

УДК 537.6

Методы синтеза магнитных жидкостей (обзор)*

С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: khmel@itp.nsc.ru

Проведен обзор современного состояния исследований в области методов синтеза магнитных жидкостей. Основной упор сделан на анализ методов, в которых используются магнитные наночастицы в инертной оболочке.

Ключевые слова: магнитная жидкость, коллоидный раствор, наночастицы в углеродной оболочке.

Введение

Магнитная жидкость (МЖ) представляет собой устойчивый коллоидный раствор на основе магнитных наночастиц в базовой жидкости. Магнитную жидкость также называют феррожидкостью или ферромагнитной жидкостью, на английском языке соответственно — magnetic fluid, magnetic nanofluid, magnetic liquid или ferrofluid (Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014; Vekas et al., 2009; Odenbach, 2009). Впервые МЖ были синтезированы в середине 60-х годов двадцатого века (Papell, 1965; Rosensweig, Kaiser, 1967). С этого времени начались интенсивные исследования свойств МЖ, поиск новых методов синтеза МЖ и областей их практического использования. Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем, поэтому они представляют большой интерес для практических применений. МЖ широко используются в энергетике (интенсификация теплообмена, магнитные уплотнения, магнитные смазки) (Joseph, Mathew, 2014; Odenbach, 2009; Орлов и др., 1976); для хранения и обработки информации (Брагинский, Тимофеев, 1987); в экологии (сбор нефтесодержащих загрязнений в воде, удаление органических отходов из воды с последующей их каталитической переработкой) (Баранов, Губин, 2009; Kaug et al., 2014); в медицине (адресная доставка лекарств, контрастирование для магнитной резонансной томографии, гипертермия) (Joseph, Mathew, 2014; Vekas et al., 2009; Odenbach, 2009; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Laurent et al., 2011; Mahmoudi et al., 2011; Sharifi et al., 2012); при обогащении полезных ископаемых (Joseph, Mathew, 2014).

Фундаментальные исследования свойств МЖ связаны с изучением их агрегативной устойчивости, магнитной гидродинамики, теплофизических свойств, динамики намагничивания и релаксации магнитных моментов в однодоменных ферромагнитных или

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0004).

ферритмагнитных частицах. Отметим одну из первых работ по анализу физических свойств МЖ (Шлиомис, 1974).

К настоящему времени благодаря развитию нанотехнологий, созданию нового поколения аналитических приборов и прогрессу вычислительной техники понята и описаны многие физические явления в МЖ, расширены области их практического использования и созданы новые методы синтеза. Интерес к исследованию и применению магнитных жидкостей продолжает расти. За последние пять лет в ведущих мировых изданиях опубликовано несколько десятков обзорных работ (многие из них цитируются в настоящей статье).

Важными задачами при получении МЖ являются защита коллоидных частиц от окисления и предотвращение их агломерации и коагуляции как в процессе получения, так и при переводе частиц в коллоидное состояние в жидкости-носителе. Также для ряда приложений, например в медицине, требуется устранение возможности взаимодействия материала магнитной частицы с окружающей средой. Решают эти задачи двумя способами. В большинстве методов получения МЖ на стадии синтеза наночастиц используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Вторым способом является синтез магнитных наночастиц, находящихся в оболочке, которая не позволяет частицам сближаться на расстояние, при котором их уже будет невозможно разделить ультразвуковым воздействием.

В представленном обзоре подробно рассмотрены методы синтеза магнитных наночастиц в углеродной оболочке и использование этих наночастиц для синтеза МЖ. Другие методы синтеза наночастиц в других инертных оболочках будут отмечены особо. Для полноты картины представлены общие свойства МЖ и рассмотрены современные методы синтеза МЖ на основе обзорных работ, опубликованных за последние годы.

1. Общие свойства магнитных жидкостей

Магнитная жидкость состоит из дисперсной твердой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора. Свойства магнитной жидкости определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов, варьируя которые, можно в довольно широких пределах изменять свойства МЖ.

Магнитные наночастицы вследствие малости их размеров (5–15 нм) находятся в интенсивном броуновском движении, что обеспечивает седиментационную устойчивость магнитных коллоидов и их равномерное распределение по объему жидкости. Для агрегативной и пространственной устойчивости коллоидных систем на основе магнитных частиц необходимо, чтобы сближение частиц вызывало появление сил отталкивания между ними. Это может достигаться двумя способами: либо путем введения в МЖ определенного количества стабилизатора — ПАВ, либо за счет использования ионной жидкости в качестве несущей. На рис. 1 приведена структура магнитной жидкости, стабилизированной ПАВ (Odenbach, 1998; Sharifi et al., 2012). Обычно в качестве ПАВ используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, строение которых характеризуется наличием короткой функциональной группы (щелочной, кислотной и др.) и длинной хвостовой цепочки (углеводородной, фторуглеродной и др.). Часто в качестве классического стабилизатора для магнитных жидкостей используется олеиновая кислота.

Устойчивые магнитные жидкости содержат частицы размером 5–15 нм. Если размер частиц превышает 30–40 нм, то такие жидкости уже являются магнитореологическими. Их особенностью является резкое увеличение вязкости под воздействием магнитного поля, а в сильных полях они могут полностью затвердевать. Такое свойство позволяет отнести их к так называемым «умным» материалам с нелинейным откликом на внешнее воздействие (de Vicente et al., 2011; Lopez-Lopez et al., 2012). Магнитные частицы для МЖ являются однодоменными, для магнитореологических жидкостей — полидоменными. Классификации магнитных жидкостей по размерам магнитных частиц проведены

