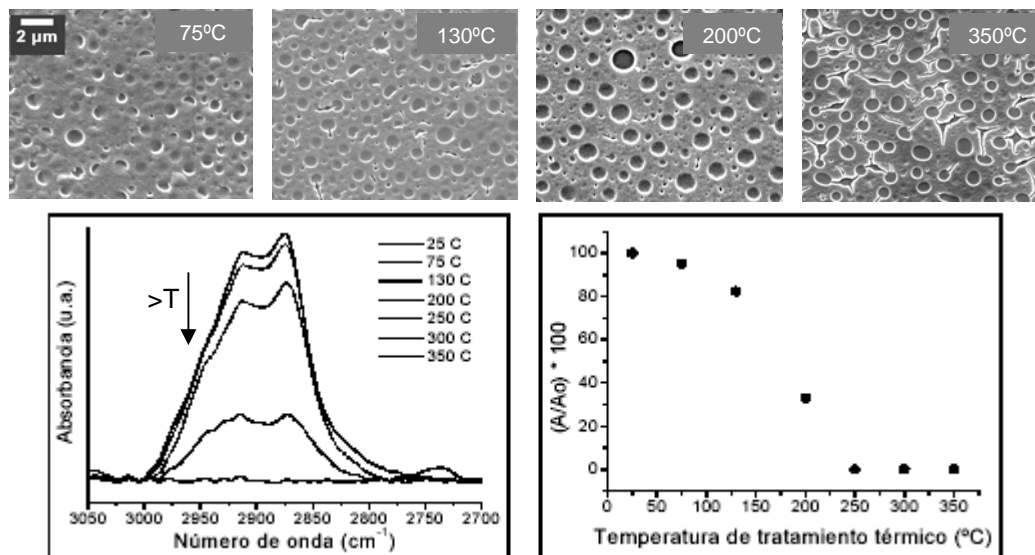
Para producir films macroporosos de forma reproducible, es necesario controlar con precisión los tres parámetros de síntesis más importantes: (a) la velocidad de dip coating ( $V_d$ ), (b) la temperatura de la solución, y (c) la humedad relativa (%HR) dentro de la cámara del dip-coater. Las diversas texturas obtenidas en este sistema complejo dependen de la interrelación existente entre estas tres variables, que a su vez gobiernan (i) la tasa de evaporación del solvente, (ii) la aparición de la separación de fases, y (iii) la viscosidad del film. Se realizó un estudio sistemático utilizando las soluciones P1 y P2 y se obtuvieron dos ventanas de procesamiento (figura 2) que permiten obtener films macroporosos sin grietas. El espesor del film, que depende principalmente de  $V_d$ , es uno de los parámetros críticos, por lo cual se estudió la relación entre  $V_d$  y la temperatura de la solución, a %HR constante (figura 2.a), y la correlación entre  $V_d$  y %HR a temperatura del sol constante (figura 2.b). Las tendencias observadas coinciden con las obtenidas en trabajos previos [7,11], en los cuales se utilizó un precursor de Ti más reactivo. Sin embargo, en el presente trabajo se han ampliado los rangos de cada variable, lo cual permite obtener una visión más general sobre la formación de los macroporos. La presentación de los resultados en forma de ventanas de procesamiento provee una herramienta muy útil para diseñar la ruta de síntesis y permite comprender las fuerzas impulsoras involucradas en la formación de los poros.



**Figura 2.** Ventanas de procesamiento para los sistemas (a) P1y (b) P2. MP: macroporos; FT: film transparente; G: film con grietas.

## 2) Tratamiento térmico: formación de los macroporos y eliminación del PEG

Para poder diseñar métodos de síntesis reproducibles es esencial comprender el mecanismo de formación de los poros ya que, en el caso particular de films delgados, las ventanas de procesamiento son estrechas por la gran influencia del proceso y el ambiente. Inmediatamente después de la síntesis se obtienen films híbridos, compuestos por el esqueleto inorgánico y el molde orgánico. El orgánico debe eliminarse sin dañar el esqueleto ni la macroporosidad. Para optimizar el proceso de calcinación, se estudió con DTA-TG la descomposición del PEG en el sistema P1, sobre un xerogel en polvo. Los resultados del análisis presentan un pico exotérmico entre 230 y 270°C, que se atribuye a la descomposición del PEG; asociada a este pico se observa una pérdida de masa del 20%.



**Figura 3.** Arriba: Micrografías de SEM de films a distintas temperaturas (todas las fotos están en la misma escala). Abajo: descenso de la banda  $\nu_{CH}$  del PEG con la temperatura, medido por FTIR.

