

Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза.

Баранов Д.А.*, Italian Institute of Technology, via Morego 30, Genova, Italy, 16163,
e-mail: bardmital@yandex.ru

Во избежание недоразумений связанных с цитированием или воспроизведением всего текста или отдельных его частей, просьба действовать в соответствии с условиями копирования материалов сайта [nanometer.ru](http://www.nanometer.ru) (<http://www.nanometer.ru/2007/02/09/11710363906727.html>) и указывать ссылку на оригинальную публикацию обзора на сайте [nanometer.ru](http://www.nanometer.ru) (http://www.nanometer.ru/2008/11/02/12255844853611_54400.html) или ссылаться на дипломную работу, как показано на примере ниже.

Баранов Д.А., «Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза», 2009, http://www.nanometer.ru/2008/11/02/12255844853611_54400.html;

или

Баранов Д.А., «Синтез магнитных наночастиц FePt с контролируемым размером и формой, а также многослойных и гибридных гетеросоставных наночастиц на их основе», дипломная работа, Высший Химический Колледж РАН, Москва, 2008, 61 с.

Помните, уважение авторских прав это неотъемлемая часть естественнонаучной этики и культуры.

От автора: Представляемый вашему вниманию обзор был написан в начале 2008 года и составил изрядную часть моей дипломной работы. "Журнальная" судьба текста не сложилась и чтобы исчерпать потенциал представляю обзор вашему вниманию. Основную часть обзора составляют три раздела собирательно названные по сути методов получения магнитных наночастиц - 1. Гидролиз, соосаждение, 2. Мицеллы и 3. Термолиз. Разделы окаймляются общим введением в начале и обсуждением на нескольких примерах возможностей применения магнитных наночастиц в конце. Без вдохновения и ценных замечаний от проф., д.х.н. Губина Сергея Павловича (лаб. химии наноматериалов, ИОНХ РАН) этот обзор вряд ли появился бы на свет. Библиография - 160 ссылок.

ВВЕДЕНИЕ

Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной нанонауки, в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины. Магнитные материалы и феномен магнетизма знакомы человечеству на протяжении долгого времени, и хорошо известно какую роль играют магнитные явления в жизни современного человека. С интенсивным развитием науки в последние десятилетия и стремительно ворвавшимся в научную лексику термином «нано», магнетизм наноразмерных объектов оказался едва ли не самой «горячей» наряду с фуллеренами и углеродными нанотрубками темой в научных журналах. Исторически, пристальнее присматриваться к наночастицам магнитных материалов стали приблизительно с первой половины 90-х годов. Исследователи из различных областей неорганической и металлоорганической химии по обе стороны океана сталкивались с тем, что теперь известно под понятием «наночастица» или «наноматериал»,

*На момент написания обзора автор являлся студентом Высшего Химического Колледжа РАН (ВХК РАН, www.hcc.ru) при РХТУ им. Д.И. Менделеева и сотрудником лаб. химии наноматериалов ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова.

а в то время – каждый называл так как ему было ближе по роду исследований – магнитными жидкостями [79], кластерами [3] или активными порошками металлов [112]. Из-за еще недостаточной развитости физико-химических методов исследования строения вещества, представлялось затруднительным дать точную характеристику полученных объектов и объяснить их необычные свойства, но общее мнение и гипотезы сходились на том, что данные объекты обладают огромным потенциалом и несут в себе если не технологическую революцию, то множество важных фундаментальных открытий и перспективных технологических применений. За прошедшие чуть более четверти века был сделан колоссальный рывок в понимании феномена «нано», стало возможным изготавливать монодисперсные наночастицы с контролируемым размером, формой, а иногда и структурой для широкого спектра составов, от монокомпонентных – например сферических железа [100] или тетраподов магнетита [29] до сложных многокомпонентных с комплексной структурой – сплава FeCo [31] или устроенных по типу ядро-оболочка наночастиц кубической формы FePt@MnO [56].

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Эти эффекты вызваны тем, что с уменьшением размера атома и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сот или нескольких тысяч атомов, плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах обусловленных поведением электронов, в первую очередь магнитных и электрических. Имевшаяся в макромасштабе «непрерывная» плотность состояний заменяется на дискретные уровни, с расстояниями между ними зависящими от размеров частиц [118]. В таких масштабах материал перестает демонстрировать физические свойства присущие макросостоянию вещества или проявляет их в измененном виде. Благодаря такому размерно-зависимому поведению физических свойств и нетипичности этих свойств по сравнению со свойствами атомов с одной стороны, и макроскопических тел с другой, наночастицы выделяют в отдельную, промежуточную область, и нередко называют «искусственными атомами» [9].

Другим главным фактором оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы. За счет этого происходит серьезное изменение свойств «поверхностных» атомов, в результате чего также изменяется характер взаимодействия между атомами находящимися на поверхности и атомами внутри частицы, что может приводить к кардинальному изменению физических свойств. Например, теоретически и экспериментально показано что в магнитных кластерах состава $Ni_{38}Pt_6$ полностью исчезает магнетизм поверхностных атомов при покрытии их карбонильными лигандами, в то время как магнитное поведение атомов внутри кластера остается неизменным [64]. Наличие таких неоднородностей не позволяет считать наночастицы в буквальном смысле однородными, т.к. свойства поверхностных и внутренних областей различаются. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале, что делает ее способной эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями. Глубина взаимодействия с окружающей средой определяется двумя основными факторами: поверхностной энергией и природой химического вещества наночастицы. Так наночастицы кобальта обладают очень сильной способностью к окислению кислородом воздуха, и на их поверхности обычно присутствует слой антиферромагнитного оксида кобальта, который взаимодействуя с металлическим ферромагнитным «ядром» вносит существенный вклад в магнитные свойства, влияя на коэрцитивность, увеличивая/уменьшая ее в зависимости от своей толщины (подобные эффекты называются обменной анизотропией и позволяют управлять коэрцитивностью наночастиц и наноматериалов на их основе) [65, 80, 85].

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц интенсивно изучаются [136]. Особое место среди них занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчетливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. В частности, показано, что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри (T_c) или Нееля (T_N), т.е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов, наночастиц и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Кроме того у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств – высокие значения обменного взаимодействия, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [131].

Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для частиц с комплексной структурой), взаимодействие частиц с

окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться.

Магнитные наночастицы широко распространены в природе и встречаются во многих биологических объектах. Магнитные наноматериалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения [128], в качестве магнитных сенсоров и т.п. Все это объясняет большой интерес специалистов различного профиля к таким системам.

Среди магнитных материалов, нашедших широкое технологическое применение следует отметить ферромагнетики. Одной из наиболее важных характеристик ферромагнетика является коэрцитивная сила (H_c) – величина обратного магнитного поля которое должно быть приложено к магнитному материалу намагниченному до насыщения чтобы довести до нуля его намагниченность или индукцию, соответствующая точке на симметричной петле гистерезиса ферромагнетика $M(H)$ или $B(H)$, для которой M (или B соответственно) = 0. Здесь M – намагниченность ферромагнитного образца, а B – индукция магнитного поля в ферромагнитном образце с нулевым размагничивающим фактором. При разработке новых магнитных материалов часто стремятся достичь максимальных значений H_c , что особенно актуально для магнитных наночастиц, поскольку в таком случае изменение направления вектора намагниченности за счет тепловых флуктуаций будет затруднено. Помимо ферромагнетиков, в которых магнитные моменты атомов упорядочены, технологическое применение находят также магнитные спиновые стекла – системы, в которых конкуренция случайных магнитных взаимодействий между магнитными моментами приводит к магнитному неупорядоченному состоянию.

Современные методы получения наночастиц магнитных материалов можно разделить на две группы – основанные на получении наночастиц из компактных материалов или же в противоположность, основанные на сборке наночастиц из атомов, ионов, молекул. В сравнении с методами получения магнитных наночастиц по принципу измельчения (испарение-конденсация [159], лазерная абляция [49, 121], дробление компактных материалов в шаровых мельницах [38, 58]), концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физическими свойствами наночастиц. Удобным инструментом воплощения такого подхода являются методы химического синтеза наночастиц, представляющие собой и сочетающие в себе подходы неорганического, металлорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобным им системах. Благодаря такой гибкости, химические методы открывают большие возможности для изучения и более глубокого понимания фундаментальных изменений магнетизма в нано- и микромасштабах.

Цель данного обзора состоит в том, чтобы ознакомить читателей с последними достижениями в области химического синтеза магнитных наночастиц, проблемами возникающими в ходе попыток управления структурой, формой, размерами, и физическими свойствами химически приготовленных магнитных наночастиц, а также направлениями поиска путей решения обозначенных проблем с иллюстрациями на конкретных, и наиболее свежих примерах.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Основополагающим принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции и последующий контроль над процессами нуклеации и роста образующегося продукта. Понимание сути этих процессов и уровень контроля над ними определяют успешность достижения цели – получения монодисперсных наночастиц с желаемым составом и формой. Исторически сложилось, что первоначальным методом дававшим хороший результат был термический метод синтеза полупроводниковых наночастиц халькогенидов кадмия в координирующих растворителях, разработанный в Массачуссетском Технологическом Институте (MIT) в группе профессора М. Бавенди (Moungi Bawendi) [83, 84]. Предложенный метод основан на реакции алкилпроизводных металлов (Me_2Zn , Me_2Cd , Me_2Hg) с алкилфосфин- или алкилсиллилпроизводными халькогенидов ($R_3P=S$, $R_3P=Se$, $R_3P=Te$) в смеси различных триалкилфосфинов и триалкилфосфиноксидов (R_3P , $R = C_8H_{17}$, $R_3P=O$) с алкиламинами (например олеиламин) при температурах 150-300 °С в атмосфере аргона. Получение монодисперсных наночастиц разных составов и размеров осуществлялось изменением условий проведения эксперимента. В дальнейшем этот метод получил широкое распространение, и в последние годы были разработаны пути позволяющие обходиться без высокотоксичных и нестабильных на воздухе

соединений [66] а также сделаны уверенные шаги к детальному пониманию механизма образования наночастиц [153]. Попытки адаптировать этот метод на синтез магнитных наночастиц увенчались успехом и некоторыми неожиданными результатами. Впрыскиванием толуольного раствора карбонила кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) в расплавленный триоктилфосфиноксид при $150\text{ }^\circ\text{C}$ были получены наночастицы кобальта примитивной кубической структуры, или ϵ -кобальта ($P\ 4_132$, $a = 6.09\text{ \AA}$) [32, 133], впрыскиванием раствора карбонила кобальта в о-дихлорбензоле в кипящий ($182\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$) о-дихлорбензол содержащий олеиновую кислоту и триоктилфосфиноксид были получены дискообразные наночастицы ГЦК-кобальта, в ходе реакции превращавшегося в сфероидальные частицы ϵ -кобальта [108, 109]. Помимо кобальта по подобной технологии были получены наночастицы никеля [96], железа [18], различных магнитных сплавов – FePt [87], FePd и CoPt [24], CoPt_3 [124] и др. Параллельно развивались методы синтеза магнитных наночастиц в водной или водно-органической средах при комнатной температуре или незначительном нагревании. Тут следует выделить два получивших широкое распространение подхода – метод микроэмульсий (обратные мицеллы) и гидролиза (дегидратационное соосаждение).

