

Сравнительная оценка структурных особенностей и размера частиц кремнезёмов, полученных различными способами

Н. Б. Кондрашова, А. И. Нечаев, Е. В. Саенко, В. Н. Звездин,
В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников

Дана сравнительная оценка размеров частиц и текстурных характеристик диоксида кремния, полученного различными способами — методом Штобера, а также темплатным синтезом с использованием цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) в щелочной и аммиачной средах с последующим удалением его экстракцией этиловым спиртом или термолизом при температуре 650 °С. Определено влияние ультразвуковой обработки (УЗО) реакционной смеси в процессе получения диоксида кремния на первоначальный размер частиц материала, исследованный сразу после его получения, и агрегацию частиц с течением времени.

Ключевые слова: темплатный синтез, организованная мезопористая структура, структуроформирующий агент, гидротермальный синтез, ультразвуковая обработка.

Particle size values and textural characteristics of silica prepared by using various methods — the Stober method and template synthesis using CTAB in alkaline and ammoniac mediums with subsequent extraction thereof with ethyl alcohol or by thermolysis at 650°C — are comparatively evaluated. Effects of ultrasonic treatment of reaction mixture in preparation process of silica on initial particle size values of the material investigated immediately after preparation, and aggregation of particles with time are ascertained.

Key words: template synthesis, organized mesoporous structure, structure-forming agents, hydrothermal synthesis, ultrasonic treatment.

Введение

Работы многих исследователей в последнее десятилетие связаны с практическим использованием высокодисперсного кремнезёма. Так, в современном материаловедении активно развивается направление, связанное с применением наноматериалов на основе SiO_2 в качестве наполнителей полиуретанов, как средство управления структурой полимера и его свойствами [1, 2]. В медицине высокодисперсный кремнезём находит применение как вспомогательное вещество при создании лекарственных препаратов, а также как субстанция, которая самостоятельно проявляет лечебный эффект.

В настоящее время высокодисперсный кремнезём рассматривается как перспективный активный компонент в комбинированных лекарственных

средствах. Особый интерес исследователей вызван возможным использованием высокодисперсного диоксида кремния для создания систем адресной доставки сильнодействующих препаратов в тех случаях, когда необходимо их локальное воздействие на очаг заболевания [3–5]. Такие технологии введения позволят напрямую проникать лекарственным веществам сквозь клеточную мембрану в цитоплазму клеток, изменяя, тем самым, их фармакокинетику и биораспределение. Всё это позволит существенно снизить дозировку активной субстанции и, как следствие, уменьшить частоту проявления побочных эффектов.

Выбор в качестве носителя лекарственной субстанции высокодисперсного кремнезёма связывают с его относительной биологической и химической инертностью. Присутствие реакционно-

способных силанольных групп на поверхности частиц кремнезема позволяет модифицировать его различными методами, регулировать электроповерхностные свойства, агрегативную устойчивость, пористую структуру, а также влиять на процессы перехода аморфного кремнезема в кристаллические модификации и получать соединения с широким спектром функциональных фрагментов [6–9]. Основными критериями потенциальной возможности использования диоксида кремния в системах адресной доставки препаратов являются нанодисперсный размер частиц материала — менее 100 нм и высокая удельная поверхность.

Достаточно большое количество работ, приводимых в литературе, связано с исследованием гидрозолей диоксида кремния, полученных методом Штобера и его различными модификациями [10–12]. Из анализа литературных данных следует, что синтез монодисперсных кремнезёмов с размерами частиц менее 300 нм является весьма трудной задачей [13]. Представленный в [14] способ получения наноразмерных систем доставки лекарственных средств на основе диоксида кремния вызывает ряд вопросов. Прежде всего, настораживает рН коллоидной системы, предназначенной для парантерального введения — 10–12. Заявленный размер частиц 6–10 нм определяли на стадии получения гидрозоля, но конечным продуктом, описанным авторами, является порошок белого цвета, полученный упариванием коллоидной системы с помощью лиофильной сушки. Размер частиц этого продукта не исследовали. Поэтому получение высокодисперсного диоксида кремния, наиболее соответствующего критериям возможного использования его в медицинской практике, является актуальной задачей.

