



Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO₂ (SBA-15)

**Reyna Ojeda-López, Isaac J. Pérez-Hermosillo,
J. Marcos Esparza-Schulz, Armando Domínguez-Ortiz***

Área de Físicoquímica de Superficies. Departamento de Química.
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco 186,
Col. Vicentina, C.P. 09340 México D.F., México.

(*) doar@xanum.uam.mx

Recibido: 21/02/2014

Revisado: 11/04/2014

Aceptado: 29/04/2014

Resumen

La preparación de los materiales mesoporosos ordenados SBA-15 implica los procesos de calcinación y de activación. Los efectos de las temperaturas de calcinación y de activación, sobre la concentración de grupos silanoles asociados con la superficie del sólido sintetizado, son estudiados experimentalmente. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: adsorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja, resonancia nuclear magnética y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos señalan que si se quiere favorecer la presencia de grupos silanoles en la superficie del sólido, las temperaturas de calcinación y de activación más adecuadas son 623K y 373K, respectivamente.

Palabras clave: activación; adsorción; grupos silanoles; SBA-15; temperatura de calcinación.

Abstract

The preparation of SBA-15 materials involves both, calcination and activation processes. The effects of the temperatures of these stages on the silanol superficial concentration are studied experimentally. The characterization techniques employed were: nitrogen adsorption, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and X-ray diffraction. To improve the concentration of silanols groups on the solid surface, the obtained results indicate that the best temperatures of calcination and activation are 623K and 373K, respectively.

Keywords: Activation; Adsorption; Silanols Groups; SBA-15; Calcination Temperature.

Introducción

Sólidos modelo de óxido de silicio (SiO₂): los avances logrados en la ciencia de materiales permiten actualmente controlar la textura de los sólidos, es decir, el tamaño y la forma de sus poros. En 1998, Zhao *et al.* extendieron el trabajo de Mobil Corporation¹ explorando otros tensoactivos para controlar tanto el tamaño de los poros como su arreglo espacial²⁻⁴. La metodología empleada consta de tres etapas: i) hidrólisis-condensación de especies silicato alrededor de las micelas del tensoactivo Pluronic 123, ii) consolidación de la matriz sólida en condiciones hidrotérmicas y iii) calcinación del material. El resultado final permite obtener sólidos mesoporosos de gran estabilidad térmica y mecánica y con accesibilidad controlada a la superficie sólida, resultado de su porosidad. Estos sólidos han encontrado un gran número de aplicaciones como catalizadores, adsorbentes, soportes, películas mesoporosas, entre otras⁵⁻⁹. Notablemente el material mesoporoso SBA-15¹⁰⁻¹², *c.f.* figura 1, está

conformado por una matriz de óxido de silicio cuyas características principales son: i) tamaño de poro entre 2 y 50nm (*i.e.* mesoporos) de acuerdo a la IUPAC¹³, ii) los mesoporos cilíndricos presentan un ordenamiento hexagonal, iii) presencia de microporos (tamaño de poro < 2nm) que conectan los canales mesoporosos entre sí¹⁴, y iv) superficie con actividad química, que depende de la concentración y la distribución sobre la superficie sólida de los diferentes tipos de grupos silanoles y grupos siloxano. *C.f.* figura 2 presenta la clasificación de grupos silanol y representación de grupos siloxano.

La actividad química de la superficie del sólido mesoporoso SBA-15, depende de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanoles y de la presencia de grupos siloxano¹⁵⁻¹⁸. Particularmente los grupos silanoles posibilitan el "anclaje" químico de diversos compuestos y con ello es posible modificar la superficie del sólido para aplicaciones específicas¹⁹⁻²¹.

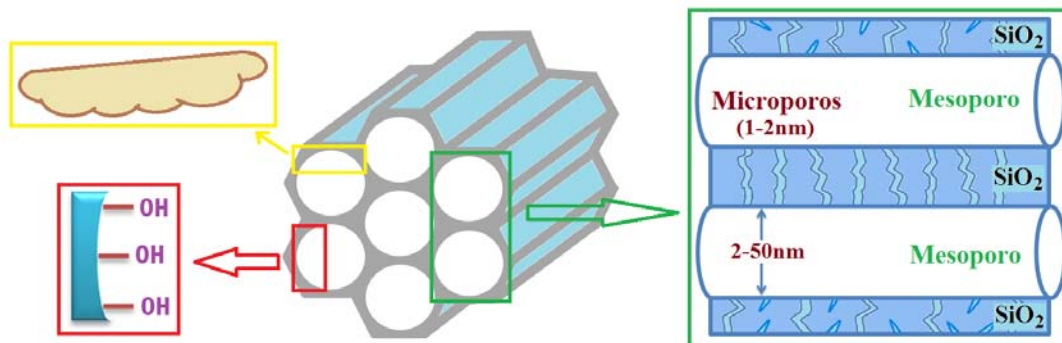


Fig. 1: Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15. Obsérvese que la interconexión entre los mesoporosos es realizada por los microporos; y la presencia de grupos silanoles sobre la superficie porosa. Las paredes de los poros presentan rugosidad (recuadro superior izquierdo).

