

Artículo

Distribución de tamaño de poros de materiales mesoporos ordenados de sílice con poros de geometría cilíndrica utilizando el método macroscópico VBS

Jhonny Villarroel-Rocha, Deicy Barrera, Karim Sapag

Laboratorio de Sólidos Porosos
Universidad Nacional de San Luis
sapag@unsl.edu.ar

Jhonny Villarroel Rocha es Ingeniero Químico por la Universidad Mayor de San Simón (UMSS, Cochabamba-Bolivia) y Magister en Ciencias de Superficies y Medios Porosos por la Universidad Nacional de San Luis (UNSL, San Luis-Argentina). Actualmente se encuentra finalizando el Doctorado en Física en la UNSL, en el Laboratorio de Sólidos Porosos del Instituto de Física Aplicada (INFAP-CONICET). Su temática de investigación es la síntesis, caracterización y aplicación de materiales nanoporosos.



Deicy Barrera es Ingeniera Química de la Universidad de los Andes (Colombia), Magister en Ciencias de Superficies y Medios Porosos y Doctora en Física de la Universidad Nacional de San Luis, UNSL (Argentina). Actualmente se encuentra realizando un Post doctorado, en el Laboratorio de Sólidos Porosos del Instituto de Física Aplicada, donde lleva a cabo investigaciones en síntesis y caracterización de diferentes materiales porosos para ser aplicados en captura de gases de efecto invernadero y en algunas aplicaciones catalíticas en el campo de la química fina.



Karim Sapag, es Licenciado en Física por la Universidad Nacional de San Luis (UNSL- Argentina) y Doctor en Ciencias por la Universidad Autónoma de Madrid (España). Actualmente es Vicedirector del Instituto de Física Aplicada (INFAP), Director del Laboratorio de Sólidos Porosos, perteneciente al INFAP, Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Profesor de la UNSL. Su temática de interés es la síntesis, caracterización y aplicación de materiales micro-meso y macroporosos en Adsorción y Catálisis, orientado a temas de interés energético y medioambiental.



1. Introducción

Los materiales mesoporosos ordenados (MMO) han atraído la atención en la ciencia de materiales y han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido principalmente a sus interesantes propiedades texturales, estructurales y morfológicas. Estas características especiales están relacionadas con una estructura de poros altamente ordenada, tamaños de poro controlables, altas superficies específicas, grandes volúmenes de poro y distribuciones de tamaño de poro estrechas. Entre los MMO de sílice más estudiados se encuentran el MCM-41 [1] y el SBA-15 [2] con geometría de poros cilíndrica y tamaños de poros entre 2 y 10 nm para el MCM-41 y entre 2 y 30 nm para el SBA-15 [3]. Este tipo de materiales han encontrado aplicaciones potenciales en el campo de la adsorción de gases, como soportes catalíticos, separación de gases, nano-reactores y particularmente en reacciones que involucran moléculas de gran tamaño [1, 4, 5]. En estas aplicaciones, una de las propiedades más importantes a analizar en los materiales es su distribución de tamaño de poros (PSD, de sus siglas en inglés Pore Size Distribution), la cual define el volumen de poros para cada tamaño de poro. Diferentes grupos de investigación han mostrado la relevancia de la PSD sobre, por ejemplo, la selectividad y actividad catalítica de los catalizadores [6-8].

La técnica de caracterización más utilizada para estudiar la textura de materiales micro-mesoporosos es la adsorción – desorción de N_2 a 77 K [9]. A partir de los datos de las isothermas de nitrógeno y con la utilización de modelos adecuados es que se obtiene las características texturales de los

materiales, entre ellas su distribución de tamaño de poros.

Los métodos reconocidos para evaluar la PSD de materiales mesoporosos pueden ser divididos en dos grupos, los métodos macroscópicos, basados en la teoría de la condensación capilar, y los microscópicos que hacen uso de teorías a nivel molecular [11].

