

DISTRIBUCIÓN ATÓMICA Y MORFOLOGÍA DE LAS MICELAS DE SOLES PRECURSORES DE BOEHMITA, BISMUTINITA, HIDROTALCITA Y RUTILO

Xim Bokhimi, Marina Vega-González y Antonio Morales

Instituto de Física, UNAM. Apdo. Postal 20-364, C.P. 01000, México, D.F. E-mail: bokhimi@fisica.unam.mx

RESUMEN

Se prepararon soles precursores de boehmita, bismutinita, hidrotalcita y rutilo. Las micelas de estos soles se analizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. En todos los casos las micelas fueron nanocápsulas con diámetros entre 20 y 100 nm y paredes entre 3 y 4 nm de espesor, con sus átomos formando cúmulos arreglados sin simetría traslacional. Cuando las micelas interactúan entre sí, en la región en contacto, los átomos, inicialmente ordenados en cúmulos, se reordenan formando la estructura cristalina de la fase de la cual el sol es precursor. Esta interacción entre micelas produjo su agregación para dar origen a estructuras tridimensionales porosas o a estructuras unidimensionales, precursoras de nanotubos y nanobarras, o de redes tridimensionales que finalmente pueden generar un gel.

Palabras Clave: *Cristalización, interacción entre micelas, micelas, nanocápsulas, sol.*

ABSTRACT

Sols of boehmite, bismuthinite, hydrotalcite and rutile were prepared. The micelles of the sols were characterized by using X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. For all sols, the micelles were nanocapsules with diameters between 20 and 100 nm and a shell thickness between 3 and 4 nm, where the atoms formed clusters that ordered with a non-translational symmetry. When the micelles interacted each other, the atoms in the capsules shells changed their ordering from the one in the atomic clusters into the one that corresponds to the crystalline structure of the phase from which the sol was precursor. The interaction between the nanocapsules produced their aggregation to build porous three-dimensional structures, or one-dimensional structures that transformed into nanotubes, nanobars, or into three-dimensional nets that eventually form a gel.

Key Words: *Crystallization, interaction between micelles, micelles, nanocapsules, sol.*

INTRODUCCIÓN

El avance de la industria electrónica requiere de sistemas con una alta densidad de elementos por unidad de volumen, y un bajo consumo de energía. Esto hace necesario el desarrollar elementos con dimensiones cada vez más pequeñas¹, que inclusive lleguen al tamaño de una sola molécula², y que trabajen con sólo un electrón³. De ellos el transistor y los elementos de memoria son fundamentales, y han tenido una evolución interesante en sus tamaños.

El primer transistor⁴ y los primeros elementos de memoria hechos de ferritas⁵ tenían dimensiones de algunos centímetros. Conforme estas dimensiones disminuyeron se hizo una primera revolución en el tamaño de los dispositivos electrónicos, y así surgieron los primeros radios en miniatura en la década de los 50. La industria electrónica evolucionó por un lado en hacer transistores y otros elementos electrónicos activos y pasivos cada vez más pequeños, y por otro en hacer dispositivos cada vez más densos para almacenar información. Sin embargo, en ambos casos había un límite en el tamaño de los elementos impuesto por las partículas más pequeñas características de los materiales que se empleaban. El tamaño de estas partículas es

Nota: Artículo recibido el 26 de mayo de 2006 y aceptado el 22 de junio de 2006.

condicionado por la técnica de síntesis de la muestra, con los métodos típicamente empleados, estas partículas tenían dimensiones de algunos micrómetros.

La transformación hacia lo pequeño se acelera por la aparición de los microprocesadores en los años 70 con transistores de dimensiones de 10 micras y su posterior desarrollo en los años 80 y 90. El detonante definitivo de esta transformación es la actual tendencia mundial a convertirnos en una sociedad basada en el conocimiento, lo cual requiere almacenar enormes cantidades de información en poco espacio, misma que debe transmitirse en tiempos muy cortos y con un consumo bajo de energía. Ello definitivamente exige el que los elementos de los microprocesadores, los periféricos asociados a ellos y los medios de almacenamiento de información sean tan pequeños como sea posible. Todo lo anterior ha propiciado preparar los materiales con partículas de dimensiones cada vez más pequeñas, del orden de sólo algunos nanómetros, hasta llegar, inclusive, a partículas con sólo un número reducido de átomos. Los materiales con partículas de estas dimensiones se identifican con el nombre genérico de materiales nanoestructurados.

Debe mencionarse que desde la antigüedad el ser humano ha empleado los materiales nanoestructurados: Por ejemplo, una de las tintas negras empleadas en el México Milenario se preparaba a partir de ollín de ocote. Por lo cual no es raro que en muestras de este pigmento, empleadas por los Olmecas para pintar figuras en la cueva de Oxtotitlán, Guerrero, México, en el siglo XV antes de la presente cuenta del tiempo, observemos nanocápsulas de carbón cuando analizamos la tinta con el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. De igual manera debe recordarse que desde la época de los romanos se empleaban nanopartículas de oro para producir vidrios de color rojo⁶.

