

Мультипористые наночастицы кремнезема с углеродными наноточками: синтез, оптоэлектронные и биомедицинские применения

© Д.А. Курдюков¹, Д.А. Еуров^{1,¶}, А.В. Медведев¹, Д.А. Кириленко¹, М.В. Томкович¹,
С.В. Шмаков², В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алфёрова,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: edan@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 июня 2021 г.

В окончательной редакции 9 июня 2021 г.

Принята к публикации 16 июня 2021 г.

Синтезированы сферические мультипористые наночастицы кремнезема (МНЧК) диаметром 50 ± 15 nm, содержащие внутри два типа нанопор размерами 0.8–2 nm (I тип) и 5–10 nm (II тип). Пленка, сформированная из МНЧК, содержит поры размерами 10–40 nm (III тип), образованные вследствие упаковки сферических наночастиц. Разработаны методы селективного введения молекул красителя иодистого пропидия (PI), углеродных наноточек (CD) размером 3.5 nm и наночастиц Ag (20 nm) в поры I, II и III типов соответственно. Показана возможность использования пленок МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag в качестве люминофоров для светодиодов белого света. Продемонстрировано, что композитные частицы МНЧК/CD и МНЧК/CD/PI нетоксичны и позволяют осуществлять визуализацию структуры клеток (на примере HeLa) одновременно в нескольких спектральных диапазонах.

Ключевые слова: нанопористый кремнезем, углеродные наноточки, наночастицы серебра, плазмонное усиление люминесценции.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51423.140

1. Введение

На протяжении нескольких десятилетий увеличивается количество отраслей науки и техники, связанных с получением и применением различных коллоидных форм кремнезема. Со времен открытия сферических мультипористых наночастиц кремнезема (МНЧК) типа MCM-41 и SBA-15 [1–4] к настоящему времени получены пористые частицы кремнезема (ПЧК), обладающие уникальными характеристиками. К числу таких характеристик относятся большая удельная поверхность ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$); большой объем пор (до $1 \text{ cm}^3/\text{g}$); варьируемые морфология и размер пор; простота модификации поверхности, как внешней, так и внутренней; химическая и температурная стойкость; биосовместимость. Благодаря этим достоинствам ПЧК находят широкое применение в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, молекулярных сит, химических сенсоров, нанореакторов, наноконтейнеров в системах доставки лекарств [5–10]. В последние годы при создании нанокомпозитов на основе пористых кремнезёмов наметилась тенденция к получению ПЧК с иерархической структурой пор разного размера и селективной модификации отдельных ее подсистем с целью улучшения функциональных характеристик наноматериалов [11–15]. В частности, создание внутри частиц набора характерных размеров пор позволяет тонко управлять про-

цессами массопереноса внутри частиц, что важно для применения композитов на основе ПЧК в катализе [13], биомедицине [13,14], сенсорике [12], устройствах хранения и преобразования энергии [13,15].

Важным достоинством ПЧК является возможность их использования в качестве технологичной и химически инертной матрицы для стабилизации и пространственного разделения люминофоров, таких как люминесцентные красители [16,17], полупроводниковые квантовые точки [18,19], оксиды редкоземельных элементов [20], нанокристаллы перовскитов [21], углеродные наноточки (CD) [22]. Яркость люминесценции таких композитных частиц обусловлена пространственным разделением молекул или наночастиц люминофора внутри частиц кремнезема, уменьшающим гашение люминесценции [21,23]. Зачастую молекулы и наночастицы люминофора внедряют при синтезе ПЧК [16–19], что уменьшает пористость частиц. Особую сложность представляет внедрение нескольких типов функциональных наночастиц при синтезе ПЧК, что важно для обеспечения коллективного действия частиц-наполнителей. Использование в качестве темплатов мультипористых частиц кремнезема с разветвленной иерархической системой пор позволяет, благодаря селективному заполнению пор различного типа, обеспечить взаимодействие между введенными материалами [15]. Например, морфология темплата позволяет расположить частицы (или моле-

кулы) люминофора и металлические наночастицы на определенном расстоянии, при котором обеспечивается многократное плазмонное усиление интенсивности люминесценции CD [24,25].