Entre los métodos macroscópicos, uno de los más representativos, es el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), basado en la ecuación de Kelvin donde se asume una geometría de poro cilíndrica y se propone la rama de desorción para su aplicación [10]. A pesar de ser un método reconocido y muy utilizado, se ha encontrado que sobreestima la presión de condensación/evaporación capilar y por lo tanto subestima el tamaño de poros hasta en un 25 % [3, 11-13].

En cuanto a los métodos microscópicos, los basados en la Teoría del Funcional de la Densidad que describen la configuración de la fase adsorbida a nivel molecular son muy aceptados, aunque hay que aceptar una geometría definida para todo el rango de poros. Para materiales de Si, con poros cilíndricos, se ha desarrollado el denominado método “no localizado”, (NLDFT) [14, 15]. El uso del método NLDFT permite obtener la PSD utilizando un *kernel* adecuado (isothermas simuladas de diferentes tamaños de poros con geometrías específicas correspondientes a una interacción adsorbato-adsorbente determinada) [16]. Sin embargo, si el *kernel* no se encuentra disponible no resulta fácil la aplicación de este método microscópico.

En este artículo se muestra el método VBS (Villarreal-Barrera-Sapag) [17] para el cálculo de la PSD de materiales

mesoporosos. Es un método macroscópico mejorado que modifica la ecuación de Kelvin utilizada en el método BJH, y considera los mecanismos de condensación y evaporación capilar más aceptados para materiales mesoporosos. En este método se adiciona un término de corrección (f_c) a la ecuación de Kelvin original y adicionalmente toma en cuenta el volumen de microporos, en caso de existir, de los MMO. A diferencia de los métodos macroscópicos tradicionales, el método VBS es autoconsistente con los datos experimentales. Se muestran las bases para el desarrollo de este método con el fin de ser aplicado en la obtención de una PSD confiable a partir de datos de isotermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K para MMO de sílice (MCM-41 y SBA-15) con geometría de poros cilíndrica.

2. Experimental

2.1. Materiales

Se utilizaron dos tipos de MMO de sílice, MCM-41 y SBA-15, sintetizados por el método sol-gel bajo condiciones no hidrotérmicas [18]. Cada tipo de material se sintetizó variando la relación molar surfactante: sílice, utilizando la siguiente nomenclatura: $M-x$ y $S-y$, donde M : MCM-41, S : SBA-15, x,y : relación molar surfactante:sílice. Se utilizaron tres relaciones molares para cada tipo de material, siendo 0.07, 0.12 y 0.17 las correspondientes a la MCM-41 y 0.013, 0.017 y 0.021 para la SBA-15.

2.2. Caracterización: Ads-des de nitrógeno a 77 K

Se hicieron medidas de adsorción-desorción de N_2 (99.999 %) a 77 K en un equipo automático de adsorción manométrico (Autosorb-1MP,

Quantachrome Instruments Corp.). Las muestras se desgasificaron previamente a una temperatura de 150 °C durante 12 h hasta una presión residual de 0.5 Pa.

2.3. Cálculos

La superficie específica (S_{BET}) de las muestras se estimó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [19], usando datos de adsorción en los rangos de presiones relativas (p/p^0) de 0.05 a 0.12 y 0.05 a 0.20 para las muestras de MCM-41 y SBA-15 respectivamente, donde se cumplen las condiciones de linealidad y consideraciones del método [9]. El volumen total de poros (V_{TP}) se obtuvo mediante la regla de Gurvich a una presión relativa de 0.985 [9]. Se usó el método de α_s -plot [20] para el cálculo de los volúmenes de microporos ($V_{\mu P}$) y mesoporos primarios (V_{MPP}), utilizando la sílica gel macroporosa LiChrospher Si-1000 [21] como adsorbente de referencia.

Con el fin de comparar las PSD de los materiales bajo estudio obtenidas por el método VBS, se utilizaron también los métodos BJH y NLDFT. Este último método se obtuvo usando el software del Autosorb-1MP (AS1Win, v. 2.11), donde los kernels utilizados para estos MMO con poros cilíndricos fueron " N_2 at 77 K on silica, NLDFT adsorption branch model" (rama de adsorción) [22] y " N_2 at 77 K on silica, NLDFT equilibrium model" (rama de desorción) [23], los cuales tienen un rango de aplicación de tamaño de poros de 0.35 a 100 nm [24].

