

## VIDA CIENTÍFICA

Iniciamos esta sección, como viene siendo habitual, con la serie "Nuevos Materiales". Esta vez es el profesor Manuel Hernández Vélez, de la Universidad Autónoma de Madrid, quien nos describe los materiales que se están utilizando en las llamadas Nanociencia y Nanotecnología. La Ciencia de los Materiales se encuentra hoy en condiciones de crear y manipular materiales de acuerdo con las necesidades que requieren las aplicaciones que de ellos se van a hacer. Este trabajo está dedicado a describir las zeolitas y los zeotipos, los sólidos laminares y de intercalación, así como las sílices mesoporosas del tipo MCM-41, de reciente descubrimiento; todos ellos conocidos como materiales nanoporosos.

En el apartado de *Colaboraciones* contamos con una contribución del profesor Federico García Moliner, Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica del año 1992, asiduo colaborador de la UNED a través del Departamento de Física de los Materiales. En el número anterior de esta revista salió una reseña de su libro "La Ciencia descolocada", en el que hace algunas reflexiones sobre el papel de la Ciencia y de los científicos en la sociedad. Le solicitamos, abusando de su buena disponibilidad hacia nosotros, que nos escribiera una pequeña colaboración para este número. El resultado es "Tiempo de reflexionar: Los científicos y la ética", que los interesados pueden leer en las páginas siguientes.

En el área de Matemáticas, continuando con la serie sobre Historia del Análisis Multivariante, iniciada hace ya dos números, los profesores Javier Martín Rodrigo y José M. García Santesmases, de la Universidad Complutense de Madrid, nos describen las nuevas perspectivas en el Análisis de Datos.

En el área de Física, el profesor Marcelo Alonso, físico de renombre internacional, conocido, entre otras muchas cosas, por su libro de "Física" que ha sido traducido a multitud de idiomas y en el que hemos estudiado la mayoría de las generaciones de físicos actuales, también asiduo conferenciante en la Facultad de Cien-

cias de la UNED, nos ha proporcionado una panorámica de los cien años de Física Cuántica. Esperamos que su lectura sea un placer tanto para profesores como para estudiantes.

Y, en el área de Química, el profesor Juan de Dios López González nos describe los plasmas fríos y sus aplicaciones en la Química de Superficies.

Contamos también con nuestros apartados habituales de *Novedades científicas*, *Semblanzas de los Premios Nobel* y *Efemérides*, donde junto con los ya asiduos colaboradores se han incorporado los miembros más nuevos del Consejo de Redacción.

En el apartado sobre *Mujer y Ciencia*, la profesora Rosa M.<sup>a</sup> Claramunt hace una semblanza de la Premio Nobel de Química Dorothy Crowfoot y de su trabajo en el campo de la cristalografía, en particular sobre la elucidación de las estructuras de la penicilina y la vitamina B<sub>12</sub>. Por otra parte, contribuyendo a difundir la problemática actual de las mujeres en Ciencia, se incluyen las resoluciones de la Conferencia Internacional sobre "MUJERES EN FÍSICA" que se celebró en la Maison de l'UNESCO, en París, del 7 al 9 de marzo de 2002, organizada por la IUPAP (Unión Internacional para la Física Pura y Aplicada).

Finalmente, en el apartado *Colaboraciones de otras ramas del saber*, contamos con un trabajo del profesor Víctor Guijarro Mora, de la Universidad Rey Juan Carlos, en el que nos describe la situación de las Matemáticas y la Física en el Madrid de la Ilustración, época de mayor esplendor de los Reales Estudios de San Isidro, fundados en 1770 para llevar a cabo el proyecto reformista de la Ilustración. Como alternativa a la física aristotélica se incorporaron la física experimental y las matemáticas más modernas, siguiendo el ejemplo de las universidades europeas de mayor prestigio. (No estaría de más que lo siguieran también las autoridades españolas en los momentos actuales de reducción drástica de las horas lectivas asociadas a las ciencias en la nueva reforma educativa de la enseñanza secundaria.).

---

## NUEVOS MATERIALES

---

### Materiales Nanoporosos: Zeolitas y Zeotipos

#### RESUMEN

En este trabajo se ofrece una perspectiva general sobre el lugar que ocupan los Materiales Nanoporosos

y sus aplicaciones en los campos de la Nanociencia y Nanotecnología contemporáneas. Como ejemplos de este tipo de materiales se presentan las Zeolitas y Zeotipos, los Sólidos

Laminares y de Intercalación así como las sílices mesoporosas del tipo MCM-41 de reciente descubrimiento. Se defiende la tesis de que serán los métodos de síntesis de "abajo a arriba" los que finalmente se impongan, en este siglo, en la ingeniería de Nanoestructuras com-

plejas, ordenadas y estables, tanto en forma de polvos como en forma de láminas delgadas para múltiples aplicaciones a partir de la aproximación Nanoscópica.

## INTRODUCCIÓN

Entre los temas principales de la Ciencia y la Tecnología contemporáneas están el diseño, desarrollo y aplicaciones de muy variados materiales a partir de la manipulación de elementos y compuestos, algunos de ellos conocidos desde la más remota antigüedad, unido a la creación de nuevos métodos de síntesis y procesamiento para dar lugar a los denominados Nuevos Materiales. Especialmente, durante las dos últimas décadas, en este campo se han producido innovaciones y patentes de gran incidencia en múltiples industrias que, al mismo tiempo, motivan numerosas expectativas sobre el perfeccionamiento de muchos productos, particularmente los derivados de la tradicional industria Microelectrónica.

Los esfuerzos principales dentro de la Ciencia e Ingeniería de Materiales (CIM) se concentran hoy en el diseño y obtención de "materiales a la medida", que van desde el nivel atómico y molecular hasta escalas macroscópicas de materiales con mayor o menor densidad, dando lugar a una amplia variedad de complejos moleculares y dispositivos con propiedades y aplicaciones insospechadas hasta hace muy poco tiempo. La búsqueda acelerada de mayores prestaciones y eficiencias, tanto en la aplicación de los Nuevos Materiales como en el funcionamiento de dispositivos y sistemas, ha conducido a todas las ramas de la Ciencia y la Ingeniería hacia el desarrollo de Materiales Nanoestructurados y Nanotecnologías como fuentes fundamentales para la solución de problemas que aún se consideran muy difíciles de resolver y que inciden directamente en la calidad de vida sobre nuestro Planeta.

En los llamados países desarrollados, este nuevo Campo ha recib-

do un descomunal impulso financiero. Por ejemplo, a principios del año 2000 solamente en los Estados Unidos se dio inicio a un programa nacional de inversión encaminado hacia el fortalecimiento del desarrollo en Nanociencia y Nanotecnología que significó más de un 50% de incremento en el presupuesto destinado a dichas áreas en el año 1999. Para el año fiscal 2002, el mismo gobierno propuso más de 500 millones de dólares para la investigación en Nanotecnología; similares cifras se manejan en Japón y, en Europa, se estima en 1,3 billones de euros la cifra destinada a la inversión en Nanotecnologías, Nuevos Materiales y procesos de producción dentro del Programa Marco 2002-2006 [1, 2]. Es de esperar que esta gran inversión reporte beneficios directamente en aplicaciones, tales como: dispositivos micro- y nano- electrónicos, láseres sintonizables avanzados, catalizadores nanoparticulados, materiales estructurales, filtros ópticos, biosensores, microcirugía, fármacos inteligentes (nanocápsulas), terapia y tecnología genética, ingeniería de tejidos y órganos, nanomembranas permselectivas, nanorobots, etc.

En el foco de la actividad teórica y experimental de la naciente Nanociencia (o Ciencia en la escala de  $10^{-9}$  metros), se trabaja intensamente en el desarrollo de Nanoestructuras y Nanopartículas de las más diversas composiciones, tanto de origen natural como sintético. La creciente actividad de diseño, síntesis y caracterización de materiales nanofásicos (también llamados mesoscópicos) generalmente ha estado inspirada en que los mismos exhiben nuevos efectos y propiedades físico-químicas mejoradas y completamente diferentes de las de sus contrapartes volumétricas.