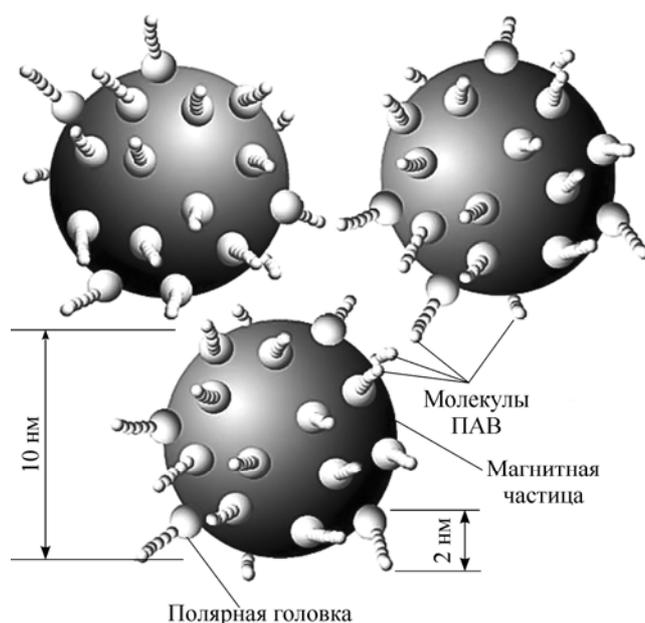


Рис. 1. Структура магнитной жидкости, стабилизированной ПАВ.

в работах (Joseph, Mathew, 2014; Lopez-Lopez et al., 2012). Отметим, что синтез, исследование и использование магнитных жидкостей начали интенсивно развиваться с 1960-х годов, т.е. задолго до появления термина «нанотехнология» (Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014; Vekas et al., 2009; Odenbach, 2009). Несмотря на название, ферромагнитные жидкости (МЖ) не проявляют ферромагнитных свойств, поскольку не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля. Поэтому МЖ являются парамагнетиками и их часто называют суперпарамагнетиками из-за высокой магнитной восприимчивости.

Так как магнетизм является проявлением коллективного взаимодействия атомных магнитных диполей, то на него оказывают сильное влияние температурный и пространственный факторы. Когда размер частицы ферромагнетика или ферримагнетика становится меньше критического значения, частица переходит из полидоменного в однодоменное состояние. Критический размер однодоменной частицы зависит от ее формы, температуры и кристаллической магнитоанизотропии. При дальнейшем уменьшении размера частицы тепловой энергии оказывается достаточно, чтобы хаотизировать магнитные диполи за короткий промежуток времени (Faraji et al., 2010, Jeong et al., 2007). Такие маленькие частицы не имеют собственного магнитного момента в отсутствии внешнего поля, но в его присутствии существенно усиливают магнитное поле. Эти частицы подобны парамагнитным атомам, но с очень большим собственным магнитным моментом. Они являются суперпарамагнетиками и в последнее время также используются для синтеза магнитных жидкостей (Faraji et al., 2010; Laurent et al., 2011; Mahmoudi et al., 2011; Jeong et al., 2007). На рис. 2 представлена классификация МЖ по размеру использованных наночастиц (Faraji et al., 2010; Jeong et al., 2007).

Эффективность технологий синтеза МЖ оценивается по достижению основных физических характеристик: коллоидальная стабильность в течение длительного времени, намагниченность насыщения, вязкость, диапазон рабочих температур. Качественные магнитные жидкости сохраняют устойчивость в течение двух–пяти лет и обладают при этом хорошей текучестью в сочетании с магнитными свойствами.

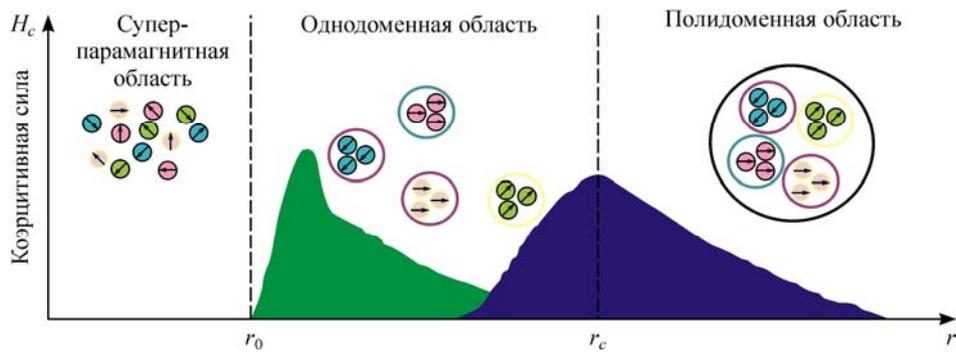


Рис. 2. Классификация МЖ по размеру наночастиц.

В качестве дисперсной магнитной фазы чаще всего используются ферромагнитные и ферримагнитные металлы и окислы металлов. Для синтеза МЖ используются металлы: Fe, Co, Ni, Gd; нитриды этих металлов (такие как Fe_xN); окислы металлов (прежде всего магнетит Fe_3O_4 и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$); биметаллические частицы сплавов (Ni-Fe, Fe-Pt, Fe-Co, Sm-Co). Также широко используются ферриты, т.е. химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами (ферримагнетики, см. рис. 3). Различают ферриты-шпинели с химической формулой MFe_2O_4 , где буквой М обозначается металл (MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$), и ферриты-гранаты с химической формулой $\text{MFe}_3\text{O}_{12}$ (Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014; Kaur et al., 2014; Faraji et al., 2010). Хотя металлы обладают наибольшей намагнитченностью насыщения, они очень чувствительны к окислению, особенно в высокодисперсном состоянии. Поэтому чаще всего в качестве магнитной дисперсной фазы используются наночастицы ферритов, включая магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeFe}_2\text{O}_4$, который используется чаще всего уже среди ферритов. В табл. 1, составленной на основе материалов (Губин и др., 2005), приведены данные железосодержащих материалов, которые применяются в МЖ.