3. Método VBS

3.1. Descripción

El método VBS está propuesto para la determinación de la PSD de MMO de sílice con poros de geometría cilíndrica

y esférica [17]. Este método, basado en el algoritmo de BJH, considera los mecanismos más apropiados y aceptados de condensación / evaporación capilar en los mesoporos, por medio del uso de una adecuada ecuación de Kelvin. Finalmente, este método modifica esta ecuación de Kelvin mediante la adición de un término de corrección (f_c), obteniendo así el radio de poro correcto. Posteriormente, se obtiene una *base de datos* (con información del volumen de poro de cada tamaño de poro calculado) utilizando: *i*) la ecuación modificada de Kelvin (r_K) con un valor fijo de f_c ; *ii*) una ecuación apropiada para estimar el valor estadístico del espesor de la capa adsorbida de nitrógeno (t); *iii*) una expresión adecuada para estimar el volumen de poro (ΔV_p) de cada tamaño de poro (w_p) y *iv*) los datos de la isoterma de nitrógeno de la rama seleccionada (los datos de p/p^0 deben tener intervalos de 0.005, obtenidos por interpolación no lineal).

Posteriormente, a partir de esta base de datos se construye una *isoterma simulada* (correspondiente al valor de f_c seleccionado) de adsorción o desorción. De esta forma se obtiene una serie de isotermas simuladas con diferentes valores de f_c , a partir de la cual se encuentra el valor del término de corrección final cuya isoterma simulada ajuste a la isoterma experimental (validando la autoconsistencia del método).

Finalmente, se obtiene la *distribución de tamaño de poros* ($\Delta V_p / \Delta w_p$ vs \bar{w}_p) con los datos de la isoterma experimental y el valor del término de corrección final.

3.2. Metodología – Poros cilíndricos

3.2.1. Base de datos

A continuación se describe la metodología propuesta para el cálculo de la PSD. Se toman los datos experimentales de presión relativa (p/p^0) y volumen adsorbido (V_{ads}) de la rama escogida, adsorción o desorción, y se le adicionan puntos mediante interpolación no lineal, cubriendo el rango de 0.050 a 0.955 de p/p^0 en intervalos de 0.005.

Los materiales MCM-41 y SBA-15 presentan un alto grado de ordenamiento en su estructura y se puede considerar que constan de poros cilíndricos abiertos en ambos lados [25]. Para la evaluación de las PSD de este tipo de materiales se puede hacer uso tanto de la rama de adsorción como la de desorción, donde los fenómenos de condensación y evaporación capilar están gobernados por la formación de meniscos cilíndricos y hemisféricos, respectivamente [26].

Por lo tanto, el radio de Kelvin propuesto, para un menisco cilíndrico (rama de adsorción) o hemisférico (rama de desorción) es modificado mediante la adición de un término de corrección (f_c) como se muestra en las Ecuaciones (1) y (2), respectivamente.

$$r_K = -\frac{\gamma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} + f_c = -\frac{0.48103}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} + f_c \quad (1)$$

$$r_K = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} + f_c = -\frac{0.96207}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} + f_c \quad (2)$$

donde r_K está expresado en nm, γ y V_L son la tensión superficial ($8.88 \cdot 10^{-3}$ J/m²) y el volumen molar ($3.468 \cdot 10^{22}$ nm³/mol) del nitrógeno líquido, respectivamente. R es la constante de gases ideales ($8.3143 \cdot 10^{18}$

$J \cdot \text{nm}^2 / (\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^2)$) y T es la temperatura absoluta de adsorción (77 K).

Entonces, el radio de poro (r_p , expresado en nm) es calculado por la suma del radio de Kelvin modificado y el valor estadístico del espesor de la capa adsorbida de nitrógeno (t), tal como se muestra en la Ecuación (3).

$$r_p = r_K + t \quad (3)$$

El valor de t (en nm) se determinó utilizando la Ecuación (4) derivada por KJS [13], la cual proporciona buenos resultados para este tipo de materiales en el rango de presiones relativas donde el método VBS es aplicado.

$$t = 0.1 \cdot \left[\frac{60.65}{0.03071 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{0.3968} \quad (4)$$

A partir de las ecuaciones mostradas anteriormente y de los datos de la isoterma de nitrógeno completada (donde se han agregado los puntos por interpolación) se aplica el algoritmo de BJH, utilizando la ecuación propuesta por Dollimore y Heal (DH) [27], que tiene en cuenta además el largo de los poros. La expresión de la ecuación DH para el cambio del volumen de llenado o vaciado de los poros ΔV_p está dado por la Ec. (5).

$$\Delta V_{p_n} = \left(\Delta V_n - \Delta t_n \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2 \cdot \Delta V_{p_i}}{\bar{r}_{p_i}} + \Delta t_n \cdot \bar{t}_n \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2 \cdot \Delta V_{p_i}}{(\bar{r}_{p_i})^2} \right) \cdot \left(\frac{\bar{r}_{p_n}}{\bar{r}_{p_n} - t_n} \right)^2 \quad (5)$$

donde, en la etapa n (con un cambio en la p/p^0), ΔV_n es el cambio del volumen adsorbido de nitrógeno (como líquido), Δt_n es el cambio del espesor de la capa adsorbida sobre la pared de los poros, \bar{r}_{p_n} es el radio de poro promedio y \bar{t}_n es el espesor de la capa adsorbida promedio. Por lo tanto, se obtienen los

radios de poro promedio (\bar{r}_{p_n}) con sus respectivos volúmenes de poro (ΔV_{p_n}).

Utilizando esta información y la geometría del poro cilíndrico, se calcularon sus longitudes equivalentes (L_{p_n}) mediante la Ec. (6).

$$L_{p_n} = \frac{\Delta V_{p_n}}{\pi \cdot (\bar{r}_{p_n})^2} \quad (6)$$

Una vez cubierto todo el rango de p/p^0 , se obtiene la *base de datos* (\bar{r}_{p_n}, L_{p_n}), a partir de la cual se construye la isoterma simulada de adsorción o desorción según corresponda.

3.2.2. Isotermas simuladas

Con base en las consideraciones mencionadas anteriormente, para poros cilíndricos se modelaron los fenómenos de condensación y evaporación capilar asumiendo la formación de meniscos cilíndricos (Ec. (1)) y hemisféricos (Ec. (2)), respectivamente. Las *isotermas simuladas* se construyeron utilizando la base de datos (\bar{r}_{p_n}, L_{p_n}) para poros cilíndricos.

Para construir la isoterma simulada de adsorción o desorción, se parte de un p/p^0 de 0.050, con incrementos de 0.005 hasta llegar a un p/p^0 final de 0.955. Para cada valor de p/p^0 , se calcula el valor del radio de poro (Ec. (3)) a partir del radio de Kelvin modificado (Ec. (1) o (2)) y el valor de t (Ec. (4)). Si la base de datos (\bar{r}_{p_n}, L_{p_n}) contiene poros de menor o igual tamaño que este valor de radio de poro, estos poros se condensarán/evaporarán llenando / vaciando totalmente sus volúmenes (ΔV_p). Por otro lado, los poros con tamaños superiores a este valor de radio de poro contribuirán al volumen adsorbido/desorbido sólo con la capa

adsorbida en sus paredes. Por lo tanto, para un valor dado de p/p^0 , el volumen adsorbido en los mesoporos (V_{meso}), es la suma de estas dos contribuciones. Adicionalmente, si el MMO de sílice presenta microporos, este volumen (obtenido por el método α_S -plot) se adiciona al volumen total adsorbido ($V_{ads} = V_{meso} + V_{\mu p}$). Posteriormente, se pasa al siguiente valor de p/p^0 y se repite el mismo procedimiento hasta llegar al último valor establecido (0.955), obteniéndose de esta manera la isoterma simulada de adsorción o desorción. Es así como se obtiene un banco de isothermas simuladas, con diferentes valores de f_c , y a partir de este banco se determina el valor del término de corrección final cuya isoterma simulada reproduzca de mejor manera la isoterma experimental, validando la autoconsistencia del método.

3.2.3. Distribución de tamaño de poros
Finalmente, con los datos de la isoterma experimental y el valor del término de corrección final encontrado, se obtiene la PSD que es $\Delta V_p / \Delta w_p$ vs \bar{w}_p .

4. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las isothermas experimentales de adsorción – desorción de N_2 a 77 K para los materiales en estudio. Los dos tipos de materiales exhiben isothermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC [28] las cuales son características de MMO [29]. En la Fig. 1a se muestran las isothermas de los materiales MCM-41, en éstas se observa pequeños bucles de histéresis tipo H4 [29], característicos de materiales que exhiben partículas con huecos intersticiales irregulares, correspondientes a los mesoporos secundarios [29]. Las isothermas de los

materiales SBA-15 (Fig. 1b) presentan un bucle de histéresis tipo H1 [28] característico de materiales con mesoporos cilíndricos de tamaños de poro uniformes. En general, estas isothermas muestran una condensación correspondiente al llenado de los mesoporos primarios en un intervalo de p/p^0 entre 0.1 y 0.35 para la MCM-41 y, entre 0.7 y 0.8 para la SBA-15.

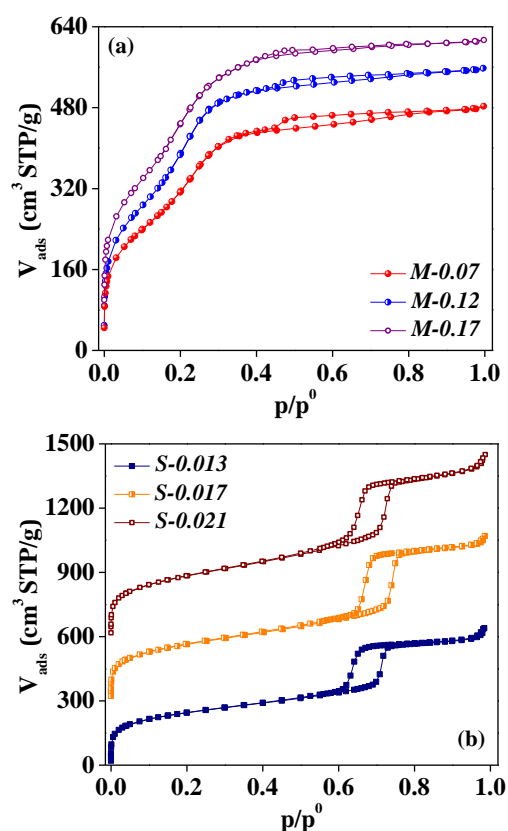


Figura 1. Isothermas de N_2 a 77 K de MCM-41 (a) M-0.17 (trasladada 50 cm³ STP/g) y SBA-15 (b) (S-0.013 y S-0.017 se trasladaron 300 y 600 cm³ STP/g, respectivamente).

A partir de las isothermas de adsorción – desorción de N_2 a 77 K se determinaron las propiedades texturales de los materiales (Tabla 1). Es de resaltar que en los MCM-41 hay ausencia de microporos y que en los dos tipos de materiales predominan los mesoporos primarios.

En la Fig. 2 se muestran las isothermas simuladas de desorción con valores de f_c entre 0 y 0.9 nm, utilizando el

método VBS de las muestras M-0.12 (Fig. 2a) y S-0.017 (Fig. 2b).