В настоящей работе разработан подход к синтезу сферических мультипористых наночастиц кремнезема (МНЧК). Полученные МНЧК имеют две подсистемы нанопор размером 0.8–2 nm (I тип) и 5–10 nm (II тип). Пленка, сформированная из МНЧК, содержит поры размерами 10–40 nm (III тип), образованные вследствие упаковки МНЧК. Разработаны методы селективного введения молекул красителя иодистого пропидия (PI), углеродных наноточек и наночастиц Ag, в поры I, II и III типов соответственно. Показана возможность использования полученных наночастиц в качестве люминофоров для светодиодов белого света и люминесцентных маркеров синего, зеленого и красного цвета свечения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез мультипористых наночастиц кремнезема

МНЧК синтезированы с использованием цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES) в качестве порообразующих веществ. Синтез проведен методом гидролиза смеси тетраэтоксисилана (TEOS) и APTES в среде состава $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH--СТАВ}$. Соотношение мольных концентраций исходных реагентов (TEOS + APTES) : NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: СТАВ составило (0.8 + 0.2) : 60 : 370 : 230 : 0.075, соответственно. Для удаления органических веществ синтезированные частицы были многократно отмыты в спиртовом растворе HCl (0.01 M), затем отожжены в токе O_2 при 400°C.

2.2. Синтез углеродных наноточек

Углеродные наноточки получены путем термического разложения APTES в порах мезопористого кремнезема ($m\text{SiO}_2$), синтезированного по методике, описанной в [26,27]. Диаметр пор в $m\text{SiO}_2$ составил 3.1 ± 0.2 nm [26]. Сначала $m\text{SiO}_2$ пропитывался спиртовым раствором APTES, после чего отжигался на воздухе при температуре 250°C [28,29]. Затем кремнезем растворялся водным раствором HF (1 M). Для увеличения квантового выхода люминесценции, полученные CD промывались водой и обрабатывались смесью водных растворов NH_3 и H_2O_2 по методике, описанной в [30]. Диаметр CD составил 3.5 ± 0.9 nm [29,30].

2.3. Приготовление композитов МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag

Для введения CD в поры МНЧК использовался метод капиллярной пропитки. Навеска МНЧК добавлялась к 500 μL водного коллоидного раствора CD. Полученная смесь выдерживалась в эксикаторе в течение 24 h

для того, чтобы раствор CD проник в поры под действием капиллярных сил. Для введения серебра в суспензию МНЧК/CD добавлялся коллоидный раствор наночастиц Ag диаметром 20 ± 8 nm (ООО „НайнТех“, Тольятти, Россия), затем смесь подвергалась ультразвуковой обработке. После этого суспензии МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag высушивались при 50°C и редииспергировались в деионизованной воде под действием ультразвука.

2.4. Изготовление люминофора для светодиодов из МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag и методика исследования спектров люминесценции

Для изготовления белых светодиодов использовался коммерческий УФ-светодиод (LED), излучающий на длине волны 405 nm, работающий от постоянного напряжения 2.5 V. Размеры светодиода 5.0×2.5 mm. Люминесцентные пленки нанокомпозитов МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag наносились на поверхность светодиода из суспензий по методике, описанной в работе [31]. Толщина пленки составляла ~ 10 μm .

Спектры люминесценции пленок нанокомпозитов МНЧК/CD и МНЧК/CD/Ag, нанесенных на поверхность LED, измерялись при комнатной температуре с помощью управляемого компьютером монохроматора МДР-23, оснащенного фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. Питание светодиода осуществлялось с помощью измерительного пинцета UT116A Uni Trend Technology.

2.5. Приготовление композитных частиц МНЧК/CD/PI

Частицы МНЧК/CD/PI приготавливались следующим образом. К 200 μL водной суспензии МНЧК/CD ($C = 2$ mg/mL) добавлялось 5 μL PI ($C = 1$ mg/mL). Полученная смесь инкубировалась 24 h, при этом PI адсорбировался частицами, а затем частицы осаждались центрифугированием. Количество адсорбированного частицами PI определялось по разнице величин оптического поглощения супернатанта и контрольного раствора, содержащего 200 μL деионизованной воды и 5 μL PI.

2.6. Накопление МНЧК/CD и МНЧК/CD/PI в клетках HeLa и методика конфокальной люминесцентной микроскопии клеток, содержащих композитные частицы

Для оценки способности частиц проникать через плазматическую мембрану использовались клеточные линии карциномы шейки матки HeLa. Клетки были получены из Российской коллекции клеточных культур (Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург). Клетки HeLa культивировались при 37°C в среде DMEM (HyClone, США), содержащей 10% эмбриональной бычьей сыворотки

(HyClone, США), в присутствии антибиотика гентамицина (Биолот, Россия) в атмосфере, содержащей 5% CO₂. Оценка проникновения и накопления частиц в клетки проводилась с помощью конфокального люминесцентного микроскопа Zeiss AxioObserver Z1. Люминесценция CD и PI возбуждалась GaAs лазером (405 nm), Ar⁺ лазером (488 nm) и Nd:YAG лазером (532 nm), регистрация сигнала люминесценции осуществлялась с использованием оптических фильтров 450/50 (синий канал), 527/54 + 645/60 (зеленый канал), 629/62 (красный канал) соответственно.