Posteriormente, se estudió el material híbrido por FTIR y SEM de forma simultánea para evaluar la evolución de la macroporosidad al eliminarse el PEG y así obtener una visión global del mecanismo de formación de los macroporos. Con estas técnicas se siguió la eliminación del PEG con la temperatura y en el tiempo a 200°C. En la figura 3 se presentan los resultados obtenidos a distintas temperaturas durante 30 min en el sistema P1, para films sintetizados a 0.375 mm/s, 40°C y 50% de humedad. Todos los films son opacos, lo cual implica que la separación de fases se produce aún antes de los tratamientos térmicos (ya que los macroporos dispersan la luz). En las micrografías se observa una superficie con poros incipientes a 75°C, que evolucionan hacia poros más redondeados y definidos a 200°C. Los cambios en la morfología están acompañados por el descenso del área de la bandas  $\nu_{CH}$  de  $-CH_2-$  y  $-CH_3-$  (entre 2800 y 3000  $cm^{-1}$ ) en función de la temperatura. En la figura 3 también se presenta la fracción  $A/A_0$  de la banda  $\nu_{CH}$ , donde  $A_0$  es el área de la banda a 25°C y  $A$  es el área remanente a cada temperatura. Se determinó que existen dos etapas: 1) antes de 200°C, la disminución de la banda es leve y los poros comienzan a definirse; esto se debe a la eliminación de etanol residual y/o a la descomposición de grupos Ti-OEt; 2) a partir del tratamiento térmico de 30 min a 250°C, no se detecta PEG, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DTA

Se estudió además la evolución del sistema PEG/TiO<sub>2</sub> a 200°C en el tiempo para seguir la formación de la macroporosidad a temperatura constante y determinar la flexibilidad del material híbrido. Se evaluaron las imágenes de SEM y los espectros de FTIR obtenidos cada media hora, hasta 4 hs, y se observó que con el paso del tiempo a 200°C, ocurre un fenómeno similar al que se produjo al aumentar la temperatura. Los poros alargados y difusos, presentes a temperatura ambiente en los films híbridos estabilizados, tienden a redondearse y, a las 4 hs, se muestran bien definidos. Por lo



tanto, el sistema es flexible y la estructura de poros puede modificarse luego de la síntesis.

Los films recién depositados son opacos, lo cual indica que la separación de fases se produce a baja temperatura. Es decir, el sistema macroporoso se desarrolla en presencia del polímero. Al aumentar la temperatura o el tiempo a 200°C, la porosidad se define y los poros se redondean. En este contexto, se puede pensar que el solvente forma los poros, y las paredes están constituidas por un complejo PEG/Ti-oxo similar al propuesto por Kajihara [8].

### 3) Films macroporosos con paredes mesoporosas

Los experimentos discutidos en la sección anterior indican que el PEG está asociado a los cluster Ti-oxo formando las paredes entre los poros. Un fenómeno que podría generarse en estos sistemas es una microseparación de fases adicional del PEG dentro de la red Ti-oxo, la cual puede conducir a la formación de mesoporosidad. La existencia de una textura secundaria no ha sido reportada hasta ahora en films macroporosos de TiO<sub>2</sub> con PEG.

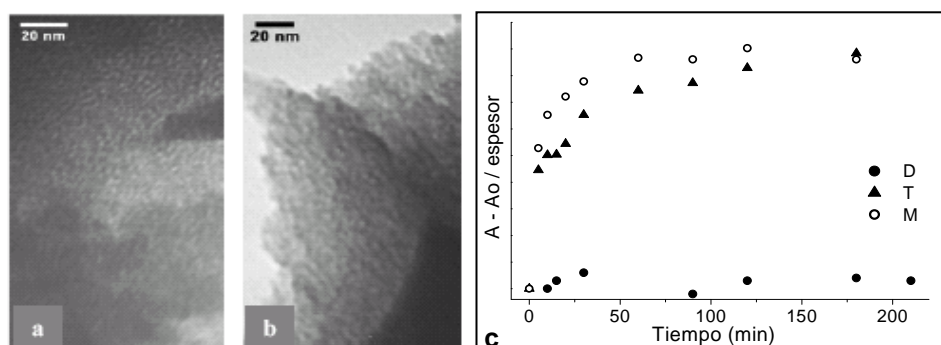
Para saber si el PEG forma parte de las paredes y eventualmente genera una textura adicional, se observaron por TEM films con y sin macroporos, dentro del mismo sistema (P1) pero modificando las condiciones de síntesis de forma tal que se “congele” el sistema antes y después de la formación de los poros. Dentro de los sistemas P1 y P2, los films sin macroporos (figura 1.a) son transparentes, llamados films T, y los films con macroporos (figura 1.b y c) son opacos, llamados films M. Además, con fines comparativos, se sintetizaron films densos (films D) a partir del sol A, que no contiene PEG. En la figura 4 se observa que, tanto para los films T (figura 4.a) como para los films M (figura 4.b), en las paredes existe una mesoporosidad con orden local. Para el sistema P1, las imágenes de TEM de los films M y T se analizaron con el programa Image<sup>®</sup> para estimar el diámetro  $d$  de los mesoporos y la distancia  $D$  interporo; los valores aproximados obtenidos para ambos tipos de films fueron  $d \approx 2$  nm y  $D \approx 4$  nm. Además, se realizaron isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y se determinó el diámetro medio de los mesoporos en  $2.3 \pm 0.5$  nm y un área superficial de  $60 \pm 10$  m<sup>2</sup>/g (BET).