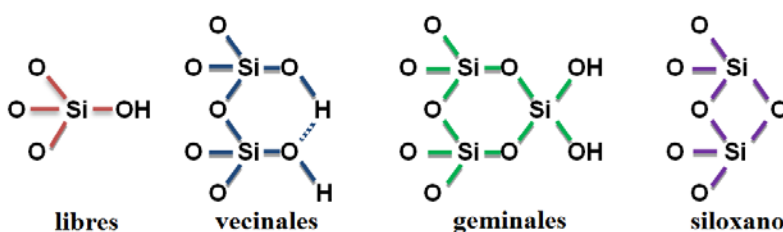


Fig. 2: Tipos de grupos hidroxilo sobre la superficie de la sílice.

Las sílices amorfas poseen dos tipos de grupos químicos en su superficie²²⁻²³, i) grupos silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$): de naturaleza hidrófila, los cuales se subdividen como: libres (un grupo OH unido a un átomo de silicio), vecinales (grupos OH libres interaccionando por puentes de hidrógeno) y geminales (dos grupos OH unidos a un átomo de silicio); y ii) grupos siloxano $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$: de naturaleza hidrófoba y que conforman la mayor parte de la matriz sólida del material.

El descubrimiento de los grupos hidroxilos superficiales en la sílice, así como su cuantificación (α_{OH} , número de grupos hidroxilo por nm^2) se atribuye a Kiselev (1936)²⁴. De Boer *et al.* (1958)²⁵, utilizando como modelo la superficie de la fase de sílice β -cristobalita, calcularon $\alpha_{\text{OH}} = 4,55$ grupos OH/ nm^2 . Zhuravlev (1987)²⁶, comparando más de 100 diferentes tipos de sílice, concluyó que α_{OH} depende principalmente del proceso de preparación, siendo irrelevante la naturaleza de la sílice.

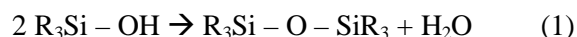
Una de las técnicas que permiten identificar el tipo de grupos silanoles es FTIR. Respecto a esto, algunos autores señalan que los grupos geminales no existen sobre una superficie²⁷. Sin embargo, Knözinger *et al.* (1988)²⁸ usando FTIR de alta resolución, reportó que los grupos silanoles libres y geminales se encuentran superpuestos entre una banda de 3742 a 3747 cm^{-1} . El cambio de esta banda como función de la temperatura se explica en términos de la variación de la concentración de estas dos especies en la superficie.

En espectroscopia de resonancia nuclear magnética (NMR) de ^{29}Si , los grupos silanol no son referidos como libres,

geminales o vecinales, sino como: Q2, correspondiente a grupos geminales, Q3, a silanoles sencillos y en esta señal se incluyen libres y vecinales, debido a que es difícil distinguirlos entre sí, finalmente Q4 correspondiente a los grupos siloxano^{22-23,29}.

Van Der Voort *et al.* (1991)³⁰ estudiaron sílices calcinadas a diferentes temperaturas y concluyeron que la concentración de grupos silanoles libres y vecinales en la superficie de la sílice es fuertemente dependiente de la temperatura de calcinación, a mayor temperatura de calcinación menor cantidad de grupos silanoles. El estudio de Van Der Voort en sílices Kieselgel 40, 60 y 100, calcinadas por 17h en un intervalo de 823–923K, revela que los grupos silanol vecinales desaparecen.

A medida que la temperatura aumenta, tanto en la síntesis como en el proceso de calcinación, tiene lugar la condensación de grupos silanoles, generando con ello el grupo funcional siloxano³¹.



Aun cuando se encuentran reportados muchos trabajos sobre este tipo de determinaciones, consideramos que no ha sido estudiado con detalle el efecto de la temperatura de calcinación y activación sobre la concentración de grupos silanoles en la superficie de sólidos mesoporosos SBA-15. Este estudio es presentado en dos partes. La primera está enfocada al efecto de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanol, para ello se partió de una muestra calcinada a 823K. En la segunda parte se presenta

el comportamiento de la temperatura de calcinación, mediante un análisis de resonancia nuclear magnética, sorción de nitrógeno, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

Parte experimental

*Síntesis de los materiales SBA-15 por el método de Zhao et al.*¹⁰: consiste en reaccionar 4,0g del tensoactivo P123 con 0,041mol de TEOS, 0,24mol de HCl y 6,67mol de H₂O.

Activación del material SBA-15: este proceso consiste en activar el material por un lapso de 12 horas a distintas temperaturas, $TA \in \{298, 343, 373, 423, 573, 673\}$, siendo estos valores en K. La activación se llevó a cabo en alto vacío con presiones del orden de 10^{-6} mm de Hg, utilizando un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2020.

Calcinación del material SBA-15: realizada en un horno tubular en presencia de aire, con una rampa de 1K/min hasta alcanzar la temperatura deseada y posteriormente esta se mantiene constante durante 4 horas. Las temperaturas empleadas en este proceso son: $TC \in \{523, 623, 723, 823, 923\}$.

Técnicas de caracterización

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): esta técnica ha sido empleada para identificar el tipo de grupos silanoles, presencia de agua fisisorbida y de residuos del tensoactivo utilizado durante la preparación del sólido (P123). Los FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000, en un intervalo de número de onda de $400-6000\text{cm}^{-1}$ con 16 barridos. Se prepararon pastillas de las muestras utilizando una presión de 5 toneladas métricas en una prensa hidráulica.

Adsorción de Nitrógeno (N₂): la adsorción de N₂ fue realizada en un equipo Micromeritics ASAP 2020, Surface Area and Porosity Analyzer, a 76K (ciudad de México). Las muestras fueron previamente desgasificadas a 373K al alto vacío por un lapso de 12h. A partir de la isoterma obtenida se determinaron: i) área BET³², ii) distribución de tamaño de poros mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad no Localizada (NLDFT) de Neimark y Ravikovitch³³, y iii) la dimensión fractal de la superficie sólida usando las teorías de Frenkel-Halsey-Hill³⁴ y de Neimark³⁵.

Resonancia Nuclear Magnética (NMR) de ²⁹Si y ¹³C: mediante esta técnica se identificaron los grupos silanoles y siloxanos. Los espectros de NMR ²⁹Si y ¹³C fueron obtenidos en un equipo Bruker Advace II300, a una velocidad de giro de la muestra de 5kHz.

Difracción de rayos X (XRD): esta técnica permite obtener de manera alternativa parámetros como: diámetro de poro, espesor de pared, así como la extensión de la uniformidad del arreglo hexagonal de poros cilíndricos de las muestras solidas SBA-15. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance, empleando radiación monocromática CuK α , con una longitud de onda de 1.54 Å, en la región de bajo ángulo (0,6° a 5,0° en la escala 2 θ).

Resultados y discusión

Efecto de la temperatura de activación sobre la concentración de grupos silanoles

La muestra analizada fue calcinada a 823K, como ha sido reportado en la gran mayoría de trabajos encontrados en la literatura, relativa a materiales SBA-15³⁶⁻³⁸. La activación consistió en colocar el material a una temperatura específica en alto vacío durante 12 horas, como ha sido mencionado anteriormente. El principal objetivo de este proceso es eliminar el agua fisisorbida presente en la superficie del sólido y así facilitar la presencia de grupos silanoles activos que permiten la post-funcionalización del material³⁹. Los análisis de FTIR, muestran claramente que el parámetro α_{OH} es función de la temperatura de activación. La figura 3 presenta los espectros de FTIR para el material SBA-15 sin calcinar (SC), calcinado a 823K (C-823), calcinado a 823K y activado al alto vacío a diferentes temperaturas: 298(C-823-298), 343(C-823-343), 373(C-823-373), 423(C-823-423), 573(C-823-573) y 673(C-823-673)K. La tercera cifra en cada paréntesis corresponde a la temperatura de activación.

Los resultados de este estudio son:

- 1) Para las muestras sin calcinar, calcinada a 823K y las correspondientes a esta y activadas a 298 y 343K, aún presentan el pico característico de agua fisisorbida, localizado en $\sim 5240\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, la activación a la temperatura de 373K permite la eliminación total del agua fisisorbida.
- 2) Se determinó la temperatura en la que existe una mayor concentración de grupos silanol; para la muestra SC se observa la ausencia de la banda de grupos silanoles (localizada a 3747cm^{-1}), no así para C-550, C-823-298, C-823-343 y C-823-373, las cuales muestran una banda bien definida de dichos grupos, sin embargo cuando se aumenta la temperatura de activación a 423, 573 y 673K esta banda tiende a desaparecer.
- 3) También es pertinente mencionar que en el material sin calcinar SC existe evidencia de los residuos orgánicos provenientes del tensoactivo (P123) utilizado para la síntesis, en las regiones de $1350, 1380$ y 1460cm^{-1} .

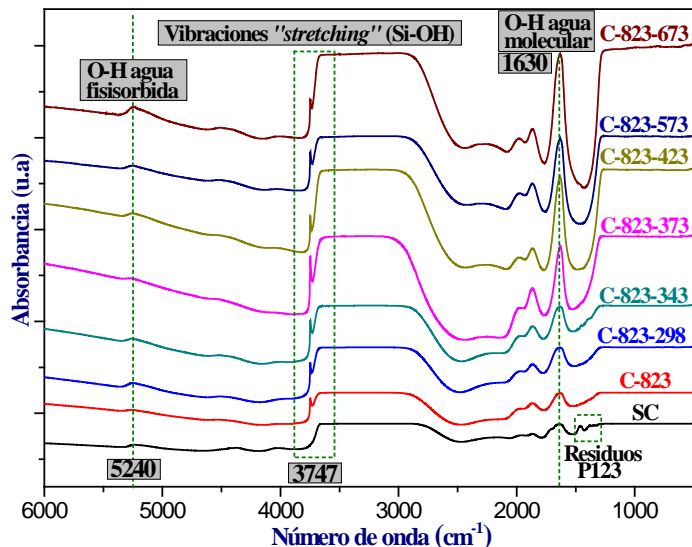


Fig. 3: Espectros FTIR para el material SBA-15 sin calentar, calcinado a 823K y activados a 298, 343, 373, 423, 573 y 673K.

Con base en los resultados obtenidos mediante FTIR, 373K, es la temperatura de activación en la cual la concentración de grupos silanol se maximiza (mayor tamaño de pico en los espectros de la figura 3).

Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles

La temperatura de calcinación también juega un papel importante sobre la concentración de grupos silanoles. Lo anterior se corroboró a través de un análisis de resonancia nuclear magnética de ^{29}Si y ^{13}C , sorción de nitrógeno y espectroscopia infrarroja.

Resultados obtenidos mediante ^{29}Si -NMR: polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC).