2.7. Методы исследования

Исследование пористой структуры образцов проводилось на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор рассчитывался с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Значение удельной поверхности рассчитывалось по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), удельный объем пор определялся при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнялись с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение по точкам 0.19 nm). Количество физически адсорбированного иодистого пропидия определялось спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра NanoDrop 2000c (длина оптического пути $l = 1$ mm).

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим возможный механизм формирования мультипористых наночастиц кремнезема (рис. 1). Молекулы АРТЕС содержат аминопропиловую (АР) группу, которая не подвержена гидролизу. Поэтому при добавлении АРТЕС в реакционную смесь в результате его совместного гидролиза с ТЕОС (гидролиза этоксигрупп) формируемые мицеллы СТАВ будут покрываться слоем аморфного SiO₂, содержащего внутри АР-группы (рис. 1). После отжига на месте АР-групп будут формироваться наноразмерные поры (поры I типа). На рис. 2 представлена изотерма адсорбции–десорбции азота для полученных МНЧК и распределение пор по размерам, рассчитанное методом НТФП. Из распределения видно, что в частицах действительно имеются поры размером 0.8–2 nm.

Аминопропиловая группа в молекуле АРТЕС является гидрофобной. Чтобы минимизировать контакт с полярными ОН-группами молекул воды и спирта молекулы АРТЕС, вероятно, образуют ассоциаты друг с другом и с молекулами ТЕОС посредством ван-дер-ваальсова (гидрофобного) взаимодействия негидролизованых этоксигрупп и АР-групп (рис. 1). В свою очередь, такие ассоциаты подобно неполярным ароматическим молекулам,

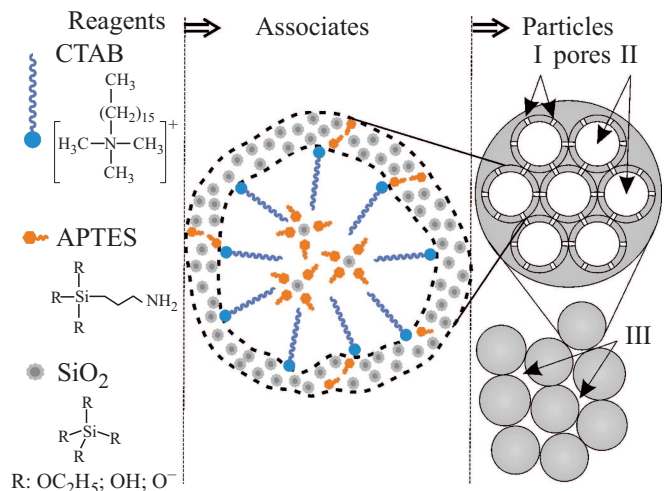


Рис. 1. Схема формирования мультипористых наночастиц кремнезема посредством образования ассоциатов ТЕОС и АРТЕС с СТАВ с последующим удалением органики. Показаны три возможных типа пор: I — микропоры, образованные на месте отдельных АР-групп и молекул СТАВ, II — мезопоры, образованные на месте ассоциатов ТЕОС и АРТЕС с мицеллами СТАВ, III — мезопоры, возникшие между частицами кремнезема при их контакте друг с другом, например, при высушивании.