Магнитные свойства МЖ определяются весовым содержанием твердой фазы, которое может достигать 25 %. Выбор магнитных материалов достаточно широк, но для получения коллоидных суспензий с достаточной стабильностью существенным фактором является хорошая совместимость наночастиц с поверхностно-активным веществом и жидкостью-носителем, что значительно сокращает этот выбор.

Важный компонент МЖ — это жидкость-носитель, которая может быть полярной или неполярной. Функция жидкости-носителя заключается в обеспечении среды, в которой “подвешиваются” частицы магнитного материала. Выбор жидкости сильно зависит от области применения МЖ. К настоящему времени используется широкий спектр жид-

костей-носителей: вода, этанол, пентанол, гликоли, перфторполиэтилены, синтетические сложные эфиры, трансформаторные масла, фреоны, стирол, метилэтилкетон, керосин, различные синтетические углеводороды и органические растворители, такие как

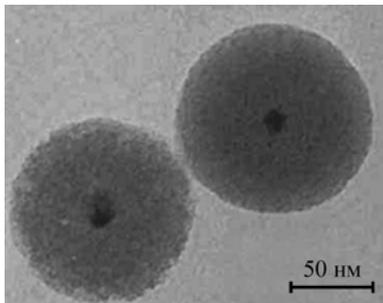


Рис. 3. Фотография, полученная на электронном микроскопе. Темное пятно в центре — феррит кобальта, оболочка — диоксид кремния (Odenbach, 2009).

Таблица 1

Железосодержащие магнитные материалы (Kaur et al., 2014)

| Химическая формула | Обозначение и название | Кристаллическая структура и магнитные свойства |
|--|---|---|
| Fe | α -Fe | Кристаллическая фаза с объемно-центрированной кубической решеткой. |
| | γ -Fe | Кристаллическая фаза с грани-центрированной кубической решеткой. |
| | аморфное | Кристаллическая фаза отсутствует. |
| Fe ₂ O ₃ | α -Fe ₂ O ₃ (гематит) | Все ионы Fe ³⁺ имеют октаэдрическую координацию. |
| | γ -Fe ₂ O ₃ (маггемит) | γ -Fe ₂ O ₃ имеет катион-дефицитную АВ ₂ O ₄ шпинель, атомы металлов А и В находятся в тетраэдрических и октаэдрических условиях соответственно. |
| Fe ₃ O ₄ | Магнетит | Кубическая шпинель Fe ₃ O ₄ . Ферримагнетик при температуре ниже 858 К. |
| FeO | Вюстит | Кубический Fe ²⁺ оксид. Антиферромагнетик ($T_c = 185$ К) в конденсированном состоянии. |
| Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O | α -FeOOH (гетит) | Антиферромагнетик ($T_c = 393$ К) в конденсированном состоянии. |
| | β -FeOOH (акагениит) | Парамагнетик при 300 К. |
| | γ -FeOOH (гидрогематит) | Парамагнетик при 300 К. |
| | δ -FeOOH (фероксигит) | Ферримагнетик. |

гептан, бензол, толуол, минеральные и кремнийорганические масла, овощные масла (подсолнечное, рапсовое, касторовое) и силиконовые масла (Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014). Важными параметрами при выборе такой жидкости являются температура кипения, давление пара при повышенных температурах, точка замерзания. Жидкость-носитель не должна химически взаимодействовать с магнитной фазой и материалами, используемыми в устройстве.

Последний необходимый элемент МЖ — это стабилизатор магнитных наночастиц в жидкости-носителе. Наночастицы пребывают в интенсивном броуновском движении в объеме жидкости и могут сталкиваться друг с другом. Вещество-стабилизатор необходимо для того чтобы предотвратить коагуляцию магнитных наночастиц при столкновении за счет магнитных сил или сил Ван-дер-Ваальса и, более того, вообще предотвратить столкновение. Также стабилизаторы предотвращают окисление поверхности магнитной наночастицы. Обычно стабилизаторы — это поверхностно-активные вещества или полимеры, которые физически или химически адсорбируются на поверхности наночастицы. Олеиновая кислота — наиболее часто используемое ПАВ для стабилизации магнитных наночастиц, получаемых традиционным химическим методом, основанным на быстрой нейтрализации солей двух- и трехвалентного железа избытком водного раствора щелочи. Также для этих целей используется лимонная и винные кислоты, производные жирных кислот, олеат натрия, додециламин, карбоксиметилцеллюлоза натрия и другие химические вещества (Joseph, Mathew, 2014; Genc, Derin, 2014; Vekas et al., 2009; Sharifi et al., 2012; Barreto, 2012). Использование определенного ПАВ определяется функциональными свойствами МЖ. Так, в табл. 2 приведены химические вещества для стабилизации наночастиц в МЖ, используемых в биологических и медицинских целях.

2. Классификации методов синтеза магнитных наночастиц

Как уже отмечалось, процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц нужного размера и стабилизации их в жидкости-носителе. По вопросу синтеза магнитных наночастиц в настоящее время

Список веществ, которые могут быть использованы для стабилизации МЖ, применяемых в биомедицинских целях (Genc, Derin, 2014)

| Полимер/молекула | Характеристика |
|--------------------------------|---|
| Полиэтиленгликоль (ПЭГ, PEG) | Нековалентная фиксация ПЭГ на поверхности повышает биосовместимость. |
| Декстран | Стабилизатор коллоидных растворов. |
| Поливинилпирролидон (ПВП, PVP) | Стабилизатор коллоидных растворов. |
| Жирные кислоты | Коллоидная устойчивость, концевые функциональные карбоксильные группы. |
| Поливиниловый спирт (ПВС, PVA) | Предотвращает коагуляцию частиц, возбуждая монодисперсные частицы. |
| Полиакриловая кислота | Успешно применяется в клеточной биологии. |
| Полипептид | — |
| Фосфорилхолин | Стабилизатор коллоидных растворов. Недостаточно заполняет поверхность, облегчая коагуляцию частиц. |
| Хитозан | Природный катионный линейный полимер, который широко используется в качестве системы доставки невирусных генов; биосовместим, гидрофилен, используется в сельском хозяйстве, пищевой отрасли, медицине, биотехнологиях, текстильной отрасли, полимерной отрасли и для очистки воды. |
| Желатин | Используется как желирующий агент, является гидрофильным эмульгатором; биосовместим, природный полимер. |

опубликовано большое количество статей и обзоров, такие частицы находят широкое применение не только в приготовлении МЖ, но и в магнитных материалах, используемых в устройствах для магнитной записи и хранения информации, катализе, электронике, электротехнике и т.д. (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Kaur et al., 2014; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Jeong et al., 2007; Wen, Krishnan, 2011; Kharisov et al., 2012; Issa et al., 2013; Canfarotta, Piletsky, 2014; Gubin, 2009; Frey et al., 2009; Teja, Koh, 2009).