En la figura 4 se presentan los resultados de espectroscopia de NMR de ^{29}Si por el método de polarización directa con desacoplamiento de alta potencia (HPDEC). La muestra SC presenta picos muy bien definidos Q2, Q3 y Q4. La muestra calcinada a 523 K, produce la desaparición de las señales Q2 y Q3, mientras que Q4 se incrementa. Para una temperatura de calcinación de 623K, Q2 prácticamente ha desaparecido, Q3 disminuye y Q4 se incrementa. A temperaturas de calcinación superiores a 723K, los sitios Q2 y Q3 desaparecen, quedando únicamente una señal correspondiente a los siloxanos. La calcinación a temperaturas de 723, 823 y 923K sólo muestran la señal correspondiente al grupo siloxano.

La mayoría de los trabajos sobre sólidos SBA-15 calcinan el material entre 773 y 823K; sin embargo, esta temperatura debe ser elegida cuidadosamente dependiendo de la aplicación que se le dará. Si lo que se busca es funcionalizar la superficie del sólido mesoporoso, *e.g.*

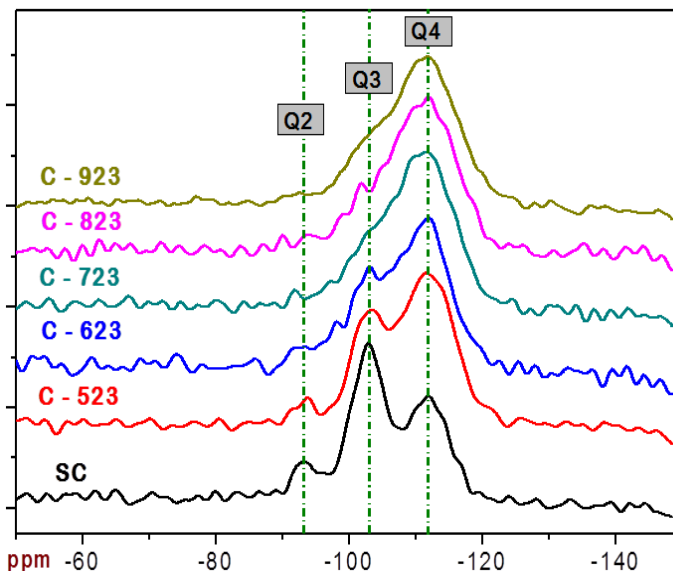


Fig. 4: HPDEC NMR ^{29}Si del sólido SBA-15 sin calentar (SC) y calcinado a 523(C-523), 623(C-623), 723(C-723), 823(C-823) y 923(C-923)K.

grupos aminos, es importante controlar la cantidad de grupos silanoles superficiales, con la finalidad de una efectiva incorporación del grupo funcional. El análisis de ^{29}Si NMR muestra en el material calcinado a 723K una condensación total de grupos silanoles, por lo que para asegurar la presencia de dichos grupos, es recomendable calentar a temperaturas menores de 723K.

Resultados obtenidos mediante ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR: polarización cruzada – giro al ángulo mágico (CP-MAS).

En la figura 5 se exhiben los resultados de ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ NMR por el método de polarización cruzada – giro al ángulo mágico (CP-MAS). A diferencia de la técnica HPDEC, en CP-MAS cada átomo de silicio provee una señal característica que depende de su grado de conexión (*cross-linking*) con algún átomo de hidrógeno cercano. Se esperaría que la señal Q4 no se observara al pertenecer a los grupos siloxanos que no poseen átomos de hidrógeno en su estructura, sin embargo se observa una pequeña señal atribuida a algunos que se encuentran próximos a átomos de hidrógeno pertenecientes a grupos silanoles o moléculas de agua. Conforme se aumenta la temperatura de calcinación se puede observar en la figura 5 una pérdida gradual de la señal correspondiente a grupos silanoles geminales y grupos siloxano. Este comportamiento nos indica que ocurren cambios significativos en la estructura del sólido. Es probable que temperaturas de calcinación superiores a 923K colapsen la estructura porosa (pérdida de la porosidad).

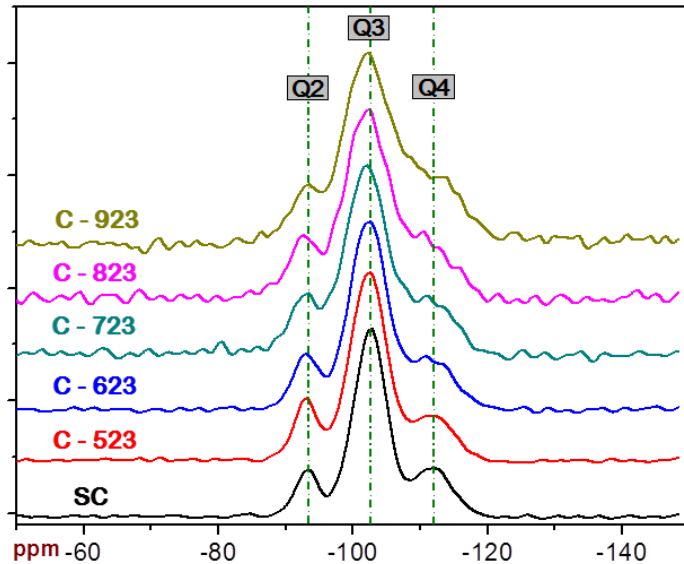


Fig. 5: $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a diferentes temperaturas.