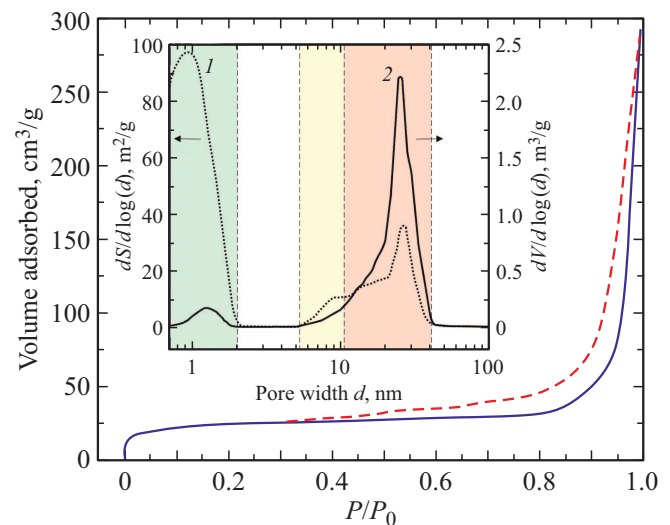


Рис. 2. Изотермы адсорбции (сплошная линия) и десорбции (пунктирная линия) азота при 77 К мультипористых наночастиц кремнезема. Вставка: дифференциальные кривые распределения поверхности (1) и объема (2) пор по размерам, рассчитанные методом НТФП. Зеленым, желтым и красным цветом обозначены диапазоны размеров пор I, II и III типов соответственно.

могут встраиваться в образующиеся сферические мицеллы СТАВ [32], увеличивая их диаметр (рис. 1). Действительно, на изотерме адсорбции–десорбции азота (рис. 2) при относительных давлениях $0.4 < P/P_0 < 0.8$ наблюдается гистерезис, соответствующий нанопорам разме-

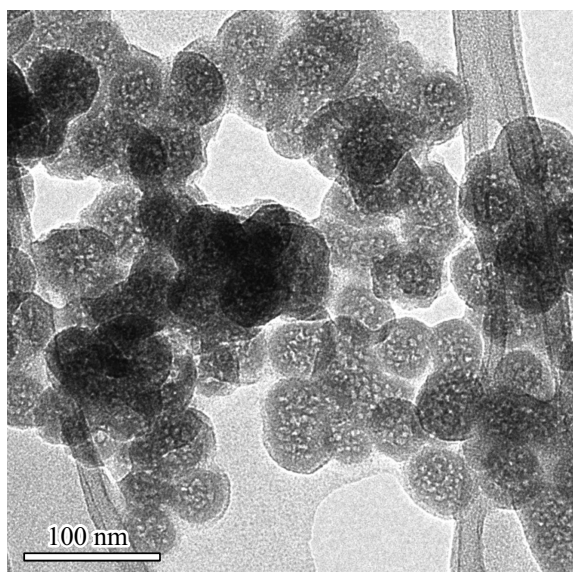


Рис. 3. ПЭМ-изображение мультипористых наночастиц кремнезема.

рами 5–10 nm (поры II типа). На ПЭМ-изображении МНЧК внутри частиц также видны поры размером 5–10 nm (рис. 3).

Отметим, что диаметр МНЧК относительно невелик, по результатам ПЭМ он составляет 50 ± 15 nm, и частицы имеют форму, близкую к сферической (рис. 3). По-видимому, в качестве зародышей для роста частиц выступают ассоциаты частично гидролизовавшихся молекул АРТЕС как сами по себе, так и связанные друг с другом и/или с молекулами или мицеллами СТАВ. Концентрация таких ассоциатов высока, в результате чего средний диаметр МНЧК уменьшается по сравнению с частицами $m\text{SiO}_2$, полученными гидролизом TEOS в смеси $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_5\text{OH--СТАВ}$ [26,27,33].

Между высушенными сферическими МНЧК, связанными между собой силами Ван-дер-Ваальса, формируются поры III типа. При плотнейшей упаковке монодисперсных шаров между ними возможно образование пор двух типов: октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т). При точечных контактах между частицами диаметр вписанных в О- и Т-поры гипотетических сфер составляет, соответственно $\sim 0.41 D$ и $\sim 0.23 D$ (D — диаметр сферической частицы) [34]. При $D = 50$ nm размер пор составит 10–20 nm. Учитывая, что, во-первых, МНЧК при высушивании суспензии не образуют плотнейшую упаковку и, во-вторых, МНЧК полидисперсны, распределение пор III типа по размерам становится шире. На изотерме адсорбции-десорбции азота (рис. 2) наблюдается гистерезис в области относительных давлений $P/P_0 > 0.85$, соответствующий капиллярной конденсации азота между частицами. Согласно расчету методом НТФП размер пор достигает 40 nm. Такие поры могут быть образованы упаковкой не отдельных частиц, а их агрегатов. Действительно, на ПЭМ-изображении видны

агрегаты размером ~ 100 nm, между ними имеются поры размером в несколько десятков нанометров. Значения удельной поверхности (по БЭТ) и объема пор МНЧК, составили, соответственно, ~ 70 m^2/g и ~ 0.15 cm^3/g .