Las partículas nanométricas se caracterizan, entre otros, por tener la mayoría de sus átomos en la superficie. Esto, además de generar áreas específicas grandes, causa que las longitudes de enlace entre sus átomos varíen con respecto a los valores que tienen cuando las partículas son de dimensiones micrométricas⁷.

La necesidad de producir partículas tan pequeñas llevó de manera natural a que los desarrolladores de los materiales nanoestructurados pusieran más atención al conocimiento que se ha generado por más de 100 años en los sistemas coloidales; o bien que los expertos en coloides se interesaran en la elaboración de materiales nanoestructurados. Esto debido a que en los sistemas coloidales uno de sus componentes, la fase dispersada, tiene las mismas dimensiones que convencionalmente han sido definidas para los sistemas nanoestructurados, las cuales están entre 1 y 100 nm. La unión de estos conocimientos ha generado un gran desarrollo en los sistemas nanoestructurados, por lo que actualmente las revistas científicas y tecnológicas están dominadas por estos temas.

Hoy en día hay una intensa actividad enfocada en preparar⁸ caracterizar⁹ y aplicar¹⁰ materiales nanoestructurados, debido al enorme ahorro de energía que ello significa y al gran número de aplicaciones novedosas, sobre todo en las áreas biológicas¹¹, en donde este tipo de materiales abundan de manera natural¹².

Como hemos mencionado, las partículas nanométricas siempre han estado presentes en las dispersiones coloidales al igual que en los catalizadores heterogéneos soportados¹³. Su estudio, sin embargo, aunque amplio, ha estado limitado a los especialistas de estas áreas con un énfasis particular en su aplicación, y poca atención a muchas propiedades tanto de las partículas dispersas en los coloides, las cuales han sido definidas como micelas en 1920¹⁴ por McBain, como de las partículas de la fase activa en los catalizadores soportados.

Del uso de los sistemas coloidales en la síntesis de materiales nanoestructurados destaca la técnica de sol-gel¹⁵⁻¹⁶, por su sencillez y versatilidad. Como su nombre lo indica, esta técnica está relacionada con dos sistemas coloidales: Los soles y los geles, y la transformación del sol en gel. A pesar de que las propiedades de las micelas en el sol son de vital importancia para la obtención del producto final cuando se emplea esta técnica en la síntesis de materiales, poco o casi nada se conoce sobre su distribución atómica y sobre su morfología, así como tampoco de muchas otras de sus propiedades.

En algunas otras técnicas de síntesis, como por ejemplo la precipitación¹⁷, el punto de partida es un coloide en forma de sol que contiene en sus micelas a los precursores del material que se desea sintetizar. A este sol se le adicionan iones que promueven la agregación de sus micelas para que formen ya sea el precipitado del material deseado o un precursor de éste.

Los párrafos anteriores muestran la impotencia de conocer en detalle las propiedades de las micelas en un sol. Es por ello que hemos iniciado un estudio sistemático de la distribución atómica y de la morfología de las micelas en soles precursores de materiales cerámicos nanoestructurados. En particular en el presente trabajo estudiamos estas propiedades en soles precursores de boehmita, bismutinita, hidrotalcita y rutilo.

Durante el estudio se encontraron propiedades desconocidas de las micelas; por ejemplo, cuando ellas interactúan entre sí, en sus regiones de contacto la distribución atómica se transforma, de la que tenían cuando estaban aisladas, en la distribución atómica asociada a la estructura cristalina de la cual las micelas son precursoras. Es decir, se encuentra el mecanismo mediante el cual la fase de interés cristaliza; este mecanismo es nuevo, y no había sido reportado anteriormente.

MATERIAL Y MÉTODOS

Preparación de la muestra

Sol precursor de boehmita. Se disolvió tri-sec-butóxido de

aluminio (Aldrich, 97%) a temperatura ambiente en 2-propanol anhidro durante 4 h; la relación molar 2-propanol versus el butóxido fue de 60, para obtener un sol incoloro, identificado como coloide por mostrar el efecto Tyndall. El sol fue envejecido durante 20 días a temperatura ambiente.

Sol precursor de bismutinita. Nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fue disuelto en N,N-dimetilformamida a una molaridad de 0.2 para producir una disolución incolora. Tiourea, H_2NCSNH_2 , fue disuelta también en la N,N-dimetilformamida a una molaridad de 0.3; la correspondiente disolución fue también transparente. La disolución de bismuto fue goteada durante 20 min en la disolución de tiourea a temperatura ambiente, mientras la mezcla era agitada. Después de este tiempo, una vez terminado el goteo, se produjo un sol amarillo, identificado como dispersión coloidal por mostrar el efecto Tyndall. Este sol fue envejecido a temperatura ambiente durante 14 días.

Sol precursor de hidrotalcita. Se disolvieron tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) y etóxido de magnesio (Aldrich, 98%) a temperatura ambiente en 2-propanol anhidro durante 4 h; la relación molar Mg/Al fue de 6, mientras que la relación molar 2-propanol versus el butóxido de aluminio fue de 60. Se obtuvo un sol incoloro, identificado como coloide por mostrar el efecto Tyndall.

Sol precursor de rutilo. Se disolvió butóxido de titanio (Aldrich, 97%) a temperatura ambiente en 2-propanol anhidro durante 4 h; la relación molar 2-propanol versus butóxido fue de 60. Se obtuvo un sol incoloro, identificado como coloide por mostrar el efecto Tyndall.

Caracterización

Difracción de rayos X. Los patrones de difracción de las muestras fueron medidos en un difractómetro Teta-Teta Bruker D-8 Advance, con geometría de Bragg-Brentano, radiación K_α de cobre, monocromador de grafito en el haz secundario y detector de centelleo. La intensidad de difracción se midió como función del ángulo 2θ entre 3 y 110° , con un paso en 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 9 s por punto. Para refinar algunas de las estructuras se usó el método de Rietveld empleando el código Fullprof¹⁸. La morfología de los cristales se modeló empleando una base de armónicos esféricos¹⁹; el fondo se modeló con una base polinomial que además de los términos constante, lineal, cuadrático y cúbico en la absisa 2θ , contenía también los términos $(1/2\theta)$ y $(1/2\theta)^2$.

Microscopía electrónica de transmisión. Las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión en un microscopio JEOL JEM-100CX y en un JEOL JEM-2010F. Las muestras fueron preparadas mediante dos técnicas diferentes: En la primera se dispersa una gota del sol sobre la rejilla de cobre con soporte de formvar; en la segunda, se seca el sol hasta obtener un polvo, una porción del cual es dispersado en etanol

antes de colocar una gota de la dispersión sobre la rejilla de cobre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de disolver los compuestos de aluminio precursores de la boehmita, los de bismuto y azufre precursores de la bismutinita, los de aluminio y magnesio precursores de la hidrotalcita, y el de titanio precursor del rutilo (cada uno por separado), se observa que el líquido correspondiente difracta un haz de luz láser cuando es atravesado por éste, lo que indica que los líquidos no corresponden a disoluciones sino a dispersiones coloidales, a soles.

Al depositar una gota de cada sol en una rejilla para microscopio electrónico, se observa que en todos los casos las partículas coloidales, las micelas, son nanoesferas huecas (Figuras 1A, 1B, 1C y 1D), a las que de aquí en adelante identificaremos como nanocápsulas, con diámetros entre 20 y 100 nanómetros y paredes de sólo 3 a 4 nanómetros de espesor. La demostración de que estas micelas son esferas huecas se realizó rotando el portamuestras del microscopio, con la muestra, en $+15^\circ$ y -15° grados, observándose que la morfología de la partícula en la micrografía era la misma independientemente del ángulo de rotación de la muestra²⁰.

La distribución atómica en las micelas se obtuvo a partir de difracción de rayos X del polvo que se genera al eliminar la fase dispersante. El secado para obtener el polvo se realizó a temperaturas menores a 40°C , lo que evitó el que se diera una interacción significativa entre las micelas; interacción, que como veremos en los siguientes párrafos, cambia la distribución de los átomos.

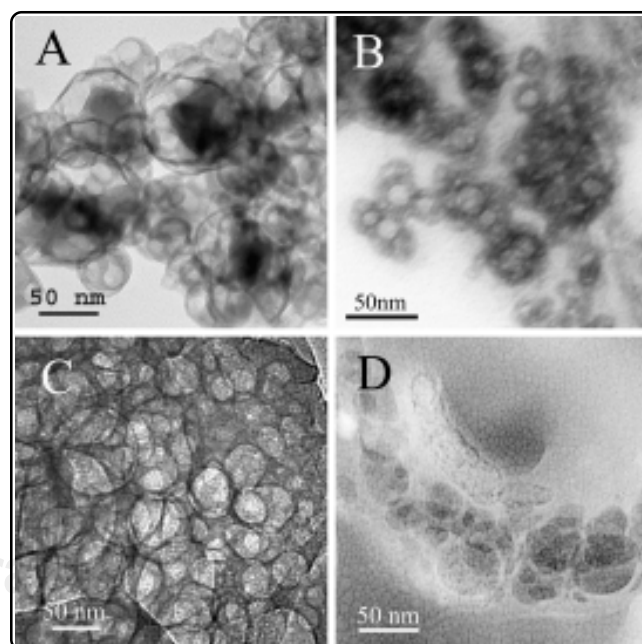


Figura 1. TEM micrografías de las micelas de soles precursores de: A) boehmita, B) bismutinita, C) hidrotalcita y D) rutilo.

En todos los sistemas se observa que la distribución atómica no es cristalina (Figura 2), tampoco es amorfa, y los picos que se observan indican la presencia de cúmulos atómicos en donde la distribución de los átomos no es al azar, sino que están agrupados con una simetría bien definida. El patrón de difracción de rayos X de estas micelas es similar al observado cuando la difracción es producida por moléculas²¹, en donde los picos anchos se originan por las distancias características en el cúmulo atómico²⁰. En este caso, como no hay simetría traslacional, para calcular el patrón de difracción no se emplea la Ley de Bragg²², sino la relación desarrollada por Debye²³. Esta relación permite describir la difracción de rayos X producida por cualquier conjunto de moléculas independientes orientadas al azar, y está dada por:

$$I_{eu} = \sum_m \sum_n f_m f_n (\sin(kr_{mn})/kr_{mn})$$

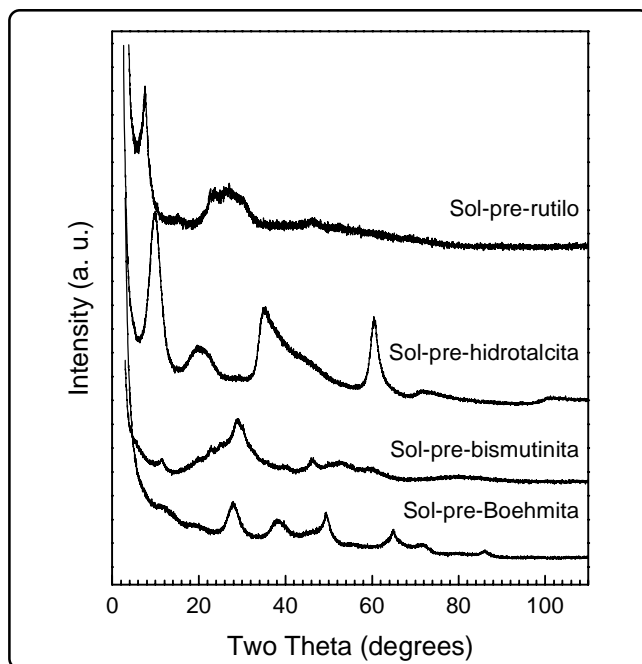


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las micelas de los soles precursores de boehmita, bismutinita, hidrotalcita y rutilo.

I_{eu} es la intensidad de dispersión en unidades electrónicas; esta unidad corresponde a la dispersión de rayos X de un electrón libre en un modelo clásico. \sum_m y \sum_n representan la suma sobre todos los átomos en la molécula o cúmulo; f_m y f_n son los factores de forma atómicos; $k = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, con θ el ángulo de difracción y λ la longitud de onda de los rayos X; r_{mn} es la distancia relativa entre los átomos m y n .

En el caso del sol precursor de la boehmita el patrón de difracción (Figura 2) se puede modelar bastante bien suponiendo que el aglomerado básico que constituye las paredes de las esferas huecas es el tridecámero Al_{13} (Figura 3), el cual está constituido

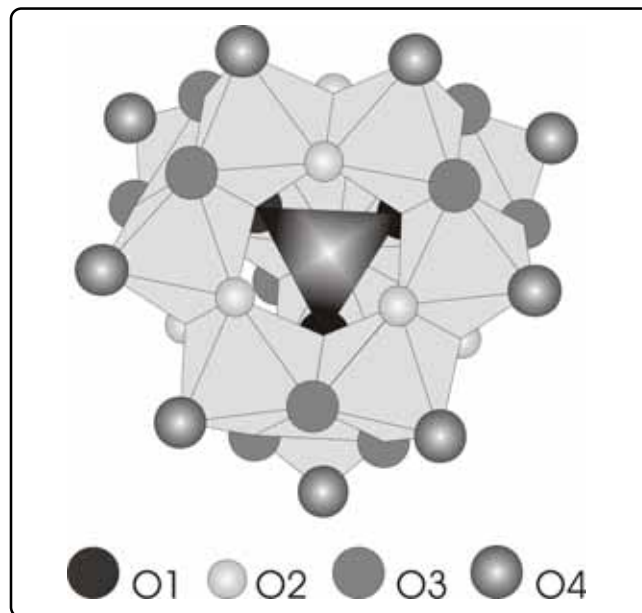


Figura 3. Tridecámero Al_{13} . O1, O2, O3, O4, representan las diferentes posiciones que existen para el oxígeno en el cúmulo atómico.

por un tetraedro de aluminio y oxígeno en el centro del cúmulo y 12 octaedros de aluminio y oxígeno alrededor de él²⁴. Este cúmulo tiene la estructura de Keggin²⁵.

Para el caso del sol precursor de la bismutinita, el patrón de difracción que producen las micelas correspondientes (Figura 2) fue simulado empleando la cristalografía de la bismutinita cristalina²⁶, la cual tiene una celda unitaria ortorrómbica con una simetría dada por el grupo espacial $Pnma$. Partiendo de esta estructura, los parámetros de red, las posiciones de los átomos, y las dimensiones y morfología de los cristales fueron refinadas empleando el método de Rietveld²⁷, lo que generó una buena aproximación de la distribución atómica, de donde es posible identificar los cúmulos atómicos básicos de la estructura (Figura 4), los cuales deben ser muy cercanos a los cúmulos reales que describen la distribución atómica en las paredes de las nanocápsulas que representan a las micelas en el sol precursor de la bismutinita.

Para las micelas de los soles precursores de la hidrotalcita y del rutilo aún no hemos podido identificar los cúmulos atómicos que describen la distribución atómica de sus paredes.

La distribución atómica no cristalina de las paredes de las nanocápsulas se conserva mientras no haya interacción entre ellas²⁸. Sin embargo, cuando las micelas interactúan entre sí, la distribución de los átomos de las regiones de las paredes que entran en contacto se transforman a un estado de menor energía que corresponde a la distribución atómica del cristal del cual el sol es precursor. Estas regiones se convierten en los núcleos a partir de los cuales crecerán los cristales. Cuando el sol precursor

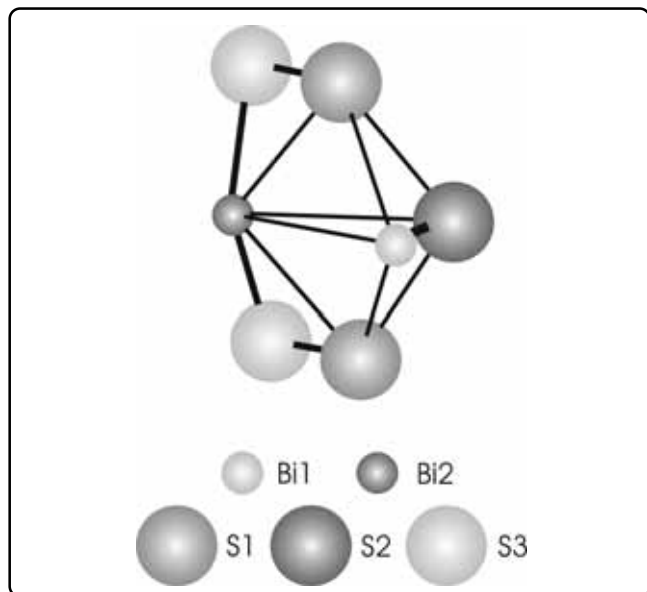


Figura 4. Cúmulo atómico precursor de la distribución atómica de bismutinita. Bi1 y Bi2 son las dos posiciones que existen en este cúmulo atómico para el átomo de bismuto, mientras que S1, S2 y S3 son las diferentes posiciones que existen para los átomos de azufre.

es el de la boehmita, al interactuar las nanocápsulas, la distribución atómica con estructura de Keggin se transforma en la estructura cristalina de la boehmita (Figura 5), la cual tiene una celda unitaria ortorrómbica con una simetría descrita por el grupo espacial *Cmcm*.²⁹ Esta interacción entre micelas se logra envejeciendo el sol a temperatura ambiente durante varios días, permitiendo la evaporación del medio dispersante (Figura 5). Resultados similares se obtienen cuando el sol precursor de la bismutinita se envejece a temperatura ambiente (Figura 6).

La transformación de la distribución de los átomos en las paredes de las nanocápsulas puede seguirse claramente mediante microscopía electrónica de alta resolución (Figura 7). Cuando las nanocápsulas están aisladas se observa una distribución no cristalina (Figuras 7A y 7D), mientras que en las regiones donde se contactan las esferas, los átomos se ordenan con simetría traslacional, Figuras 7B, 7C y 7D; en estas figuras se observa el ordenamiento tanto en el espacio real como en el espacio recíproco; las inserciones en las figuras corresponden a la transformada de Fourier de la imagen.

Estos resultados muestran un método novedoso, no reportado previamente, para la nucleación de cristales, diferente al que ocurre cuando éstos crecen en la fase líquida o en disoluciones saturadas³⁰. No sabemos si esta forma de nucleación es única para el caso en que las micelas del sol son nanocápsulas o si es general para todas las micelas independientemente de su morfología.

Cuando las nanocápsulas se agregan dan origen a diferentes

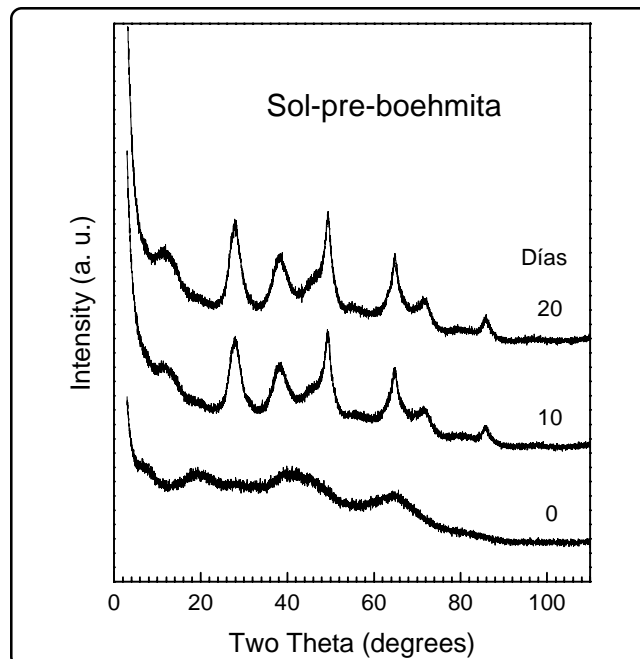


Figura 5. Patrones de difracción de las micelas del sol precursor de boehmita antes y después de envejecer el sol durante 10 y 20 días.

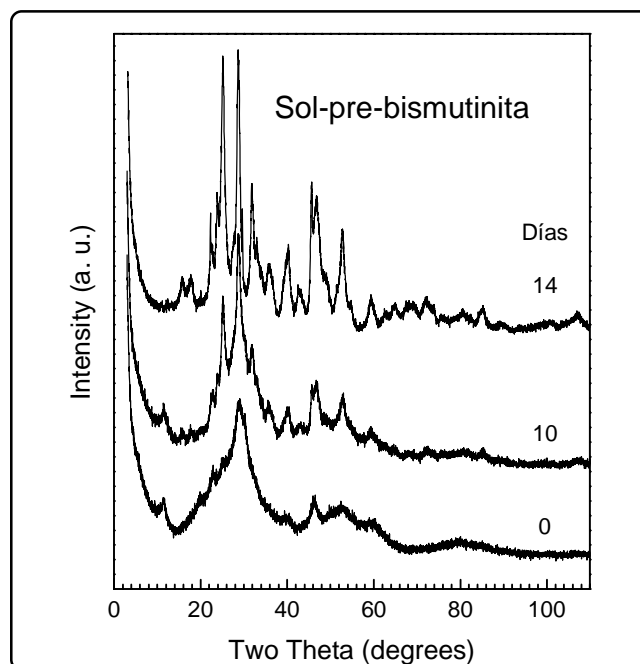


Figura 6. Patrones de difracción de las micelas del sol precursor de bismutinita antes y después de envejecer el sol durante 10 y 14 días a 40°C.

arreglos (Figura 8). Estos pueden ser tridimensionales (Figura 8A), en donde se pueden formar cápsulas de mayor diámetro o bien estructuras porosas³¹, o figuras caprichosas que semejan vesículas con estructura interna (Figura 8B). También pueden

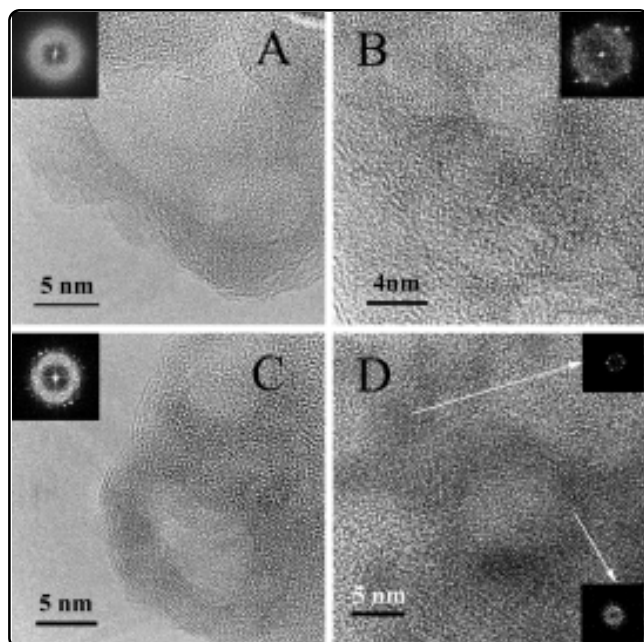


Figura 7. TEM micrografías de: A) micela del sol precursor de boehmita antes de envejecer el sol; B) y C) micelas del sol precursor de boehmita después de envejecerlo durante 10 días. D) Micrografía de las micelas del sol precursor de bismutinita después de envejecerlo durante varios días. Las inserciones en las figuras son las transformadas de Fourier de la imagen.

formar estructuras unidimensionales (Figura 8C) que terminarán formando nanotubos o nanobarras, dependiendo de su tratamiento térmico y de la estabilidad de los arreglos de los átomos en las paredes de las nanocápsulas.

Dentro de los arreglos unidimensionales de las nanocápsulas resalta la formación de cadenas entrelazadas entre sí para formar una red tridimensional (Figura 8D). Esta estructura de la agregación de las nanocápsulas permite que la fase dispersante en el sol quede atrapada entre esta red de cadenas y el sol se transforme en un gel. Este caso es la base de la técnica sol-gel que se ha vuelto tan popular en la síntesis de nuevos materiales¹⁵⁻¹⁶.

Las diferentes morfologías que se generan mediante la agregación de las partículas coloidales dependen de los diferentes agentes presentes en el sol, de la temperatura, de la presión y del tipo de iones que componen las paredes de las nanocápsulas. Por ejemplo, la presencia de surfactantes en el sol a bajas concentraciones induce la formación de fibras³², o la presencia de grupos sulfato inhibe la interacción entre las nanocápsulas^{20,28} y las deja aisladas evitando con ello también el que los átomos en sus paredes se reordenen para formar una distribución atómica con simetría traslacional, es decir que formen cristales.

CONCLUSIONES

En los cuatro soles estudiados, un sol precursor de boehmita,

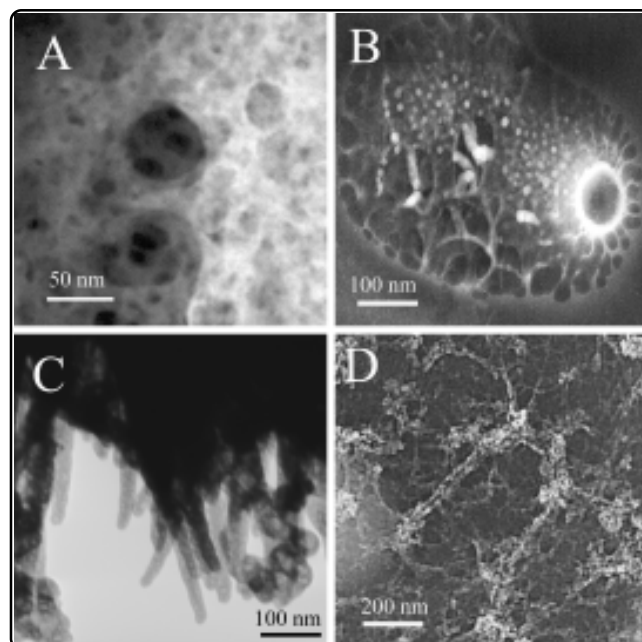


Figura 8. TEM micrografías de: A) arreglo formado por las micelas al envejecer el sol precursor de la boehmita durante algunos días a temperatura ambiente, B) ordenamiento de las micelas del sol precursor de la boehmita después de calentarlo a 80°C durante 4 h; C) ordenamiento de las micelas del sol precursor de bismutinita después de calentarlo a 60°C durante 22 h, D) ordenamiento de las micelas del sol precursor de la boehmita después de calentarlo a 60°C durante 4 h.

otro de bismutinita, otro de hidrotalcita y otro de rutilo, las micelas correspondientes son nanocápsulas con diámetros entre 20 y 100 nm, y paredes entre 3 y 4 nm de espesor. Los átomos en las paredes forman cúmulos atómicos que dan origen a un patrón de difracción no cristalino distinto del generado por una distribución amorfa. Sólo se pudieron identificar las distribuciones atómicas de estos cúmulos en las micelas de los soles precursores de boehmita y de la bismutinita. Al interactuar las micelas entre sí, los átomos de las regiones de las paredes que están en contacto se reordenan y forman la estructura cristalina de la fase de la cual el sol es precursor. Esta interacción entre las micelas se induce mediante el envejecimiento del sol a baja temperatura. Al interactuar las micelas entre ellas se agregan generando nuevas morfologías que pueden ser tridimensionales o unidimensionales; las primeras dan origen a estructuras porosas mientras que las segundas a nanotubos, nanobarras, o a redes de estructuras unidimensionales que terminan formando un gel. La extensión de este tipo de estudios permitirán entender el origen de estructuras porosas como la formada en las zeolitas y en los zeotipos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Manuel Aguilar, a Roberto Hernández, y a Luis Rendón por el soporte técnico brindado; y al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la UNAM por las facilidades otorgadas. Este trabajo fue apoyado por el

Proyecto Universitario de Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México.

REFERENCIAS

1. Wakai, H. *et al.* Ultrahigh density HfO₂ nanodots for flash memory scaling. *Jap. J. Applied Phys.* **45**, 2459-2462 (2006).
2. Shirai, Y., Osgood, A.J., Zhao, Y., Kelly, K.F. & Tour, J.M. Directional control in thermally driven single-molecule nanocars. *Nano Letters* **5**, 2330-2334 (2005).
3. Buehler, T.M. *et al.* Single-shot readout with the radio-frequency single-electron transistor in the presence of charge noise. *Appl. Phys. Letters* **86**, 143117 (2005).
4. Bardeen, J. & Brattain, W.H. The transistor, a semi-conductor triode. *Phys. Rev.* **74**, 230-231 (1948).
5. Pugh, E.W., Critchlow, D.L., Henle, R.A. & Russel, L.A. Solid state memory development at IBM. *IBM J. Res. Develop.* **25**, 585-602 (1981).
6. Fleming, S.J. Roman Glass: Reflections on cultural change (University of Pennsylvania museum of archeology and anthropology, Filadelfia, 1999).
7. Bokhimi, X. *et al.* Dependence of boehmite thermal evolution on its atom bond lengths and crystallite size. *J. Solid State Chem.* **161**, 319-326 (2001).
8. Tsakalakos, T. Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications (Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2003).
9. Rao, C.N.R., Müller, A. & Cheetham, A.K. The chemistry of nanomaterials: Synthesis, properties and applications (Wiley, Nueva York, 2004).
10. Rehm, B.H.A. Microbial Bionanotechnology: Biological self-assembly systems and biopolymer-based nanostructures (Taylor & Francis, Londres, 2006).
11. Ranquin, A., Versées, W., Meier, W., Jan Steyaert, J. & Van Gelder, P. Therapeutic nanoreactors: Combining chemistry and biology in a novel triblock copolymer drug delivery system. *Nano Letters* **5**, 2020-2024 (2005).
12. Varpness, Z., Peters, J.W., Young, N. & Douglas, T. Biomimetic synthesis of a H₂ catalyst using a protein cage architecture. *Nano Letters* **5**, 2306-2309 (2005).
13. Livage, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today* **41**, 3-19 (1998).
14. McBain, J.W. & Salmo, C.S. Colloidal electrolytes. Soap solutions and their constitution. *J. Amer. Chem. Soc.* **42**, 426-460 (1920).
15. Livage, J. Sol-gel process. *Enc. Inorg. Chem.* **7**, 3836-3857 (2000).
16. Brinker, C.J. & Scherer, G.W. Sol-gel science (Academic Press, Boston, 1990).
17. Zhang, Y., Xie, Q., Yin, F. & Yao, S. *In situ* monitoring of generation and precipitation of ferric hydroxide sol with a piezoelectric quartz crystal impedance analyzer. *J. Colloid. Interface Sci.* **236**, 282-289 (2001).
18. Rodríguez-Carbajal, J. "Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)" France. E-mail: juan@llb.saclay.cea.fr
19. Kara, M. & Kurki-Suonio, K. Symmetrized multipole analysis of orientational distributions. *Acta Cryst. A* **37**, 201-210 (1981).
20. Bokhimi, X., Valente, J. & Lima, E. Synthesis and characterization of nanocapsules with shells made up of Al₁₃ tridecamers. *J. Physical Chem. B* **109**, 22222-22227 (2005).
21. Warren, B.E. X-ray diffraction (Addison-Wesley, Massachusetts, 1969).
22. Bragg, W.H. & Bragg, W.L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. Royal Soc. A* **88**, 428-433 (1913).
23. Debye, P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen. *Ann. Physik* **46**, 809-823 (1915).
24. Johansson, G. On the crystal structure of the basic sulfate 13Al₂O₃ · 6SO₄ · xH₂O. *Ark. Kemi* **20**, 321-342 (1963).
25. Singhal, A. & Keefer, K.D. A study of aluminum speciation in aluminum chloride solution by small angle X-ray scattering and ²⁷Al NMR. *J. Mater. Res.* **9**, 1973-1983 (1994).
26. Kohatsu, I. & Wuensch, B.J. The crystal structure of Aikinite, PbCuBiS₃. *Acta Cryst. B* **27**, 1245-1252 (1971).
27. Young, R.A. The Rietveld Method (Oxford University Press, Nueva York, 1993).
28. Bokhimi, X., Morales, A. & Valente, J.S. Sulfate ions role in boehmite crystallization in a sol made with aluminum tri-sec-butoxide and 2-propanol. *J. Phys. Chem. B*. submitted, February (2006).
29. Bokhimi, X., Sánchez-Valente, J. & Pedraza, F. Crystallization of sol-gel boehmite via hydrothermal annealing. *J. Solid State Chem.* **166**, 182-190 (2002).
30. Weissbuch, I., Popovitz-Biro, R., Lahav, M. & Leiserowitz, L. Understanding and control of nucleation, growth, habit, dissolution and structure of two- and three-dimensional crystals using 'tailor-made' auxiliaries. *Acta Cryst. B* **51**, 115-148 (1995).
31. Zhang, Z. & Pinnavaia, T.J. Mesosstructured γ-Al₂O₃ with a lathlike framework morphology. *J. Amer. Chem. Soc.* **124**, 12294-12301 (2002).
32. Toledo, J.A. *et al.* Synthesis of highly porous aluminas mediated by cationic surfactant: Structural and textural properties. *J. Mater. Res.* **20**, 2947-2954 (2005).