Существует несколько классификаций методов синтеза магнитных наночастиц. В некоторых работах (Faraji et al., 2010; Teja, Koh, 2009) классификация осуществлена по фазе, в которой происходит процесс образования магнитных наночастиц: жидкофазный, газофазный и твердофазный синтез. В жидкой фазе магнитные наночастицы синтезируются методами соосаждения, микроэмульсии, термического разложения, химического восстановления, гидротермическим или растворотермическим методами, а также сонохимическим и микроволновым методами. В газовой фазе их получают методами химического газофазного осаждения, дугового разряда, лазерного пиролиза, а в твердой фазе — методами сжигания и отжига (Faraji et al., 2010). Другая классификация разделяет методы синтеза по научным дисциплинам, а именно физические, химические и даже биологические (Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Abhilash et al., 2011). В работе (Mahmoudi et al., 2011) классификация приведена для синтеза суперпарамагнитных частиц окиси железа (т.е. магнетита, гематита, маггемита). Однако понятно, что она подходит для магнитных наночастиц другого состава, так как они могут быть синтезированы аналогично. Согласно этой работе, магнитные наночастицы изготавливаются преимущественно химическими методами, физические методы используются примерно в десять раз реже, а биологические — в сто раз реже (см. рис. 4). Химические методы применяются в жидкой фазе и включают в себя метод соосаждения и гидротермический метод, методы микроэмульсии, сонохимического и термического разложения. К физическим газофазным методам относятся: аэрозольный, газофазного осаждения, лазерной абляции и пиролиза, а метод размола шаровыми мельницами относится к твердофазным (Mahmoudi et al., 2011). В работе (Kharisov et al., 2012) к физическим методам синтеза магнитных

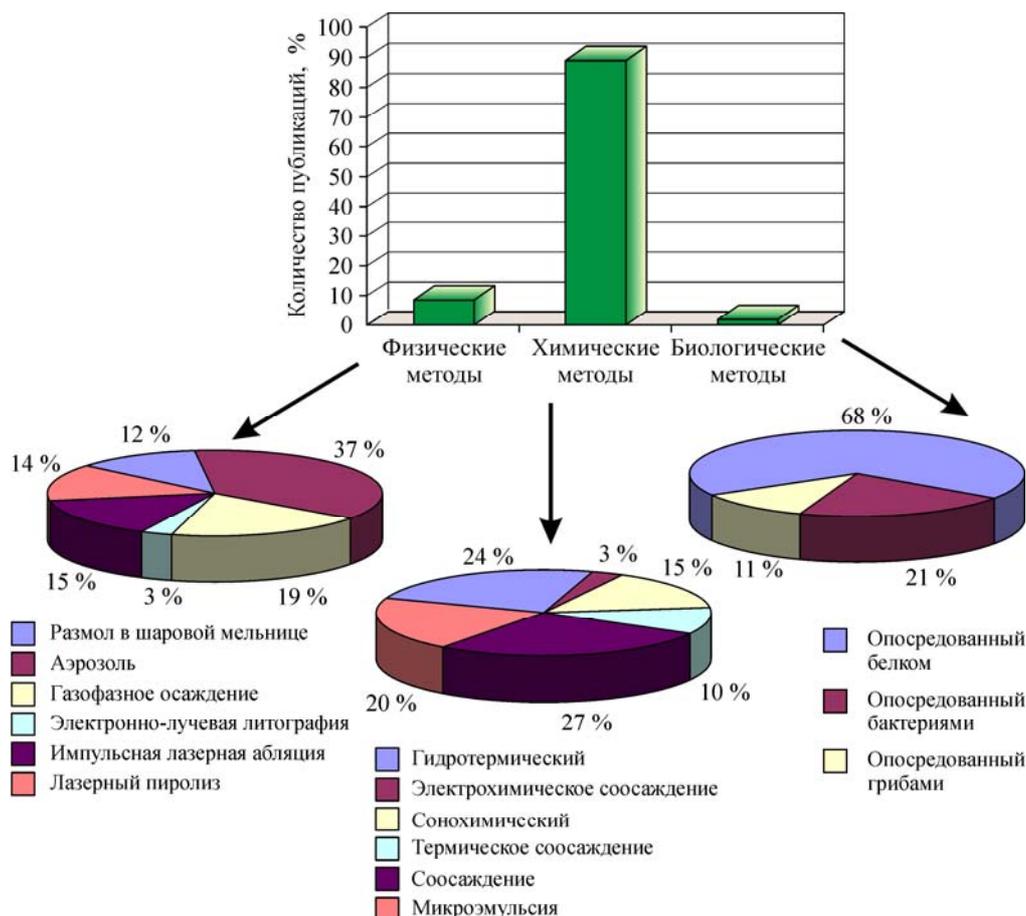


Рис. 4. Распределение публикаций по методам синтеза МЖ в журналах по научным дисциплинам (Mahmoudi et al., 2011).