Для демонстрации возможности введения крупных (в сравнении с размерами молекул) объектов в поры II типа использованы люминесцентные CD размером 3.5 ± 0.9 nm [28–30]. Углеродные наноточки перспективны в качестве люминофоров для оптоэлектронных устройств. Трудность их применения состоит в том, что интенсивность люминесценции CD существенно снижается в твердом состоянии, по сравнению с раствором, вероятно, вследствие агрегации наноточек и возрастания вероятности безызлучательных процессов передачи энергии [35]. Введение CD в поры МНЧК II типа позволяет пространственно разделить CD и препятствует их агрегации, сохраняя, таким образом, их люминесцентные свойства. Одной из областей применения полученного композита МНЧК/CD является его использование в качестве люминофора белого света для светодиодов. На рис. 4, кривая 1 представлен спектр люминесценции композита МНЧК/CD, нанесенного на поверхность коммерческого ультрафиолетового LED. В спектре присутствуют 2 полосы. Полоса 405 nm обусловлена электролюминесценцией самого LED, а широкая полоса в спектральной области 450–650 nm с шириной на полувысоте ~ 115 nm вызвана люминесценцией углеродных наноточек. Излучение видно невооруженным глазом при ярком солнечном свете. Спектр полученного светодиода близок к спектрам коммерческих светодиодов холодного белого света [36].

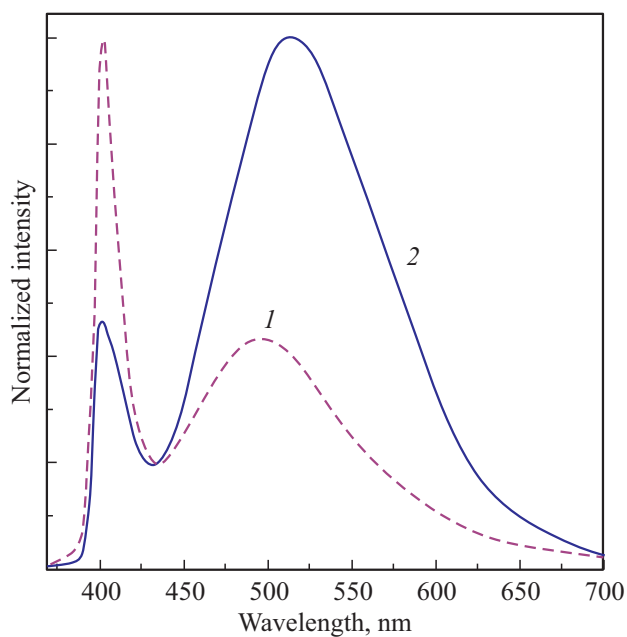


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок мультипористых наночастиц кремнезема с введенными в поры II типа углеродными наноточками (1, 2) и дополнительно введенными наночастицами Ag в поры III типа (2), нанесенных на поверхность ультрафиолетового LED (405 nm).