Resultados obtenidos mediante ^{13}C CP-MAS NMR

La figura 6 presenta los espectros de NMR de ^{13}C correspondiente al material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 523K. En la muestra SC aún se ven restos de materia orgánica, provenientes del tensoactivo utilizado durante la síntesis del material mesoporoso. En aproximadamente 15ppm se observa la región de los alifáticos, mientras que en 70 y 76ppm corresponde a los carbonos unidos a oxígenos. Por otra parte, la muestra calcinada a 523K ya no da la señal correspondiente a los residuos orgánicos, lo que permite afirmar que a esta temperatura los residuos del tensoactivo son eficientemente eliminados. En resumen, los carbonos provenientes de las moléculas tensoactivas no terminan unidas covalentemente al SiO_2 , lo cual permite su eficiente eliminación a través de la calcinación del sólido.

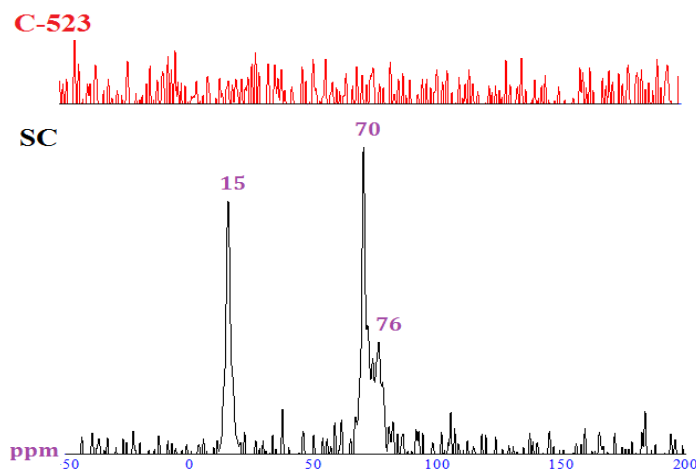


Fig. 6: ^{13}C CP-MAS NMR del material SBA-15 sin calcinar y calcinado a 523K.

Resultados obtenidos mediante sorción de nitrógeno

La figura 7 muestra las isotermas de sorción del material SBA-15 sin calcinar (SC) y calcinado a 523(C-523), 623(C-623), 723(C-723), 823(C-823) y 923(C-923)K. De acuerdo a la IUPAC, las isotermas obtenidas para nuestros materiales SBA-15, pertenecen al tipo IV con un ciclo de histéresis H1.

Para las muestras C-523 y C-623 se tienen los valores de áreas superficiales más altas (c.f. Tabla 1). De acuerdo a los trabajos de Kleitz *et al.* (2003)⁴⁰ y Shah *et al.* (2008)⁴¹, sobre la eliminación eficiente del tensoactivo en materiales de sílice mesoestructurados y SBA-15, respectivamente, concluyeron que esta ocurre en el intervalo de 400 a 500K. Por lo tanto, la calcinación a 623K, es suficiente para la eliminación del tensoactivo. Cuando el material es calcinado a temperaturas mayores de 723K hay una caída abrupta en el área superficial, esto podría deberse a un proceso de sinterización.

Respecto a las funciones de distribución de tamaño de poros, para el material C-523 se refleja una significativa dispersión en el tamaño de los poros, esto se debe a la no uniformidad a lo largo de la sección transversal de sus poros cilíndricos y derivada de la calcinación parcial del tensoactivo en el interior de estos. Como puede apreciarse en la figura 7, a medida que se aumenta la temperatura, el tamaño promedio de poro disminuye, lo cual como ya ha sido mencionado se debe al proceso de sinterización del material. Para las temperaturas de 823 y 923K, el proceso de sinterización no ocurre más.

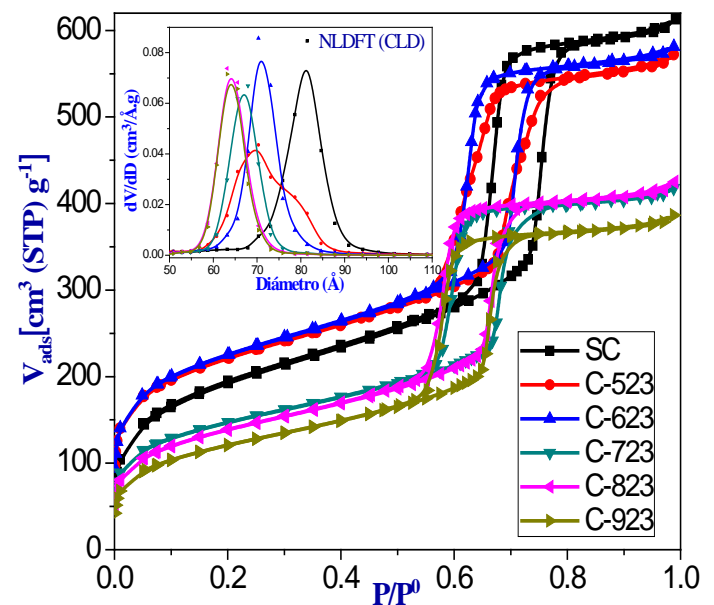


Fig. 7: Isotermas de sorción de N_2 del material SBA-15. Funciones de distribuciones de tamaño de poro (recuadro superior izquierdo).

En resumen, la calcinación afecta significativamente la estructura porosa del sólido y su actividad química. Está claro que es necesaria para la eliminación del tensoactivo, sin embargo, este proceso se debe llevar a cabo a temperaturas no mayores a 673K, debido que a temperaturas más altas ocurren cambios importantes en la estructura del adsorbente, el cual se puede ver afectado por fenómenos de sinterización que se reflejan en una menor capacidad de adsorción y disminución del diámetro de poros. Por otra parte, la rugosidad de la superficie (como lo indican las dimensiones fractales obtenidas, *viz* Tabla 1) se mantiene prácticamente invariante, entonces podemos concluir que la temperatura de calcinación no afecta significativamente la rugosidad de la superficie sólida.

Tabla 1: Resultados obtenidos mediante sorción de nitrógeno.

	SC	C-523	C-623	C-723	C-823	C-923
A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	676	763	776	516	486	428
V_{MICRO} ($cm^3 g^{-1}$)	0,031	0,091	0,095	0,042	0,019	0,012
V_{MESO} ($cm^3 g^{-1}$)	0,854	0,729	0,754	0,540	0,571	0,524
V_T ($cm^3 g^{-1}$)	0,886	0,819	0,848	0,582	0,590	0,536
$D_{P(NLFDT)}$ (Å)	81,45	70,32	70,32	67,94	65,56	65,56
D_{NK}	2,62	2,62	2,61	2,57	2,55	2,54
D_{FHH}	2,64	2,71	2,71	2,7	2,64	2,62

A_{BET} ≡ Área superficial BET; V_{MICRO} ≡ Volumen de microporos;
 $V_{MESOPORO}$ ≡ Volumen de mesoporos; V_T ≡ Volumen total;
 $D_{P(NLFDT)}$ ≡ Diámetro de poro con NLFDT;
 D_{NK} ≡ Dimensión fractal Neimark;
 D_{FHH} ≡ Dimensión fractal Frenkel-Halsey-Hill.

Resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR

En la figura 8 se muestran los espectros de infrarrojo del material SBA-15, tanto para la muestra sin calcinar como para las calcinadas a diferentes temperaturas. Es importante mencionar que la banda relativa al intervalo 2700 y 3700 cm^{-1} corresponden no sólo a los grupos OH unidos a la molécula del agua, sino también involucra la posible presencia de grupos geminales⁴³.

La temperatura de calcinación, como se ha mostrado previamente en este trabajo, afecta significativamente la presencia de grupos silanoles localizados en la superficie del sólido mesoporoso. En los espectros de FTIR se observó con claridad que a temperaturas de calcinación inferiores a 523K, aún existe evidencia sobre la presencia de residuos de la molécula tensoactiva empleada en la preparación. A temperaturas mayores de 623K la materia orgánica y el agua fisisorbida han sido prácticamente eliminados, así mismo se observa claramente la presencia de la banda característica de los grupos silanoles libres en 3747 cm^{-1}

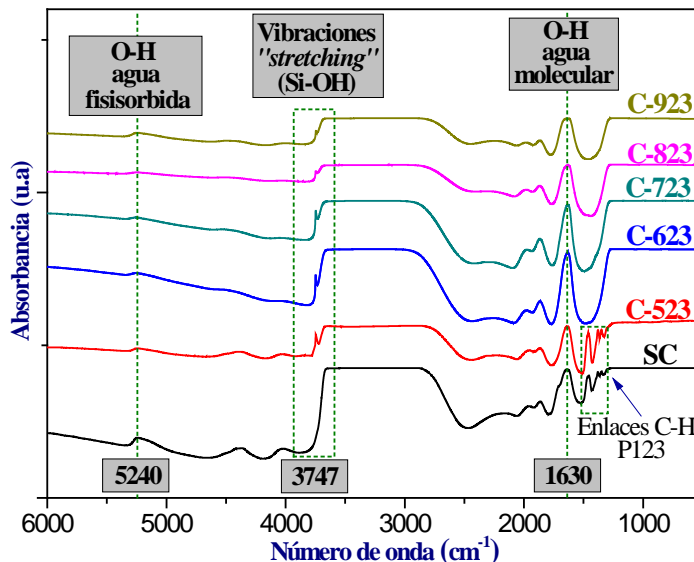


Fig. 8: Espectros FTIR del sólido SBA-15.