наночастиц отнесены конденсационный метод и нанодиспергирование компактного материала. Здесь нанодиспергированием называют размол шаровыми мельницами объемного компактного материала, а конденсационный метод подразумевает образование наночастиц из газовой (паровой фазы), при этом неважно, за счет какого нагрева образовался пар: термического, дугового, лазерного или плазменного.

Способы получения наночастиц магнитных материалов также можно разделить на две группы. К первой относятся методы, основанные на получении наночастиц путем измельчения компактных материалов, ко второй — противоположные им методы, основанные на сборке наночастиц из атомов, ионов, молекул (Баранов, Губин, 2009). По-английски эти подходы к получению магнитных наночастиц называются соответственно “top-down” и “bottom-up” (Joseph, Mathew, 2014; Canfarotta, Piletsky, 2014; Gubin, 2009). В сравнении с методами получения магнитных наночастиц по принципу измельчения (например, дробление компактных материалов в шаровых мельницах), концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физическими свойствами наночастиц. Во всех приведенных методах происходит одновременный синтез и диспергирование наночастиц в жидком носителе, что исключает такие этапы обработки как сушка, хранение, транспортировка и диспергирование магнитных наночастиц (Joseph, Mathew, 2014).

Этот процесс минимизирует агломерацию частиц и формирует однородно диспергированные частицы в несущей среде (Li et al., 2009). К его недостаткам можно отнести наличие примесей, например, из-за непрореагировавших остатков исходных реагентов в химических методах или продуктов стирания материалов шаровой мельницы в методе размола (нанодиспергирование) компактного материала.

3. Методы синтеза магнитных жидкостей

Исторически первым методом синтеза магнитных наночастиц и одновременного синтеза устойчивой магнитной жидкости был *метод дробления (измельчения) компактных материалов в шаровых мельницах*. Этим методом в середине 60-х годов прошлого века приготовили первую стабильную магнитную жидкость путем размалывания магнетита Fe_3O_4 в шаровой мельнице с добавлением смеси олеиновой кислоты и гептана (U.S. Patent 3215572 A, 1965). Эта МЖ сохраняла стабильность в течение шести месяцев. Основным недостатком метода является очень долгое время приготовления МЖ — от нескольких дней до нескольких месяцев, и, как следствие, низкая производительность. Другие недостатки — загрязнение магнитной жидкости продуктом истирания шаров и широкий разброс частиц по размерам (Алексашкин и др., 2010). Вместе с тем, этот метод долго использовался и совершенствовался, поэтому, несмотря на недостатки, он до сих пор находит применение. В работе (Hosseini et al., 2012) была получена МЖ из наночастиц оксида кобальта при размалывании исходного порошка оксида кобальта с размером частиц 50 нм в шаровой мельнице в растворе жидкого парафина и олеиновой кислоты в течение пяти часов. Эта МЖ была стабильной, а средний размер частиц составил 21 нм. Такой метод синтеза магнитных наночастиц является одностадийным физическим методом “top-down”, осуществляемым в твердой фазе.

Метод химического соосаждения считается наиболее распространенным и легким способом синтеза магнитных наночастиц (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Canfarotta, Piletsky, 2014; Teja, Koh, 2009; Алексашкин и др., 2010). Метод химического соосаждения обычно включает осаждение солей Fe^{3+} и Fe^{2+} в отношении 2:1 в водной среде, используя сильную щелочь, такую как NaOH и KOH, в инертной атмосфере и при низкой температуре (так называемый метод Массарта (Баранов, Губин, 2009; Canfarotta, Piletsky, 2014)). В общем виде химическая реакция выглядит следующим образом: $\text{M}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{MFe}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, где М может быть Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} . Таким образом получают наночастицы окислов железа (магнетита Fe_3O_4 или маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и ферритов (Faraji et al., 2010). В частности, магнетит получают в реакции $\text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Десятипроцентные растворы $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смешивали при 70 °С и при постоянном перемешивании добавляли к ним в избытке 10 %-й раствор гидроксида натрия. Для получения высокодисперсного осадка необходимо ограничить рост частиц, что и достигается интенсивным перемешиванием растворов. Эта реакция проводилась при соотношении растворов солей $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2/1$ с тем, чтобы получить магнетит требуемого состава: 31 % — FeO-вюстит, и 69 % — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -маггемит. Замена гидроксида натрия (NaOH) на гидроксид аммония (NH_4OH , 25-процентный) позволила создать более мягкие условия соосаждения солей, что способствовало образованию в ходе реакции осадка $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с определенным соотношением оксидов. Как оказалось впоследствии, экспериментальная техника приготовления магнитных наночастиц Fe_3O_4 настолько проста, что сейчас эксперимент является демонстрационным и включен в некоторые лабораторные практикумы по неорганической химии (Баранов, Губин, 2009). Достоинствами этого метода является простота, малое время синтеза,

довольно высокая производительность, низкая температура процесса и, что немало важно с точки зрения экологии, использование в нем в качестве растворителя воды. Метод позволяет синтезировать частицы размером 3–20 нм. На размер частиц оказывает влияние температура раствора, pH, соотношение между солями двухвалентного и трехвалентного железа. Недостатками метода является риск окисления частиц Fe_3O_4 до Fe_2O_3 (поэтому процесс синтеза проводят в атмосфере аргона или азота), плохой контроль за формой частиц, широкая функция распределения по размерам. Для получения более монодисперсных частиц предлагается использовать следующий прием: организовать короткую взрывную нуклеацию с последующим медленным, контролируемым ростом частиц. Иногда этот метод соосаждения называют методом «химической конденсации» (Баранов, Губин, 2009). Он широко используется в настоящее время (Gomes et al., 2011; de Matteis et al., 2012; Wu, Gao, 2012; Dietricha et al., 2012).

Методами золь-геля называют методы гидролиза и конденсации алкоксидов металла или прекурсоров алкоксидов, ведущие к дисперсии оксидных частиц в золи. Этот золь затем высушивается или желируется при удалении растворителя. Растворителем обычно является вода, но прекурсоры могут быть также гидролизованы кислотой или щелочью. Щелочной катализ индуцирует формирование коллоидного геля, а кислотный катализ производит полимерную форму геля. Скорости гидролиза и конденсации — важные параметры, которые влияют на свойства конечных продуктов. Частицы получают мельче при более медленных и лучше контролируемых скоростях гидролиза. Размер частиц также зависит от состава раствора, pH и температуры. Недостатки метода — загрязнение побочными продуктами реакции, необходимость последующей обработки продуктов. Золь-гель метод достаточно широко используется для синтеза наночастиц, но также нашел применение и для синтеза наночастиц для МЖ (Губин и др. 2005; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Canfarotta, Piletsky, 2014; Gubin, 2009; Teja, Koh, 2009; de Matteis et al., 2012).

Процедура синтеза наночастиц магнетита в оболочке диоксида кремния золь-гель методом описана в работе (Du et al, 2006). Синтез реализуется в две стадии. На первой стадии получают наночастицы магнетита соосаждением и диспергированием в водном растворе посредством электростатических взаимодействий в присутствии гидрохлорида тетраметиламмония (tetramethylammonium hydroxide). На второй стадии наночастицы магнетита закрываются двуокисью кремния, полученной при гидролизе тетраэтил ортосиликата (tetraethyl orthosilicate). Исследования показали, что синтезированные наночастицы являются суперпарамагнетиками и имеют размер около 30 нм.

Следующий способ синтеза магнитных наночастиц — **гидротермический** (или растворотермический, hydrothermal/solvothermal synthesis) **метод** (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Canfarotta, Piletsky, 2014; Teja, Koh, 2009). 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. Этот метод позволяет хорошо контролировать размер и морфологию продуктов. Гидротермические реакции обычно осуществляются в автоклавах или реакторах высокого давления в водной среде при высокой температуре. Давление может достигать 140 атмосфер, а температура — 200 °C и выше (Faraji et al., 2010). В таких сверхкритических условиях кинетика гидролиза ускоряется, вязкость воды уменьшается и, как следствие, увеличивается растворимость и подвижность большинства ионных компонент (Joseph, Mathew, 2014). Гидротермический синтез наноферритов возможен или при нейтрализации смешанных гидроксидов металлов (с использованием соли железа) или в гидролизно-окислительном процессе (с использованием соли закиси железа) (de Matteis et al., 2012). Гидротермический метод может

применяться для синтеза высококристаллических магнитных наночастиц в двухстадийном синтезе МЖ. Высококачественные наночастицы Co-Zn феррита с диаметром от 5,5 до 9 нм синтезировались гидротермическим методом, затем покрывались слоем олеиновой кислоты для стабилизации и диспергировались в керосине для создания МЖ (Joseph, Mathew, 2014). Сферические наночастицы ферритов кобальта и никеля с узкой функцией распределения (7,91 и 6,87 нм соответственно) синтезировались в растворотермическом процессе в этиленгликоле с последующей тепловой обработкой (Yu, Kwak, 2011). Также гидротермическим методом синтезировали наночастицы Fe₃O₄ со средним размером от 5 до 32 нм (Yang et al., 2012). Получение МЖ с двойным электрическим слоем (Joseph, Mathew, 2014) реализовано гидротермическим методом и гидротермического соосаждения наночастиц ферритов Co, Cu, Ni, Zn. Достоинствами гидротермического метода являются хороший контроль над размерами и формой частиц, узкая функция распределения. Размеры частиц определяются давлением, температурой, временем реакции. Недостатки метода: высокая температура, невозможность функционализации поверхности частиц и достаточно медленная кинетика реакции при данной температуре.

Микроволновой метод синтеза магнитных наночастиц в растворе имеет преимущества в виде быстрого объемного нагрева, более высокой скорости реакции, уменьшения времени реакции и увеличения производительности по сравнению с традиционными методами нагрева (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Polshettiwar et al., 2009). Микроволновой метод — это быстрый, простой, чистый метод, сберегающий энергию и время, позволяющий получать высококачественный продукт. В настоящее время использование микроволновых реакторов с автоматическим контролем давления и температуры заметно увеличивает эффективность синтеза и качество продукта. В работе (Bhattacharya et al., 2011) синтезировали МЖ методом соосаждения солей железа в поливиниловом спирте и микроволновым методом. Микроволновым методом были получены наночастицы магнетита с несколько большим средним размером — 9,43 нм, но с большей кристаллическостью, намагнитченностью и такой же стабильностью.

Обычно для синтеза наночастиц ферритов-шпинелей применяется **метод микроэмульсий** или **метод мицелл** (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Canfarotta, Piletsky, 2014; Teja, Koh, 2009; Sanchez-Dominguez et al., 2009). Микроэмульсии разделяются на масляные мицеллы, диспергированные в воде, и водные обратные мицеллы, диспергированные в масле, в зависимости от соотношения масла, воды и гидрофильного-липофильного баланса ПАВ (Sanchez-Dominguez et al., 2009). В работе (Rana et al., 2010) магнитные наночастицы феррита кобальта со средним размером 4 нм и узкой функцией распределения по размерам были синтезированы методом обратных мицелл в присутствии диизооктилсульфосукцинат натрия (АОТ, ПАВ) в неполярном растворителе n-гептане (масляная фаза) при низкой концентрации реагента. В работе (Okoli et al., 2012) синтезировали магнитные частицы окиси железа размером 2–10 нм методом микроэмульсии в системе масло-вода и в системе вода-масло. Если ввести полярный растворитель, такой как вода, в критический мицельный раствор, образуются обратные мицеллы — однородно диспергированные молекулы растворителя, окруженные полярными головными группами. Малые капли инкапсулированных полярных растворителей в обратных мицеллах действуют как реакторы (места для проведения реакций). Большое количество обратных мицелл, содержащих реагенты, и осаждающие агенты диффундируют друг в друга, что ведет к нуклеации и росту частиц. Этот метод является очень привлекательным с точки зрения контроля над функцией распределения частиц по размерам во время приготовления МЖ. Размер частиц регулируется типом и количеством ПАВ. Недостатками метода являются низкая

производительность, присутствие ПАВ в МЖ, необходимость использования органического растворителя. Синтез магнитных наночастиц в оболочке из оксида кремния методом обратных мицелл реализован в работе (Vestal, 2003).

Еще один метод синтеза магнитных наночастиц — *метод термического разложения (термолиза)*. Метод термического разложения прекурсоров (предшественников), содержащих соответствующие металлы, представляет наиболее простой способ для приготовления магнитных наночастиц. В настоящее время наиболее гибким и эффективным методом получения магнитных наночастиц в растворах является термолиз металлосодержащих соединений в высококипящих некоординирующих растворителях в присутствии стабилизирующих веществ (Joseph, Mathew, 2014; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Jeong et al., 2007; Canfarotta, Piletsky, 2014; Gubin, 2009; Frey et al., 2009; Teja, Koh, 2009). Метод термического разложения практически не создает трудностей в плане контроля за размером частиц и монодисперсностью. Частицы с узкой функций распределения могут быть получены при изменении следующих факторов: температуры разложения, металлосодержащих прекурсоров, ПАВ, типа растворителя, времени реакции. Такие способы, как выбор альтернативных металлосодержащих прекурсоров и изменение их относительного соотношения, обычно используются для достижения необходимого размера частиц (Schladt et al., 2011). Синтез сферических наночастиц Fe_3O_4 с размерами 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13 и 15 нм из олеата железа с помощью этого метода продемонстрирован в работе (Баранов, Губин, 2009).

Метод термического разложения, по-видимому, лучший способ для контроля за размером и морфологией наночастиц. Серьезным преимуществом этого метода перед другими является возможность производить за один эксперимент наночастицы в количествах до 40 грамм, причем метод допускает масштабирование. К недостаткам относятся усложненные процессы синтеза и относительно высокая температура. Существуют методы, похожие на термолиз, но вместо нагрева жидкие реагенты подвергаются мощному воздействию ультразвука (*сонолиз*) или мощному воздействию электромагнитного излучения (*фотолиз*) (Marchegiani et al., 2012; Watanabe et al., 2009).

Далее рассмотрим группу *конденсационных методов* (Faraji et al., 2010; Mahmoudi et al., 2011; Kharisov et al., 2012; Canfarotta, Piletsky, 2014; Teja, Koh, 2009; Алексашкин и др., 2010). Суть конденсационных методов состоит в том, что из пересыщенных паров металла в соответствии с классической теорией нуклеации образуются кластеры в виде сферических наночастиц. Отличие конденсационных методов заключается в способе получения пересыщенного пара металла: лазерным, термическим или плазменным испарением. В классическом методе термического испарения (его иногда называют методом газофазного испарения) металл или сплав нагревается в вольфрамовой лодочке в потоке гелия или аргона. Атомы испаренного металла теряют кинетическую энергию в столкновениях с атомами инертного газа, собираются в кластеры и конденсируются на охлаждаемой подложке в виде нанодисперсного порошка (Kharisov et al., 2012). Синтез наночастиц в этих методах осуществляется в газовой фазе, а осаждение происходит в жидкую среду, либо на твердых матрицах. В качестве таких матриц могут быть использованы подложки, фильтры и т.д. Магнитные частицы, синтезированные этим методом, не защищены от воздействия окружающей среды, поэтому требуется применение специальных мер для хранения полученных частиц (например, в инертной атмосфере). К недостатку методов, в которых происходит осаждение частиц на твердый носитель, является использование специальных процедур сбора частиц для синтеза МЖ.

Пар металла в газовой фазе можно получать и химическими методами, такими как *химическое газофазное осаждение* и *лазерный пиролиз* (Teja, Koh, 2009; Faraji et al., 2010). В методе химического газофазного осаждения поток газа-носителя доставляет прекурсоры

в реакционную камеру, в которой поддерживаются условия вакуума и высокая температура (> 900 °С). Химические реакции происходят в высокотемпературной реакционной камере, и продукты реакций взаимодействуют с образованием кластеров или наночастиц. Рост и агломерация частиц подавляются за счет быстрого расширения двухфазного потока на выходе из реакционной камеры. Последующая термическая обработка частиц в различных газовых средах позволяет модифицировать состав, морфологию и кристаллическую структуру синтезированных нанопорошков. В частности, метод химического газофазного осаждения используется для синтеза частиц окиси железа в реакции трихлорида железа с водой при температуре 800 – 1000 °С. Использование металлорганики позволяет уменьшить эту температуру до 300 – 800 °С, а давление — варьировать, начиная с 1 торра (Teja, Koh, 2009).

Метод лазерного пиролиза заключается в нагреве движущейся смеси газов непрерывным CO_2 -лазером для инициирования и поддержания химической реакции до достижения критической концентрации в реакционной зоне, после чего происходит гомогенная нуклеация и образуются наночастицы (Teja, Koh, 2009). Наночастицы, сформированные во время реакции, уносятся потоком газа и улавливаются фильтром на выходе.

Хотя газофазные методы позволяют производить высококачественный продукт, их производительность мала, а масштабирование оборудования проблематично. Изменяя концентрацию газа, время нагрева, давление, можно довольно точно контролировать процесс и получать нужный продукт (Canfarotta, Piletsky, 2014; Алексахин и др., 2010). Исключением является газофазный метод синтеза, в котором пар металлов получают с помощью индукционного нагрева и испарения расплавленного металла (Цурин и др., 2014). Конденсация паров металла происходит в потоке инертного газа, содержащего углеводороды (например, метан или бутан).