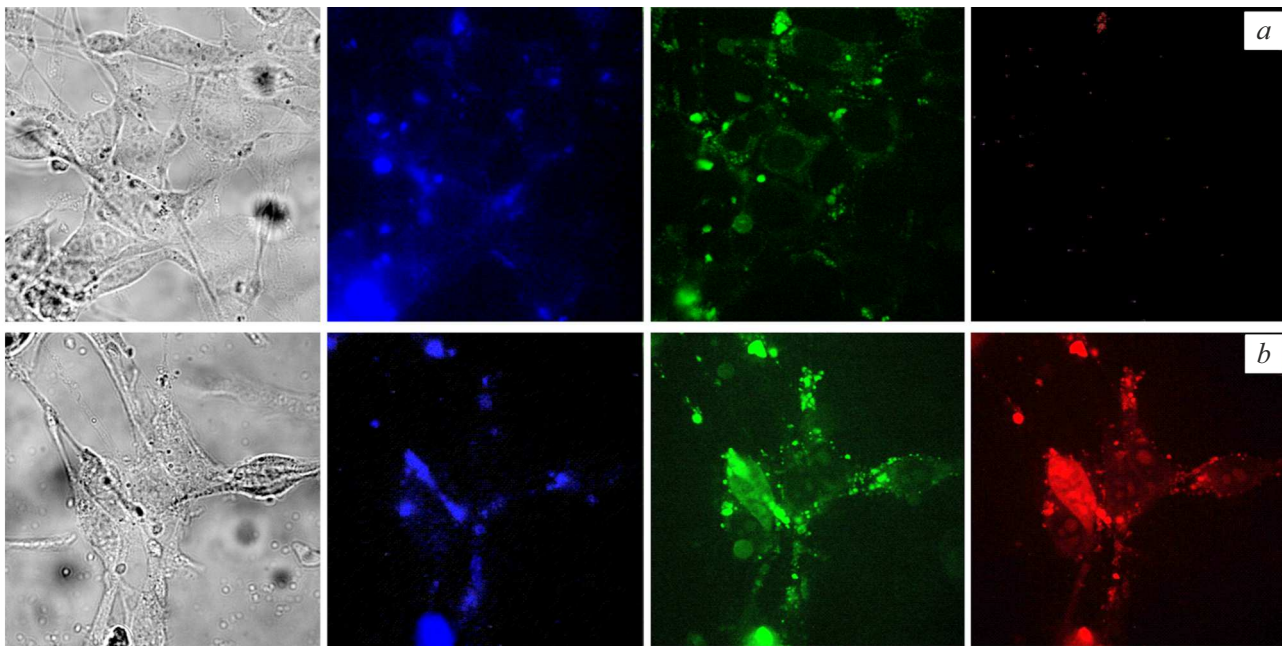


Рис. 5. Изображения клеток культуры HeLa, содержащих мультипористые наночастицы кремнезема с введенными в поры II типа углеродными наноточками (*a, b*) и дополнительно введенными молекулами иодида пропидия в поры I типа (*b*), полученные с помощью конфокального люминесцентного микроскопа. В левой части рисунков представлено оптическое изображение клеток, далее слева направо — синий, зеленый и красный люминесцентные спектральные каналы регистрации.

На рис. 4, кривая 2 представлен спектр люминесценции LED с нанесенным слоем композита, дополнительно содержащего наночастицы Ag (МНЧК/CD/Ag). Размер наночастиц серебра составляет 20 nm, поэтому они не могут находиться в порах I и II типов. При нанесении на поверхность LED коллоидного раствора, одновременно содержащего и МНЧК/CD и наночастицы серебра, последние после высушивания осадка могут находиться только между МНЧК, т.е. в порах III типа. Спектр люминесценции LED с пленкой МНЧК/CD/Ag значительно отличается от спектра светодиода LED/МНЧК/CD. Наблюдается рост интенсивности люминесценции CD, и спектральные характеристики полученного светодиода становятся близкими к характеристикам коммерческих светодиодов теплого белого света [36].

Данный эффект возможно обусловлен следующим. Во-первых, длина волны излучения, используемого УФ LED (405 nm) близка к плазмонной полосе поглощения наночастиц серебра диаметром 20 nm, максимум которой находится при длине волны ~ 400 nm [37]. Увеличение интенсивности люминесценции углеродных наноточек может быть обусловлено взаимодействием с расположенными на расстоянии (единицы нанометров) от них серебряными наночастицами посредством механизмов Ферстеровского резонансного переноса энергии (Förster resonance energy transfer — FRET) или ближнепольного усиления (near-field enhancement) [24]. Во-вторых, наличие наночастиц серебра в пленочном композите МНЧК/CD/Ag приводит к увеличению рассеяния и, вследствие этого, к увеличению оптического пути воз-

буждающего излучения в пленке, большому его поглощению углеродными наноточками и, соответственно, к росту интенсивности люминесценции CD. На возрастание рассеяния косвенно указывает тот факт, что максимум полосы люминесценции CD смещен на ~ 20 nm в длинноволновую область в спектре LED/МНЧК/CD/Ag, по сравнению с максимумом этой полосы в спектре светодиода LED/МНЧК/CD (рис. 4, кривая 1).

В работе также продемонстрирована адсорбция внутренней поверхностью МНЧК молекул стандартного красителя для цитологических исследований йодистого пропидия. Фотокolorиметрическим методом показано, что в спектре поглощения супернатанта после осаждения частиц МНЧК/CD/PI центрифугированием отсутствуют полосы в областях ~ 290 и ~ 490 nm, характерные для йодида пропидия [38]. Следовательно, йодистый пропидий из водного раствора с концентрацией 25 $\mu\text{g/mL}$ полностью адсорбируется суспензией МНЧК с концентрацией 2 mg/mL. Такое эффективное связывание может, во-первых, объясняться кулоновским взаимодействием между катионом пропидия $[\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_4]^{2+}$ и отрицательно заряженными вследствие диссоциации силанольными группами на поверхности пор МНЧК (дзета-потенциал $\xi = -30$ mV [20]). Во-вторых, наибольшее количество силанолов, очевидно, находится на стенках нанопор I типа, поскольку они имеют наибольшую кривизну, и в этих местах наиболее вероятно (из-за пространственных ограничений) возникновение оборванных связей в кремнекислородном каркасе и образование одиночных силанолов. Вследствие вышесказанного молекулы PI селективно заполняют в МНЧК нанопоры I типа.