Los materiales nanofásicos pertenecen a una nueva familia de materiales con tamaños tales que se requieren nuevos principios de diseño y estrategias de síntesis que permitan el control al nivel nanométrico, así como técnicas analíticas de caracterización capaces de explorar

en dicha escala [3]. Desde el punto de vista teórico, en esta escala de tamaños donde la "dimensión" del sistema constituye el rasgo característico principal, sus propiedades pueden ser entendidas sólo a través de la verificación de los principios y métodos de la Mecánica Cuántica [4]. Por otra parte, el desarrollo de las nanotecnologías dependerá, decisivamente, de que existan las nanoestructuras con los controles estructural y morfológico necesarios y alcanzables a partir de determinados diseños, en una escala por debajo de los 100 nanómetros (nm), de aquí la importancia que adquieren los materiales de partida y las vías más adecuadas para el procesamiento de los mismos.

Dentro de la búsqueda anterior, un lugar prominente lo ocupan los *Materiales Porosos*, que se distinguen por su alta relación Superficie/Volumen a diferencia de los materiales densos. Estos materiales poseen propiedades únicas debido a su gran actividad superficial determinada, principalmente, por el gran volumen vacío que poseen y que influye considerablemente en el tipo de interacción de los mismos con el medio. En general, estos materiales pueden servir bien como soportes inertes o como materiales activos con diferentes propiedades físicas, químicas o biológicas.

Dentro de ese gran grupo de materiales se encuentran los *Materiales Nanoporosos* que, a su vez, pueden ser utilizados como matrices anfitrionas de nanopartículas que, en ocasiones, conducen a sorprendentes propiedades catalíticas, electrónicas, ópticas y magnéticas. El lugar que ocupa este tipo de materiales dentro de las nuevas tendencias, antes mencionadas, constituye un objetivo del presente trabajo. Las *Zeolitas* y *Zeotipos* se toman como ejemplos de materiales nanoporosos cristalinos con estructuras y propiedades muy atractivas para el desarrollo fundamental y aplicado de la Nanociencia. Los *Sólidos laminares* y de *Intercalación*, que admiten un diseño casi exacto de cavidades nanoporosas, y los *Materiales Meso-*

porosos inorgánicos, tales como, la sílice, que en la última década han abierto nuevas rutas de síntesis de “materiales a la medida”, adquiriendo cada vez mayor importancia en la ingeniería y novedosas aplicaciones en el incipiente campo de las Nanotecnologías, son otros de los ejemplos que se tratan brevemente en esta apretada síntesis.

## MATERIALES NANOPOROSOS

“...la economía del mundo depende críticamente de los *Materiales Nanoporosos*...” afirmaba el reconocido científico norteamericano T.J. Pinnavaia en su trabajo “Nanoporous Layered Materials” [3] en 1995, y tomaba como ejemplo para sustentar esta tesis los materiales zeolíticos, dado el papel que han jugado y juegan en la compleja industria de los derivados del petróleo. Otras aplicaciones conocidas de los materiales nanoporosos, que pueden considerarse suficientes para demostrar su importancia en la emergente industria moderna son [5-7]:

- Como soportes para preparar catalizadores por deposición de partículas muy finas.
- Para obtener empaquetamientos específicos o superficies funcionalizadas en recubrimientos como láminas delgadas.
- En el diseño de biosensores y reactores químicos a escala nanométrica mediante la inmovilización o encapsulamiento de diferentes moléculas orgánicas y bioquímicas.
- En electrodos para aplicaciones fotovoltaicas.
- En membranas inorgánicas selectivas.

De manera general, la comprensión y desarrollo de las propiedades únicas y aplicaciones de los materiales porosos constituye el resultado de un vasto conocimiento multidisciplinario que abarca la Catálisis, la Física, la Ingeniería Química, la Ciencia

de Materiales con la correspondiente imbricación con la Química Coloidal y la Química Orgánica para el diseño y preparación de determinados materiales, la Ciencia de Superficies y Adsorción, soportadas por complejos desarrollos teóricos y de modelización para comprender el comportamiento particular de distintas moléculas en sistemas confinados [8].

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry), de acuerdo a los tamaños de sus poros, los materiales porosos se clasifican en:

- Materiales microporosos; con tamaños de poros:  $\phi < 2$  nm.
- Materiales mesoporosos:  $2$  nm  $< \phi < 50$  nm
- Materiales macroporosos:  $\phi > 50$  nm.

En la figura 1 se representa un esquema de los tipos de poros que se encuentran en materiales porosos. Los mesoporosos y macroporosos, en general, están asociados con materiales finamente divididos o estructuralmente muy desordenados (amorfos), de modo que la meso y la macro porosidad son consecuencia, a menudo, de la textura del material.

Los materiales mesoporosos tienen aperturas de poros similares en tamaño a las dimensiones de pequeñas moléculas biológicas, macromoléculas, clusters metálicos y compuestos organometálicos [3]. Por otra parte, los sólidos microporosos pueden resultar también de las propiedades de textura de materiales estructuralmente desordenados por ejemplo, los tamices moleculares de carbono, pero comúnmente los microporos están asociados con materiales cristalinos con estructuras abiertas. En zeolitas y tamices moleculares, por ejemplo, el enrejado de óxidos define canales abiertos y cavidades donde pueden acomodarse otras moléculas. Estos “poros cristalográficos” son rigurosamente regulares a escala atómica mientras que los “poros texturales” normalmente exhiben una amplia distribución de tamaños, algunas veces de hasta cientos de nanómetros.

Como se aprecia en la clasificación dada por la IUPAC no se mencionan los *Materiales Nanoporosos*. Quizás esto se deba al desarrollo, prácticamente reciente, de la Ciencia e Ingeniería de Superficies, a partir de lo cual se han podido caracterizar con mucho mayor grado de detalle materiales que, como las zeolitas, poseen poros, cavidades y canales

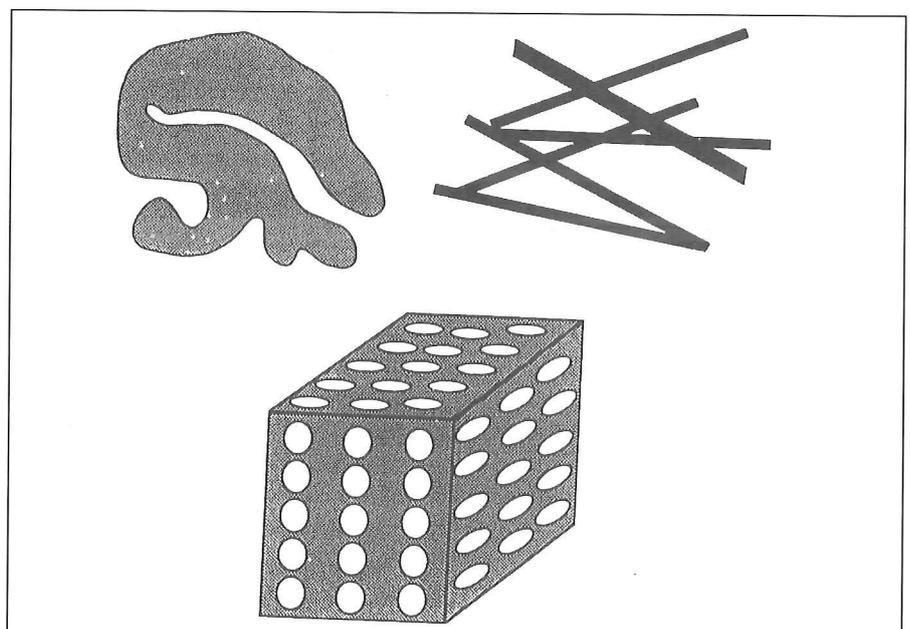


Figura 1. Tipos de poros en materiales porosos. Arriba: Textura irregular en materiales finamente divididos o en granos de sólidos desordenados. Abajo: “Poros cristalográficos” en estructuras abiertas como las Zeolitas [Ref. 3].

del orden de unos pocos nanómetros. Otro elemento que puede estar influyendo en esta omisión es el hecho de que, fuera de los usos tradicionales de estos materiales, todavía son muy pocas las aplicaciones que como Nuevos Materiales han sido introducidas de manera regular y sistemática en sistemas y dispositivos a esta escala de tamaños. En la literatura reciente, cada vez más, se refieren los materiales nanoporosos como aquellos cuyos tamaños de poros barren el rango entre medio microporo, aproximadamente 1 nm, y los más pequeños mesoporos, entre 10 y 20 nm. Es de esperar que esto último sea unívocamente definido en breve, con vistas a evitar confusiones con la terminología tradicionalmente establecida del sistema métrico internacional.