Finalmente, se depositaron films T y films D sobre silicio y se calcinaron durante 2 hs a 250°C para su posterior análisis por elipsometría, con el objetivo de estimar la mesoporosidad. Para ambos tipos de films se determinó el índice de refracción y, a partir de esos valores, se estimó una porosidad de ~20% debida a los mesoporos. La presencia de mesoporosidad en el sistema PEG/TiO<sub>2</sub> sugiere que el PEG produce una microseparación de fases en la pared de los films, lo cual es consistente con estudios anteriores de sistemas Ti-oxo con surfactantes de base polióxido de etileno, en presencia de bajas cantidades de agua [12].

### 4) Funcionalización de los films

Una vez determinada la presencia de mesoporos en estos sistemas, es importante saber si esta mesoporosidad es accesible. La accesibilidad de los films de TiO<sub>2</sub> puede estudiarse por medio de la adsorción de moléculas bifuncionales, con un grupo de anclaje

(fosfato o carboxilato) que se una a la superficie de los poros por complejación del Ti(IV), y un grupo fácilmente detectable, para seguir la adsorción de dicha molécula en el tiempo. Otra posibilidad es que la molécula orgánica forme un complejo coloreado con el Ti(IV), que pueda monitorearse con espectroscopía UV-Visible [13].

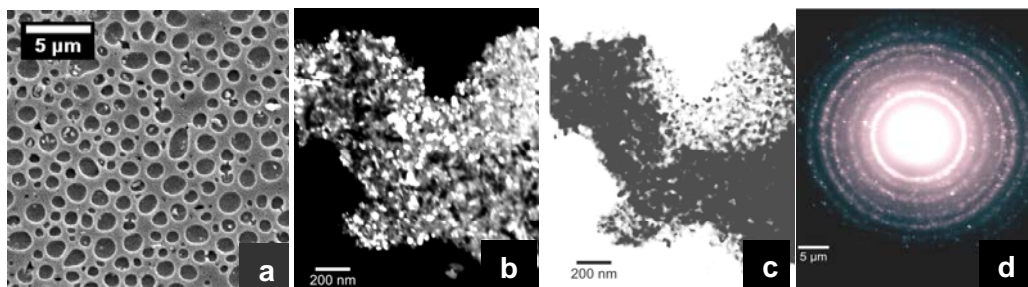


**Figura 4.** Micrografías de TEM de a) film T; b) film M. c) Adsorción de DHDP en función del tiempo sobre films M, T y D.

Para estudiar la funcionalización de films macro-mesoporosos (M) y mesoporosos (T) se realizaron dos experimentos: 1) seguimiento por FTIR de la adsorción de dihexadecilfosfato (DHDP) en films D, T y M sumergidos en una solución de DHDP en THF 0.01 M; b) seguimiento por espectroscopia UV-Visible de la adsorción de TIRON (1,2 dihidroxi benceno 3,5 disulfonato de sodio) en films transparentes (D y T) sumergidos en una solución acuosa de TIRON 0.01 M. La adsorción sobre los films D se realizó con fines comparativos. En la figura 4.c se muestra la adsorción de DHDP en el tiempo; se monitoreó por FTIR el aumento del área A de la banda  $\nu_{CH}$  del DHDP, respecto del área inicial  $A_o$ , y se dividió por el espesor de cada film. Se observa que en los films porosos (M y T) se adsorbe casi 20 veces más DHDP que en los films D. Entre ambos films porosos se detecta una diferencia muy leve, a partir de lo cual se puede concluir que la superficie accesible es generada, en su mayor parte, por los mesoporos. Resultados similares se obtuvieron para la adsorción de TIRON.

## 5) Films macroporosos nanocristalinos

Muchas aplicaciones tecnológicas del  $TiO_2$  (fotocatálisis, celdas fotovoltaicas, etc.) requieren que se encuentre en forma cristalina. Los films de  $TiO_2$  que se obtienen con los tratamientos térmicos realizados para eliminar el PEG y consolidar la estructura (2 h a  $250^\circ C$ ) son amorfos. Para poder obtener paredes nanocristalinas sin grietas, deben realizarse tratamientos térmicos controlados ya que los films soportados sufren grandes tensiones durante la cristalización que pueden generar daños estructurales en los films.



**Figura 5.** Films calcinados por 3 h a 500°C luego del tratamiento de estabilización. (a) Micrografía de SEM. Imágenes de TEM (b) campo oscuro; (c) campo claro; (d) SAED (patrón de anatasa).

Se realizaron diversos tratamientos térmicos, entre 250 y 500°C sobre los films macro-mesoporosos. Algunos films se trataron directamente a la temperatura final y otros se sometieron previamente a un pretratamiento de estabilización (1 día de envejecimiento a 50 %HR, seguido por 1 día a 60°C y 1 día a 130°C). Los films obtenidos se estudiaron por SEM para determinar la presencia de fisuras y por SAED-TEM y XRD para evaluar la cristalinidad. Las micrografías de SEM de films con y sin estabilización previa al tratamiento térmico muestran notables diferencias en la forma y distribución de los poros. En general, los films producidos sin estabilización luego de la deposición presentan poros irregulares y desarrollan grietas luego de tratamientos térmicos prolongados a  $T > 350^\circ\text{C}$ . Por otra parte, los films estabilizados no presentaron fisuras luego de la calcinación, y desarrollaron poros redondeados y perpendiculares a la superficie aun a 500°C por varias horas (figura 5.a). No pudo detectarse estructura cristalina por XRD o SAED para las muestras tratadas a  $T < 450^\circ\text{C}$  durante 3 h. Para muestras calcinadas a 500°C, se midió el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer, el cual varía con el tiempo de calcinación desde 5 nm (para 10 min a 500°C) hasta 27 nm (para 3 hs a 500°C). Las micrografías de SAED-TEM de las muestras tratadas a 500°C (figuras 5.b, c y d) muestran paredes cristalinas (anatasa). La mesoporosidad se destruye por el crecimiento de los nanocristales a  $T > 500^\circ\text{C}$ , pero no se modifica la macroporosidad. Los films macroporosos nanocristalinos presentan interesantes aplicaciones en la fotodegradación de especies de gran tamaño, como bacterias, que sean compatibles con el tamaño del macroporo.

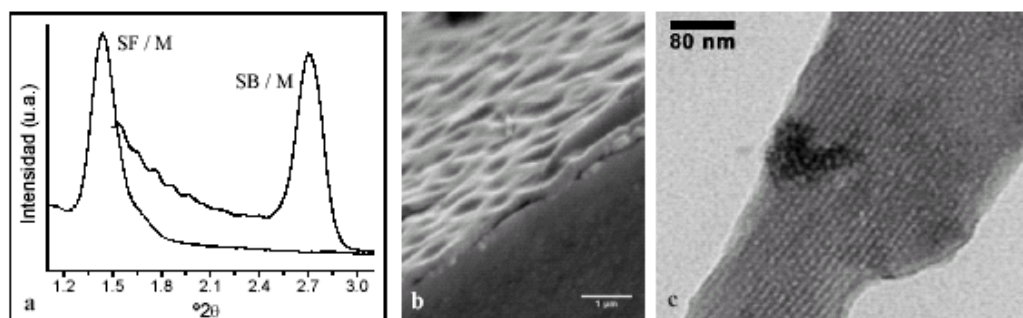
## 6) Síntesis de bicapas

Las monocapas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  con distintos surfactantes, han sido ampliamente estudiadas [2]. El siguiente paso es la integración de monocapas con porosidad en distintas escalas para obtener materiales con diferentes funciones y propiedades físico-químicas separadas espacialmente en forma controlada. Para sintetizar los films bicapa, se depositó la primera capa, la cual se estabilizó y calcinó y luego, sobre ella, se depositó la segunda capa, la cual sufrió el mismo tratamiento. Este procedimiento es necesario para evitar la disolución o la pérdida de la estructura de la primera capa al depositar la segunda. Las capas macroporosas se observaron por SEM

antes de la deposición de la segunda capa, mientras que los films mesoporosos se evaluaron por XRD y TEM para verificar la presencia de mesoestructura.

**Film macroporoso sobre film mesoporoso.** La macroporosidad se desarrolla sobre films mesoporosos tanto de  $\text{SiO}_2$  como de  $\text{TiO}_2$ , con distintos surfactantes (F127, Brij58, CTAB). La adherencia entre los films es muy buena y la bicapa es homogénea. Después de depositar el film macroporoso de titania (M) sobre el film mesoporoso, éste último conserva su estructura, como se verifica por XRD para los distintos sistemas mesoporosos de la tabla 2 y se presenta en la figura 6.a para una bicapa de sílice mesoporosa con F127 depositada sobre M (SF/M) y para una bicapa de sílice mesoporosa con Brij58 depositada sobre M (SB/M). En dicha figura sólo se observan los picos correspondientes a las capas mesoporosas.

**Film mesoporoso sobre film macroporoso.** Los films mesoporosos depositados sobre M copian la macrotextura, como se presenta en la micrografía de la figura 6.b. Además, el film M (de titania), puede extraerse selectivamente de las bicapas con sílice mesoporosa utilizando una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ . En la micrografía de la figura 6.b, se observa una bicapa SB sobre M (M/SB), luego de la extracción de M. El film mesoporoso conserva la mesoestructura luego de la disolución selectiva de la titania. Se presenta un ejemplo en la figura 6.c, donde se ve por TEM la estructura cúbica, proyección [110], del SB de una bicapa M/SB, después de la disolución de M.



**Figura 6.** a) XRD de bicapas SF/M y SB/M. b) Micrografía de SEM de bicapa M/SB de perfil, luego de la extracción de M. c) Micrografía de TEM de bicapa M/SB, luego de la extracción de M.

## CONCLUSIONES

A partir de un precursor molecular y un polímero con grupos etóxido, se sintetizaron, en un solo paso, films de  $\text{TiO}_2$  con dos porosidades en diferentes escalas: 1) los macroporos, generados debido a la formación de un complejo PEG/Ti-oxo que se separa del solvente; 2) la fase mesoestructurada con orden local, producida debido a las fuertes interacciones entre los clusters inorgánicos y el PEG. Los films macro-mesoporosos son accesibles a moléculas orgánicas voluminosas como dihexadecilfosfato y TIRON. La superficie aportada por la macroporosidad es pequeña en comparación a la generada por los mesoporos.



En bicapas, la estructura ordenada de los mesoporos generados con surfactantes no es afectada por la deposición de la capa macroporosa. Además, un film mesoporoso, depositado sobre uno macroporoso, conserva su estructura y copia la macrotextura. La capa macroporosa de  $\text{TiO}_2$  puede extraerse selectivamente de la bicapa sin dañar la estructura del film de  $\text{SiO}_2$  mesoporoso. Estas estrategias de síntesis brindan la posibilidad de desarrollar materiales multicapa con propiedades precisamente ubicadas en el espacio.

## REFERENCIAS

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck ; Nature 359 (1992) 710.
- [2] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin; Chem. Rev. 102 (2002) 4093.
- [3] G.J.A.A. Soler-Illia, E. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez; Curr. Opinion Colloid. Interf. Sci. 8 (2003)109.
- [4] M. Antonietti, G.A. Ozin; Chem. Eur. J. 10 (2004) 28.
- [5] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. Chmelka, G. Whitesides, G.D. Stucky; Science 282 (1998) 2244.
- [6] D. Grosso, G.J.A.A. Soler-Illia, E. Crepaldi, B. Charleux, C. Sanchez; Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 37.
- [7] K. Nakanishi; J. Porous Mater.4 (1997) 67.
- [8] K. Kajihara, K. Nakanishi, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga; J. Am. Cer. Soc. 81 (1998) 2670.
- [9] M. C. Fuertes, G.J.A.A. Soler-Illia, Chem. Mater. 18 (2006) 2109.
- [10] (a) E.L. Crepaldi, G.J.A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Ribot, F. Cagnol, C. Sanchez; J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 9770. (b) D. Grosso, A.R. Balkenende, P.A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau; J. Mater. Chem. 10 (2000) 2085. (c) E.L. Crepaldi, D. Grosso, G. Soler-Illia, P.A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez; Chem. Mater.14 (2002) 3316. (d) D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. Chmelka, G.D. Stucky; Adv. Mater.10 (1998) 1380.
- [11] Kajihara, K.; Yao, T. J. Sol.-Gel Sci. Technol. (a) 12 (1998) 185 ;(b) 16 (1999) 257; (c) 17 (2000) 173.
- [12] G.J.A.A. Soler-Illia, C. Sanchez; New J. Chem. 24 (2000) 493.
- [13] P.C. Angelomé, G.J.A.A. Soler-Illia, Chem. Mater.17 (2005) 322.