На рис. 5 представлены фотографии, на которых демонстрируется проникновение композитных частиц МНЧК/CD и МНЧК/CD/PI через мембрану живых клеток культуры HeLa. В клетках детектируется люминесценция CD в синем и зеленом люминесцентных каналах регистрации (рис. 5, *a, b*), а при использовании МНЧК/CD/PI дополнительно видна люминесценция PI в красном канале (рис. 5, *b*). Наночастицы обоих типов локализованы в цитоплазме. Отсутствие люминесценции PI в ядрах и отсутствие морфологических отличий клеток, содержащих МНЧК/CD и МНЧК/CD/PI, от контрольной группы без добавления наночастиц, свидетельствует о том, что композитные частицы не оказывают токсического действия. Частицы МНЧК/CD/PI имеют пористость, сравнимую с исходными МНЧК, поскольку количество введенных CD и PI не превышает 5% об., и, таким образом, остальной объем нанопор доступен для заполнения. Это позволяет, в перспективе, использовать полученные композитные наночастицы в тераностике раковых опухолей в качестве наноконтейнеров, одновременно являющихся люминесцентными маркерами для нескольких спектральных диапазонов, что облегчает детектирование локализации частиц.

4. Заключение

Посредством основного гидролиза смеси органосилонов TEOS и APTES в присутствии алкиламина СТАВ с последующим растворением и окислением органики синтезированы сферические мультипористые наночастицы кремнезема диаметром 50 ± 15 nm. МНЧК содержат внутри два типа нанопор, отличающиеся размерами: I — 0.8–2 nm, расположенные на месте AP-групп в кремнекислородном каркасе, II — 5–10 nm, расположенные на месте ассоциатов AP-групп с мицеллами СТАВ после удаления органики. При упаковке наночастиц в процессе высушивания суспензии МНЧК формируется III тип пор размером 10–40 nm.

Разработаны методы селективного заполнения определенных типов пор наночастицами или молекулами, используя стерический фактор и различную адсорбционную способность поверхности пор. Так, в нанопоры I типа введены молекулы люминесцентного красителя иодистого пропидия, в поры II и III типов — углеродные наноточки (3.5 nm) и наночастицы Ag (20 nm) соответственно.

Показано, что коммерческие ультрафиолетовые LED с нанесенной на поверхность пленкой МНЧК/CD или МНЧК/CD/Ag представляют собой светодиоды холодного и теплого белого света, соответственно. Добавление наночастиц Ag приводит к перераспределению интенсивности полос в спектре излучения светодиода за счет плазмонного усиления интенсивности люминесценции.

Продемонстрировано, что МНЧК/CD и МНЧК/CD/PI нетоксичны, способны проникать через клеточную мембрану и накапливаться в клетках культуры HeLa. Данные композитные наночастицы перспективны в качестве

люминесцентных маркеров, позволяющих осуществлять визуализацию во всем видимом диапазоне. Одновременно частицы могут выполнять роль наноконтейнеров для токсичных химиопрепаратов благодаря наличию свободного объема пор.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19122 мк).