Анализируя последние литературные данные, а также прослеживая прогресс достигнутый за последние десять-пятнадцать лет, можно сказать что проведение химических реакций в растворах представляет собой один из наиболее удобных путей для получения магнитных наночастиц. Формирование наночастиц достигается путем подбора определенных условий протекания реакции (тип реакции, растворитель, температура) и использованием лигандов и поверхностно-активных веществ, специфически ведущих себя на возникающей границе раздела фаз и полностью или частично ограничивающих дальнейший рост твердой фазы.

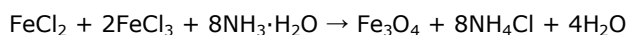
В процессе получения наночастиц всегда встает вопрос их стабилизации. Наночастицы размером $1\text{-}20\text{ нм}$ обладают высокой поверхностной энергией, и для них трудно подобрать действительно инертную среду [1], поэтому на поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты ее химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала. Это особенно важно в случае магнитных наночастиц, модифицированный поверхностный слой которых может иметь совсем иные магнитные характеристики, нежели чем ядро частицы, и взаимодействие внутренних атомов с внешними может приводить к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц. Зачастую исследователи стремятся стабилизировать наночастицы в процессе их получения, чтобы на выходе иметь продукт, постоянный по своим свойствам. В ходе химического синтеза магнитных наночастиц возможны два общих варианта – получение частиц поверхность которых покрыта поверхностно-активными веществами или специфическими материалу частицы лигандами или же методы где одновременно с приготовлением наночастиц происходит их “жесткая” стабилизация в матрицах. Первый случай хорош тем, что сохраняется возможность оперирования с поверхностью наночастиц, например замена лигандов или дальнейшая поверхностная модификация, получение монослоев частиц и т.д., а во втором случае чаще всего имеют дело с наноматериалом, для которого особо важны коллективные свойства наночастиц. Подробнее ознакомиться с методами стабилизации наночастиц в матрицах полимеров, цеолитах, пористых оксидах можно в обзорах [2, 47, 93, 120]. Отдельный интерес представляет класс композиционных материалов представляющий собой смеси наночастиц и органических полимеров, поскольку привлекательные технологически благодаря своей пластичности подобные материалы демонстрируют перспективные электрические, оптические, магнитные и механические свойства [10] обусловленные не только индивидуальными особенностями наночастиц и полимеров, но и взаимодействиями на границе раздела двух различных по своей природе материалов – неорганика/органика в супрамолекулярном масштабе. Конкретным примером может служить стабилизация магнитных наночастиц в матрицах дендримеров или в сферических полимерных образованиях – такие ферритино-подобные структуры находят интенсивное применение в бионанотехнологии [138].

Ниже на конкретных примерах в условных рамках трех экспериментальных подходов – соосаждения, метода микроэмульсий и термолиза будет рассмотрено каким образом в настоящее время осуществляется воспроизводимое приготовление монодисперсных магнитных наночастиц, можно ли и каким образом контролировать форму и структуру получаемых наночастиц, осуществлять их стабилизацию и обеспечивать долгосрочную стабильность.

Для более полной картины состояния дел в мире нанохимии и технологии магнитных наночастиц можно обратиться к следующим обзорам [4, 53, 65, 71, 77, 131, 146, 147].

1. ГИДРОЛИЗ, СООСАЖДЕНИЕ

Магнитные микро- и наночастицы в виде феррожидкостей были известны исследователям примерно с середины 60-х годов [5, 6]. Широкое внимание к ним с точки зрения нанохимии было привлечено, в частности, после работы Рене Массарта посвященной синтезу и стабильности коллоидного магнетита в водных растворах при различных значениях pH [79]. В первую очередь такой всплеск интереса к водным дисперсиям магнетита был вызван перспективой его широкого применения в биологии, диагностике и медицине, из-за его низкой токсичности и высокой намагнитченности насыщения, о чем подробнее будет сказано ниже. В работах Массарта коллоидный магнетит был получен путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении минимум 1 к 2, с помощью раствора гидроксида аммония, после чего приготавливались стабильные золи в щелочной среде – при помощи гидроксида тетраметиламмония, и в кислой – после воздействия разбавленным раствором хлорной кислоты. Схематически реакцию образования магнетита можно записать так:



Экспериментальная техника приготовления, как оказалось впоследствии – магнитных наночастиц Fe_3O_4 , настолько проста, что сейчас эксперимент является демонстрационным и включен в некоторые лабораторные практикумы по неорганической химии [15]. Проводя синтез по методике предложенной Массартом с разнообразными модификациями, наночастицы магнетита получают и в настоящее время. Фокусируясь на более деликатных деталях эксперимента, исследователи пытаются подбирать условия таким образом, чтобы получать наночастицы желаемого размера, формы и свойств. В [78] показано, что изменяя концентрацию хлоридов в реакционной смеси от 0.0125 М до 1 М и используя короткое время гидролиза (2-10 минут) после добавления основания, можно получать сфероидальные наночастицы магнетита со средним размером от 4-х до 43-х нм, но с большим распределением по размерам ($\approx 30\%$) и в случае частиц размером более 20 нм – содержащих примесь гётита ($\text{FeO}(\text{OH})$) в своем составе. Несмотря на простоту метода и его широкое использование, ряд вопросов связанных с механизмом протекания реакции и факторами влияющими на размер и стабильность наночастиц магнетита остается неразрешенным до сих пор, и лишь относительно недавно начали предприниматься попытки целенаправленных исследований влияния тех или иных параметров эксперимента на образующиеся наночастицы. Например в работе [94] подробно исследуется и обсуждается зависимость размеров наночастиц магнетита и его коллоидная стабильность в водных щелочных и кислотных растворах, а также составлена диаграмма окислительно-восстановительного равновесия в системе магнетит/гематит/ $\text{Fe}(\text{II})$. В частности установлено, что средний гидродинамический диаметр (определенный методом динамического светорассеяния) наночастиц Fe_3O_4 в растворе соляной кислоты (pH 1.7-4.6) составляет 82 нм, а в растворе тетраметиламмония (pH 9.4-12.2) – 58 нм, а наиболее стабильные дисперсии образуются в интервалах pH 2-4 и 10-12. Некоторые фундаментальные аспекты коллоидной стабильности и адсорбционных свойств наночастиц магнетита изучаются на их специфическом поведении в водных растворах анионных ПАВ [62] и в процессах адсорбции поверхностью частиц ионов металлов [139]. В работе [141] исследовалось влияние внешнего магнитного поля на форму микро- и наночастиц магнетита. В ходе соосаждения образцы были помещены в магнитные поля разной напряженности (до 405 мТ). Присутствие магнитного поля никак не отразилось на форме наночастиц диаметром 7-10 нм, в то время как микрочастицы вместо сферических образовывались в виде вытянутых «палочек» длиной до 600 нм и толщиной около 100 нм.

Изучение влияния pH среды, температуры, наличия различных ионов и молекул в растворе направлено на решение более общей проблемы – эффективной стабилизации наночастиц, которая обеспечила бы присутствие индивидуальных наночастиц а не агломератов в растворах, при этом существенно не повлияв на магнитные свойства материала и сохранив поверхность частиц пригодной для дальнейшей функционализации. Принимая во внимание, что синтез в водной среде направлен в первую очередь на приготовление магнитных наночастиц для использования в медицине и биологии, одним из наиболее эффективных и перспективных методов стабилизации оказалось использование различных полиэлектролитов как *in situ*, так и при добавлении их к свежеприготовленным наночастицам. Другим вариантом стабилизации является приготовление многослойных наночастиц, когда каждая наночастица содержит на своей поверхности слой инертного неорганического материала, например оксида кремния (SiO_2).

Стабилизация наночастиц полиэлектролитами в водных растворах осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп органических макромолекул с поверхностью наночастиц. Наиболее распространенными полиэлектролитами являются полиамиды [114], поликислоты, полиспирты, белки, или, что реже, различные блок-сополимеры [33] содержащие несколько функциональных групп. Биосовместимые сферические наночастицы Fe_3O_4 диаметром 10 ± 2 нм можно

получить по реакции (1) добавив в исходный раствор смеси солей железа (II) и (III) определенное количество сополимера поли[(2-(метакрилолил)окси)этил фосфорилхолина] и полиглицерилмонометакрилата [156]. Стабилизация наночастиц в данном случае происходит за счет образования хелатного комплекса с участием двух гидроксильных групп фрагмента глицерина и поверхностных атомов Fe. Согласно последним представлениям в этой области, именно так осуществляется взаимодействие наночастиц с фрагментами молекул диолов [142, 143]. Таким образом, полученные магнитные наночастицы защищены от агрегации в силу межчастичных взаимодействий и влияния среды, а также функционализированы и пригодны для использования в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии (МРТ). Существуют примеры, когда вместо сополимеров используют смесь двух полимеров с небольшой молекулярной массой, которые смешиваются в процессе синтеза и, взаимодействуя друг с другом, выполняют различные функции, например один обеспечивает стабилизацию наночастиц, а другой обеспечивает хорошую смешиваемость с водой. В работе [149], добавлением аммиачного раствора циклодекстрина к смеси водного раствора солей железа и полиэлектролита NP-5 (эфир полиэтиленгликоля ($n = 5$) и нонилфенилового спирта), были получены сферические наночастицы магнетита диаметром 10 нм, которые благодаря нековалентным взаимодействиям между NP-5 и циклодекстрином стало возможным объединить в сферические конгломераты с контролируемым размером от 25-ти до 75-ти нм, в зависимости от соотношения между концентрациями полимеров. Получение магнитных наночастиц методом соосаждения в присутствии полиэлектролитов открыло исследователям новый тип супрамолекулярных объектов – агломераты наночастиц контролируемого размера и свойств. В таком случае полиэлектролиты выступают в качестве «клея», благодаря которому при помощи электростатических взаимодействий в растворе можно собрать вместе заданное количество наночастиц, что на примере магнетита наглядно демонстрируется в последнее время [152]. Отличительной особенностью таких конгломератов является их экстремально высокая площадь поверхности (140-160 м²/г) и следовательно высокая адсорбционная способность, а также сравнимые с компактным магнетитом намагниченность насыщения, что позволяет надеяться на применение таких структур в качестве магнитных переносчиков лекарств. В некоторых случаях при упорядоченном объединении магнитных наночастиц, приготовленные подобным образом агломераты обладают свойствами фотонных кристаллов [43].

Альтернативой использованию готовых макромолекул для стабилизации является полимеризация мономеров в присутствии наночастиц; так в [50] свежесоздаваемые наночастицы магнетита диаметром около 10 нм, предварительно обработанные γ -метакрил-оксипропил-триметоксисилоном, были смешаны с мономером акриловой кислоты, и осуществлена полимеризация с помощью персульфата калия. В результате была получена стабильная магнитная жидкость на водной основе с высокими параметрами магнитной восприимчивости и намагниченностью насыщения.

Также в последнее время стал распространенным вариант, когда полученные соосаждением наночастицы магнетита или ферритов, после добавления олеиновой кислоты переводятся в органические растворители, образуя гидрофобные магнитные жидкости [76]. Такой подход необходим для создания магнитных композиционных материалов на основе гидрофобных биополимеров, таких как поли(α -оксипропионовая) кислота и ее сополимеров с гликолиевой кислотой, находящих применение в качестве имплантантов и противораковых средствах. Подробно механизм взаимодействия олеиновой кислоты с гидрофильными магнитными наночастицами и перенос их в неполярные растворители, а также влияние присутствия жирных кислот в процессе соосаждения наночастиц магнетита *in situ* на размер и монодисперсность наночастиц рассмотрены в [22].

Объединяя два процесса – гидролитическое образование магнетита и катализируемый аммиаком гидролиз алкоксисилонов можно получать магнитные наночастицы покрытые слоем оксида кремния. Добавление к спиртовому раствору тетраэтоксисилана дисперсии свежесозданного магнетита в растворе гидроксида тетраметиламмония приводит к получению водорастворимых бислойных наночастиц Fe₃O₄@SiO₂ диаметром около 30 нм [35]. Интересный подход к получению бислойных наночастиц на примере оксидов α -Cr₂O₃/ α -Fe₂O₃ предложен в работе [150], где в качестве зародышей для внешнего слоя был использован коммерчески доступный нанопорошок оксида хрома с размером частиц 30 нм. Образование 20-ти нанометрового слоя оксида железа на наночастицах Cr₂O₃ осуществлялось гидролизом водного раствора FeCl₃ при 100 °C в кислой среде.

Хорошей вариацией технологии получения водорастворимых наночастиц магнетита основанной на методе Массарта, является восстановительный гидролиз солей в среде многоатомных спиртов (этиленгликоль, ди- три- и тетраэтиленгликоль, глицерин) при нагревании [42]. В качестве стабилизаторов в этом случае чаще всего используют полиакриловую кислоту низкой степени

полимеризации (от 200 до 3000). В результате получают водорастворимые и комонодисперсные наночастицы контролируемого размера от 3-х до 15 нм. В случае использования метода Массарта и его модификаций минимальный размер получаемых наночастиц не превышает 10 нм, а полидисперсность составляет 10-30%. Типичный эксперимент с использованием гликолей заключается в следующем: смесь полиакриловой кислоты, соли железа (III) (обычно хлорид) и диэтиленгликоля нагревают при перемешивании до 220 °С в атмосфере азота; после образования прозрачного раствора, к этой смеси быстро добавляется раствор гидроксида натрия в диэтиленгликоле, оставляют реакцию при перемешивании на 10 минут, и центрифугированием выделяют наночастицы магнетита [41]. Высокая растворимость наночастиц в воде обеспечивается за счет гидрофильности карбоксильных групп полиакриловой кислоты, которые в то же время взаимодействуют с поверхностью наночастиц, предохраняя их от агломерации (рис.1).

Достоинством этого метода является возможность получения и других магнитных оксидов и ферритов, а также наночастиц с комплексной структурой. Реакцией смеси хлоридов железа и цинка с этиленгликолем при нагревании удалось получить высококристаллические наночастицы $ZnFe_2O_4$ диаметром 6.6 и 14.8 нм, демонстрирующие суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре и ферримагнитное при низких температурах, в то время как компактный феррит цинка – антиферромагнетик до 10 К [8].

Наночастицы состава FeNi диаметром 35 нм были получены восстановительным гидролизом смеси сульфатов железа (II) и никеля (II) в водном растворе полиэтиленгликоля ($M_w = 20\ 000$) при температуре 78 °С с помощью гидразина и гидроксида натрия [145]. Последующая обработка реакционной смеси в автоклаве при 160 °С в течении 3.5 часов привела к покрытию наночастиц FeNi тонким слоем ≈ 5 нм углерода. Подобные сочетания гидролитического восстановления и гидротермальной обработки позволяют выращивать анизотропные магнитные наноструктуры. Наностолбики оксида марганца Mn_3O_4 диаметром 100 нм и длиной 15-20 микрон с коэрцитивной силой 6200 Э при 41 К были получены в работе [36] двухстадийным методом, в основе которого лежит реакция $KMnO_4$ с полиэтиленгликолем (PEG-20000) при 180 °С в течении 20 часов и последующая термообработка в вакууме промежуточного продукта – наностолбиков смеси $Mn_3O_4 + MnOOH$. Также в гидротермальных условиях, в присутствии этиленгликоля возможно приготовление микро- и наночастиц состава $FeNi_3$ [70], Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ [30].

Помимо совмещения гидротермального подхода с полиольным восстановительным гидролизом возможно использование микроволновой энергии для синтеза наночастиц. В частности, таким путем получены 5, 8 и 10-ти нанометровые монодисперсные наночастицы металлического никеля [75] стабилизированные поливинилпирролидоном ($M_w = 40\ 000$) и определена их температура перехода из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное, которая составила 100 К. В отсутствие микроволнового воздействия, кипение хлорида никеля в спиртовом растворе поливинилпирролидона приводит к получению нановолокон NiO диаметром от 40 до 100 нм и различной длины, демонстрирующих фотoluminesцентные свойства [148]. Помимо монометаллических 1D наноструктур, в диолах можно получать также и биметаллические гидрофильные нанонити. Использование 1,2-пропандиола, смеси ацетатов никеля и кобальта, гидроксида натрия и небольшого количества хлорида рутения (III), выступающего в качестве инициатора роста анизотропных частиц, при температуре 170 °С и механическом перемешивании получены нановолокна состава $Co_{50}Ni_{50}$ и $Co_{80}Ni_{20}$, толщиной 8 и длиной 250 нм, а также наноструктуры разнообразных форм, в зависимости от концентрации гидроксида натрия в реакционной смеси [140]. Иллюстрирующая зависимость схема приведена на рисунке 2. При использовании только хлорида никеля или кобальта в реакции, проведенной аналогичным образом, получались 2D «нанотарелочки» никеля диаметром 250 нм и толщиной 20 нм или дендритообразные наноструктуры кобальта размером от 100 до 500 нм.

Простым кипячением раствора кристаллогидрата хлорида железа (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) в 2-пирролидоне в течении 1, 10 и 24-х часов в атмосфере азота оказалось возможным получить водорастворимые 4-х и 12-ти нанометровые сферические и 60-ти нанометровые кубической формы частицы магнетита [69], механизм образования которых заключается во взаимосвязанных процессах декарбонилирования пирролидона-2 и восстановительного гидролиза хлорида железа до Fe_3O_4 .

2. МИЦЕЛЛЫ

В начале прошлого десятилетия появились первые статьи посвященные использованию обратных мицелл как микро- и нанореакторов для осуществления в них химических реакций, и в частности, приготовлению высокодисперсных частиц [21, 105]. Обратные мицеллы возникают в результате самоорганизации бифункциональных молекул, классических ПАВ, содержащих в своем

составе ионогенную гидрофильную (-COONa) и гидрофобную (углеводородный фрагмент, например алкильный радикал) группы. При интенсивном перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) происходит самоорганизация молекул ПАВ в сферические образования, полярными хвостами внутрь, вокруг микро- или наноккапелек воды. В зависимости от соотношения вода/растворитель можно изменять размеры мицелл в диапазоне от 4 до 18 нм [106]. Наиболее используемыми веществами мицелло-образователями являются: содержащие одну углеводородную цепь – натриевая соль додецилсульфоновой кислоты (SDS), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) или хлорид (СТАС), содержащие две углеводородные цепи – (бис-2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Na(AOT)). В типичном эксперименте [104] по получению магнитных наночастиц в обратных мицеллах, смесь водорастворимой соли металла с ПАВ добавляют в систему H₂O/углеводород, оставляют при интенсивном перемешивании до образования прозрачного или слегка опалесцирующего раствора и по каплям, медленно добавляют либо восстановитель (для получения металлосодержащих наночастиц) либо гидроксид натрия или аммония (оксиды и ферриты). После окончания реакции, полученные наночастицы обычно переводят в углеводородный растворитель добавлением жирных кислот (олеиновая, лауриновая). В [73] после добавления водного раствора боргидрида натрия в систему Na(AOT)/ацетат кобальта/вода/изооктан (соотношение [H₂O]/[AOT]=32 по массе) были получены наночастицы металлического ГЦК-кобальта с размером 7.5 нм (распределение по размерам составило 9.4%). При нанесении коллоидного раствора этих наночастиц кобальта на подложку высокоориентированного пиролитического графита было обнаружено, что после испарения растворителя наночастицы самоорганизуются в трехмерные коллоидные «кристаллы» с упорядоченным распределением наночастиц внутри них [74]. Интерес к подобным мезоскопическим структурам, собранным из наночастиц, обусловлен тем, что согласно теоретическим предположениям [57] при упорядочении магнитных частиц ожидается прирост в значениях коэрцитивной силы и намагниченности из-за усиления диполь-дипольного взаимодействия. Детальное изучение структуры таких «кристаллов» из наночастиц кобальта показало, что они также обладают ГЦК структурой и при среднем диаметре наночастиц 7.5±0.4 нм расстояние между наночастицами составляет 3.0±0.5 нм (по данным ПЭМ и РФА), но после термообработки при 350 °С в атмосфере азота в течении 15 минут структура наночастиц трансформируется в ГПУ, средний размер уменьшается до 7.0±0.4 нм, а расстояние между частицами до 2.2±0.5 нм [72], при том, что порядок расположения наночастиц в «кристалле» не нарушается. Для сравнения, макроскопический ГЦК-кобальт при комнатной температуре метастабилен, а температура фазового перехода ГПУ структуры в ГЦК составляет 430 °С [7]. После сопоставления магнитных свойств наночастиц в упорядоченном состоянии в виде коллоидных «кристаллов» с разупорядоченным состоянием было установлено [99], что температура блокировки (T_B) в обоих случаях составляет порядка 100 К, что объясняется наличием сильных дипольных взаимодействий между частицами, а после термообработки при 350 °С – 280 К, это в первую очередь обусловлено изменением кристаллической структуры наночастиц. Значение коэрцитивной силы (H_c) для наночастиц в «кристалле» составило 900±50 Э, в то время как для неупорядоченных 600±50 Э, а после термообработки в идентичных условиях – 900±50 Э для упорядоченных и 800±50 для неупорядоченных. Таким образом действительно наблюдается предсказываемый рост коэрцитивной силы при упорядочении наночастиц. Анализ серии работ, [73, 102, 103, 115] посвященных получению магнитных наночастиц кобальта в обратных мицеллах позволяет проследить процесс развития нанотехнологии в этой сравнительно узкой области: как от первых работ по синтезу исследователи постепенно перешли к использованию полученных наночастиц в сборке на наноуровне – новом принципе получения инновационных наноматериалов.

Помимо наночастиц кобальта в микроэмульсиях также получают наночастицы магнитных оксидов, ферритов и биметаллических составов. В работе [92] гидролизом хлорида железа (II) при помощи диметиламина с использованием системы додецилсульфонат натрия/вода были получены сферические наночастицы маггемита (γ -Fe₂O₃), которые на графитовой подложке при высыхании из раствора в постоянном магнитном поле образовывали лентообразные упорядоченные структуры микрометрового масштаба. Восстановлением смеси хлоридов никеля (II) и железа (II) в системе СТАВ/изооктан/бутанол удалось получить биметаллические наночастицы состава железо-никель (80 масс.% Ni) размером 3-4 нм [11], имеющих примитивную кубическую структуру (в отличие от наблюдаемой ОЦК для сплава Fe-Ni_v bulk состоянии при аналогичных условиях), константа магнитокристаллической анизотропии которых составила K=8.6*10⁴ Дж/м³, что примерно на порядок выше чем у компактного пермаллоя. В мицеллах, образованных олеиновой кислотой в воде, при небольшом нагревании (70 °С) из смеси хлорида железа (III) с хлоридами никеля (II), кобальта (II) или цинка (II) удалось получить наночастицы соответствующих ферритов (CoFe₂O₄, ZnFe₂O₄ структурой шпинели и толщиной порядка 22 нм, при коэффициенте пропорциональности около 6-ти [19]. Смешанные ферриты, демонстрирующие аномально высокий магнитнокалорический эффект, также возможно получать в обратных мицеллах. Например, в мицеллах образованных Na(AOT)₂ при комнатной температуре, получены наночастицы феррита состава Mn_{0.68}Zn_{0.25}Fe_{2.07}O₄ диаметром 15 нм [107].

Как было показано на некоторых примерах, метод обратных и прямых мицелл позволяет получать довольно широкий набор монодисперсных наночастиц магнитных материалов различной структуры, формы, и магнитных свойств. Использование боргидрида натрия как восстанавливающего агента делает возможным получение моно- и биметаллических наночастиц, однако не следует забывать, что ввиду комплексности процессов восстановления ионов металлов боргидрид анионом (BH_4^-) в составе наночастиц всегда в том или ином виде присутствует бор [45], наличие которого может сказаться на магнитных свойствах продукта. Количество бора и соединения в виде которых он присутствует в наночастицах (например борид металла Me_xB_y , B_2O_3) во многом зависит от условий проведения эксперимента – инертная атмосфера или воздух, дэаэрированные реактивы или нет и т.п., что требует от экспериментатора особой тщательности в подготовке и проведении эксперимента и в известной степени затрудняет воспроизводимость результатов.

Синтез оксидных наночастиц в обратных мицеллах можно осуществлять и без использования борсодержащих восстанавливающих веществ, а сами мицеллы генерировать под воздействием ультразвука, что на примере получения наночастиц ZnFe_2O_4 диаметром 4 и 12 нм в системе рапсовое масло/вода продемонстрировано в работе [129]. Возможность использования коммерчески доступных и дешевых растительных масел позволяет серьезно уменьшить стоимость проведения эксперимента, что делает его привлекательным для внедрения в промышленность.

3. ТЕРМОЛИЗ

У каждого из рассмотренных методов получения магнитных наночастиц существуют ограничения, сужающие возможности синтеза наночастиц. В силу электростатических, ионных и других взаимодействий, присутствие воды в реакционных системах существенно осложняет контроль степени монодисперсности наночастиц, и как видно из примеров, управлять процессами нуклеации и роста наночастиц можно добавляя дополнительные стабилизирующие вещества и используя двухфазные системы. Наиболее гибким и эффективным в настоящее время методом получения магнитных наночастиц в растворах является термолит металлсодержащих соединений в высококипящих некоординирующих растворителях в присутствии стабилизирующих веществ [40, 90, 91, 147]. Как было отмечено, широкое распространение и последующее развитие этот метод получил после успешной адаптации технологии синтеза полупроводниковых наночастиц на магнитные материалы. Сначала это были наночастицы кобальта, полученные методом впрыскивания раствора карбонила в нагретую смесь поверхностно-активных веществ [32, 133] и наночастицы оксидов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Mn_3O_4 , полученные впрыскиванием раствора соответствующего купфероната в аналогичный горячий раствор [113], а позже сплав FePt [132] приготовленный из $\text{Pt}(\text{acac})_2$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ использованием 1,2-гексадекандиола в качестве дополнительного восстанавливающего агента. В настоящее время можно выделить три группы методов получения магнитных наночастиц в органических растворителях при высокой (180-360 °C) температуре, приводящих к получению металлических или оксидных наночастиц магнитных материалов с высокой степенью монодисперсности (разброс по размерам <5%): I) метод впрыскивания раствора металлорганического соединения с низкой температурой разложения в нагретый раствор, содержащий смесь поверхностно-активных веществ [81], в результате «быстрого» термолита приводящий к получению наночастиц; II) восстановление металлсодержащих соединений (ацетатов, формиатов и ацетилацетонатов металлов) при помощи длинноцепных ($\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$) многоатомных спиртов или аминов [28]; III) терморазложение солей жирных кислот (олеатов, стеаратов, мистриатов) в высококипящих углеводородах (октадецен, тетракозан, эйкозан, гептадекан и т.д.) [98, 155]. Методом I удобно пользоваться для приготовления монометаллических наночастиц, например никеля [96], железа [100] и кобальта [86] различной кристаллической структуры и формы [144], с размерами в пределах от 3-х до 10-ти нм. Для приготовления биметаллических наночастиц метод подходит в том случае, когда имеется подходящий гетерометаллорганический прекурсор или используется смесь металлорганических соединений. Так, впрыскиванием смеси карбониллов железа и молибдена в раствор октилового эфира, содержащего октановую кислоту и/или бис-2-этилгексиламин в качестве поверхностно-активных веществ, при 280 °C были получены наночастицы состава FeMo , диаметром от 3 до 14 нм [67], которые оказались эффективным катализатором роста одностенных углеродных нанотрубок. Контролируемым окислением на воздухе металлических наночастиц, образовавшихся после инъектирования, можно добиться получения бислойных наночастиц, как это продемонстрировано на примере 13 нм сферических наночастиц Ni@NiO [63]. В методе II спектр получаемых материалов гораздо шире, от наночастиц металлов, оксидов – NiO [44], Fe_3O_4 [68], CoO [119], MnO [68], до биметаллических – FePt [134], MnPt_3 [61], FeCo [21] и триметаллических – $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_{100-x-y}$ [23] наночастиц, ферритов – CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 и бислойных core-shell наночастиц, как например $\text{FePt@Fe}_3\text{O}_4$ [157]. Разложение солей жирных кислот (группа методов III) – относительно новый экспериментальный подход, привлекший внимание исследователей возможностью прецизионно контролировать размер получаемых наночастиц. Например, в [97] продемонстрирован синтез сферических наночастиц Fe_3O_4 с размерами 4, 6, 8, 9,

10, 11, 12, 13 и 15 нм из олеата железа (II). Термолизом соответствующих солей лауриновой, пальмитиновой и олеиновой кислот в октадецене при 300-380 °С получены наночастицы магнитных оксидов никеля (NiO, форма треугольной призмы со сторонами 20-25 нм), марганца (MnO, сферические диаметром 5 нм, и кубической формы, со стороной 10 нм), хрома (Cr₂O₃, форма треугольной призмы со сторонами 20 нм), кобальта (Co₃O₄, форма пятиугольной призмы со сторонами 18-22 нм) и железа (γ-Fe₂O₃, 8-30 нм) [54]. Термолиз смеси олеатов M²⁺ (M= Co, Ni, Mn, Fe) и олеата железа (III) в октадецене-1 при 300 °С приводит к получению кубических по форме наночастиц соответствующих ферритов MFe₂O₄ размерами от 9 до 24 нм с высокой степенью монодисперсности [12]. Серьезным преимуществом данного метода перед остальными является возможность производить за один эксперимент наночастицы в количествах до 40 грамм [98].

Широкая вариативность форм, составов и размеров магнитных наночастиц, при сохранении монодисперсности, синтезируемых в органических растворителях реализуема во многом благодаря особой роли в процессе поверхностно-активных веществ (сурфактантов). Наиболее эффективными сурфактантами оказались пары олеиновая кислота/олеиламин, олеиновая кислота/триоктилфосфин оксид, триоктилфосфин/олеиламин и т.д. [83]. К обсуждению и экспериментам по исследованию механизмов действия сурфактантов на формирование структуры и формы наночастиц, а также на магнитные свойства исследователи начали систематически обращаться только в последние годы [51, 59, 127]. Различными физико-химическими методами исследуется каким образом происходит связывание сурфактантов с поверхностью оксидных, моно- и биметаллических магнитных наночастиц. Например, при помощи рентгеновской спектроскопии (NEXAFS) и термогравиметрического анализа было установлено, что при 200 °С происходит термически индуцированная десорбция молекул олеиновой кислоты с 10-ти нанометровых наночастиц Co и Ni, а при 400 °С наблюдается дегидрирование олеиновой кислоты с образованием тонкого слоя углерода на поверхности наночастиц [101]. Использование метода Фурье ИК-спектроскопии делает возможным изучение взаимодействия поверхностно-активных веществ с магнитными наночастицами. Так в работе [126] определено, что молекулы олеиновой кислоты связаны с поверхностью наночастиц FePt диаметром 4 нм в виде монодентатной и бидентатной форм, а природа связи молекулы олеиламина с поверхностью этих же наночастиц основывается на донорно-акцепторном взаимодействии: в качестве донора электронов выступает амино группа -NH₂. Также интересно наблюдение, что в процессе синтеза олеиновая кислота изомеризуется из цис- в транс-форму (элаидиновая кислота), что оказывает определяющее влияние на характер самоорганизации наночастиц на подложке. О прочности связывания олеиновой кислоты и олеиламина с поверхностью наночастиц говорит тот факт, что после 3-х циклов отмывки наночастиц смесью гексан/этанол при помощи центрифугирования, в дисперсии присутствуют только наночастицы покрытые 2-х нанометровым слоем сурфактантов и растворитель, а полное удаление поверхностно-активных веществ осуществляется на 6-й цикл отмывки, с практически полной агломерацией наночастиц.

Другим ответвлением целенаправленных исследований роли поверхностно-активных веществ в нанохимии является непосредственное установление зависимости размеров, формы и структуры синтезируемых наночастиц от наличия сурфактантов того или иного типа, по отдельности или в смесях. Например установлено, что нагреванием раствора ацетата кобальта (II) в триоктиламине с добавлением олеиламина и поливинилпирролидона до 260 °С в атмосфере азота при добавлении олеиновой кислоты образуются наночастицы кобальта кубической формы и размером 25 нм, проведение реакции с добавлением 1,2-гексадекандиола приводит к образованию наночастиц кобальта в форме треугольной призмы со стороной 50 нм, а сферические наночастицы диаметром около 10 нм удается получить после введения в реакционную систему триоктилфосфина [123]. Если осуществлять данную реакцию только в среде триоктиламина с добавкой олеиламина, то в конечном продукте наблюдаются большие (100-150 нм) и неоднородные по форме частицы кобальта, а после добавления к олеиламину триоктилфосфина в ходе идентичной реакции получаются околосферические наночастицы кобальта размером 10 нм, которые можно уменьшить до 5-ти нм, добавив олеиновую кислоту – таким образом увеличив до 3-х количество сурфактантов, присутствующих в реакционной смеси [122].

Термолизом карбонила кобальта в дихлорбензоле содержащем олеиновую кислоту, полиоксипропиленамин Jeffamine D-400, октановую кислоту и триоктилфосфиноксид были получены магнитные нанокубики с размером граней 50 нм, содержащих смесь ГПУ и ε-кобальта [46], с коэрцитивной силой ≈1330 Э при 5 К. В похожей реакционной системе, содержащей в качестве сурфактантов только олеиновую кислоту и триоктилфосфиноксид были получены сферические наночастицы ε-кобальта диаметром 9.5 нм [117] обладающие коэрцитивной силой ≈1000 Э при 5 К. В работе [60] методом Фурье ИК-спектроскопии in situ процесс превращения карбонила кобальта в наночастицы в системе о-дихлорбензол/олеиновая кислота/триоктилфосфиноксид был исследован достаточно подробно. Установлено, что поверхностно активные вещества влияют на скорость процессов декарбонилирования и особым образом способствуют образованию наночастиц из

экспериментально зафиксированных промежуточных продуктов – $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Согласно предлагаемому механизму при температуре 180 °С после добавления раствора карбонила протекают несколько параллельных реакций – образование тетрамера $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и катализируемое олеиновой кислотой образование радикала $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$, далее происходят два процесса, в результате которых начинается происходить нуклеация наночастиц кобальта, а именно – декарбонилирование тетрамера $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и взаимодействие его с радикалом $[\cdot\text{Co}(\text{CO})_4]$, причем присутствие триоктилфосфина играет ключевую роль на стадии роста наночастиц и формировании кристаллической структуры.

Помимо влияния на процесс формирования наночастиц в ходе синтеза, роль сурфактантов заключается в предотвращении агломерации наночастиц, обеспечению диспергируемости их в нужном растворителе и предохранении от нежелательного химического взаимодействия с окружающей средой (окисление кислородом воздуха, в случае металлических наночастиц). Взаимодействие функциональных групп сурфактантов с поверхностью наночастиц, приводит к тому, что снаружи остаются гибкие гидрофобные «хвосты» углеводородных фрагментов разной длины ($\text{C}_8\text{-C}_{18}$), и если постепенно увеличивать концентрацию наночастиц, например медленно упаривая растворитель, то можно добиться получения самоорганизованных наноструктур различных типов, с различным характером упаковки наночастиц в них [26, 27, 135]. Более того, смешиванием растворов двух различных по составу и размеру наночастиц, покрытых сурфактантами имеющими противоположный характер электростатического взаимодействия, удается получить самоорганизованные нано- и микроструктуры, состоящие из двух типов частиц, симметрия упаковки наночастиц в которых соответствует типам упаковки атомов в бинарных соединениях [125].

Повышать устойчивость магнитных металлических наночастиц к окислению можно также с помощью наночастиц благородных металлов. Например, получив *in situ* наночастицы палладия диаметром 1.5 нм восстановлением $\text{Pd}(\text{acac})_2$ при помощи 1,2-гексадекандиола в среде дифениловый эфир/олеиновая кислота/трифенилфосфин при 200 °С, а затем охладив до 140 °С и добавив раствор карбонила кобальта в гексане, можно получить наночастицы кобальта ϵ -структуры содержащие внутри частицы палладия общим диаметром от 6.5 до 11 нм, в зависимости от соотношения количеств палладия и кобальта [151]. По результатам магнитных измерений, за 6 часов экспонирования на воздухе намагниченность палладийсодержащих наночастиц кобальта уменьшается в среднем на 17%, в то время как у наночастиц кобальта, приготовленных без использования палладия – на 30%. Заметим, что такой подход практикуется не только при синтезе наночастиц в органических растворителях, но и в воде, как например в работе [52], где наночастицы α -Fe диаметром 6 и 50 нм получали восстановлением водного раствора хлорида железа (II), содержащего полиакриловую кислоту и небольшие количества ионов Pd (II), при помощи NaBH_4 . По мнению авторов присутствие ионов палладия в растворе явилось одним из основных факторов, приводящих к получению наночастиц неокисленного железа.

ПРИМЕНЕНИЕ

К настоящему моменту, применение магнитных наночастиц наиболее широко развивается в биологии и медицине, затем следуют хранение и запись информации и прочие области науки и техники.

При размерах от нескольких до десятков нанометров подавляющее число магнитных материалов в виде наночастиц проявляют особое, характерное для них магнитное поведение – суперпарамагнетизм. В этом случае, магнитный момент частицы неустойчив к воздействию тепловой энергии, в то время как индивидуальные моменты атомов сохраняют свое упорядоченное состояние относительно друг друга, что приводит к исчезновению гистерезиса при сохранении сигмоидальной формы кривой намагниченности $M(B)$ -H.

Такое резкое изменение в магнитных свойствах происходит в результате уменьшения частицы материала ниже определенного критического значения – размера магнитного домена, и следовательно, трансформации мультидоменной магнитной структуры, присущей макроскопическим материалам, в однодоменную структуру – присущую наночастицам. В макроскопических телах домены (группа спинов соориентированных в одном направлении и изменяющихся коллективно) разделены друг от друга доменными стенками, и имеют характеристический размер и соответствующие энергии образования и существования. Движение доменных стенок, в большинстве случаев, является причиной изменения направления намагниченности на обратное. В больших частицах образование доменов является энергетически выгодным процессом, в то время как с уменьшением размера, ниже некоторого критического значения (индивидуального для каждого магнитного материала), разделение областей намагниченности на домены становится энергетически невыгодным процессом и частица становится однодоменной. В этом случае изменение

намагниченности больше не связано с движением доменных стенок, а требует когерентного вращения спинов, что выражается в росте коэрцитивности. Чем меньше становится размер частицы по отношению к критическому, тем тепловые флуктуации оказывают большее влияние на движение спинов и система становится суперпарамагнитной [13, 14, 88].

В общем случае, при включении внешнего магнитного поля, для поворота магнитного момента частицы в ориентацию, отвечающую минимуму энергии, требуется преодолеть энергетический барьер $\Delta E \approx K_V V$ (K_V – константа объемной анизотропии, V – объем частицы). Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной наночастицы с одноосной анизотропией при условии $\Delta E/k_B T \geq 1$ была получена Неелем [89]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$$

Прямая зависимость ΔE от V является главной причиной почему суперпарамагнетизм (т.е. термически активируемое вращение магнитного момента) критичен для малых частиц, т.к. ΔE для них сравнима с $k_B T$ при комнатной температуре. Следствием подобного ротационного механизма является возможность создания наночастиц с контролируемой коэрцитивностью, что собственно и легло в основу серьезных достижений в области хранения информации и биомедицинского применения [95, 137]. В настоящее время реально широко используются два типа биомедицинских применений магнитных наночастиц – использование их в качестве контрастных агентов в магнито-резонансной томографии (МРТ) [111], для усиления контраста клеток специфического типа и второе – возбуждение контролируемых тепловых эффектов в заданных областях (гипертермия) [37]. Каждый полный цикл петли гистерезиса в любом магнитном материале сопровождается потерей энергии пропорциональной площади петли. Подобранные магнитные наночастицы с определенной коэрцитивностью и введя их в нужную область организма, например в злокачественную опухоль, и затем приложив внешнее магнитное поле, можно вызвать локальный разогрев, который в свою очередь либо уничтожит вредные клетки напрямую или же, при небольшом нагревании, повысит эффективность хемо- или радиотерапии в локальном месте, а не во всем организме целиком, что уменьшает вред, наносимый всему организму при традиционных методах лечения.

В качестве контрастного агента для МРТ используются наночастицы магнетита Fe_3O_4 [17], бислойные наночастицы $Fe@Fe_3O_4$ [110] и $Fe_3O_4@SiO_2$ [158]. Следует заметить, что наночастицы применяют не в «голом» виде, а предварительно модифицированные различными биохимическими веществами, которые взаимодействуя с поверхностью и влияя на магнитные свойства повышают контраст, а с другой стороны, предохраняют наночастицы от быстрого фагоцитоза, т.е. выведения из организма за счет реакции иммунитета, что позволяет существенно уменьшить количество вводимых наночастиц в организм. Подробно с техниками и методами модификации поверхности наночастиц оксидов железа можно ознакомиться в обзорах [116, 48].

В гипертермии помимо чистого магнетита [55], также применяют наночастицы магнетита допированные ионами гадолиния [34] (за счет чего достигается увеличение в скорости специфического поглощения энергии, а следовательно КПД процесса в целом), а также феррита кобальта – $CoFe_2O_4$ [130].

Из других применений магнитных наночастиц следует выделить направленный перенос лекарств и генов [25, 82, 154], сепарацию как биологических объектов (вирусы, бактерии) [63] так и загрязняющих окружающую среду веществ (удаление органических отходов из воды, с последующей их каталитической переработкой, тут магнитные наночастицы выполняют три функции: адсорбент, сепарируемый носитель и катализатор) [160], а также токсинов из воды [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Изложенный выше материал показывает возможности химиков-синтетиков влиять на магнитные характеристики синтезируемых наночастиц путём изменения их морфологии: размеров, формы и состава, соотношения ядро-оболочка, расположения частиц в матрице; температурная обработка (отжиг) может менять кристаллическую структуру ядра и оболочки и т.п. Отдельные типы магнитных наночастиц доступны уже сейчас, некоторые фирмы производят и поставляют образцы. В использовании магнитных частиц в биологии и медицине (прежде всего, для лечения рака), намечился значительный прогресс и дальнейшие перспективы здесь остаются весьма благоприятными. Считается, что развитие электроники во многом связано с использованием магнитных свойств наночастиц, о чем свидетельствуют многочисленные работы по спинтронике – новой области, в которой магнитные и электронные свойства нанообъектов могут использоваться в тесной взаимосвязи [16].

Проведенный анализ (далеко не полный) опубликованных за последние годы работ по синтезу магнитных наночастиц показывает актуальность и огромную практическую значимость этих уникальных объектов. Здесь открывается большой простор для работы юхимиков-синтетиков в тесном сотрудничестве с физиками, биологами и медиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., "Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии.", *Росс. Хим. Журнал*, 2000, XLIV, 6, 23-31.
2. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А., «Микрогранулы и наночастицы на их поверхности», *Неорганические материалы*, 2005, 41, 10, 1159-1175.
3. Губин С.П., Кособудский И.Д., «Металлические кластеры в полимерных матрицах», *Успехи химии*, 1983, 52, 1350-1364.
4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю., «Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства», 2005, *Успехи Химии*, 74, 6, 539-574.
5. Розенцвейг Р., *Феррогидродинамика*, Москва, Мир, 1989, 467.
6. Такетоми С., С. Тикадзуми, *Магнитные жидкости*, Москва, Мир, 1993, 272.
7. Турова Н.Я., *Неорганическая Химия в Таблицах*, Москва, Издательство ВХК РАН, 1997, 116.
8. Ammar S., Jouini N., Fievet F., Beji Z., Smiri L., Moline P., Danot M., Greneche J.M., "Magnetic Properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium", *J.Phys.:Condens Matter*, 2006, 18, 9055-9069.
9. Ashoori R.C., "Electrons in Artificial Atoms", *Nature*, 1996, 379, 413-419.
10. Balazs A.C., Emrick T., Russel T.P., "Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meets", *Science*, 2006, 314, 1107-1110.
11. Ban I., Drogenik M., Makovec D., "The synthesis of iron-nickel alloy nanoparticles using a reverse micelle technique", *JMMM*, 2006, 307, 250-256.
12. Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A., "A Facile Thermolysis Route to Monodisperse Ferrite Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 41, 12374-12375.
13. Bean C.P., Jacobs I.S., "Magnetic Granulometry and Super-Paramagnetism", *J. Appl. Phys.*, 1956, 27, 1448-1452.
14. Bean C.P., Livingston J.D., "Superparamagnetism", *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 120S-129S.
15. Berger P., Adelman N.B., Beckman K.J., Campbell D.J., Ellis A.B., Lisensky G.C., "Preparation and properties of an Aqueous Ferrofluid", *Journ. Chem. Education*, 1999, 76, 7, 943-948.
16. Bernard-Mantel A., Seneor P., Lidgi N., Munoz M., Cros V., Fusil S., Bouzehouane K., Deranlot C., Vaures A., Petroff F., Fert A., "Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle: A step towards nanospintronics", *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 062502-062505.
17. Braehler M., Georgieva R., Buske N., Muller A., Muller S., Pinkernelle J., Teichgraber U., Voigt A., Baumler H., "Magnetite-Loaded Carrier Erythrocytes as Contrast Agents For Magnetic Resonance Imaging", *Nanoletters*, 2006, 6, 11, 2505-2509.
18. Cabot A., Puentes V.F., Shevchenko E., Yin Y., Balcells L., Markus M.A., Huges S. M., Alivisatos A.P., "Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 10358-10360.
19. Cao X., Gu L., "Spindly cobalt ferrite nanocrystals: preparation, characterization and magnetic properties", *Nanotechnology*, 2005, 16, 180-185.

20. Chaubey G.S., Barcena C., Poudyal N., Rong C., Gao J., Sun S., Liu J.P., "Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 7214-7215.
21. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., "Magnetic Properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles", *J. Appl. Phys.*, 1994, 76, 10, 6316-6318.
22. Chen K., Bakuzis A.F., Luo W., "Improving surfactant grafting in magnetic colloids", *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252, 6379-6382.
23. Chen M., Nickles D.E., "Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_{100-x-y}$ Nanoparticles", *Nanoletters*, 2002, 2, 3, 211-214.
24. Chen M., Nikles D.E., "Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 10, 8477-8479.
25. Chen S., Li Y., Guo C., Wang J., Ma J., Liang X., Yang L.-R., Liu H.-Z., "Temperature-Responsive Magnetite/PEO-PPO-PEO Block Copolymer Nanoparticles for Controlled Drug Targeting Delivery", *Langmuir*, 2007, 23, 12669-12676.
26. Chushkin Y., Chitu L., Halahovets Y., Luby S., Majkova E., Satka A., Leo G., Giersig M., Hilgendorff M., Holy V., Konovalov O., "GISAXS studies of self-assembling of colloidal Co nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. C*, 2006, 26, 1136-1140.
27. Colier C.P., Vossmeier T., Heath J.R., "Nanocrystal Superlattices", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1998, 49, 371-404.
28. Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., Oliveira A.J.A., Zarbin A.J.G., "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 311, 461-468.
29. Cozzoli P.D., Snoeck E., Garcia M.A., Giannini C., Guagliardi A., Cervellino A., Gozzo F., Hernando A., Achterhold K., Ciobanu N., Parak F.G., Cingolani R., Manna L., "Colloidal Synthesis and Characterization of Tetrapod-Shaped Magnetic Nanocrystals", *Nanoletters*, 2006, 6, 9, 1966-1972.
30. Deng H., Li X., Peng Q., Wang X., Chen J., Li Y., "Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 2782-2785.
31. Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B., "Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles", *Nature Materials*, 2005, 4, 750-753.
32. Diniega D.P., Bawendi M.G., "A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 12, 1788-1791.
33. Ditsch A., Laibinis P.E., Wang D. I. C., Hatton T.A., "Controlled Clustering and Enhanced Stability of Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles", *Langmuir*, 2005, 21, 6006-6018.
34. Drake P., Cho H.-J., Shih P.-S., Kao C.-H., Lee K.-F., Kuo C.-H., Lin X.-Z., Lin Y.-J., "Gd-doped iron-oxide nanoparticles for tumor therapy via magnetic field hyperthermia", *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 4914-4918.
35. Du G.H., Liu Z.L., Xia X., Chu Q., Zhang S.M., "Characterization and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2006, 39, 285-291.
36. Du J., Gao Y., Chai L., Zou G., Li Y., Qian Y., "Hausmannite Mn_3O_4 nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties", *Nanotechnology*, 2006, 17, 4923-4928.
37. Fortin J.-P., Wilhelm C., Servais J., Menager C., Bacri J.-C., Gazeau F., "Size-Sorted Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2628-2635.
38. Frandsen C., Morup S., "Reversible aggregation and magnetic coupling of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles", *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, 18, 7079-7084.

39. Gao M., Deng C., Fan Z., Yao N., Xu X., Yang P., Zhang X., "A Simple Pathway to the Synthesis of Magnetic Nanoparticles with Immobilized Metal Ions for the Fast Removal of Microcystins in Water", *Small*, 2007, 3, 10, 1714-1717.
40. Garnweitner G., Neiderberger M., "Nonaqueous and Surfactant-free Synthesis Routes to Metal Oxide Nanoparticles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89, 6, 1801-1808.
41. Ge J., Hu Y., Biasini M., Dong C., Guo J., Beyermann W.P., Yin Y., "One-Step Synthesis of Highly Water-Soluble Magnetite Colloidal Nanocrystals", *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 7153-7161.
42. Ge J., Hu Y., Biasini M., Beyermann W.P., Yin Y., "Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 4342-4345.
43. Ge J., Hu Y., Yin Y., "Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7428-7431.
44. Ghosh M., Biswas K., Sundaresan A., Rao C.N.R., "MnO and NiO magnetic nanoparticles: synthesis and magnetic properties", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 106-111.
45. Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C., "Borohydride reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles", *Langmuir*, 1993, 9, 162-169.
46. Gräf C.P., Birringer R., Michels A., "Synthesis and magnetic properties of cobalt nanocubes", *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 212401-212405.
47. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D., "Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers", *Int. J. Mater. Prod. Tech.*, 2005, 23, 1-2, 2-25.
48. Gupta A.G., Gupta M., "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Biomaterials*, 2005, 26, 3995-4021.
49. He Y., Sahoo Y., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Swihart M.T., "Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8, 335-342.
50. Hong R.Y., Pan T.T., Han Y.P., Li H.Z., Ding J., Han S., "Magnetic field synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles used as a precursor of ferrofluids", *JMMM*, 2007, 310, 37-47.
51. Hormes J., Modrow H., Bonnemann H., Kumar C.S.S.R., "The Influence of various coatings on the electronic, magnetic, and geometrical properties of cobalt nanoparticles (invited)", *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 10R102-10R102-6.
52. Huang K.C., Ehrmann S.H., "Synthesis of Iron Nanoparticles via Chemical Reduction with Palladium Ion Seeds", *Langmuir*, 2007, 23, 1419-1426.
53. Hyeon T., "Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles", *Chem. Commun.*, 2003, 927-934.
54. Jana N.R., Chen Y., Peng X., "Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach", *Chem. Mater.*, 2004, 16, 3931-3935.
55. Kalambur V.S., Longmire E.K., "Cellular Level Loading and heating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles", *Langmuir*, 2007, 23, 12329-12336.
56. Kang S., Miao G.X., Shi S., Jia Z., Nikles D.E., Harrel J.W., "Enhanced Magnetic Properties of Self-Assembled FePt nanoparticles with MnO Shell", *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1042-1043.
57. Kechrakos D., Trohidou K.N., "Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles", *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 12169-12177.
58. Khedr M.H., Omar A.A., Abdel-Moarty S.A., "Magnetic nanocomposites: preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 281, 8-14.

59. Kovalenko M.V., Bodnarchuk M.I., Lechner R.T., Hessler G., Schaffler F., Heiss W., "Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 6352-6353.
60. Lagunas A., Jimeno C., Font D., Sola L., Pericas M.A., "Mechanistic Studies on the Conversion of Dicobalt Octacarbonyl into Colloidal Cobalt Nanoparticles", *Langmuir*, 2006, 22, 3823-3829.
61. Lee D.C., Ghezelbash A., Stowell C.A., Korgel B.A., "Synthesis and Magnetic Properties of Colloidal MnPt_3 Nanocrystals", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 42, 20906-20911.
62. Lee H.H., Yamaoka S., Murayama N., Shibata J., "Dispersion of Fe_3O_4 suspensions using sodium dodecylbenzene sulfonate as dispersant", *Materials Letters*, 2007, 61, 3974-3977.
63. Lee I.S., Lee N., Park J., Kim B.H., Yi Y.-W., Kim T., Kim T.K., Lee I.H., Paik S.R., Hyeon T., "Ni/NiO Core/Shell Nanoparticles for Selective Binding and Magnetic Separation of Histidine-Tagged Proteins", *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10658-10659.
64. Leeuwen D.A., Ruitenbeek J.M., Jongh L.J., Ceriotti A., Pacchioni G., Haberlen O.D., Rosch N., "Quenching of Magnetic Moments by Ligand-Metal Interactions in Nanosized Magnetic Metal Clusters", *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73, 10, 1432-1436.
65. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D., "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1770-1783.
66. Li J.J., Wang A., Guo W., Keay J.C., Mishima T.D., Johnson M.B., Peng, X., "Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 12567-12575.
67. Li Y., Liu J., Wang Y., Wang Z.L., "Preparation of Monodispersed Fe-Mo Nanoparticles as the Catalyst for CVD Synthesis of Carbon Nanotubes", *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1008-1014.
68. Li Y., Afzaal M., O'Brian P., "The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2175-2180.
69. Li Z., Sun Q., Gao M., "Preparation of Water-Soluble Magnetite Nanocrystals from Hydrated Ferric Salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism Leading to Fe_3O_4 ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 123-126.
70. Liao Q., Tannenbaum R., Wang Z.L., "Synthesis of FeNi_3 Alloyed Nanoparticles by Hydrothermal Reduction", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14262-14265.
71. Lin X.M., Samia A.C.S., "Synthesis, Assembly and Physical Properties of magnetic nanoparticles", *JMMM*, 2006, 305, 100-109.
72. Lisiecki I., Salzemann C., Parker D., Albouy P.-A., Pileni M.P., "Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in fcc Supracrystals: I, Structural Investigation", *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 12625-12631.
73. Lisiecki I., Parker D., Salzemann C., Pileni M.P., "Face-Centered Cubic Supra-Crystals and Disordered Three-Dimensional Assemblies of 7.5 nm Cobalt Nanocrystals: Influence of the Mesoscopic Ordering on the Magnetic Properties", *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4030-4036.
74. Lisiecki I., Pileni M.P., *Langmuir*, 2003, 19, 9486-9489.
75. Liu X., Huang K., Zhou S., Zhao P., Meridor U., Frydman A., Gedanken A., "Phase transition from the ferromagnetic to superparamagnetic with a loop shift in 5-nm nickel particles", *JMMM*, 2006, 305, 504-508.
76. Liu X., Kaminski M.D., Guan Y., Chen H., Liu H., Rosengart A.J., "Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel", *JMMM*, 2006, 306, 248-253.
77. Lu A.-H., Salabas E.L., Schuth F., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1222-1244.

78. Martinez-Mera I., Espinoza-Pesqueira M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J., "Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature", *Materials Letters*, 2007, 61, 4447-4451.
79. Massart R., "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media", *IEEE Trans. Magn.*, 1981, Mag-17, 2, 1247-1248.
80. Meiklejohn W.H., Bean C.P., "New Magnetic Anisotropy", *Phys. Rev.*, 1957, 105, 904-913.
81. Mello Donega C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D., "Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method as a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals", *Small*, 2005, 1, 12, 1152-1162.
82. Mohapatra S., Mallick S.K., Maiti T.K., Ghosh S.K., Pramanik P., "Synthesis of highly stable folic acid conjugated magnetite nanoparticles for targeting cancer cells", *Nanotechnology*, 2007, 18, 385102-385111.
83. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G., "Synthesis and Characterisation of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30, 545-610.
84. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.", *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8706.
85. Murray C.B., Sun S., Doyle H., Betley T., "Monodisperse 3d Transition Metal (Co, Ni, Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices", *MRS Bulletin*, 2001, 26, 985-991.
86. Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R., "Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices", *IBM J. Res. & Dev.*, 2001, 45, 1, 47-56.
87. Nandwana V., Elkins K.E., Poudyal N., Chaubey G.S., Yano K., Liu J.P., "Size and Shape Control of Monodisperse FePt Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 4185-4189.
88. Neel L., "Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles", *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1949, 228, 664-668.
89. Neel L., "The interpretation of the magnetic properties of the rare earth ferrites", *CR Acad. Sci. Paris*, 1954, 239, 33-35.
90. Neiderberger M., "Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles", *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 793-800.
91. Neiderberger M., Garnweitner G., "Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles", *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7282-7302.
92. Ngo A.T., Richardi J., Pileni M.P., "Mesoscopic Solid Structures of 11-nm Maghemite gamma-Fe₂O₃ nanocrystals: Experiment and Theory", *Langmuir*, 2005, 21, 10234-10239.
93. Nicolais L., Carotenuto G., *Metal-Polymer Nanocomposites*, New York, Wiley Interscience, 2005, 300.
94. Pang S.C., Chin S.F., Anderson M.A., "Redox Equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of the pH and redox potential", *J. Colloid and Interface Sci.*, 2007, 311, 94-101.
95. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J., "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *J. Phys. D*, 2003, 36, R167-R181.
96. Park J., Kang E., Son S.U., Park H.M., Lee M.K., Kim J., Kim K.W., Noh H.-J., Park J.-H., Bae C.J., Park J.-G., Hyeon T., "Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction", *Advanced Materials*, 2005, 17, 4, 429-434.
97. Park J., Lee E., Hwang N.-M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hyeon T., "One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 2872-2877.