Цель данной работы — сравнительная оценка размера частиц и текстурно-структурных характеристик диоксида кремния, полученного разными методами: темплатным синтезом с использованием ЦТАБ в щелочной и аммиачной средах с последующим удалением его экстракцией этиловым спиртом или термоллизом при температуре 650 °С и методом Штобера, а также исследование влияние времени УЗО реакционной смеси в процессе получения диоксида кремния на первоначальный размер частиц материала и агрегацию частиц с течением времени.

Объекты и методы исследования

Материалы для исследования были получены темплатным синтезом с применением в качестве структурообразующего агента ЦТАБ (цетилтриметиламмония бромид, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, Aldrich),

источника диоксида кремния — ТЭОС (тетраэтоксисилана, $Si(C_2H_5O)_4$ 98%, Aldrich). Синтез проводили в щелочной и аммиачной средах с мольными соотношениями основных компонентов — ТЭОС 1 : ЦТАБ (0,1–0,5) : NaOH 0,4 : H_2O 100 и ТЭОС 1 : ЦТАБ (0,1–0,5) : NH_3 3,5 : H_2O 100, соответственно. Также для получения диоксида кремния был использован метод Штобера, где основные компоненты синтеза были взяты в следующих мольных соотношениях: NH_3 1 : H_2O 20 : C_2H_5OH 11 : $Si(OC_2H_5)_4$ 0,14. Материалы получали с применением УЗО реакционной смеси и без неё. УЗО реакционной смеси проводили с помощью гомогенизатора BANDELIN SONOPULS HD 3100 (20 кГц).

Пористая структура полученных материалов исследована методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании CuK_α -излучения ($\lambda_{cp} = 1,54184 \text{ \AA}$). Сканирование проводили в малом угловом интервале $2\theta = 1,4–10^\circ$ с шагом $0,01–0,005^\circ$, время накопления сигнала 1,5–2 с.

Текстурные показатели материалов (удельную поверхность, объём, диаметр пор, распределение пор по размерам) определяли низкотемпературной сорбцией азота (при температуре $t = -196^\circ\text{C}$) на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при 350 °С в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов (S_{BET}) и общий объём (V_{tot}) измеряли методом Брунауэра – Эммета – Тейлора в диапазоне относительных давлений 0–0,3; распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод Баррета – Джойнера – Халенды в интервале размеров пор 1,7–300 нм.

Размер частиц оценивали методами динамического светорассеяния на приборе Horiba LB-550 (Япония) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S-3400N (Япония) с напряжением на ускоряющем электроде — 1–20 кВ.

Результаты и их обсуждение

С целью выбора методики получения диоксида кремния с частицами малых размеров и наилучшими текстурно-структурными показателями проводили сравнительную оценку характеристик образцов, полученных при различных соотношениях ЦТАБ/ТЭОС (0,1–0,5) в щелочной и аммиачной средах. Первая серия экспериментов была выполнена стандартным способом — с использованием гидротермальной выдержки (ГТО) при температуре 120 °С, 48 ч и дальнейшим удалением ЦТАБ прокаливанием при 650 °С, 5 ч [15–18]. Вторая серия образцов была

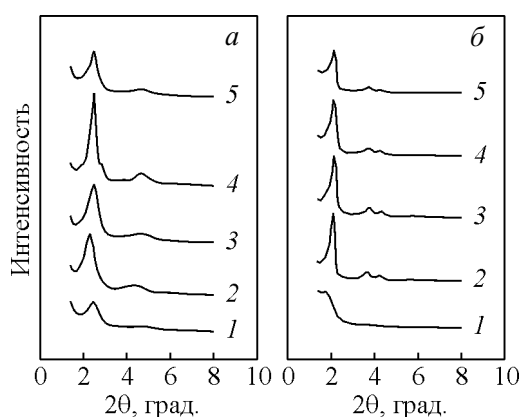


Рис. 1. Рентгенограммы образцов диоксида кремния, полученного в щелочной (а) и в аммиачной среде (б), с мольными соотношениями ЦТАБ /ТЭОС: 1 – 0,1/1; 2 – 0,2/1; 3 – 0,3/1; 4 – 0,4/1; 5 – 0,5/1.

получена при тех же мольных соотношениях основных компонентов (ЦТАБ/ТЭОС) без гидротермальной обработки реакционной смеси и удалением ЦТАБ трёхкратной экстракцией этанолом, подкисленным соляной кислотой.

На рис. 1 приведены данные РФА в малоугловой области 2θ , характеризующие структурную организацию образцов мезопористого диоксида кремния, полученного гидротермальным темплатным синтезом с различными мольными соотношениями ЦТАБ/ТЭОС в щелочной и аммиачной средах. Из представленных рентгенограмм следует, что в щелочной среде структура материала с гексагональной организацией силикатных каналов (MCM-41) в условиях гидротермального синтеза образуется лишь при соотношении ЦТАБ/ТЭОС = 0,1 (рис. 1а, рентгенограмма 1), что подтверждено наличием 3-х рефлексов в малоугловой области 2θ , характерных для структур $P6mm$. Образцы, полученные при соотношениях ЦТАБ/ТЭОС = 0,2 и 0,3 (рис. 1а, рентгенограммы 2 и 3), имеют переходную структуру мезопор — от гексагональной к кубической. Увеличение концентрации темплата в растворе (рис. 1а, рентгенограммы 4, 5) приводит к образованию кубической пористой структуры материалов (MCM-48).

На рентгенограммах всех образцов SiO_2 , полученных в аммиачной среде (рис. 1б) зафиксированы рефлексы в малоугловой области 2θ , характерные для пространственной группы $P6mm$ — образцы имеют гексагональную организацию силикатных каналов с отношениями $1/d_1^2 : 1/d_2^2 : 1/d_3^2$, равными 1 : 3 : 4 [19], где d — межплоскостные расстояния (рис. 1б, рентгенограммы 2 – 5).

Данные РФА согласуются с результатами исследования текстурных характеристик материалов,

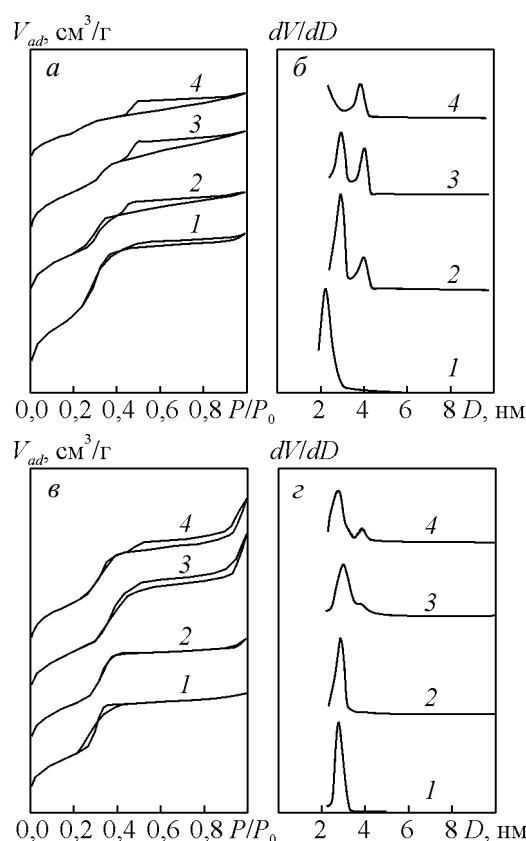


Рис. 2. а, в — изотермы сорбции, б, г — распределение пор по размерам D в образцах, полученных с применением УЗО в течение, мин: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 5, в щелочной (а, б) и аммиачной среде (в, г).

представленных в табл. 1. Заполнение мезопор в образцах MCM-48, полученных с соотношениями ЦТАБ/ТЭОС = 0,3 и 0,4, происходит в узкой области относительных давлений — 0,25 – 0,35 (рис. 2а, б, кривые 1). На изотермах сорбции образцов, полученных в щелочной среде с соотношениями ЦТАБ/ТЭОС = 0,1 и 0,5, появление гистерезиса в области более высоких относительных давлений подтверждает присутствие мезопор более крупного диаметра — максимум распределения приходится на область ~ 4 нм. Образец, при синтезе которого компоненты брали в соотношении ЦТАБ/ТЭОС = 0,1, имеет разупорядоченную пористую структуру, большой диаметр пор и, следовательно, большой их общий объём.

Форма изотерм сорбции образцов, полученных в аммиачной среде, характерна для материалов MCM-41, где область капиллярного подъёма приходится на узкий диапазон P/P_0 — 0,35 – 0,4 (рис. 2в, г, кривые 1).

Основные текстурные показатели образцов мезопористых силикатов, полученных в щелочной и

Таблица 1

Текстурно-структурные характеристики образцов SiO_2 , полученных в щелочной и аммиачной средах с различными соотношениями при синтезе основных компонентов — ТЭОС и ЦТАБ

Среда синтеза	Мольные соотношения ТЭОС: ЦТАБ	Удельная поверхность $\pm \sigma$, м ² /г	Общий объём пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Тип пористой структуры
NaOH	1 : 0,1	936 $\pm$ 23	0,67	2,8	гекс.
	1 : 0,2	1485 $\pm$ 65	0,90	2,4	гекс. + куб.
	1 : 0,3	1725 $\pm$ 82	1,01	2,4	гекс. + куб.
	1 : 0,4	1556 $\pm$ 74	0,97	2,4	куб.
	1 : 0,5	1235 $\pm$ 48	0,87	2,8	куб.
NH ₄ OH	1 : 0,1	720 $\pm$ 12	1,76	9,8	разупор.
	1 : 0,2	1243 $\pm$ 21	0,91	2,9	гекс.
	1 : 0,3	1118 $\pm$ 18	0,83	3,0	гекс.
	1 : 0,4	961 $\pm$ 16	0,78	3,1	гекс.
	1 : 0,5	910 $\pm$ 15	0,74	3,2	гекс.

σ — среднеквадратичное отклонение, гекс. — гексагональная, куб. — кубическая.

аммиачной среде в условиях гидротермального синтеза при различных соотношениях ЦТАБ/ТЭОС, представлены в табл. 1.

С целью уменьшения размера частиц материалов были получены образцы без использования ГТО реакционной смеси, так как ГТО способствует полимеризации неорганической составляющей темплат-силикатной мезофазы в процессе синтеза диоксида кремния. Проведённые исследования текстурно-структурных характеристик образцов, синтезированных без ГТО в щелочной и аммиачной средах с удалением темплата экстракцией этанолом, показали, что при малом содержании ЦТАБ организованной мезопористой структуры диоксида кремния не образуется (отсутствуют рефлексы в малоугловой области 2 θ). Кривые распределения пор по размерам, несмотря на относительно высокий показатель их среднего диаметра, уходят в микропористую область. Большее содержание ЦТАБ способствует формированию мезопористой структуры, о чём свидетельствует наличие на рентгенограммах этих материалов малоугловых рефлексов. Но, при этом, пористая структура образцов не имеет дальнего порядка. Показатели удельной поверхности снижаются в этом случае приблизительно на 20%, объём пор и диаметр пор несколько увеличиваются.

Для дальнейших исследований, принимая во внимание наилучшее сочетание текстурно-структурных характеристик материалов, хорошо воспроизводимых при повторных синтезах, были выбраны мольные соотношения ЦТАБ/ТЭОС = 0,4 в щелочной среде и ЦТАБ/ТЭОС = 0,2 в аммиачной среде.

В работе было проанализировано влияние времени УЗО реакционной смеси на текстурные характеристики и размер частиц силикатных материалов, синтезируемых темплатным способом. Образцы готовили с выбранными мольными соот-

ношениями в щелочной и аммиачной среде, на стадии гелеобразования их подвергали УЗО. Размер частиц образцов, полученных без ГТО и удалением ЦТАБ этанолом, представляющих собой водную суспензию, не допуская испарения жидкой фазы, определяли дважды — сразу после получения материалов и через 2 недели после их приготовления.

Распределение частиц по размерам в исследуемых образцах диоксида кремния (рис. 3) демонстрирует, что в щелочной среде, увеличение времени УЗО способствует уменьшению размера частиц — самые мелкие частицы (3,4 – 3,8 нм) определяются после пятиминутной УЗО. Но уже после двухнедельной выдержки этого образца средний размер частиц становится равным 220 нм. В аммиачной среде проводить УЗО нецелесообразно — размер частиц изменяется незначительно, а в образце, полученном без УЗО, размеры частиц имеют даже меньшие значения. Сходимость результатов определения размеров частиц в образцах SiO_2 , где темплат (ЦТАБ) удаляли экстракцией этанолом, была подтверждена тремя параллельными определениями, расхождение между которыми не превышало 5 %. В этих образцах методом жидкостной хроматографии на приборе “Милихром А-02” (“Эконова”, Новосибирск) было определено остаточное содержание ЦТАБ, концентрация которого составила 0,08 мг/мл. Возможно, присутствие СТАВ, даже в незначительных количествах, оказало стабилизирующее влияние на исследуемые суспензии, предотвращая агрегационно-седиментационные процессы.

При определении размеров частиц методом динамического светорассеяния в образцах диоксида кремния, полученных гидротермальным способом и удалением ЦТАБ термолизом, возникли определённые трудности, связанные с быстротекущими процессами агрегации. Исследования проводили

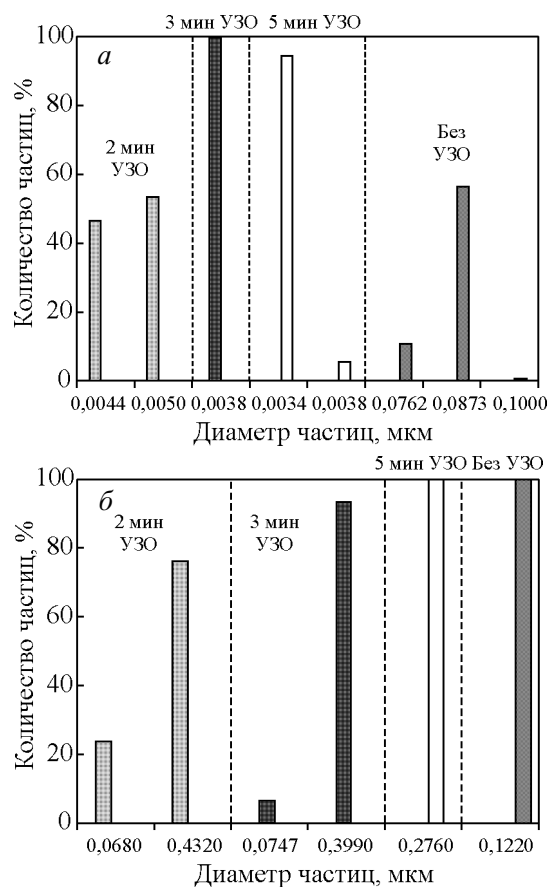


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в образцах диоксида кремния, полученного темплатным синтезом при удалении ЦТАБ экстракцией этанолом: *а* — щелочная среда, *б* — аммиачная среда. Измерения проводили сразу после получения материалов.

после ультразвукового суспензирования образцов в водной среде. Расхождение результатов определения размеров частиц в этих образцах при параллельных анализах составляло до 10 %, но тенденции в

распределении частиц по размерам прослеживались на протяжении пяти параллельных определений. Проведённые исследования показали, что образцы, синтезированные как в щелочной, так и в аммиачной среде с предварительной УЗО реакционной смеси, последующей гидротермальной выдержкой и удалением ЦТАБ терморазложением, имеют более крупные частицы и широкое распределение их по размерам по сравнению с образцами, при получении которых УЗО не применяли. Образцы демонстрируют значительную полидисперсность и укрупнение частиц материалов с течением времени.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции и распределение пор по размерам в образцах, полученных в щелочной и аммиачной средах с применением УЗО в течение 2, 3 и 5 мин, последующей гидротермальной выдержкой 48 ч и удалением ЦТАБ прокаливанием при 650 °С, 5 ч. В образцах, приготовленных в щелочной среде, хорошо прослеживается, что продолжительность УЗО сильно влияет на текстурные параметры материалов — показатели удельной поверхности и объёма пор снижаются, средний диаметр пор растёт (табл. 2). Распределение пор становится бимодальным уже при УЗО в течение 2 мин. В образцах, полученных в аммиачной среде, такого изменения основных текстурных показателей не происходит, но распределение пор по размерам также становится бимодальным после 3 мин УЗО, при УЗО 5 мин доля пор с большим диаметром возрастает. Таким образом, применение УЗО для получения порошковых силикатных материалов с организованной системой пор не имеет смысла.

В работе также было исследовано влияние УЗО на размер частиц и текстурные характеристики образцов диоксида кремния, полученных методом Штобера. В этом случае применение УЗО оказывает положительное влияние на однородность частиц диоксида кремния. Размеры частиц образцов, полученных как с применением УЗО, так и без неё,

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов SiO_2 , полученных гидротермальным темплатным синтезом в щелочной и аммиачной средах, а также методом Штобера, с различным временем УЗО реакционной смеси

Среда синтеза	Время ультразвуковой обработки, мин	Удельная поверхность $\pm \sigma$, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
NaOH , H_2O , ЦТАБ	0	1556 ± 74	0,97	2,40
	2	1144 ± 48	0,81	2,80
	3	1043 ± 36	0,80	3,07
	5	651 ± 16	0,50	3,08
	0	1243 ± 21	0,91	2,94
NH_4OH , H_2O , ЦТАБ	2	1172 ± 18	0,79	2,68
	3	1048 ± 16	1,14	4,33
	5	1215 ± 20	1,05	3,44
	0	355 ± 3	0,39	4,38
	5	$60 \pm 0,2$	0,25	16,82

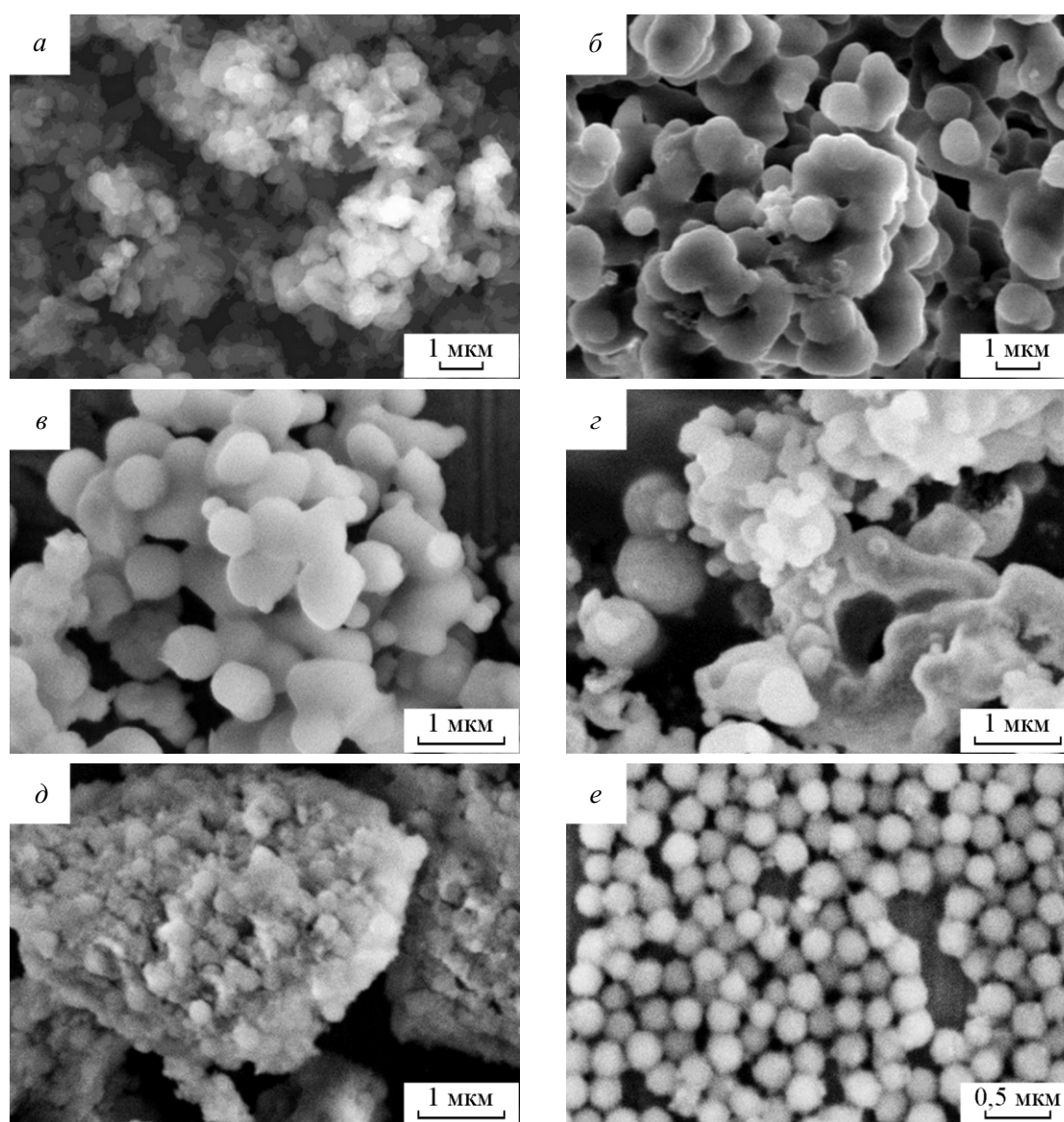


Рис. 4. СЭМ образцов диоксида кремния, полученных разными методами: *a* — темплатным синтезом в щелочной среде, без УЗО; *б* — темплатным синтезом в щелочной среде, УЗО 5 мин; *в* — темплатным синтезом в аммиачной среде, без УЗО; *г* — темплатным синтезом в аммиачной среде, УЗО 5 мин; *д* — методом Штобера, без УЗО; *е* — методом Штобера, УЗО 5 мин.

измеренные сразу после получения материалов, определяются в нанометровом диапазоне. Причём, в образце прошедшем УЗО 5 мин, размеры частиц сосредоточены в узком интервале (~ 50 нм). Повторное определение размеров частиц спустя 2 недели после синтеза образцов также продемонстрировало позитивную роль УЗО при получении диоксида кремния этим методом. Размеры частиц образца, приготовленного с использованием УЗО, сосредоточены в узком диапазоне с максимумом распределения 290 ± 4 нм, в то время как средний диаметр

частиц образца, полученного без УЗО — 360 ± 6 нм. Результаты определения частиц этих материалов имеют хорошую сходимость. Анализ текстурных характеристик образцов, синтезированных методом Штобера, показывает, что, как и в предыдущих случаях (при темплатном синтезе диоксида кремния), показатели удельной поверхности и объёма пор образца, полученного при использовании в процессе синтеза УЗО, значительно снижаются, средний диаметр пор возрастает. Изотермы сорбции этого образца имеют форму, характерную для макропористых материалов.

На рис. 4 приведены микроструктуры исследуемых образцов диоксида кремния, полученных разными способами. Исследования проводили методом СЭМ спустя 2 недели после получения материалов. Данные СЭМ подтверждают результаты исследований, проведённых низкотемпературной сорбцией азота и методом динамического светорассеяния — УЗО в процессе темплатного синтеза диоксида кремния в щелочной и аммиачной средах способствует полидисперсности и агрегации частиц материалов. В образцах, полученных методом Штобера, УЗО предотвращает агрегационные процессы, что позволяет сохранить сферическую форму монодисперсных частиц в течение длительного времени.

Выводы

Метод Штобера с использованием УЗО в процессе получения диоксида кремния можно рассматривать как потенциальный метод получения систем адресной доставки лекарственных препаратов при их парентеральном введении. Этим методом был получен материал с монодисперсными частицами, размеры которых определялись в нанометровом диапазоне (< 100 нм).

Несмотря на возможность получения нанодисперсного диоксида кремния темплатным синтезом с применением ЦТАБ и последующим его удалением экстракцией этанола, этот метод получения диоксида кремния для использования его в системах адресной доставки является нерациональным, так как требует проведения определённых мероприятий для обеспечения чистоты материала, а быстротекучие процессы агрегации приводят к полидисперсности синтезированного продукта.

Метод гидротермального темплатного синтеза диоксида кремния с удалением темплата терморазложением при высокой температуре благодаря высокой удельной поверхности и, как следствие, большому содержанию силанольных групп, позволяющих модифицировать материал различными функциональными фрагментами, может быть перспективен для создания лекарственных препаратов с пероральным способом введения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проекты 12-03-33170-мол_а_вед, 11-03-00650_а, 13-03-96112-р_урал_а.

Литература

1. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Терешатов В.В., Вальцифер В.А. Реологические свойства полиуре-

- тановых композиций, наполненных мезопористыми материалами на основе диоксида кремния. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2011, № 7, с. 21 – 26.
2. Волкова Е.Р., Кондрашова Н.Б., Карманов В.И., Терешатов В.В. Быстроотверждающиеся полиуретаны, модифицированные мезопористыми наноматериалами на основе диоксида кремния. Перспективные материалы, 2013, № 10, с. 5 – 12.
3. Куликова Г.А., Парфенюк Е.В. Исследование нанокompозитов кремнезёмов с белком как модельных лекарственных транспортных систем. Перспективные материалы, 2010, № 9, с. 132 – 136.
4. Sokolova V., Eppe M. Inorganic Nanoparticles as Carriers of Nucleic Acids into Cells. Angewandte Chemie International Edition. 2008, v. 47, no. 8, p. 1382 – 1395.
5. Chen J.-F., Ding H.-M., Wang J.-X., Shao L. Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application. Biomaterials, 2004, v. 25, no. 4, p. 723 – 727.
6. Chen Y., Xue Z., Zheng D., Xia K., Zhao Y., Liu T., Long Z., Xia J. Sodium Chloride Modified Silica Nanoparticles as a Non-Viral Vector with a High Efficiency of DNA Transfer into Cells. Current Gene Therapy, 2003, v. 3, no. 3, p. 273 – 279.
7. Radu D.R., Lai C.Y., Jęftinija K., Rowe E.W., Jęftinija S., Lin V.S.Y. A Polyamidoamine dendrimer-capped mesoporous silica nanosphere-based gene transfection reagent. Journal of The American Chemical Society, 2004, v. 126, no. 41, p. 13216 – 13217.
8. Peng J., He X., Wang K., Tan W., Li H., Xing X., Wang Y. An antisense oligonucleotide carrier based on amino silica nanoparticles for antisense inhibition of cancer cells. Nanomedicine, 2006, v. 2, no. 2, p. 113 – 120.
9. Sameti M., Bohr G., Ravi Kumar M.N., Kneuer C., Bakowsky U., Nacken M., Schmidt H., Lehret C.M. Stabilisation by freeze-drying of cationically modified silica nanoparticles for gene delivery. International Journal of Pharmaceutics, 2003, v. 266, no. 1 – 2, p. 51 – 60.
10. Stöber W., Fink A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid and interface science, 1968, v. 26, p. 62 – 69.
11. Costa C., Leite C., Galembeck F. Size Dependence of Stober silica nanoparticle microchemistry. Journal of Chemical Physics B, 2003, v. 107, p. 4747 – 4755.
12. Rossi L., Shi L., Quina F., Rosenzweig Z. Stober synthesis of monodispersed luminescent silica nanoparticles for bio-analytical assays. Langmuir, 2005, v. 21, p. 4277 – 4280.
13. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур. Физика твёрдого тела, 2011, т. 53, вып. 6, с. 1072 – 1076.
14. Жиров А.А., Касаткин И.К., Назаров Г.В., Александровская Н.В., Галан С.Е. Способ получения наноразмерной системы доставки лекарственных средств на основе диоксида кремния. Патент РФ № 2372890.
15. Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Саенко Е.В., Вальцифер В.А. Влияние температурно-временных

- режимов на текстурные и структурные свойства мезопористого диоксида кремния, полученного в аммиачно-спиртовой среде. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, вып. 8, с. 1320 – 1323.
16. Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И., Вальцифер В.А. Влияние температуры гидротермальной обработки на текстурные характеристики мезопористого диоксида кремния. Бутлеровские сообщения, 2011, т. 25, № 5 – 8, с. 128 – 131.
17. Kondrashova N., Saenko E., Lebedeva I., Valtisfer V., Strelnikov V. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials. Microporous and mesoporous materials, 2012, v. 153, p. 275 – 281.
18. Лебедева И.И., Кондрашова Н.Б., Саенко Е.В., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Исследование влияния добавок органозамещенных триалкоксиланов на текстурные и структурные свойства мезопористого диоксида кремния. Журнал неорганической химии, 2012, т. 57, № 8, с. 1212 – 1219.
19. Лысенко Н.Д., Швеи А.В., Ильин В.Г. Область концентраций и условия темплатного структурообразования кремнеземных мезопористых молекулярных сит типа МСМ-48. Теоретическая и экспериментальная химия, 2008, т. 44, № 3, с. 186 – 190.

Статья поступила в редакцию 27.08.2013 г.

Кондрашова Наталья Борисовна — Институт технической химии УрОРАН (г. Пермь), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области синтеза неорганических материалов. E-mail: Kondrashova_n_b@mail.ru.

Нечаев Антон Игоревич — Институт технической химии УрОРАН (г. Пермь), аспирант, специализируется в области синтеза неорганических материалов. E-mail: toxambj@gmail.com.

Саенко Екатерина Владимировна — Институт технической химии УрОРАН (г. Пермь), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области синтеза неорганических материалов. E-mail: saenko_ekaterina@mail.ru.

Звездин Василий Николаевич — Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения (г. Пермь), научный сотрудник. Специалист в области токсикологии. E-mail: zvezdin@fcrisk.ru.

Вальцифер Виктор Александрович — Институт технической химии УрОРАН (Пермь), доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией. Специалист в области физикохимии полимеров и неорганических материалов. E-mail: valtsiferv@mail.ru.

Стрельников Владимир Николаевич — Институт технической химии УрОРАН (Пермь), доктор технических наук, профессор, директор. Специалист в области физикохимии полимеров и неорганических материалов. E-mail: strelnikov@itch.perm.ru.