Авторы благодарят ООО „НайнТех“ (Тольятти, Россия) за безвозмездно предоставленный коллоидный раствор наночастиц серебра. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, T.W.C. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Nature* **359**, 710 (1992).
- [3] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka. *Science* **261**, 1299 (1993).
- [4] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrick, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science* **279**, 548 (1998).
- [5] L. Shang, T. Bian, B. Zhang, D. Zhang, L.Z. Wu, C.H. Tung, Y. Yin, T. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 250 (2014).
- [6] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou. *Ordered Mesoporous Materials*. Wiley (2013). 523 p.
- [7] J.Y. Ying. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 1540 (2006).
- [8] B.G. Trewyn, C.M. Whitman, V.S.-Y. Lin. *Nano Lett.* **4**, 2139 (2004).
- [9] Q. He, J. Shi. *Adv. Mater.* **26**, 391 (2014).
- [10] A. Mehmood, H. Ghafar, S. Yaqoob, U.F. Gohar, B. Ahmad. *J. Develop. Drugs* **6**, 2 (2017).
- [11] H. Du, J. He. *Langmuir* **27**, 2972 (2011).
- [12] T. Song, H. Zhao, Y. Hu, N. Sun, H. Zhang. *Chin. Chem. Lett.* **30**, 2347 (2019).
- [13] N. Pal, J.H. Lee, E.B. Cho. *Nanomaterials* **10**, 2122 (2020).
- [14] D. Zāza, M. Šoltys, J. Mužík, D. Lizoňová, M. Lhotka, P. Ulbrich, O. Kašpar, F. Štěpánek. *Micropor. Mesoporous Mater.* **274**, 61 (2019).
- [15] M. Tiemann, C. Weinberger. *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 2001153 (2021).
- [16] E.-B. Cho, D.O. Volkov, I. Sokolov. *Small* **6**, 2314 (2010).
- [17] E.-B. Cho, D.O. Volkov, I. Sokolov. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3129 (2011).
- [18] T.R. Sathe, A. Agrawal, S. Nie. *Anal. Chem.* **78**, 5627 (2006).
- [19] Y. Kim, J.B. Jeon, J.Y. Chang. *J. Mater. Chem.* **22**, 24075 (2012).

- [20] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res.* **17**, 82 (2015).
- [21] S. Cherevko, R. Azizov, A. Sokolova, V. Nautran, M. Miruschchenko, I. Arefina, M. Baranov, D. Kurdyukov, E. Stovpiaga, V. Golubev, A. Baranov, E. Ushakova. *Nanomaterials* **11**, 119 (2021).
- [22] D.K. Nelson, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, E.Yu. Stovpiaga, V.G. Golubev. *Opt. Mater.* **59**, 28 (2016).
- [23] F.L. Arbeola, P.R. Ojeda, I.L. Arbeola. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 1903 (1988).
- [24] S.T. Kochuveedu, D.H. Kim. *Nanoscale* **6**, 4966 (2014).
- [25] Y. Liu, C. Liu, Z. Zhang, W. Yang, S. Nie. *J. Mater. Chem. C.* **3**, 2881 (2015).
- [26] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology* **24**, 155601 (2013).
- [27] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Microporous Mesoporous Mater.* **223**, 225 (2016).
- [28] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Кириленко, С.В. Коняхин, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. *ФТТ* **58**, 2454 (2016).
- [29] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, M.K. Rabchinskii, A.V. Shvidchenko, M.V. Baidakova, D.A. Kirilenko, S.V. Koniakhin, V.V. Shnitov, V.V. Sokolov, P.N. Brunkov, A.T. Dideikin, Ye.M. Sgibnev, L.Yu. Mironov, D.A. Smirnov, A.Ya. Vul', V.G. Golubev. *Nanoscale* **10**, 13223 (2018).
- [30] M. Rabchinskii, L. Mironov, Y. Sgibnev, I. Kolesnikov, D. Kurdyukov, D. Eurov, D. Kirilenko, A. Shvidchenko, D. Stolyarova, D. Smirnov, V. Golubev. *Nanotechnology* **30**, 475601 (2019).
- [31] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, D.A. Kirilenko, M.V. Tomkovich, V.G. Golubev. *Nanotechnology* **32**, 215604 (2021).
- [32] R. Narayan, U.Y. Nayak, A.M. Raichur, S. Garg. *Pharmaceutics* **10**, 118 (2018).
- [33] D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, V.V. Sokolov, V.G. Golubev. *Microporous Mesoporous Mater.* **258**, 205 (2018).
- [34] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. *ФТП* **29**, 826 (1995).
- [35] E.A. Stepanidenko, P.D. Khavlyuk, I.A. Arefina, S.A. Cherevko, Y. Xiong, A. Döring, G.V. Varygin, D.A. Kurdyukov, D.A. Eurov, V.G. Golubev, M.A. Masharin, A.V. Baranov, A.V. Fedorov, E.V. Ushakova, A.L. Rogach. *Nanomaterials* **10**, 1063 (2020).
- [36] <https://osloaquaponics.wordpress.com/2017/09/03/led-lights/>
- [37] D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hopley, D.G. Fernig. *Analyst* **139**, 4855 (2014).
- [38] С.В. Шмаков, В.В. Клименко, С.В. Коняхин, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *ЖТФ* **88**, 1359 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская