

Evidencia de puntos calientes a nivel microscópico durante la calcinación de la meso fase Si-MCM-41 mediante SAXS

López Pérez Lidia^{1,2*}, Ortiz Iniesta María Jesús¹,
Heeres Hero Jan¹, Melián-Cabrera Ignacio¹

¹University of Groningen, Institute of Technology & Management, Chemical Reaction Engineering, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*llp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este estudio se investigó el fenómeno de puntos-calientes a nivel microscópico durante la calcinación del MCM-41, cuantificando la magnitud de la temperatura alcanzada durante la calcinación de la meso fase del MCM-41; por medio de un estudio comparativo de SAXS. Esto fue deducido por tratamiento térmico del material, al cual se le removió el surfactante por medio de Química Fenton seguido por el equilibrio y secado en presencia de un solvente de baja tensión superficial (N,N-Dimetilformamida y n-Butanol); estas muestras presentan baja contracción estructural. Las muestras obtenidas fueron tratadas térmicamente a varios incrementos de temperatura con el propósito de simular la contracción que sufrirían las muestras por calcinación directa. Para comparar la contracción estructural, se encontró que la temperatura microscópica alcanzada está entre 190 y 250 °C, deducida a partir de N,N-Dimetilformamida o n-Butanol. El orden de magnitud del incremento de temperatura alcanzada parece ser consistente con el bien conocido efecto de incandescencia, éste es sin embargo, relativamente alto comparado con el aumento de temperatura macroscópica experimentalmente determinada.

Palabras clave: materiales mesoporosos, surfactante, meso fase suave MCM-41, calcinación, contracción estructural, puntos calientes, efecto de incandescencia.

ABSTRACT

In this study, we investigated the phenomenon of microscopic *hot-spots* during the calcination of MCM-41, by quantifying the magnitude of the temperature rise during the calcination of a soft MCM-41 mesophase using a SAXS comparative study. This was deduced by thermally treating a soft material that was detemplated by Fenton chemistry followed by equilibration and drying in a low surface tension solvent (N,N-Dimethylformamide and *n*-BuOH); these samples have limited structural shrinkage. The so-derived samples were thermally treated at increasing temperatures in order to mimic the shrinkage of the direct calcination. By comparing the structural shrinkage, it was found that the microscopic temperature rise would lie between 190 and 250 °C, as deduced from *n*-BuOH or N,N-Dimethylformamide. The order of magnitude of the temperature rise appears to be consistent with the well-known glow effect; it is however relatively higher to the macroscopic temperature rise determined experimentally.

Key words: mesoporous materials, surfactant, soft mesophase MCM-41, calcination, structural shrinkage, hot-spots, glow effect.

INTRODUCCIÓN

La limitada conductividad térmica de los materiales catalíticos junto con la distribución irregular de los pellets de catalizador en el reactor pueden conducir a la distribución desigual de la temperatura, éste fenómeno también conocido como puntos calientes a nivel macroscópico, con una fuga eventual. En reacciones de oxidación, la temperatura alcanzada puede ser varios cientos de grados más alta que la temperatura de reacción nominal (Cornils *et al.*, 2007). Varios enfoques han sido propuestos para resolver el problema de los puntos calientes a nivel macroscópico tales como utilizar reactores multitubulares, enfriadores, refrigeración intermedia, etc. Desde el punto de vista del material, soportes con conductividad térmica mejorada han sido propuestos para abatir los puntos calientes (Ledoux *et al.*, 2001; Kockrick *et al.*, 2009; Wen *et al.*, 2010; Lacroix *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2011).

A nivel microscópico el fenómeno de puntos calientes ha sido poco documentado, y casi exclusivamente restringido al fenómeno de incandescencia de óxidos coloidales hidratados (Sorrentino *et al.*, 1969; Hahn *et al.*, 2001; Hahn *et al.*, 2005). Se encontró que durante la activación térmica de la zirconia sulfatada promovida (Hahn *et al.*, 2001; Hahn *et al.*, 2005) ocurren puntos calientes debido a la transformación exotérmica. Esta produce un rápido sobrecalentamiento de la muestra alrededor de 300 °C por arriba de la temperatura nominal del horno, resultando en un incremento de la conversión de la isomerización del n-butano.

Un fenómeno similar se puede esperar durante la activación del surfactante de los materiales mesoporosos. El paso final de la activación de estos materiales consiste en la combustión del surfactante orgánico por medio de calcinación (Cejka *et al.*, 2007), dónde la porosidad es desarrollada. La cantidad de surfactante orgánico varía pero es considerablemente alta, típicamente las meso fases de MCM-41, MCM-48 y SBA-15 contienen en el orden de 45-60 % peso de orgánicos (Kleitz *et al.*, 2003) hasta 80 % peso para las alúminas mesoporosas (Zhu *et al.*, 2002; López Pérez *et al.*, 2013). Durante la calcinación, usualmente se ha observado que la estructura de los materiales sufre contracción, la cual es asociada a la formación de los enlaces Si-O-Si. Esta formación de enlaces provee estabilidad a la estructura, pero algunas propiedades texturales, tal como el volumen de poro y la hidroxilación de la superficie, se ven reducidas. Estos efectos son más problemáticos cuando la calcinación de la meso-fase se lleva a cabo a grandes volúmenes en un lecho profundo sin una apropiada disipación del calor. Adicionalmente, una elevada cantidad de compuestos orgánicos y el lecho profundo, la baja conductividad térmica de la sílica ($0.015 - 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y la alúmina ($1 - 8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Ledoux *et al.*) no contribuyen considerablemente a la disipación del calor proveniente de la reacción de combustión.

Por lo anteriormente expuesto, el desarrollo del incremento de la temperatura local (puntos calientes a nivel microscópico) durante la calcinación de ésta mesofase puede ocurrir. Por lo tanto, en este trabajo hemos investigado indirectamente éste fenómeno por medio de la cuantificación de la magnitud del incremento de la temperatura durante el proceso de calcinación de la meso-fase MCM-41 dándole seguimiento por medio de un estudio comparativo utilizando la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS por sus siglas en inglés, Small Angle X-ray Scattering).

METODOLOGÍA

Síntesis del material. El procedimiento de síntesis de la mesofase se basó en la referencia de Grün *et al.*, 1999; usando Bromuro de Cetil-trimetil amonio (CTMABr, por sus siglas en inglés) como surfactante, tetra-etil-ortosilicato (TEOS, por sus siglas en inglés) como fuente de silicio, solución de amonía al 25% en peso y agua desionizada milli-Q. Se preparó una solución con 2.66 g de CTMABr que se disuelven en 122 g de agua des-ionizada milli-Q y 9.14 g de la solución de amonía acuosa (25% peso). Dicha solución se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 400 rpm a 30 °C. Después

de 15 minutos fueron adicionados gota a gota 10 g de TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich) usando una bomba peristáltica (0.3 g min^{-1}). La hidrólisis se dejó durante una hora más hasta la obtención del gel con la siguiente composición molar: 1 TEOS: 0.152 CTMABr: 2.8 NH_3 : 141.2 H_2O . El material sintetizado fue recuperado por medio de filtración, posteriormente lavado con 500 ml de agua desionizada milli-Q y puesto a secar durante toda la noche a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. La muestra así obtenida es referida como meso-fase suave, la cual denotaremos como material **P** refiriéndonos al precursor, fue calcinada en una mufla marca Nabertherm LT9/11, usando cápsulas de porcelana de 2.5 cm de diámetro y altura de 1.5 cm bajo aire estático. La velocidad de calentamiento fue de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$ manteniendo la muestra a esta temperatura durante 6 horas. El material así obtenido fue llamado **DC**, refiriéndose al material directamente calcinado. El incremento de temperatura a nivel macroscópico fue monitoreado por la inserción de un termopar tipo K en el lecho de la muestra. Los datos de temperaturas fueron colectados por medio del software Labview®.