98. Park J., An K., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hwang N.-M., Hyeon T., "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals", *Nature Materials*, 2004, 3, 891-895.
99. Parker D., Lisiecki I., Salzemann C., Pileni M.P., "Emergence of New Collective Properties of Cobalt Nanocrystals Ordered in fcc Sypracrystals: II, Magnetic Investigation", *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 12632-12638.
100. Peng S., Wang C., Xie J., Sun S., "Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 10676-1067.
101. Perez-Dieste V., Castellini O.M., Crain J.N., Eriksson M.A., Kirakosian A., Lin J.-L., McChesney J.L., Himpfel F.J., Black C.T., Murray C.B., "Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 24, 5053-5055.
102. Petit C., Taleb A., Pileni M.P., "Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties", *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 1805-1810.
103. Petit C., Legrand J., Russier V., Pileni M.P., "Three dimensional arrays of cobalt nanocrystals: Fabrication and magnetic properties", *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 3, 1502-1508.
104. Pileni M.P., "Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals", *Advanced Functional Materials*, 2001, 11, 5, 323-336.
105. Pileni M.P., "Reverse micelles: a microreactor", *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 9661-9668.
106. Pileni M.P., "The Role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals", *Nature Materials*, 2003, 2, 145-150.
107. Poddar P., Gass J., Rebar D.J., Srinath S., Srikanth H., Morrison S.A., Carpenter E.E., "Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles", *JMMM*, 2006, 307, 227-231.
108. Puentes V.F., Krishnan K.M., Alivisatos A.P., "Colloidal Nanocrystals Shape and Size Control: The Case of Cobalt", *Science*, 2001, 291, 2115-2117.
109. Puentes V.F., Zanchet D., Endormez C.K., Alivisatos A.P., "Synthesis of hcp-Co Nanodiscs", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 43, 12874-12880.
110. Qiang Y., Antony J., Sharma A., Nutting J., Sikes D., Meyer D., "Iron/iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications", *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8, 489-496.
111. Qin J., Laurent S., Lo Y.S., Roch A., Mikhaylova M., Bhujwala Z.M., Muller R.N., Muhammed M., "A high-performance Magnetic Resonance Imaging T₂ contrast agent", *Advanced Materials*, 2007, 19, 1874-1878.
112. Rochfort G.L., Rieke R.D., *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 348-355.
113. Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P., "A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 11595-11596.
114. Roy S., Ghose J., "Mössbauer study of nanocrystalline cubic CuFe₂O₄ synthesized by precipitation in polymer matrix", *JMMM*, 2006, 307, 32-37.
115. Russier V., Petit C., Legrand J., Pileni M.P., "Collective magnetic properties of cobalt nanocrystals self-assembled in a hexagonal network: Theoretical model supported by experiments", *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 6, 3910-3916.
116. Salgueirino-Maceira V., Correa-Duarte M.A., "Increasing the Complexity of Magnetic Core/Shell Structured Nanocomposites for Biological Applications", *Advanced Materials*, 2007, 19, 4131-4144.
117. Samia A.C.S., Hyzer K., Schlueter J.A., Qin C.-J., Jiang J.S., Bader S.D., Lin X.-M., "Ligand Effect on the Growth and the Digestion of Co Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4126-4127.

118. Schmid G., *Nanoparticles: From Theory to Application*, New York, Wiley Interscience, 2004, 443.
119. Seo S.S., Shim J.H., Oh S.J., Lee E.K., Hur N.H., Park J.T., "Phase- and Size-Controlled Synthesis of Hexagonal and Cubic CoO Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6188-6189.
120. Sergeev G.B., Petrukhina M.A., "Encapsulation of Small Metal Particles in Solid Organic Matrices", *Prog. Solid. St. Chem.*, 1996, 24, 183-211.
121. Seto T., Koga K., Akinaga H., Takano F., Orii T., Hirasawa M., "Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles", *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8, 371-378.
122. Shao H., Huang Y., Lee H.S., Suh Y.J., Kim C.O., "Cobalt nanoparticles synthesis from $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ by thermal decomposition", *JMMM*, 2006, 304, e28-e30.
123. Shao H., Huang Y., Lee H.S., Suh Y.J., Kim C.O., "Effect of surfactants on the size and shape of cobalt nanoparticles synthesized by thermal decomposition", *J. Appl. Phys.*, 2006, 99, 08N702-08N702-3.
124. Shevchenko E.V., Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M., Weller H., "Colloidal Synthesis and Self-assembly of CoPt_3 Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11480-11485.
125. Shevchenko E.V., Talapin D.V., Kotov N.A., O'Brien S., Murray C.B., "Structural Diversity in Binary Nanoparticle Superlattices", *Nature*, 2006, 439, 55-59.
126. Shukla N., Liu C., Jones P.M., Weller D., "FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles", *JMMM*, 2003, 266, 178-184.
127. Shukla N., Svedberg E.B., Ell J., Roy A.J., "Surfactant effects on the shapes of cobalt nanoparticles", *Materials Letters*, 2006, 60, 1950-1955.
128. Shull R.D., "Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles", *IEEE Trans. Mag.*, 1993, 29, 2614-2615.
129. Sivakumar M., Takami T., Ikuta H., Towata A., Yasui K., Tuziuti T., Kozuka T., Bhattacharya D., Iida Y., "Fabrication of Zinc Ferrite Nanocrystals by Sonochemical Emulsification and Evaporation: Observation of Magnetization and Its Relaxation at Low Temperature", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 15234-15243.
130. Skumiel A., "Suitability of water based magnetic fluid with CoFe_2O_4 particles in hyperthermia", *JMMM*, 2006, 307, 85-90.
131. Srajer G., Lewis L.H., Bader S.P., Epstein A.J., Fadley C.S. et al., "Advances in nanomagnetism via X-ray techniques", *JMMM*, 2006, 307, 1-31.
132. Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A., "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic Nanocrystal Superlattices," *Science*, 2000, 287, 1989-1992.
133. Sun S., Murray C.B., "Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices", *J. Appl. Phys.*, 1999, 85, 4325-4330.
134. Sun S., Anders S., Thompson T., Baglin J.E.E., Toney M.F., Hamann H.F., Murray C.B., Terris B.D., "Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 5419-5425.
135. Tang Z., Kotov N.A., "One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise", *Adv. Mater.*, 2005, 17, 8, 951-962.
136. Tang Z., Sheng P., "Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena", New York, Taylor and Francis, 2003, 272.
137. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carreno T., Serna C.J., "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *J. Phys. D*, 2003, 36, R182-R197.

138. Tartaj P., Gonzalez-Carreno T., Ferrer M.L., Serna C.J., "Metallic Nanomagnets Randomly Dispersed in Spherical Colloids: Toward a Universal Route for the Preparation of Colloidal Composites Containing Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6304 -6307.
139. Uheida A., Iglesias M., Fontas C., Hidalgo M., Salvado V., Zhang Y., Muhammed M., "Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles", *J. Colloid and Interface Sci.*, 2006, 301, 402-408.
140. Ung D., Soumare Y., Chakroune N., Viau G., Vaulay M.J., Richard V., Fievet F., "Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol", *Chem Mater*, 2007, 19, 8, 2084-2094.
141. Vereda F., Vicente J., Hilgado-Alvarez R., "Influence of a Magnetic Field on the Formation of Magnetite Particles via Two Precipitation Method", *Langmuir*, 2007, 23, 7, 3581-3589.
142. Wan S., Huang J., Yan H., Liu K., "Size-controlled preparation of magnetite nanoparticles in the presence of graft copolymers", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 298-303.
143. Wan S., Zheng Y., Liu Y., Yan H., Liu K., "Fe₃O₄ Nanoparticles coated with homopolymers of glycerol mono(meth)acrylate and their block copolymers", *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3424-3430.
144. Wang Z.L., Dai Z., Sun S., "Polyhedral Shapes of Cobalt Nanocrystals and Their Effect on Ordered Nanocrystal Assembly", *Adv. Mater.*, 2000, 12, 24, 1944-1946.
145. Wei X.-W., Zhu G.-X., Xia C.-J., Ye Y., "A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon", *Nanotechnology*, 2006, 17, 4307-4311.
146. Weller D., Doerner M.F., "Extremely High-Density Longitudinal Magnetic Recording Media", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30, 611-644.
147. Willard M.A., Kurihara L.K., Carpenter E.E., Calvin S., Harris V.G., "Chemically prepared magnetic nanoparticles", *Int. Mater. Rev.*, 2004, 49, 3-4, 125-170.
148. Wu Z.Y., Liu C.M., Guo L., Hu R., Abbas M.I., Hu T.D., Xu H.B., "Structural Characterization of Nickel Oxide Nanowires by X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 2512-2515.
149. Xia H.B., Yi J., Foo P.S., Liu B., "Facile Fabrication of Water-Soluble Magnetic Nanoparticles and Their Spherical Aggregates", *Chem. Mater*, 2007, 19, 4087-4091.
150. Xiong G., Joly A.G., Holtom G.P., Wang C., McCreedy D.E., Beck K.M., Hess W.P., "Excited Carrier Dynamics of α -Cr₂O₃/ α -Fe₂O₃ Core-Shell Nanostructures", *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 16937-16940.
151. Yang H., Ogawa T., Hasegawa D., Chinnasamy C.N., Takahashi M., "Heterogeneous-nucleation synthesis of monodisperse ϵ -cobalt nanoparticles using palladium seeds", *JMMM*, 2006, 304, e10-e12.
152. Yang S., Liu H., "A novel approach to hollow superparamagnetic magnetite/polystyrene nanocomposite microspheres via interfacial polymerization", *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 4480-4487.
153. Yin Y., Alivisatos A.P., "Colloidal Nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface", *Nature*, 2005, 437, 664-670.
154. Yoon T.-J., Kim J.S., Kim B.G., Yu K.N., Cho M.-H., Lee J.-K., "Multifunctional Nanoparticles Possessing A "Magnetic Motor Effect" for Drug or Gene Delivery", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 1068-1071.
155. Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L., "Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts", *Chem. Commun.*, 2004, 2306-2307.
156. Yuan J.J., Armes S.P., Takabayashi Y., Prassides K., Leite C.A.P., Galembeck F., Lewis A.L., "Synthesis of biocompatible poly[2-(metacryloyloxy)ethyl phosphorylcholine]-coated Magnetite Nanoparticles", *Langmuir*, 2006, 22, 26, 10989-10993.

157. Zeng H., Li J., Wang Z.L., Liu J.P., Sun S., "Bimagnetic core/shell FePt@Fe₃O₄ nanoparticles", *Nanoletters*, 2004, 4, 1, 187-190.
158. Zhang C., Wangler B., Morgenstern B., Zentgraf H., Eisenhut M., Untenecker H., Kruger R., Huss R., Seliger C., Semmler W., Kiessling F., "Silica- and alokoxysilane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles: a promising tool to label cells for magnetic resonance imaging", *Langmuir*, 2007, 23, 1427-1434.
159. Zhang J., Takahashi Y.K., Gopalan R., Hono K., "Microstructures and coercivities of SmCox and Sm(Co,Cu)₅ films prepares by magnetron spttering", *JMMM*, 2007, 310, 1-7.
160. Zhong L.-S., Hu J.-S., Liang H.-P., Cao A.-M., Song W.-G., Wan L.-J., "Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment", *Adv. Mater.*, 2006, 18, 2426-2431.