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras MCM-41 y SBA-15

Muestras	S_{BET} [m ² /g]	$V_{\mu P}$ [cm ³ /g]	V_{MPP} [cm ³ /g]	V_{TP} [cm ³ /g]
M-0.07	1075	0	0.57	0.75
M-0.12	1290	0	0.71	0.86
M-0.17	1340	0	0.76	0.87
S-0.013	880	0.09	0.71	0.91
S-0.017	955	0.05	0.93	1.12
S-0.021	1020	0.04	0.93	1.20

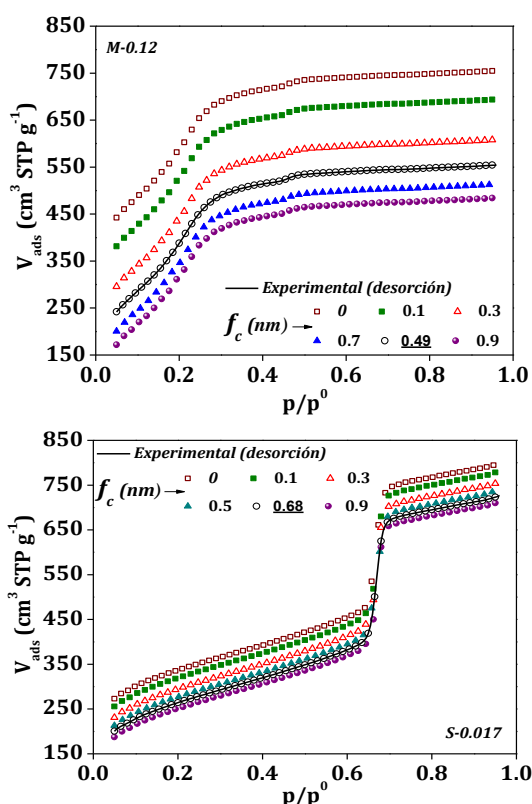


Figura 2. Isothermas de desorción experimental y simuladas con diferentes valores de f_c (en nm) para las muestras M-0.12 (a) y S-0.017 (b)

En la Tabla 2 se muestran los valores finales f_c de todas las muestras. En general se observa que los valores de f_c encontrados utilizando la rama de adsorción son mayores que los obtenidos por la rama de desorción.

Las Figuras 3 (MCM-41) y 4 (SBA-15) muestran la comparación de las PSD obtenidas para las muestras bajo estudio, utilizando los métodos VBS, BJH y NLDFT. En los cuadros interiores se muestran las PSD obtenidas por el método VBS comparadas con el NLDFT aplicados a la rama de adsorción, ya que para estas muestras se pueden utilizar ambas ramas, las que tienen que determinar los mismos tamaños de poros. En este caso se destaca el método BJH, no se puede aplicar ya que sólo fue desarrollado para la rama de equilibrio (adsorción).

Tabla 2. Valores de f_c finales para las muestras MCM-41 y SBA-15

Muestras	f_c [nm]	
	Adsorción	Desorción
M-0.07	0.76	0.48
M-0.12	0.77	0.49
M-0.17	0.78	0.50
S-0.013	1.23	0.75
S-0.017	1.20	0.68
S-0.021	1.28	0.76

De dichas Figuras, se observa que las PSD obtenidas por el método VBS se aproximan a las obtenidas por el método NLDFT. Por el contrario, al utilizar el método BJH, se observa una subestimación en el tamaño de poro aproximadamente de 25 % para los materiales MCM-41 y de 18 % para los SBA-15, respecto al método NLDFT. Valores similares de sobreestimación en este tipo de materiales se reportaron previamente por otros autores [30].

En general, el método VBS produce resultados coincidentes tanto para las muestras MCM-41 como para las SBA-15, tanto para las ramas de adsorción como de desorción.

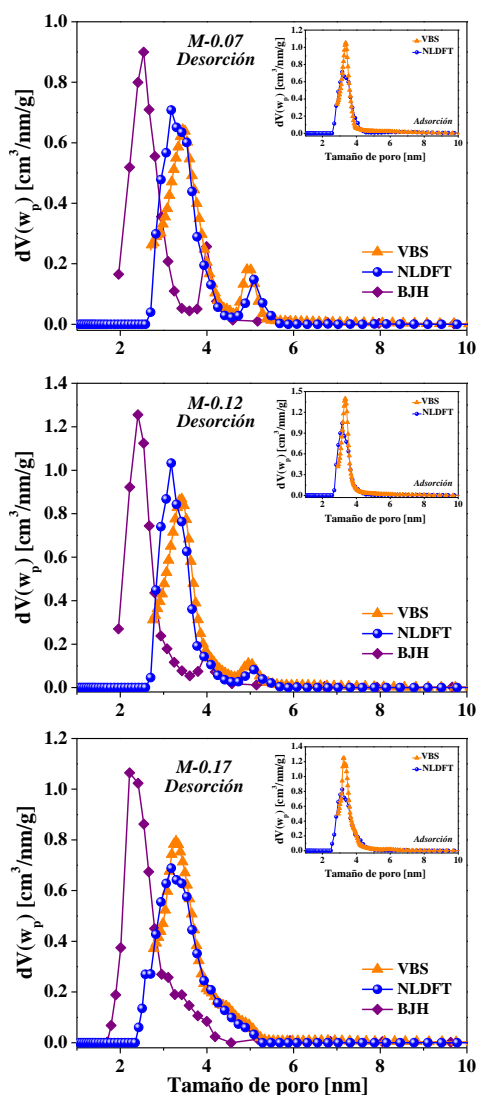


Figura 3. PSD obtenidas por los métodos VBS, NLDFT y BJH para los materiales MCM-41.

5. Conclusiones

Se ha descrito un método (VBS) que mejora el método BJH, el que resuelve satisfactoriamente la PSD para muestras con mesoporos cilíndricos. Los resultados coinciden con lo predicho por el método NLDFT, con la ventaja que se puede aplicar sin tener un “kernel” específico ni un software adicional. El método VBS es autoconsistente con los resultados experimentales, ya que a partir de la PSD obtenida se puede reproducir la

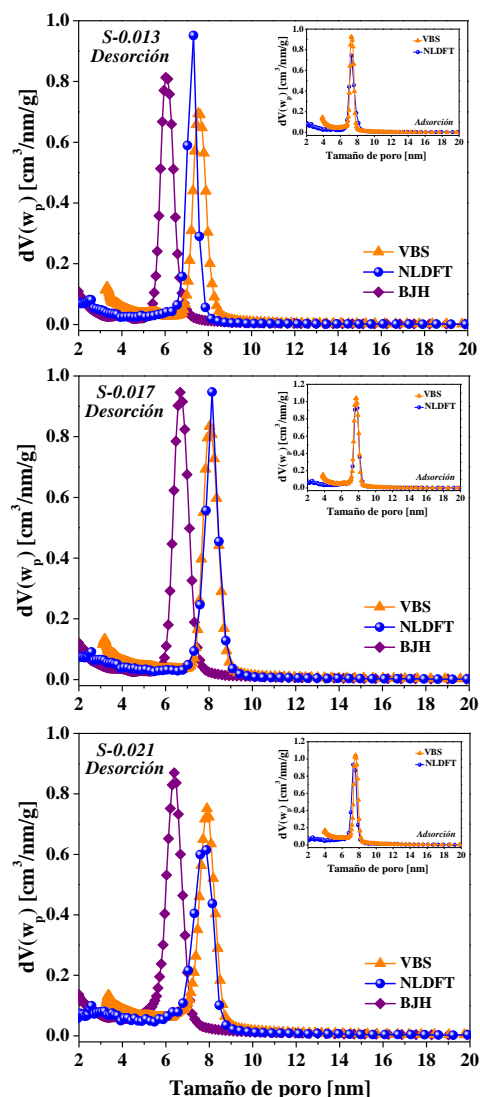


Figura 4. PSD obtenidas por los métodos VBS, NLDFT y BJH para los materiales SBA-15.

isoterma experimental, lo que no sucede con el BJH.

Referencias

1. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J., Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2075-2090.
2. Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V., Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method. J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 6817-6823.

3. Thommes, M., Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials, in *Nanoporous Materials: Science and Engineering – Series on Chemical Engineering*, Lu, G. Q.; Zhao, X. S.; Eds, Imperial College Press, London, 2004, Vol. 4, p. 317.
4. Galarneau, A.; Desplandier-Giscard, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F., Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. *Catal. Today* 68 (2001), 191-200.
5. Yu, C.; Tian, B.; Liu, X.; Fan, J.; Yang, H.; Zhao, Y., *Advances in mesoporous materials templated by nonionic block copolymers*, in *Nanoporous Materials: Science and Engineering – Series on Chemical Engineering*, Lu, G. Q.; Zhao, X. S., Eds, Imperial College Press, London, 2004, Vol. 4, p. 14.
6. Khodakov, A. Y.; Griboval-Constant, A.; Bechara, R.; Zholobenko, V. L., Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. *J. Catal.* 206 (2002) 230-241.
7. Iwamoto, M.; Tanaka, Y.; Sawamura, N.; Namba, S., Remarkable effect of pore size on the catalytic activity of mesoporous silica for the acetalization of cyclohexanone with methanol. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13032-13033.
8. Suzuki, T.; Yamamoto, M.; Fukumoto, K.; Akimoto, Y.; Yano, K., Investigation of pore-size effects on base catalysis using amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres as a model catalyst. *J. Catal.* 251 (2007) 249-257.
9. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., *Adsorption by powders & porous solids*. Academic Press, San Diego, 1999.
10. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
11. Lastoskie, C. M.; Gubbins, K. E., Characterization of porous materials using molecular theory and simulation. *Adv. Chem. Eng.* 28 (2001) 203-250.
12. Thommes, M., Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* 82 (2010) 1059-1073.
13. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A., Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* 13 (1997) 6267-6273.
14. Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L.; Neimark A. V., Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 76-77 (1998) 203-226.
15. Lastoskie, C. M.; Gubbins, K. E., Characterization of porous materials using density functional theory and molecular simulation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 128 (2000) 41-50.
16. Schüth, F.; Sing, K.; Weitkamp, J., *Handbook of porous solids*. Wiley, Germany, 2002.
17. Villarroel-Rocha, J.; Barrera, D.; Sapag, K., Improvement in the pore size distribution for ordered mesoporous materials with cylindrical and spherical pores using the Kelvin equation. *Top. Catal.* 54 (2011) 121-134.
18. Barrera, D.; Villarroel-Rocha, J.; Marengo, L.; Oliva, M. I.; Sapag, K., Non-hydrothermal synthesis of cylindrical mesoporous materials: influence of the surfactant/silica molar ratio. *Adsorpt. Sci. Technol.* 29 (2011) 975-988.
19. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
20. Sing, K. S. W., Empirical method for analysis of adsorption isotherms. *Chem. Ind.* 44 (1968) 1520-1521.
21. Jaroniec, M.; Kruk, M.; Olivier, J., Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir* 15 (1999) 5410-5413.
22. Zupal, A.; Thommes, M.; Cejka, J., Synthesis of highly ordered MCM-41 silica with spherical particles. *Micropor. Mesopor. Mat.* 104 (2007) 52-58.
23. Ravikovitch, P. I.; Wei, D.; Chueh, W. T.; Haller, G. L.; Neimark, A. V., Evaluation of pore structure parameters of MCM-41

catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3671-3679.

24.

<http://www.quantachrome.com/technical/dft.html>

25. Jähnert, S.; Müter, D.; Prass, J.; Zickler, G. A.; Paris, O.; Findenegg, G. H., Pore structure and fluid sorption in ordered mesoporous silica. I. Experimental study by in situ small-angle x-ray scattering. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15201-15210.

26. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, New York, 1982.

27. Dollimore, D.; Heal, G. R., Pore-size distribution in typical adsorbent systems. *J. Colloid. Interf. Sci.* 33 (1970) 508-519.

28. Sing, K. S. W.; Everett, D. H; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., Reporting

physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

29. Kruk, M.; Jaroniec, M., Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169-3183.

30. Grudzien, R. M.; Blitz, J. P.; Pikus, S.; Jaroniec, M., Cage-like ordered mesoporous organosilicas with isocyanurate bridging groups: Synthesis, template removal and structural properties. *Micropor. Mesopor. Mat.* 118 (2009) 68-77.