Remoción del surfactante mediante reacción Fenton. En un experimento normal, la muestra de material meso-fase suave fue estabilizada con H_2O_2 al 30% peso (Merck) a una relación de 100 mL / g con agitación hasta tener una mezcla homogénea. La concentración de hierro fue fijada a 10 ppm y el pH fue ajustado a 4 con una solución diluida de HNO_3 . La reacción se llevó a cabo a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. El material húmedo fue secado directamente o llevado al equilibrio (a temperatura ambiente durante 24 horas) con n-butanol (Acros Organics, 99% extra puro) o N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, ACS reactivo $\geq 99.8\%$) para intercambiar el agua de los poros por dichos solventes. Para detalles adicionales se puede consultar uno de nuestros trabajos previos [18]. Los materiales así obtenidos fueron también térmicamente tratados a alta temperatura en diferentes lotes para cada temperatura.

Caracterización de los materiales. El contenido del surfactante fue cuantificado por Termo gravimetría (TGA por sus siglas en inglés) en un equipo Mettler Toledo (TGA/SDTA851e) usando flujo de aire de 80 ml/min a condiciones normales de presión. La temperatura fue incrementada desde 30 hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las mediciones de SAXS fueron llevadas a cabo en un equipo Bruker NanoStar. Los análisis se realizaron en un rango de 2θ 1.5 – 3.0 a una distancia entre el detector y la muestra de 1.08 m para obtener gran precisión en la posición de la reflexión 100. La meso-fase suave conteniendo el surfactante (**P**) fue analizada a 64 cm para obtener las reflexiones secundarias, las cuales aparecen entre $2\theta = 3.5^\circ$ y 5° , para asegurar que se trata de la estructura del MCM-41. Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) fueron realizadas en un Microscopio TEM/STEM JEOL 2100 F operado a 200 kV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para obtener una meso-fase suave del MCM-41, es decir, sin alto grado de condensación, se seleccionó un procedimiento de síntesis a baja temperatura sin estabilización hidrotérmica (Grün *et al.*, 1999). Los análisis SAXS muestran que la meso-fase así sintetizada presenta un orden 2D hexagonal bien definido (Figura 1a), el cual fue verificado por TEM (Figura 1b). La concentración de CTMABr resultó 45% peso determinada por TGA (Figura 2, patrón de referencia **P**). La contracción que sufrió la estructura por calcinación directa fue alrededor del 11%, éste se determinó a partir de la reflexión 100, como se puede observar en la figura 4 (patrones de los materiales **P** y **DC**).

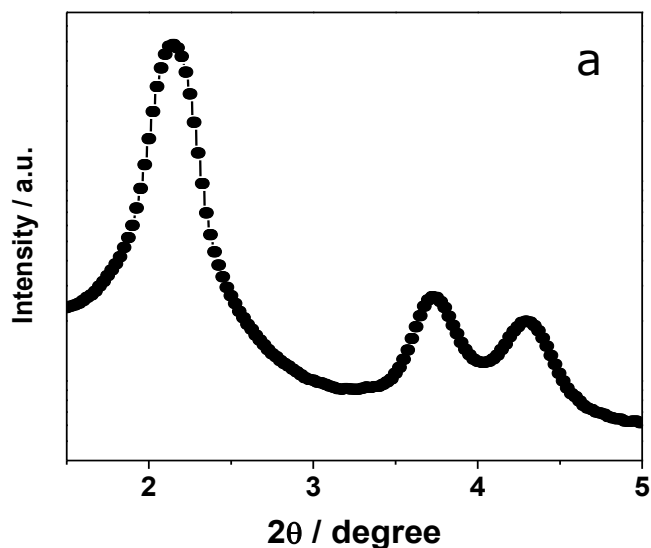


Figura 1. a) Análisis SAXS y b) Microscopía TEM de la meso-fase estudiada de MCM-41. Figuras tomadas de la referencia (López Pérez et al., 2014).

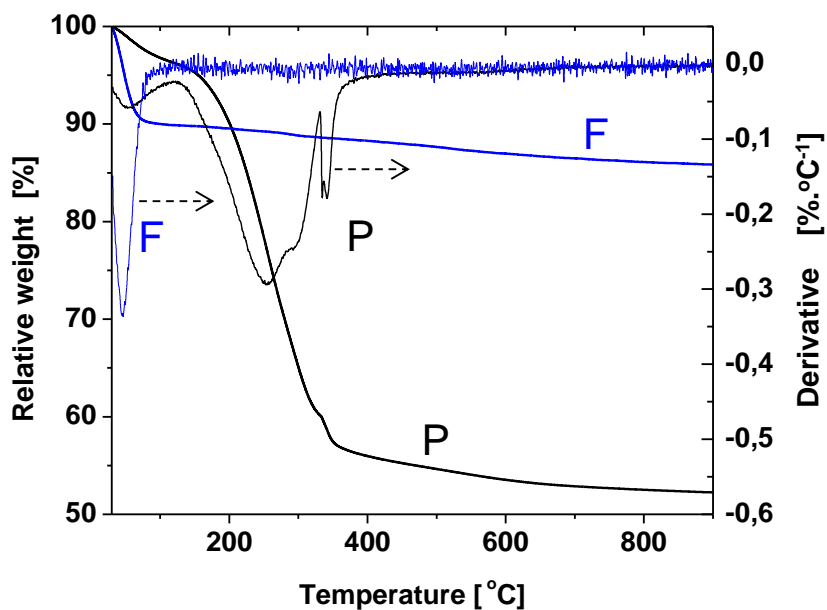


Figura 2. Análisis TGA en aire del precursor (P) y después de la remoción del surfactante (F) MCM-41 de MCM-41. Figura tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).

El efecto de la calcinación directa en la estructura del material es ilustrada esquemáticamente en la figura 3 parte superior, donde la celda unitaria contraída a partir de a_0^P a a_0^{DC} debido a la formación térmica de los enlaces Si-O-Si vía condensación $\equiv\text{Si-OH} + \text{OH-Si}\equiv$ (Schüth *et al.*, 2002) (a_0^P es la celda unitaria hexagonal de la meso-fase con el surfactante, y a_0^{DC} es la del material directamente calcinado).

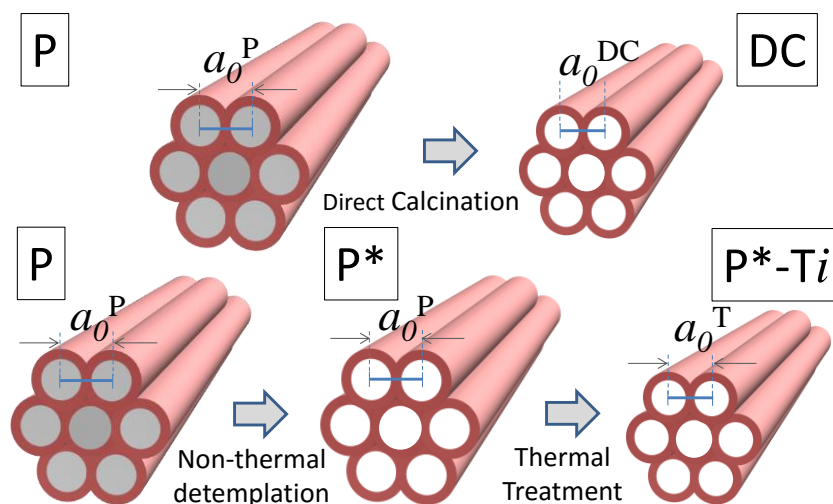


Figura 3. Arriba) Calcínación directa del MCM-41 con estructura 2D-hexagonal conteniendo el surfactante orgánico; Abajo) Enfoque propuesto para determinar los puntos calientes a nivel microscópico vía una estructura intermedia con el surfactante completamente removido (P^*) que idealmente no debería tener contracción estructural. T_i corresponde a la temperatura aplicada a P^* que se requiere para obtener similar contracción que el material directamente calcinado $P^*(T_i)$. Figura Tomada de la referencia (López Pérez *et al.*, 2014).

Hemos formulado la hipótesis de que la temperatura incrementa temporalmente por encima de $550\text{ }^\circ\text{C}$ debido a que el calor proveniente de la combustión de los compuestos orgánicos se relaja. La figura 3 en la parte de abajo ilustra una ruta propuesta para determinar el máximo incremento de la temperatura local durante la calcínación directa. El material ideal, denotado como P^* , podría tener las tres siguientes características: debe ser completamente removido el surfactante; debe poseer una celda unitaria similar a la meso-fase sintetizada (P) y; debe poseer estabilidad térmica igual a la de P . Cuando este material original es calcinado a varios incrementos de temperatura, la estructura se contraerá, este material es denotado como $P^*(T_i)$. La temperatura de los puntos calientes a nivel microscópico será la temperatura a la cual la contracción de $P^*(T_i)$ coincide con la contracción del material directamente calcinado (DC). Por lo tanto, T_i corresponde a la temperatura requerida para obtener similar contracción que con el material DC . En ausencia de puntos calientes, esta temperatura debería ser la temperatura del set point del horno: $550\text{ }^\circ\text{C}$.

En este estudio empleamos la reacción Fenton siguiendo el protocolo reportado recientemente por López Pérez *et al.*, 2013; para remover el surfactante orgánico en donde para el paso de la oxidación se utiliza una mezcla acuosa de H_2O_2 en presencia de 10 ppm de Fe a $70\text{ }^\circ\text{C}$; esta mezcla genera radicales OH^* altamente oxidantes y que están disponibles para oxidar completamente al surfactante CTMABr en CO_2 y H_2O . La aplicación de la reacción Fenton promueve completamente la remoción del surfactante de los poros de la meso-fase del MCM-41 como se puede observar en el análisis de TGA (ver figura 2) con una amplia pérdida de peso (desde 180 a $900\text{ }^\circ\text{C}$) de 3.8% peso debido a la

deshidroxilación de la superficie, este resultado es consistente con los resultados previamente reportados (López Pérez *et al.*, 2013). La caracterización del material secado en presencia de agua (W-110) muestra que existe una substancial supresión de la intensidad de la principal difracción (100) como se puede observar en la Figura 4 (patrón W-110). Este efecto está en contraste con lo esperado: una reflexión más intensa debido a un mejor contraste entre las cavidades y paredes después de la eliminación del surfactante orgánico [21]. Se demostró que tales daños estructurales se asocian con la falta de estabilización hidrotérmica en el protocolo de síntesis empleado y con la falta de calcinación, lo cual genera una estructura inestable. La supresión del orden estructural surge de la tensión capilar que se produce durante el secado, la cual es capaz de deformar la estructura. La estructura puede ser preservada cuando el material sólido es intercambiado y secado en un solvente de baja tensión superficial, tal como hemos sugerido n-Butanol (López Pérez *et al.*, 2013).

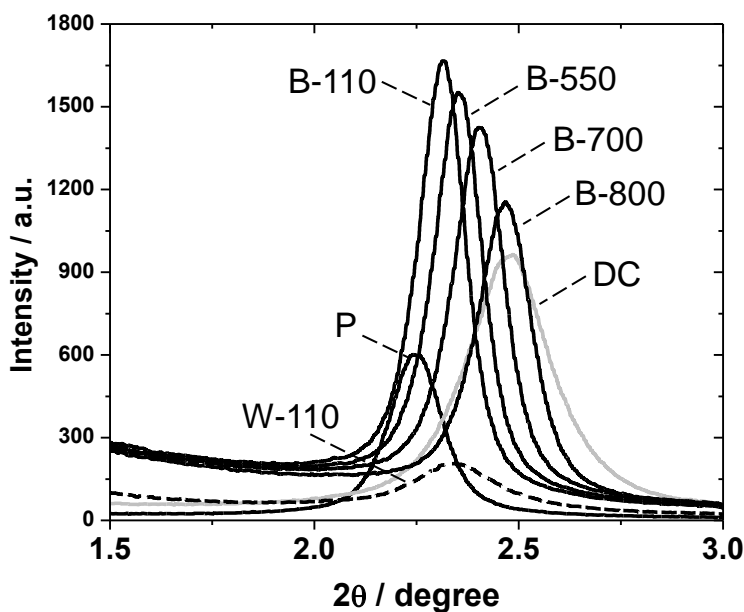


Figura 4. Patrones SAXS en el rango de 1.5-3° de las meso-fase después de la remoción del surfactante combinado con el intercambio en n-Butanol y secado: a 110 °C (B-110) y subsecuentemente tratamiento térmico a 550 °C (B-550); 700 °C (B-700) y 800 °C (B-800). El precursor (P), la meso-fase calcinada directamente (DC) y la muestra secada en presencia de agua después de la reacción Fenton, fueron incluidas para efectos de comparación. Figura tomada de la referencia (López Pérez *et al.*, 2014).

El resultado SAXS del patrón del material que fue equilibrado en n-Butanol después de aplicar Fenton (Figura 4, patrón B-110) muestra una mejoría en la intensidad, comparada con la contraparte W-110 y el precursor del material P. B-110 también muestra un pequeño porcentaje de contracción (3%) relativo a la tensión superficial del n-Butanol (Tabla 1), que produce mínimo estrés capilar. Esta observación es consistente con resultados previos (López Pérez *et al.*, 2013). A pesar de tener cierto grado de contracción, asumiremos que el material B-110 puede representar la hipotética estructura original P* para proveer una aproximación del incremento local de temperatura. B-110 fue calcinada en presencia de aire extra seco a varias temperaturas para evaluar el nivel de contracción en la reflexión 100 (Figura

4). Se encontró que la contracción del material tratado a 550 °C (B-550) fue notablemente baja que la del material DC. Este resultado parece ser una indicación de que la calcinación directa debe tener una fuga térmica. Los patrones SAXS de los materiales B-110 tratados térmicamente exhiben un cambio regular de la reflexión 100 y una progresiva reducción en sus intensidades (Figura 4). El material tratado a 800 °C virtualmente coincide con la contracción del material calcinado directamente (DC). Por lo tanto, el incremento de temperatura es de 250 °C comparado con la temperatura nominal de calcinación (550°C).

Adicionalmente, N,N-Dimetilformamida (DMF) fue también utilizada como solvente en el intercambio con agua. La tabla 1 compara las propiedades fisicoquímicas del n-Butanol y de la DMF con el agua. Ambos solventes presentan baja tensión superficial y altos puntos de ebullición que el agua; este último dato es importante para facilitar la evaporación del agua preferencialmente en el caso de tener trazas de agua remanente en la muestra.

Tabla 1. Propiedades físicas de los solventes utilizados adaptados de la referencia (CRC, 2011).

Solvente	Punto de Ebullición (°C)	Tensión Superficial, γ (mN/m @ 25 °C)
Agua	100.0	71.95
DMF	153.0	35.74
n-Butanol	118.1	24.93

El material que fue equilibrado en DMF después de la reacción Fenton (Figura 5, patrón DMF-110) muestra una contracción estructural del 4% y una moderada intensidad dispersa comparada con el material B-110 (figura 4). Este resultado es relativo a la tensión superficial de la DMF que es 1.4 veces más grande que el valor del n-Butanol (tabla 1). La aplicación del incremento de temperatura del material DMF-110 indicó que la contracción del material DC queda entre DMF-700 y DMF-800 (Figura 5). La interpolación indica que el patrón a 740 °C coincidiría con la contracción del material DC. Basado en estos resultados, el incremento de temperatura detectado usando DMF en el equilibrio es aproximadamente 190 °C asumiendo que la DMF no afecta al material durante el equilibrado.

El incremento de temperatura cuando se utiliza n-Butanol es más alto comparado con DMF, 250 y 190 °C, respectivamente. Tenemos la hipótesis de que el n-Butanol provee un valor más aproximado porque las propiedades básicas de la DMF (Kolthoff *et al.*, 1970) no le permiten ser completamente químicamente inerte con la estructura durante el equilibrio. Esto es fundamentado por el hecho de que el material DMF-110 exhibe muy bajo orden comparado con el material B-110, indicando que la estructura experimenta algunos cambios durante el equilibrado. La magnitud del incremento de temperatura, 190-250 °C, está en el orden de magnitud reportada para el efecto de incandescencia (Hahn *et al.*, 2001; Hahn *et al.*, 2005), que es, un aumento de temperatura repentino durante la activación exotérmica de ciertos hidróxidos. La magnitud observada es substancialmente más alta que el incremento de la temperatura macroscópica experimentalmente observada, que fue 25 °C (máxima temperatura de 575 °C). Estos resultados son interpretados como sigue: el incremento de temperatura microscópico puede ocurrir, pero localmente en las paredes por un periodo corto - y este incremento es en realidad más alto que el valor macroscópicamente observado (medido por un termopar) – pero la estructura altamente porosa disipa rápidamente el calor. Un segundo efecto es que el vapor generado durante la calcinación directa puede tener un efecto remarcablemente negativo en el orden ya que es ausente cuando el material derivado de Fenton es tratado térmicamente o cuando la estabilidad térmica del material al cual se le removió el surfactante por medio de la reacción Fenton es mayor que la de la meso-fase sintetizada y que no puede ser considerada como el material P* (Figura 3). Este último efecto significa que las estructuras sin absolutamente nada de surfactante (B-110 y DMF-110) requiere

más alta temperatura que la meso-fase suave así sintetizada (P) para obtener similar contracción. Notablemente, una combinación de estas tres (o más) efectos pueden existir, y todos estos efectos ponen de relieve la complejidad de un proceso aparentemente simple.

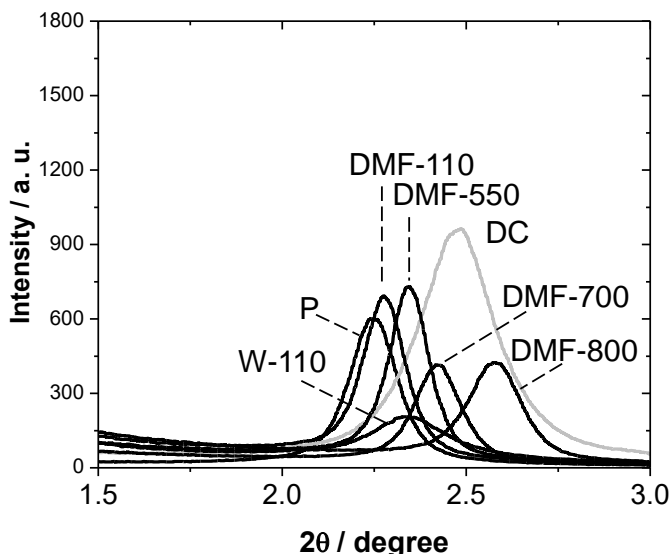


Figura 5. Resultados SAXS de los patrones de la meso-fase del MCM-41 después de la remoción del surfactante combinado con *N,N*-dimetilformamida (DMF) equilibrado y secado: secado a 110 °C (DMF-110) y los subsecuentes tratamientos térmicos a 550 °C (DMF-550); 700 °C (DMF-700) y 800 °C (DMF-800). El precursor y el material calcinado directamente así como el material secado en presencia de agua son incluidos por comparación. Figura tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).

CONCLUSIONES

A una muestra de MCM-41 sintetizado sin estabilización hidrotérmica (material suave) se le removió completamente el surfactante orgánico a baja temperatura vía reacción Fenton, posteriormente fue equilibrado y secado en presencia de solventes con baja tensión superficial (*n*-Butanol o DMF). Dicho material fue usado para estimar el incremento de temperatura (puntos calientes) durante la calcinación de la meso-fase suave. Esta estimación fue realizada a través de un estudio sistemático y comparativo por medio de SAXS sometiendo dichas muestras a tratamientos térmicos incrementando las temperaturas. El incremento microscópico de temperatura obtenido usando dos solventes son del mismo orden, 190 y 250 °C, respectivamente, el cual es consistente con el efecto de incandescencia. Sin embargo, estos valores son substancialmente más altos que el valor experimental macroscópico (25 °C). Varios factores son propuestos para su estudio, tales como escala de tiempo de los puntos calientes a nivel microscópico, el efecto del vapor durante la calcinación y la estabilidad térmica de las estructuras derivadas del *n*-Butanol o DMF.

REFERENCIAS

Cejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F.(Eds.) (2007). Introduction to Zeolite Science and Practice, 3rd revised edition, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 168, Elsevier, Amsterdam. 254.

- Cornils B., Herrmann W. A., Mukler M., Wong C. H. (2007). *Catalysis from a to Z*. 3rd ed. Weinheim: Wiley. 672. CRCPress. (2011). 92nd ed.
- Grün M., Unger K. K., Matsumoto A., Tsutsumi K. (1999). Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27. 207.
- Hahn A., Ressler T., Jentoft R. E., Jentoft F. C. (2001). *Chemical Communication*. 537.
- Hahn A. H. P., Jentoft R. E., Ressler T., Weinberg G., Schlögl R., Jentoft F. C. (2005). Rapid Genesis of Active Phase during Calcination of Promoted Sulfated Zirconia Catalysts. *Journal of Catalysis*, 236. 324.
- Kleitzi F., Schmidt W., Schüth F. (2003). Calcination Behavior of Different Surfactant-templated Mesostructured Silica Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65. 1.
- Kockrick E., Frind R., Rose M., Petasch U., Böhlmann W., Geiger D., et al. (2009). Platinum Induced Crosslinking of Polycarbosilanes for the Formation of Highly Porous CeO₂/Silicon Oxycarbide Catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 19. 1543.
- Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Smagowski H. (1970). *Analytical Chemistry*, 13. 1622.
- Lacroix M., Dreibine L., deTymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégin D., et al. (2011). Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Re-usable Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst. *Applied Catalysis A: Gen*, 397. 62.
- Ledoux M. J., Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P. L., et al. (2001). High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β -SiC, Si₃N₄ and BN. *Journal of Catalysis*, 203. 495.
- López Pérez L., Ortiz Iniesta M. J., Heeres H. J., Melián-Cabrera I. (2014). Hot-spots during the calcination of MCM-41: a SAXS comparative analysis of a soft mesophase. *Materials Letters*, 118. 51–54.
- López Pérez L., Ortiz Iniesta M. J., Zhang Z., Agirrezabal-Telleria I., Santes M., Heeres H.J., Melián-Cabrera I. (2013). Detemplation of Soft Mesoporous Silica Nanoparticles with Structural Preservation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1. 4747.
- López Pérez L., Perdriau S., ten Brink G., Kooi B. J., Heeres H. J., Melián-Cabrera I. (2013). Stabilization of Self-Assembled Alumina Mesophases. *Chemistry of Materials*, 25. 848.
- Schüth F., Sing K., Weitkamp J. editors. (2002). Weinheim: Wiley-VCH. 1551.
- Schüth F., Sing K., Weitkamp J. editors. (2002). Weinheim: Wiley-VCH. 1354.
- Sorrentino M., Steinbrecher L., Hazel F. (1969). The Glow Phenomenon in Colloidal Hydrous Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31. 307.
- Wen C., Liu Y., Guo Y., Wang Y., Lu G. (2010). *Chemical Communications*, 46. 880.
- Xu J., Liu Y. M., Xue B., Li Y. X., Cao Y., Fan K. N. (2011). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13. 10111.
- Zhu H. Y., Riches J. D., Barry J. C. (2002). *Chemistry of Materials*, 14. 2086.