De esta forma, atendiendo a la definición anterior, además de las zeolitas existe una gran variedad de sólidos nanoporosos, tales como: carbones, óxidos inorgánicos, arcillas pilareadas y materiales poliméricos, a partir de los cuales es posible crear diferentes formas estructurales a través de la variación de los materiales de partida y las condiciones de preparación [5]. Solamente entre los carbones porosos se pueden distinguir los carbones activados, las fibras de carbono activado, los tamices moleculares de carbono, los fulerenos y los nanotubos de carbono. La homogeneidad de sus estructuras de poros aumenta gradualmente desde muy irregulares, como en el caso de los carbones activados, hasta altamente uniformes, como en el caso de los fulerenos y los nanotubos [9]. Por su parte, los óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina y zirconia, preparadas generalmente por precipitación a partir de sales inorgánicas, muestran distribuciones de tamaños de poros relativamente amplias [10]; sin embargo, las zeolitas poseen cavidades y canales de geometrías estrictamente definidas [11].

El centro de mayor actividad científica para el desarrollo de las nanotecnologías se encuentra en la obtención de métodos eficientes para la organización de bloques pri-

marios de construcción de diferentes materiales en nanoestructuras precisas y predeterminadas que posean una alta estabilidad ante diferentes interacciones. En esta búsqueda los métodos tradicionales de síntesis presentan insuficiencias, tales como [12]:

1. Deficiente control de la morfología y la dimensionalidad de los materiales que se crean en espacios limitados o se depositan sobre determinados sustratos.
2. Parámetros de crecimiento con valores muy críticos siendo, en general, muy difícil lograr una eficiente reproducibilidad de la mayoría de los resultados.
3. Incompatibilidad de la infraestructura instalada en las industrias, respecto de las exigencias de algunos procesos y procedimientos a pequeña escala, particularmente en el caso de nanoestructuras funcionales, lo que hace inviables algunos procesos de nanofabricación teniendo en cuenta, básicamente, los tiempos y costes involucrados.

Los métodos actuales para la formación de nanoestructuras pueden dividirse en dos categorías: a) descendentes (“de arriba abajo”), que separan o agregan moléculas a una superficie y, b) ascendentes (“de abajo a arriba”), que ensamblan átomos o moléculas. Algunas de las técnicas que se agrupan dentro de ambos tipos de estrategias son las siguientes:

A. Técnicas descendentes: MBE (Epitaxia de Haces Moleculares), “Sputtering”, Evaporación, Fotolitografía, Ablación láser, AFM (Microscopía de Fuerza Atómica), modificación de superficies por ataque químico, etc.

En este caso, uno de los Nuevos Materiales en el cual se trabaja intensamente es el silicio poroso, cuya sencilla ruta de síntesis,

consiste en el ataque electroquímico del silicio. Un problema aún no resuelto en la obtención de este material es, precisamente, la distribución uniforme de los tamaños de poros que se crean en la superficie del silicio, así como el control de la porosidad en estructuras de multicapas que pueden construirse a partir de diferentes ataques. Las aplicaciones más interesantes de este novedoso material son en: dispositivos emisores de luz y electroluminiscentes, heterojunturas, gaps fotónicos y microcavidades ópticas, sensores, multicapas dieléctricas, etc. Un excelente resumen de los métodos de obtención, propiedades, técnicas de caracterización y aplicaciones del silicio poroso se puede encontrar en el trabajo de Bisi, Ossicini y Pavesi [13].

De manera general, los métodos de la Microelectrónica, por ejemplo los basados en la fotolitografía, son los que se tratan de extender hoy con mayor interés en la búsqueda de nanoestructuras específicas, sin embargo, estos métodos carecen de la precisión necesaria para dispositivos en los cuales el control de la anchura de poros se encuentre en el rango de unos pocos nanómetros.

B. Técnicas ascendentes: Hidrotermales, MOCVD (Deposición Química en Fase Vapor de Metal-Orgánico), PECVD (Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma), “dip coating”, sol-gel, “self-assembly” (auto-ensamblaje molecular), etc.

En este grupo predominan los métodos de síntesis química para producir bloques de construcción y ensamblar porciones de ellos en estructuras de tamaño creciente. Aquí no es posible dejar de describir brevemente uno de los que ha provocado la mayor revolución en el desarrollo de materiales

nanoporosos durante la última década y cuya esencia radica en mecanismos en el ámbito molecular que dieron lugar, hace siglos, a incontables nanoestructuras cuasi-perfectas que conforman los actuales seres vivos más desarrollados.

Las leyes físico-matemáticas y químicas, que regulan la formación y energía superficial de cualquier agrupación espontánea de células en la Naturaleza, parecen controlar la adsorción – desorción de compuestos inorgánicos en patrones complejos que conducen a un gran número de morfologías microesqueléticas, esto se identifica como proceso de auto-organización o auto-ensamblaje (del término inglés: self-assembly), que puede definirse como la organización de materiales a través de interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, etc.) sin intervención externa [14]. Por imitación de este proceso, donde se produce la adsorción espontánea de iones, moléculas o nanopartículas sobre una superficie determinada, actualmente se fabrican materiales en forma de polvos, láminas y multicapas auto-ensambladas. El proceso mediante el cual se realiza el auto-ensamblaje previamente modelado por superficies orgánicas organizadas, las cuales regulan la nucleación, crecimiento, morfología y orientación de cristales o compuestos inorgánicos se reconoce como *ruta-biomimética o mineralización biomimética*, dentro de la Ciencia e Ingeniería de Materiales contemporánea, siendo la síntesis orgánico-inorgánico “in situ”, el método de mayor analogía con la biomineralización natural [3]. Los ejemplos de macromoléculas orgánicas que pueden intervenir en estos procesos serían innumerables; en general, cuando ellas se encuentran en solución se asocian for-

mando estructuras ordenadas que dependen fuertemente de la concentración. Dichas macromoléculas se encuentran en las células formando membranas bicapa que poseen un ancho medio de unos 10 nm. Otros muchos ejemplos de procesos de biomineralización pueden encontrarse en organismos marinos, como son los procesos de formación de la sílice y la calcita a partir de algas marinas. Aunque el auto-ensamblaje puede verificarse en cualquier lugar en la Naturaleza, sólo recientemente ha emergido como una nueva estrategia viable para la síntesis de materiales a nanoescala donde cada vez más se emplean diferentes moléculas asimétricas como los polímeros constituidos por partes hidrofílica e hidrofóbica que, en determinada concentración, pueden constituir la base de un proceso de biomineralización prediseñado [3]. Las nanoestructuras así logradas se destacan por el alto grado de organización y regularidad que presenta la fase inorgánica. Existen reportes de nanocristales inorgánicos, metálicos, semiconductores, etc., de tamaño uniforme y determinada morfología y orientación cristalográfica que han sido obtenidas mediante este proceso [15, 16]. Los avances en la síntesis de materiales porosos inorgánicos de propiedades físico-químicas análogas a los vidrios y cerámicas tradicionales dieron lugar al nacimiento de la *Ciencia de*

*Sol-Gel* a finales de los años 70, con la gran ventaja de la sustitución de los procesos de calentamiento a altas temperaturas por la polimerización y coagulación de hidróxidos inorgánicos y compuestos organometálicos a temperatura ambiente [17]. Esta técnica es utilizada actualmente, para la preparación de casi todos los óxidos inorgánicos importantes que pueden ser sintetizados a partir de diferentes compuestos orgánicos y organometálicos. Combinada con las técnicas de “dip coating” y “spin coating”, las técnicas de sol-gel permiten obtener láminas delgadas altamente homogéneas y transparentes sobre diversos sustratos a temperatura ambiente [18]. Unido a lo anterior, los diferentes tratamientos a los que pueden ser sometidos los materiales obtenidos, conducen a un sinnúmero de sólidos porosos novedosos.

La modificación estructural de *sólidos laminares* [3] constituye otra estrategia de síntesis para el diseño de materiales nanoporosos. Estos sólidos se definen como aquellos en los cuales las fuerzas interatómicas intralaminares, encargadas de mantener la rigidez de las láminas, son mucho más fuertes que las fuerzas de interacción interlaminares, de manera que existen grandes diferencias entre las propiedades físicas del material en los planos definidos por las láminas y en las direcciones fuera de dichos planos. En estos materiales, la periodicidad espacial está caracterizada por la unidad de repeti-

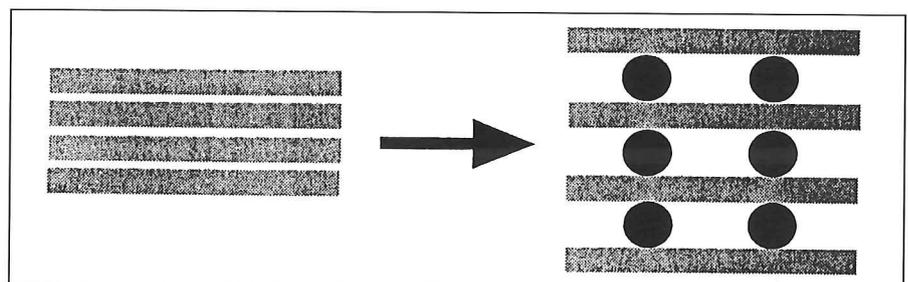


Figura 2. Esquema de sólido laminar y la formación de una multicapa a través de un proceso de Intercalación. Se señalan los espacios interlaminares: galerías y la periodicidad del compuesto:  $d$  [Ref. 3].

ción o espaciado  $d$  de la multicapa, que es igual a la suma del espesor de una lámina simple, de aproximadamente 1 nm, más el espacio interlaminar como se indica en la figura 2. La anisotropía resultante da lugar al fenómeno de *Intercalación* [19], mediante el cual determinadas especies pueden ocupar los espacios existentes entre las láminas denominados "galerías". Una característica muy importante en este tipo de sólidos es el tipo de carga que se encuentre en las galerías, lo que determinará el tipo de intercalación apropiada.

Según Solin [5], de modo orientativo, los sólidos laminares se pueden clasificar en tres categorías atendiendo a la rigidez de las láminas respecto a las distorsiones transversales capaces de desplazar los átomos en direcciones normales a los planos de que forman parte. Estas clases son: *Clase I*: Sólidos con láminas delgadas monoatómicas y flexibles según la transversal. Miembros representativos son: el grafito, el nitruro de boro y sus compuestos de intercalación. *Clase II*: Láminas formadas por tres planos de átomos interconectados que son más robustas que las anteriores. Ejemplos son: láminas de dicalcogenuros, oxicluro de hierro y un número de haluros metálicos, etc. *Clase III*: En la que se incluyen las arcillas laminadas, aluminosilicatos y las perovskitas laminadas, encontrándose entre los más rígidos que se conocen en la naturaleza. Estos sólidos típicamente consisten de 5 o más planos interconectados de átomos.

El diseño y la síntesis de estos materiales están basados en un proceso por el que la estructura final es auto-ensamblada a partir de subunidades previamente formadas. Debido a que las estructuras auto-ensambladas constituyen sistemas en equilibrio termodinámico, durante la síntesis ocurren interacciones reversibles que conducen a sistemas con un alto grado de organización y orden, lo cual puede ser ajustado en función de las especies que se intercalen. Dentro de este tipo de materiales, merece destacar los silicatos del tipo de la mica [3] que combinan, de

manera única, propiedades de intercambio iónico y de intercalación, lo que puede ser explotado para introducir nuevas funciones y de esta forma modificar las propiedades físicas y mecánicas de la matriz.

Debido a la existencia de un gran número de tipos de estructuras laminares y a su capacidad para intercalar una gran variedad de huéspedes, los derivados nanoporosos pueden ser preparados de modo que la funcionalidad química sea diseñada en la matriz laminada, el huésped intercalado o, inclusive, en ambos. Esta flexibilidad en la estrategia sintética extiende considerablemente la diversidad composicional de los materiales nanoporosos así formados para una gran cantidad de aplicaciones.

Por último, en esta breve presentación de los Materiales Nanoporosos no queremos dejar de mencionar una aplicación que confirma la potencialidad de estos materiales en la solución de problemas de extraordinaria importancia dentro del campo de la Biomedicina [20], nos referimos a los "*marcadores biológicos*". Estos dispositivos se encuentran básicamente en fase de desarrollo y su aplicación se fundamenta en las propiedades cromáticas de *puntos cuánticos* [21] las cuales dependen fuertemente del tamaño de nanopartículas semiconductoras (efectos cuánticos de tamaño) que pueden ser encapsuladas en determinadas nanoestructuras.

En el estudio de sistemas biológicos muy complejos es necesario observar y seguir la evolución cinética de varios componentes a la vez. Hasta hoy, ese seguimiento resulta extraordinariamente difícil, entre otras cosas debido a que los distintos colorantes orgánicos que se utilizan se excitan con longitudes de onda diferentes. En contraposición con esto, los puntos cuánticos semiconductores permiten marcar múltiples moléculas biológicas, cada una con un cristal de un tamaño y, por lo tanto, de un color diferente. De esta forma, debido a que todos esos nanocristales se pueden activar con una sola fuente de luz, es posible rastrearlos simultáneamente. Por otra parte, estas nanoestructuras

tienen un tiempo de vida y estabilidad mucho mayor que los actuales colorantes orgánicos. Indudablemente, ésta será una de las aplicaciones más revolucionarias de los materiales Nanoporosos en el futuro inmediato de la Nanociencia. Así mismo, debido a su gran impacto social, es de esperar que las rutas de síntesis antes esbozadas ocupen el primer lugar en la producción de los materiales nanoestructurados requeridos para ésta y muchas otras soluciones.

## LAS ZEOLITAS

Con el nacimiento de la era del Nanómetro, las Zeolitas han adquirido una importancia relevante en el quehacer científico-tecnológico. La última Conferencia Internacional de Zeolitas, en la que participaron 57 países, [8], constituye una evidencia de lo anterior.

Descubiertas en 1756 por el mineralogo sueco Cronstedt, los primeros trabajos de síntesis de zeolitas y su primera clasificación no fueron realizados hasta finales de los años 30 del pasado siglo por Barrer [22], y no fue hasta 1954 en que fueron sintetizadas las primeras zeolitas comerciales: A, X e Y [23]. Para comprender las propiedades físico-químicas, así como las fundamentales aplicaciones actuales de este tipo de materiales, es necesario adentrarnos en sus características estructurales, morfológicas y de composición.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos formados por redes de tetraedros de  $(AlO_4)$  y  $(SiO_4)$  conectados por átomos de oxígeno; estos tetraedros se unen entre sí compartiendo vértices según las reglas de Lowenstein [24], para formar la "red zeolítica". La forma en que se combinan dichos tetraedros es sumamente amplia, conociéndose hasta hoy 133 redes diferentes [25]. Los tetraedros de silicio y aluminio (en adelante, átomos T) constituyen las Unidades Básicas de Construcción (PBU: Primary Building Units) en estos materiales. Los diferentes arreglos de tetraedros pueden dar lugar a la for-

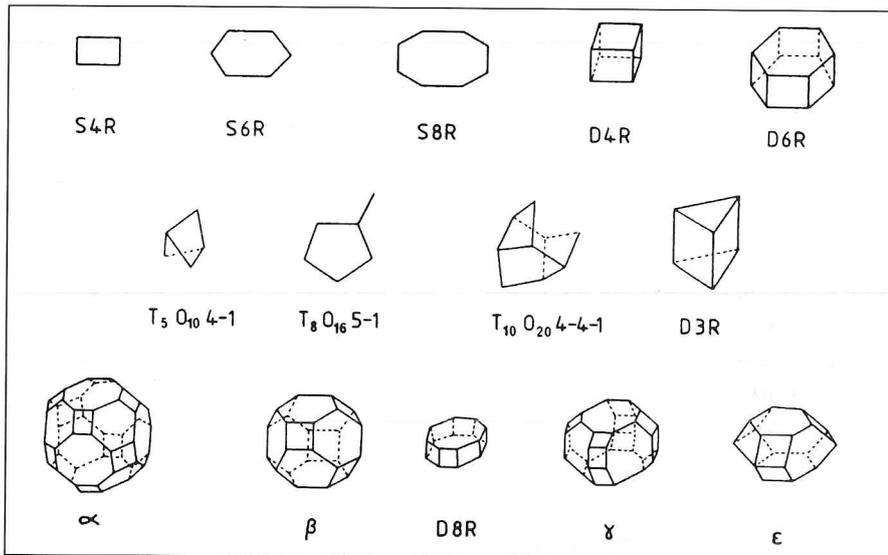


Figura 3. Unidades de Construcción Secundarias (SBU) en Zeolitas (las dos filas superiores). En la fila de abajo se muestran las cavidades que pueden formarse a partir de las unidades anteriores. Las líneas representan enlaces T - O - T. S4R, significa Anillos Simples de 4 Miembros; D4R, significa Anillos Dobles de 4 Miembros, y así sucesivamente [Ref. 35].

mación de anillos, cavidades poliédricas y canales uni, bi y tri direccionales, con diferente número de átomos T conformando diferentes redes cristalinas muy abiertas. Tanto la cantidad de átomos T tetraconectados como los valores que pueden tomar los ángulos de los enlaces T - O - T determinan las dimensiones de las ventanas, cavidades y poros que poseen estos materiales.

Para facilitar el estudio sistemático de las zeolitas, y a partir de modelos teóricos, se han creado las Unidades Secundarias de Construcción (SBU: Secondary Building Units), las cuales se muestran en la figura 3. Como puede apreciarse, estas Unidades pueden llegar a tener hasta 16 átomos. Las redes cristalinas de las zeolitas pueden estar constituidas

por combinaciones de estas unidades de modo que una celda unitaria de una zeolita cualquiera contiene un número entero de las mismas. Las zeolitas cristalizan en todos los sistemas cristalinos conocidos. Una representación estereográfica de celdas unitarias ideales de las zeolitas más utilizadas en aplicaciones tradicionales, así como las dimensiones de las mayores aperturas en las mismas, se muestra en la figura 4. Los tipos de redes periódicas de las zeolitas no dependen de la composición, ni de la distribución de átomos T, ni de las dimensiones o simetría de las celdas [25].

La estabilidad estructural de estos sistemas queda resuelta mediante la incorporación de cationes intercam-

biabiles que compensan la carga negativa de la red aniónica de la estructura al producirse la sustitución isomórfica de los átomos de silicio en ella; estos cationes intercambiables ocupan sitios energéticamente diferentes en las cavidades y canales de este tipo de materiales. Precisamente, las propiedades de las zeolitas, especialmente como catalizadores, pueden ser modificadas fuertemente mediante la sustitución isomórfica de aluminios y/o silicios de la red por otros elementos trivalentes o tetravalentes respectivamente, como pueden ser: P, Ge, B, Ga, Be, etc., dando lugar a los denominados *zeotipos*.

Partiendo de las analogías existentes entre los aluminosilicatos y los aluminofosfatos, así como de la gran cantidad de reportes sobre la síntesis de ambos tipos de materiales, en 1982 fueron descubiertos los materiales microporosos de P y Al (ALPO), análogos a las zeolitas aunque con una red eléctricamente neutra, creándose así una nueva familia de tamices moleculares [26]; en la figura 5 se representa una imagen estereográfica de uno de estos materiales. Posteriormente, en 1984 [27],

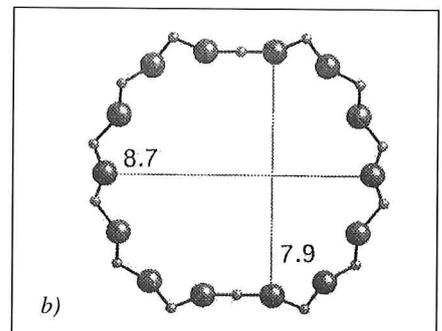
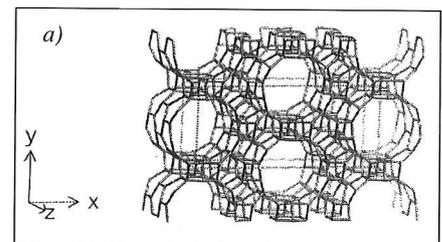


Figura 5. a) Imagen estereográfica de la red zeolítica tipo AET en la dirección  $\langle 001 \rangle$ , mostrándose la celda unitaria ortorrómbica en línea discontinua; b) anillo de 14 átomos T de la estructura isomórfica ALPO-8 en la dirección  $\langle 001 \rangle$ . Los tamaños de cavidad están expresados en Angstroms (Å) [Ref. 25].

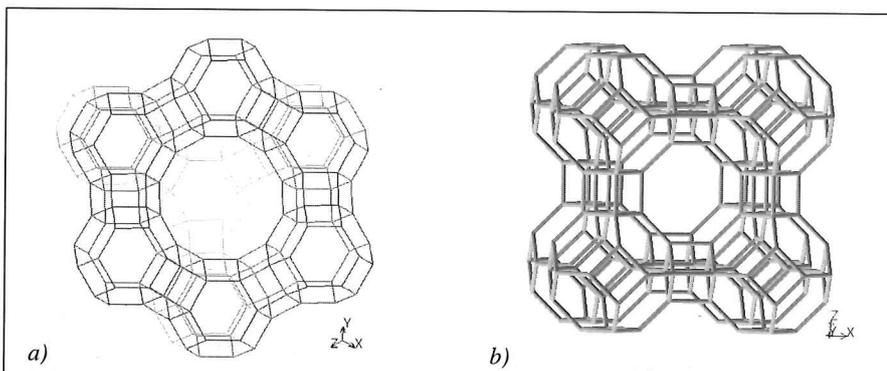


Figura 4. a) Imagen estereográfica de la red unitaria de la Zeolita tipo FAU donde se muestra la gran cavidad sodalítica vista a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ ; b) red unitaria de la Zeolita A, vista a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  [Ref. 25].

mediante la incorporación de Si a la red de P y Al, se descubrieron los denominados silicoaluminofosfatos SAPO, y en 1985 [28] se desarrollaron los metal-aluminofosfatos que se identificaron como MeAPO. Estos últimos, análogos a las AIPO pero conteniendo P, Al y un tercer elemento de carácter metálico.

Desde el punto de vista experimental, los resultados anteriores podrían haberse considerado como un límite superior accesible para el tamaño de poros con anillos de átomos T de 12 a 14 miembros y diámetros de alrededor de 0,7 a 0,8 nm [29]; sin embargo, el desarrollo de métodos de síntesis orgánico-inorgánico [30], en 1988, permitió el descubrimiento de un tamiz molecular basado en un alumi-

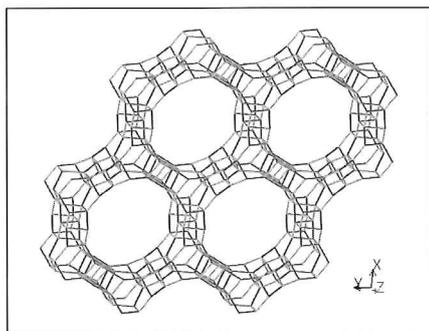


Figura 6. Imagen estereográfica de la red zeolítica tipo VFI en la dirección  $\langle 001 \rangle$ .

Los canales paralelos al eje z que se observan en la figura poseen anillos de 18 átomos T diámetro de 1,27 nanómetros [Ref. 25].

nofosfato denominado VPI-5 (figura 6), que tiene una estructura de canales unidimensionales esencialmente circular de anillos de 18 átomos T con un diámetro entre 1,2 y 1,3 nm [31]. Este resultado tuvo un efecto revitalizador de los esfuerzos en la síntesis hacia materiales de poros extra y ultra grandes en el contexto de los históricamente conocidos como materiales microporosos y abrió, de manera objetiva, el camino hacia la síntesis posterior de los materiales mesoporosos.

A partir de aquí, entre los años 90 y 92 se sucedieron descubrimientos de nuevos materiales tales como el espectacular galofosfato de poro extragrande identificado como Cloverita (del inglés cloverleaf) [32], y nuevos métodos de transformación

de algunos recién logrados como la ALPO-8 que contiene anillos de 14 átomos T [33]. La Cloverita posee ventanas de entrada en forma de hojas de trébol de 20 átomos T que conducen a una supercavidad de alrededor de 3 nm en diámetro. La estructura completa está basada en dos sistemas de canales tridimensionales de 8 y 20 átomos T respectivamente, que no se intersectan. Una representación estereográfica de este último material se muestra en la figura 7.

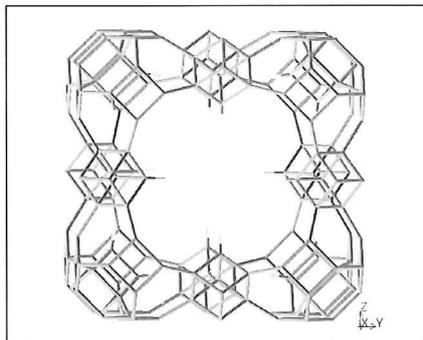


Figura 7. Imagen estereográfica de la red de la Cloverita en la dirección  $\langle 100 \rangle$  [Ref. 25].

La Cloverita, a diferencia de otros tamices moleculares, contiene un gran número de grupos T(OH) cubriendo completamente la superficie interna de sus supercavidades, por lo que se dice que estos materiales poseen una “estructura cortada o interrumpida”. Poco después se descubrió la JDF-20 [34], un tamiz molecular aluminofosfato con una estructura de canal unidimensional de anillos de 20 átomos T de forma elíptica y que, al igual que la anterior, contiene grupos hidroxilo terminales que recubren la superficie interior de los canales.

Además de las propiedades generales antes mencionadas de las zeolitas, las propiedades morfológicas y estructurales de los zeotipos más sobresalientes se pueden resumir del modo siguiente:

- i) Formación de redes periódicas tetraconectadas, en las cuales es posible la ocupación de sitios tetraédricos por diferentes átomos trivalentes y/o tetravalentes en sustitu-

ción isomórfica de átomos de Al y/o Si.

- ii) La síntesis de estos materiales puede tener lugar en presencia de moléculas orgánicas, direccionadoras de las estructuras, que quedan ocluidas y pueden ser extraídas posteriormente, por calentamiento u otros tratamientos, del producto de la síntesis obteniéndose de esa forma materiales inorgánicos ordenados.
- iii) Algunas estructuras pueden contener puentes hidroxilo.
- iv) En general, pueden encontrarse iones intercambiables en las estructuras de estos materiales, lo que unido a su gran actividad superficial facilita el dopaje y funcionalización con las especies deseadas.

La técnica de caracterización que ha sido más utilizada en estos tipos de materiales es la Adsorción Física de gases [35], mediante la cual se han podido determinar superficies específicas de cientos de  $\text{m}^2/\text{gramo}$  de material deshidratado. La extraordinaria habilidad de los materiales microporosos inorgánicos, y en especial de las zeolitas, para la adsorción de moléculas o iones reversiblemente permitiendo transformaciones químicas de forma selectiva al tamaño o la forma, así como la habilidad para el transporte de moléculas a través de sus canales, constituyen propiedades únicas de estos materiales que determinan su amplio uso en la industria [5]. Las aplicaciones consideradas ya tradicionales o clásicas de estos materiales son: a) tratamiento de residuales, b) conformación de detergentes, c) recuperación de isótopos radioactivos, d) separación y purificación de gases y líquidos, e) separación del oxígeno del aire, f) eliminación de compuestos orgánicos en emisiones de gases industriales y locomoción, g) craqueo del petróleo, h) conversión metanol – gasolina, i) química fina, j) complemento de materiales de construcción, etc.

Como se ha visto, hasta muy recientemente, pocos materiales catalogados como microporosos se acer-

caban al régimen nanoscópico; por ejemplo, la zeolita tipo FAU (figura 4) utilizada históricamente para el craqueo del petróleo es accedida a través de anillos de 12 miembros con aproximadamente 0,74 nm, de modo que las moléculas con diámetros cinéticos sustancialmente más grandes que 0,74 nm son incapaces de acceder a las superficies internas de este cristal; sin embargo, en la VPI-5, la apertura de poro es de 1,2 nm aproximadamente, lo cual cae en el rango de mayor interés actual. El aumento de la superficie activa que se puede lograr, en buena medida, con el aumento de la porosidad, puede dar lugar a mayores eficiencias en procesos clásicos, tales como la Catálisis. Tan solo refiriéndonos a esta aplicación, vale señalar que las compañías de procesamiento de petróleo y productos químicos que en 1999 utilizaban catalizadores nanoestructurados para remover contaminantes por valor de 30 millones de dólares, se espera que eleven esta cifra hasta los 100 millones de dólares por año para el 2015 [2]. Queda claro que el verdadero desafío de la Nanociencia y la Nanotecnología, en el presente siglo, radica en la preparación de sólidos que exhiban la nanoporosidad requerida para determinados procesos y dispositivos.

Entre las más novedosas aplicaciones de las zeolitas y zeotipos como Nuevos Materiales y en el contexto de las Nanotecnologías, se encuentran: a) baterías recargables de estado sólido, b) dispositivos electrocrómicos, c) espejos inteligentes, ventanas, monitores, d) transistores microelectroquímicos sensibles al pH, e) sensores químicos, f) celdas electroquímicas, etc. Además existe un creciente interés en aplicaciones que incluyen la utilización de estos materiales en el reconocimiento y organización de átomos, moléculas y "clusters" atómicos; la preparación de estos últimos con especies poliméricas y semiconductores confinados y autoensamblados en poros y cavidades de zeolitas y zeotipos, abren un nuevo camino para la preparación de materiales nanoelectrónicos [5].

Las redes cristalinas de las zeolitas

también ofrecen un método único para la creación de nuevas superredes tridimensionales, es decir, redes de "clusters" periódicas artificiales o "puntos cuánticos" de semiconductores u otros materiales cuya dimensionalidad y propiedades electrónicas pueden ser controladas parcialmente. Las cavidades zeolíticas de varios nanómetros ofrecen sitios ideales de alojamiento para el crecimiento de clusters autoensamblados y estabilizados dentro de la red [36-38]. Estos nanoclusters regularmente espaciados tienen la geometría del cluster libre, o de un fragmento del volumen, o constituyen estructuras completamente nuevas.

En este campo, el primer trabajo fue originado en la antigua Unión Soviética por Bogomolov y colaboradores [39], los cuales incorporaron selenio en las zeolitas X e Y. Muchos experimentos posteriores han incorporado clusters semiconductores en zeolitas y el umbral de absorción óptica generalmente muestra el corrimiento al azul debido al efecto de confinamiento cuántico. Parte de este esfuerzo ha sido motivado por aplicaciones a dispositivos de óptica no-lineal y elementos para células solares, ya que la matriz del aluminosilicato  $Al_{(1-x)}Si_xO_2$  tiene un band gap ancho haciéndole transparente. La fabricación de láminas de zeolitas ha constituido otro foco de atención en la última década, debido a su uso potencial como membranas selectivas, y también en electrodos, sensores y dispositivos optoelectrónicos [7]. En la actualidad existe un gran interés práctico, al mismo tiempo que se realiza un extraordinario esfuerzo en el trabajo teórico y de modelización, con vistas a la comprensión de las propiedades electro-ópticas de estos complejos materiales nanoestructurados.

#### LA MCM-41

El dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) es uno de los materiales más abundantes e importantes sobre la Tierra y como tal es uno de los más estudiados. Se sabe que la sílice existe en numerosos polimorfismos tales

como alfa-cuarzo o cristobalita, cuya variedad se atribuye al gran número de posibles topologías que se obtienen mediante la conexión de los tetraedros de  $SiO_4$  compartiendo esquinas en estructuras relativamente rígidas. La celda unitaria de las sílices complejas, como en el caso de las zeolitas, puede contener cientos y hasta miles de átomos [5].

En 1992, Kresguy y colaboradores [40], descubrieron que la auto-organización de tensoactivos en solución acuosa con fuentes adecuadas de especies de sílice da lugar a una co-organización espontánea de mesofases sílice-tensoactivo. Estas mesofases consisten en agregados empaquetados cúbicos o hexagonales de miscelas cilíndricas que están compuestas de moléculas surfactantes con cadenas y cabezas, hidrofóbicas e hidrofílicas respectivamente, además de grupos hidroxilo y/o haluros aniónicos balanceando la carga. Mediante una adecuada selección de la longitud de las cadenas del surfactante, la solución química y el uso de rellenos orgánicos auxiliares, el diámetro efectivo de los agregados miscelares cilíndricos puede ser ajustado para dar lugar a estructuras tipo zeolitas con diámetros entre 2 y 10 nm. La extracción posterior del tensoactivo da lugar a sólidos mesoporosos periódicos y estabilidad térmica entre los 800°C y los 1000°C. La fase hexagonal de estos complejos orgánico-inorgánico es la que se ha identificado como MCM-41 (figura 8). Estas estructuras pertenecen a la familia de los materiales M41S, que representan los primeros tamices moleculares mesoporosos con muy altos volúme-

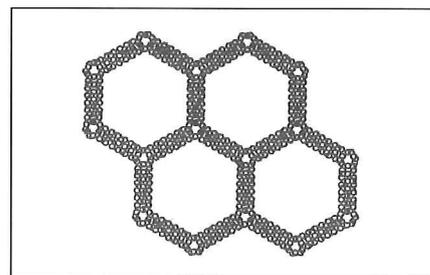


Figura 8. Modelo de estructura de poros hexagonales con paredes de sílice amorfa del material mesoporoso tipo MCM-41. Estos poros pueden poseer diámetros desde 2 nm hasta más de 10 nm [Ref. 35].

nes de poro y áreas superficiales. Los mecanismos microscópicos para explicar la formación de los materiales M41S, se encuentran todavía en discusión. Uno de los mecanismos más aceptados de formación de estas familias de materiales mesoporosos se ilustra en la figura 9.

Estos materiales que constituyeron un espectacular salto en los resultados de la síntesis y posibles aplicaciones de los materiales porosos pueden ser modificados químicamente mediante la inclusión de diferentes metales Al, Ti, V, Nb, Ta, Zr, etc., [41], o mediante el anclaje de grupos orgánicos en las superficies interna o externa de la matriz de sílice formada, pudiendo convertirse en materiales multifuncionales [3, 42]. En los últimos 10 años, sobre la base de los trabajos pioneros de Kresgue y colaboradores, se ha producido un amplio rango composicional de sólidos mesoporosos y, utilizando una gran variedad de tensoactivos, se ha logrado variar los tamaños de poros desde 1 nm hasta más de 10 nm, con superficies específicas de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g.

La Difracción de Rayos X (DRX), la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM), la dispersión de electrones para ángulos pequeños y las técnicas de adsorción de gases han sido las más utilizadas para la caracterización de estos materiales, antes y después de la extracción del surfactante o tensoactivo. Los estudios realizados confirman que estos materiales, a diferencia de las zeolitas y zeotipos, se comportan como sólidos cuasi-cristalinos, con paredes gruesas de sílice amorfa entre 0,8 nm y 1 nm, formando arreglos de empaquetamiento cúbico, hexagonal o

lamelar, que es posible identificar a través de los clásicos experimentos de difracción de Rayos X, método de polvos, para bajos ángulos.

Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas y temas básicos de la investigación científica, el descubrimiento de silicatos, aluminosilicatos, aluminofosfatos, etc., de poros ultra grandes constituye un hito en la historia de la síntesis de zeolitas, zeotipos y tamices moleculares en general. Desde el punto de vista teórico, los tamaños de poros y la dimensionalidad se podrían ajustar a la medida en estos materiales, sobre la base de una apropiada selección de la química secundaria que involucra a los sitios de aluminio y/o los grupos hidroxilos dentro de las paredes de los canales cilíndricos con la posterior extracción de la plantilla miscelar. Los materiales de poros ultragrandes (decenas de nanómetros) tienen un gran potencial para aplicaciones en catalizadores selectivos de forma y tamaño para moléculas muy grandes, adsorción y separación de gases, así como materiales avanzados para futuras aplicaciones en dispositivos a nanoescala [31].

La obtención de láminas delgadas y gruesas (del orden de las micras) de sílice con determinadas orientaciones no ha escapado al reto anterior. A pesar de la potencialidad de un excelente control del tamaño de poro mediante la vía de síntesis biomimética, existen múltiples aplicaciones donde se requiere de sólidos en forma de láminas, tales como: membranas, dieléctricos de baja constante dieléctrica, sensores ópticos, guías de onda, láseres, etc. Las primeras láminas delgadas de sílice mesoporosa esta-

bles fueron reportadas en 1996 por Yang [43]. En la actualidad, los mayores esfuerzos se dedican a la obtención de poros y canales del mayor acceso posible desde el exterior. La mayoría de los reportes existentes sobre poros accesibles, adolecen de tamaños de poros que no superan los 3 nm y una porosidad inferior al 60 %. Sin embargo, algunos resultados confirman la potencialidad de estos novedosos materiales en las nuevas nanotecnologías; por ejemplo, recientemente y utilizando MOCVD [44] se han obtenido láminas de sílice mesoporosa que arrojan valores de la parte real de la constante dieléctrica por debajo de 2, lo cual, resulta sumamente atractivo para el desarrollo de la Nanoelectrónica.

Otro desafío crucial dentro de estos desarrollos es la obtención de la orientación de los poros en sistemas de láminas delgadas. Aunque se ha hecho un gran esfuerzo, utilizando campos magnéticos, diferentes flujos para la inducción de determinada orientación, diferentes sustratos e inducción de ordenamientos confinados, hasta recientemente no ha sido obtenida ninguna nanoestructura apropiada para aplicaciones. Esto se debe principalmente a la tendencia de estos materiales a crecer con sus canales orientados paralelos [45] a la interface solución-sustrato y formar granos más que láminas suaves y continuas. En estos momentos, los resultados más prometedores con este fin parecen ser los basados en técnicas de sol-gel [7].

## CONCLUSIONES

El desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología se enfrenta al gran desafío de la obtención y caracterización de materiales Nanoestructurados a partir de diseños predeterminados. Estos materiales permiten el crecimiento de especies de tamaños nanométricos en su gran volumen vacío, así como la funcionalización de su extensa superficie interna. En este sentido los materiales nanoporosos como las Zeolitas y Zeotipos, los Sólidos Laminares y, más recientemente,

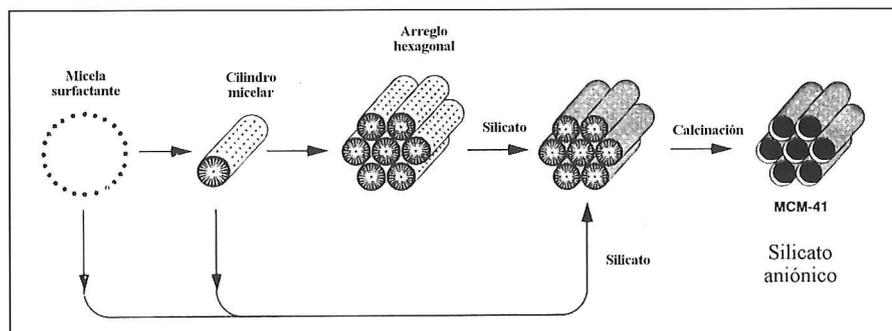


Figura 9. Esquema de uno de los posibles mecanismos para la formación de los materiales del tipo M41S.

las Silicatos Porosos de paredes amorfas pero con un alto orden de largo alcance, juegan un papel determinante dadas sus características estructurales y morfológicas, las posibilidades que ofrecen para la ingeniería de poros y su habilidad para adoptar un gran número de composiciones isoestructurales. Hasta el momento, las vías de síntesis orgánico-inorgánico y autoensamblaje, utilizadas para la obtención de estos materiales, combinadas con los métodos ascendentes de crecimiento a temperatura ambiente, como sol-gel y "dip coating", parecen ser los más prometedores en el camino hacia la Nanofabricación. La posibilidad del crecimiento de nanopartículas de diferentes propiedades físicas y de otras nanoestructuras con diferentes cualidades de transporte dentro de las cavidades y canales de estos Nuevos Materiales, abren un amplio horizonte de aplicaciones y novedosas prestaciones dentro de la industria y la vida modernas.

### Agradecimientos

Deseo expresar mi mayor agradecimiento a los Drs. E. Ruiz-Hitzky y O. Sánchez Garrido, del ICMMSIC, por las interesantes discusiones y materiales suministrados para la preparación de esta breve revisión, así mismo al Dr. J.M. Martínez-Duart, de la UAM, por sus oportunas recomendaciones y, a todos ellos, junto a los Drs. C. Carreras y M. Yuste, de la UNED, por haberme estimulado a escribir este trabajo.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Micro and Nanotechnologies, MINATECH, Thessaloniki, 15-16 de noviembre, 2001.
- [2] Nanotech, CMP Científica, noviembre, 2001.
- [3] "Materials Chemistry, An Emerging discipline". Eds. L.V. Interrante, L.A. Caspar and A.B. Ellis, Adv. Chem. Series, 245; Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1995), págs. 259, 283, 336, 509.
- [4] S. Elliot, en "The Physics and Chemistry of Solids", John Wiley & Sons (1998), Cap. 8.
- [5] "Access in Nanoporous Materials". Eds. T. J. Pinnavaia y M. F. Thorpe, Plenum Press, N.Y. (1995), págs. 59, 255, 273.
- [6] "Microporous and Macroporous Materials". Eds. R.F. Lobo, J.S. Beck, S.L. Suib, D.R. Corbin, M.E. Davis, L.E. Iton y S.I. Zones, Materials Research Soc. Procc. Vol. 431 (1996). California, E.U., pág. 129.
- [7] Tsapatsis, M. and Gavalas, G.R. MRS Bulletin/marzo (1999), pág. 30.
- [8] Procc. International Zeolite Conference (IZC). Montpellier, Francia, 8 al 13 julio de 2001.
- [9] "The Fullerenes". Eds. H.W. Kroto, J.E. Fischer and D.E. Cox, Pergamon Press, Oxford (1993).
- [10] R.P.W. Scott, en "Silica Gel and Bonded Phases", Wiley, Chichester (1993).
- [11] "Zeolites and related microporous Materials: State of the art 1994". Eds. J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer and W. Holderich. Elsevier, Amsterdam (1994).
- [12] Hernández-Vélez, M., Conferencia Invitada. "Taller de Nanoestructuras y Nanotecnologías". IMRE, Universidad de la Habana, julio (2001).
- [13] Bisi, O., Ossicini, S. and Pavesi, L., Surf. Sci. Rep., 38 (2000), 1-126.
- [14] Sagiv, J., J. Am. Chem. Soc., 102, 92 (1980).
- [15] Wang, Y. and Herron, N., J. Phys. Chem., 95 (1991), 525.
- [16] Okada, H., Sakata, K. and Kunitake, T., Chem. Mater. 2, 89 (1990).
- [17] Brinker, C.J. and Scherer, G.W., en "Sol-Gel Science", Acad. Press, NY (1990).
- [18] Ogawa, M., Masukawa, N., Micro and Mesoporous Mater, 38, 35 (2000).
- [19] Ruiz-Hitzky, E., Adv. Mater. 5, 334 (1993).
- [20] Alivisatos, A.P., Investigación y Ciencia, noviembre 2001, pág. 63.
- [21] Pérez, R., 100cias@uned, No. 2, pág. 41 (2000).
- [22] Barrer, R.M., J. Soc. Chem. Ind. 64, 130 (1945).
- [23] a) Milton, R.M., U.S. Patentes 2,882,243, y 2,882,244 (1959); b) Breck, D.W., U.S. Patente 3, 130, 007 (1964).
- [24] Lowenstein W., Am. Mineralog., 39, 92 (1954).
- [25] "Atlas of Zeolites Frameworks". Eds. Ch. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, Elsevier (2001).
- [26] Wilson, S.T., Lock, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R., Flanigen and E.M., J. Am. Chem. Soc., 104, pág. 1146 (1982).
- [27] Lock, B.M., Messina, C.A., Patton R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. and Flanigen, E.M., J. Am. Chem. Soc., 106, pág. 6092 (1984).
- [28] Messina, C.A., Lock, B.M., Flanigen, E.M., U.S. Patente 4,544,143 (1985).
- [29] D.W. Breck, en "Zeolite Molecular Sieves", Kieger, Malabar (1984).
- [30] Ozin, G.A., Adv. Mater., 4, 10, pág. 612 (1992).
- [31] Davis, M.E., Saldarrige, C., Montes C., Garces, J. and Crowder, C., Nature, 331 (1988), pág. 698
- [32] Estermann, M., McCusker, L.B., Baerlocher, C., Merrouche, A. and Kessler, H., Nature, 352 (1991).
- [33] Vogt, E.T.C. and Richardson J.W., J. Sol. St. Chem., 87, pág. 469 (1990).
- [34] Huo, Q., Xu, R., Li, S., Ma, Z., Thomas, J. M., Jones, R.H., and Chip-pindale, A.M., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 875 (1992).
- [35] J.M. Thomas and W.J. Thomas, en "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH Pub., NY (1997).
- [36] Wang, Y. and Herron, N., J. Phys. Chem., 92, 4988 (1988).
- [37] Villavicencio, G., H., Hernández-Vélez, M., Sánchez G., O., Martínez-Duart, J.M. and Jiménez, J., Sol. St. Elect., 43, pág. 1171 (1999).
- [38] Martín-Palma, R.J., Hernández-Vélez, M., Díaz, I., Villavicencio G., H., García P., M.M., Martínez-Duart, J.M. and Pérez-Pariente, J., Mat. Sci. Eng. C, 15, pág. 163 (2001).
- [39] Bogomolov, V.N., Lutsenko, E.L., Petranovskii, V.P. and Kholodkevich, S.V., JETP Lett., 23, 483 (1976).
- [40] Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S., Nature, 359 (1992).
- [41] Ying, J.Y., Angew. Chem., 38, 56 (1999).
- [42] de Juan, F. and Ruiz-Hitzky, E., Adv. Mater., 12, 6, 430 (2000).
- [43] Yang, H., Coombs, N., Sokolov, I. and Ozin, G.A., Nature, 381 (1996).
- [44] Senkevich, J.J., Chem. Vap. Deposition, 5, 6, 257 (1999).
- [45] Hernández-Vélez, M., Sánchez G., O., Bueno, B., R., Shmytko, I. M., García P., M.M., Vázquez, B., L., Martínez-Duart, J.M. and Ruíz-Hitzky, E., Thin Sol. Films, 402, pág. 111 (2002).

**Manuel Hernández Vélez**  
*Instituto de la Ciencia de los Materiales  
 de Madrid (ICMM) del CSIC,  
 y Departamento de Física Aplicada  
 de la Facultad de Ciencias  
 de la UAM*