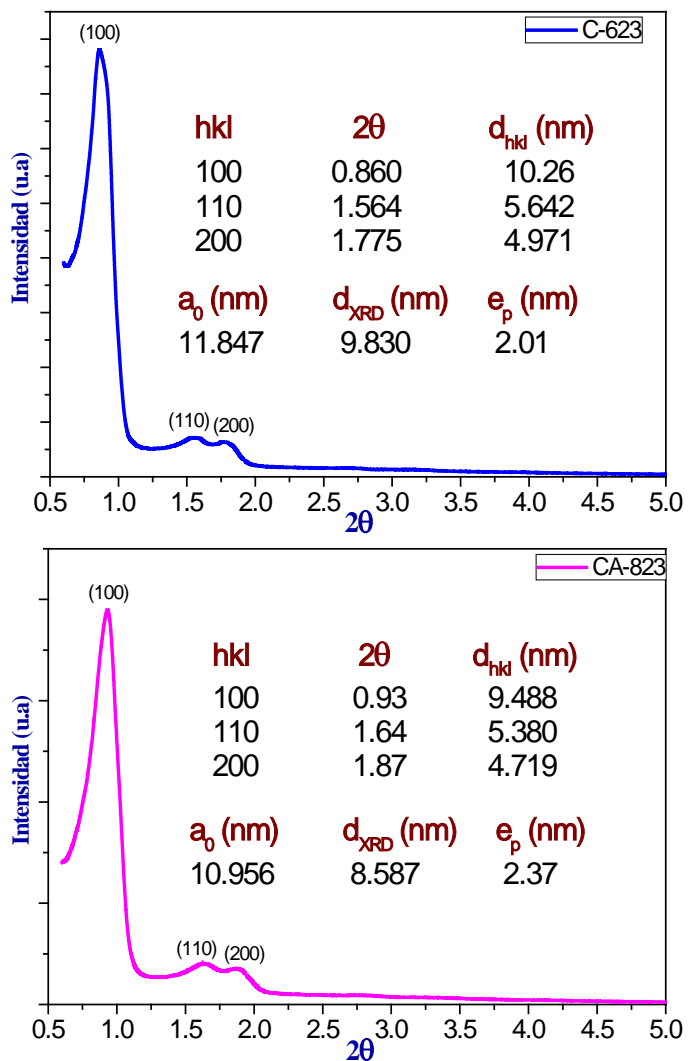


Fig. 9: XRD del sólido mesoporoso SBA-15 calcinado a 623 y 823K.

Resultados obtenidos mediante XRD

Como ya ha sido mencionado anteriormente, 823K es la temperatura de calcinación comúnmente empleada para eliminar el tensoactivo en materiales SBA-15, con la finalidad de crear su porosidad. Este trabajo muestra que para fines de funcionalización, 623K es la temperatura que presenta mayor área superficial y mayor concentración de grupos silanoles. En la figura 9, se presentan los difractogramas de los sólidos calcinados a 623 y 823K, con esto se demuestra que en ambos materiales se presentan los tres picos asociadas con las familias de los planos de refracción (100), (110) y (200). La presencia de estos picos implica un arreglo hexagonal de mesoporos cilíndricos, estructura característica de materiales SBA-15. De acuerdo a los cálculos propuestos por Kruk *et al.* (2000)⁴⁴, se calculó el espesor de las paredes de poro. En la figura 9 se reportan los valores. A partir de estos resultados se puede corroborar el efecto de la sinterización por la temperatura de calcinación.

Conclusiones

Se encontró que bajo las condiciones de síntesis reportadas en este trabajo, la temperatura de calcinación óptima en los materiales SBA-15 para aplicaciones específicas, es 623K, como lo demuestran los resultados de FTIR, NMR y adsorción de N₂. En cuanto a la temperatura de activación, se encontró que a 373K se tienen una buena señal de grupos silanoles y eliminación de agua fisisorbida, condiciones necesarias para post-funcionalización de la superficie en este tipo de material.

Agradecimientos

Queremos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por el apoyo otorgado para el desarrollo de este trabajo. Al cuerpo académico de "Fisicoquímica de Superficies" (UAM-I CA-031) y a la Red Académica "Diseño Nanoscópico y Textural de Materiales Avanzados". Nuestro agradecimiento al laboratorio de DRX (INFR-2011-1-163250) y de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Referencias

1. CT Kresge, ME Leonowicz, WJ Roth, JC Vartuli, JS Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, **359**, 710-712 (1992).
2. P Yang, D Zhao, BF Chmelka, GD Stucky. Triblock-Copolymer-Directed Syntheses of Large-Pore Mesoporous Silica Fibers. **Chem. Mater.**, **10**, 2033-2036 (1998).
3. D Zhao, P Yang, N Melosh, J Feng, BF Chmelka, GD Stucky. Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures. **Adv. Mater.**, **10**, 1380-1385 (1998).
4. D Zhao, P Yang, BF Chmelka, GD Stucky. Multiphase Assembly of Mesoporous-Macroporous Membranes. **Chem. Mater.**, **11**, 1174-1178 (1999).
5. RK Iler. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties and Biochemistry. **Wiley**, New York, (1979).
6. CE Bronnimann, RC Zeigler, GE Maciel. Proton NMR Study of Dehydration of the Silica Gel Surface. **J. Am. Chem. Soc.**, **110**, 2023-2026 (1988).
7. H Landmesser, H Kosslick, W Storek, R Fricke. Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous silicates. **Solid State Ionics**, **101-103**, 271-277 (1997).
8. JA Melero, GD Stucky, R Van Grieken, G Morales. Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups. **J. Mater. Chem.**, **12**, 1664-1670 (2002).
9. R Van Grieken, G Calleja, DG Stucky, JA Melero, RA García, J Iglesias. Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure. **Langmuir**, **19**, 3966-3973 (2003).
10. DY Zhao, JL Feng, QS Huo, N Melosh, GH Fredrickson, BF Chmelka, GD Stucky. Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, **279**, 548-552 (1998).
11. D Zhao, Q Huo, J Feng, BF Chmelka, GD Stucky. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, **120**, 6024-6036 (1998).
12. D Zhao, J Sun, Q Li, GD Stucky. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. **Chem. Mater.**, **12**, 275-279 (2000).
13. KSW Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, **57**, 603-619 (1985).
14. R Ryoo, CH Ko, M Kruk, V Antochshuk, M Jaroniec. Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore-Micropore Network? **J. Phys. Chem. B.**, **104**, 11465-11471 (2000).
15. M Zaborski, A Vidal, G Ligner, H Balard, E Papirer, A Burneuf. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 1. Grafting and Chemical Characterization. **Langmuir**, **5**, 447-451 (1989).
16. O Sneh, SM George. Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface. **J. Phys. Chem.**, **99**, 4639-4647 (1995).
17. LT Zhuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **173**, 1-38 (2000).

18. L Peng, W Qisui, L Xi, Z Chaocan. Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** **334**, 112-115 (2009).
19. W Xiao-Liang, A Mei, M Li, Y Lin, N Ce-Wen. Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, **177**, 1287-1291 (2006).
20. Y Liu, JY Lee, L Hong. Functionalized SiO₂ in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes. **Journal of Power Sources**, **109**, 507-514 (2002).
21. G Calleja, R Sanz, A Arencibia, ES Sanz-Pérez. Influence of Drying Conditions on Amine-Functionalized SBA-15 as Adsorbent of CO₂. **Topics in Catalysis**, **54**, 135-145 (2011).
22. EF Vansant, P Van Der Voort, KC Vrancken. Characterization and chemical modification of the silica surface. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **Elsevier**, (1995).
23. AP Legrand. The surface properties of silicas. Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI, Paris, France. **Wiley**, (1998).
24. AV Kiselev. **Kolloidn. Zh.** **2**, 17 (1936).
25. JH De Boer, JM Vleeskins. **Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B.**, **61**, 85, (1958).
26. LT Zhuravlev. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, **3**, 316-318 (1987).
27. AV Kiselev, VI Lygin. *Infrared Spectra of Surface Compounds*. **Wiley**, New York, (1975).
28. E Knözinger, P Hoffmann, R Echterhoff. **Mikrochim Acta**, **II**, 27-33 (1988).
29. SM La Vars, MR Johnston, J Hayles, JR Gascooke, MH Brown, SC Leterme, AV Ellis. ²⁹Si{¹H} CP-MAS NMR comparison and ATR-FTIR spectroscopic analysis of the diatoms *Chaetoceros muelleri* and *Thalassiosira pseudonana* grown at different salinities. **Anal Bioanal Chem.**, **405**, 3359-3365 (2013).
30. P Van Der Voort, I Gillis-D'Hamers, KC Vrancken, EF Vansant. Effect of Porosity on the Distribution and Reactivity of Hydroxyl Groups on the Surface of Silica Gel. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **87(24)**, 3899-3905 (1991).
31. LL Hench, JK West. The Sol-Gel Process. **Chem. Rev.**, **90**, 33-72 (1990).
32. S Brunauer, PH Emmet, E Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, **60**, 309-319 (1938).
33. P Ravikovitch, AV Neimark. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method. **J. Phys. Chem. B.**, **105**, 6817-6823 (2001).
34. P Pfeifer, KY Liu. Multilayer Adsorption as a Tool to Investigate the Fractal Nature of Porous Adsorbents. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, **104**, 625-677 (1997).
35. a) AV Neimark. A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids. **Physica A.**, **191**, 258-262 (1992). b) AV Neimark, KK Unger. Method of Discrimination of Surface Fractality. **Colloid Interface Sci.** **158**, 412-419 (1993).
36. P Van Der Voort, PI Ravikovitch, KP De Jong, M Benjelloun, E Van Bavel, AH Janssen, AV Neimark, BM Weckhuysen, EF Vansant. A new template ordered structure with combined Micro- and Mesopores and internal silica nanocapsules. **The Journal of Physical Chemistry B.** **106**, 5873-5877 (2002).
37. R Van Grieken, J Iglesias, V Morales, RA García. Synthesis and characterization of SBA-15 materials functionalized with olefinic groups and subsequent modification through oxidation procedures. **Microporous and Mesoporous Materials**, **131**, 321-330 (2010).
38. JP Thielemann, F Girgsdies, R Schlögl, C Hess. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein J. Nanotechnol.** **2**, 110-118 (2011).
39. ML Ojeda, A Campero, C Velásquez, JG López-Cortés, C Alvarez, JM Esparza, F Rojas. SBA-15 surface functionalization via ferrocenyl Fischer chromium carbene coatings: Technology and textural properties. **Surface & Coatings Technology**, **203**, 1444-1451 (2009).
40. F Kleitz, W Schmidt, F Schüth. Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, **65**, 1-29 (2003).
41. P Shah, V Ramaswamy. Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An *in situ* HTXRD study. **Microporous and Mesoporous Materials**, **114**, 270-280 (2008).
42. M Ide, M El-Roz, E De Canck, A Vicente, T Planckaert, T Bogaerts, I Van Driessche, F Lynen, V Van Speybroeck, F Thybault-Starzyk, P Van Der Voort. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **15**, 642-650 (2013).
43. B Morrow, I Gay. Infrared and NMR characterization of the silica surface. **Adsorption on Silica Surfaces**, **90(2)**, 9-33 (2000).
44. M Kruk, M Jaroniec, CH Ko, R Ryoo. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. **Chem. Mater.**, **12**, 1961-1968 (2000).