4. Магнитные наночастицы в инертной оболочке

Достижение устойчивости магнитной жидкости в течение длительного времени является важным показателем для практических приложений. Особенно это относится к чистым металлическим частицам, которые подвержены окислению и деградации. Частицы магнетита также могут окисляться до маггемита и растворяться в кислотной среде. Кроме того, некоторые составы, например, включающие кобальт, являются токсичными. Использование инертной оболочки может решить указанные выше проблемы (Gijs et al., 2010).

Толщина оболочки может превышать размер самой магнитной частицы так, что при их непосредственном соприкосновении магнитными силами притяжения можно пренебречь (на рис. 3 представлена структура наночастиц феррита кобальта в оболочке диоксида кремния (Odenbach, 2009)). Силы Ван-дер-Ваальса могут быть преодолены ультразвуковой обработкой при приготовлении МЖ.

Физические или химические методы синтеза магнитных наночастиц, покрытых оболочкой, являются обычно более дорогими и обладают меньшей производительностью. Однако есть ряд преимуществ при их использовании (Yu, Xie, 2012) в специальных приложениях, когда требуется обеспечить химическую инертность, а также при хранении и транспортировке в виде порошка. Кроме того, в лабораторных исследованиях наличие магнитного порошка позволяет оперативно изменять как величину магнитных свойств жидкости, так собственно и базовую жидкость при использовании соответствующих ПАВ. Наиболее изученными в синтезе и в использовании являются магнитные наночастицы в оболочках из диоксида кремния (Odenbach, 2009), полимеров (Cornell, Schertmann, 1996) и углерода (Majetich, 1993; Brunsmann, 1994).

Как отмечалось во введении, МЖ имеют широкий спектр приложений. Судя по количеству публикаций, к настоящему моменту времени медицинские и биологические применения МЖ являются наиболее быстро развивающимися областями. Основным критерием для использования МЖ в этих областях наряду с химической инертностью является биосовместимость оболочки магнитной частицы. Поэтому в зависимости от конкретной задачи (адресная доставка лекарств, контрастирование для магнитной резонансной томографии, гипертермия) могут использоваться магнитные наночастицы в различных оболочках (Joseph, Mathew, 2014; Vekas et al., 2009; Odenbach, 2009; Баранов, Губин, 2009; Faraji et al., 2010; Laurent et al., 2011; Mahmoudi et al., 2011; Sharifi et al., 2012; Gijs et al., 2010).

5. Синтез магнитных наночастиц в углеродной оболочке

Исследования плазменно-дугового метода синтеза магнитных наночастиц, инкапсулированных в углеродную оболочку, начались с работы (Kratschmer et al., 1990) по синтезу фуллеренов. Открытие возможности инкапсулирования атомов и нанокристаллов фуллереновыми структурами (Yannoni, 1992; Ruoff, 1993) позволило начать исследование магнитных свойств инкапсулированных атомов на примере карбида гадолиния (Majetic, 1993). Плазменно-дуговой синтез и систематическое исследование магнитных свойств наночастиц, полученных при распылении композиционных электродов «графит–металл переходной группы», проведены в работе (Brunsman, 1994). Работы по синтезу магнитных наночастиц в углеродной оболочке методом электрической дуги продолжают до настоящего времени. В этом методе используется электрическая углеродная дуга постоянного тока с горячим катодом в среде инертного газа пониженного давления. Металлические прекурсоры (предшественники) обычно закладываются в полость, просверленную в графитовом электроде, и затем подвергаются распылению вместе с графитом. В этих условиях разряд поддерживается за счет термоэмиссии электронов с катода. Высокие температуры в зоне горения дуги приводят к термическому распылению материала анода. Возникает поток высокотемпературных атомарных продуктов распыления в среду буферного газа. Диффузионное и турбулентное смешение истекающих продуктов с буферным газом приводит к охлаждению и протеканию процессов гетерогенной конденсации и химических реакций продуктов распыления. В результате формируются частицы металла, «запакованные» в углеродный материал. Определяющими параметрами процесса синтеза являются давление и вид буферного газа, ток и напряжение разряда, геометрия и состав электродов, молярное содержание прекурсора в распыляемом электроде. Варьируя эти параметры, можно управлять морфологией и химическим составом синтезированных частиц. Давление буферного газа является одним из важнейших параметров, определяющих скорость охлаждения и кинетику процессов конденсации и химических реакций, позволяющим контролировать средний размер наночастиц (Мальцев и др., 2007). Схема экспериментальной установки приведена на рис. 5. В вакуумной камере 1 размещены два графитовых электрода, между которыми в атмосфере инертного газа при давлении 5–50 торр горит дуга. Неподвижный расходуемый электрод 3 имеет композитный состав на основе графита и представляет собой стержень диаметром 6,5 мм, подвижный электрод 2 представляет собой графитовую таблетку диаметром 20 мм.

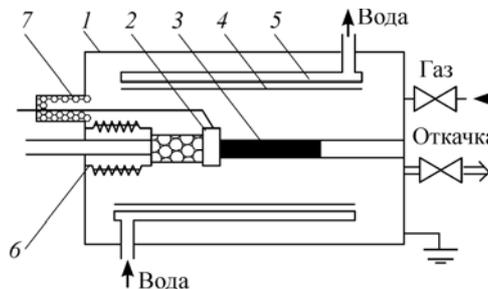


Рис. 5. Схема плазменно-дугового реактора для синтеза металлических наночастиц в углеродной оболочке (Мальцев и др., 2007).

Обозначения см. в тексте.

Конструкция позволяет варьировать межэлектродное расстояние и сохранять условия горения дуги. Перемещение электрода осуществляется с помощью сильфонного узла передачи поступательного движения 6. Ввод тока в камеру осуществляется через сильноточный металлокерамический герметичный ввод 7. Вокруг электродов установлен медный водоохлаждаемый цилиндр 5. Постоянное напряжение 20–30 вольт через варьируемое балластное сопротивление прикладывается к электродам, обеспечивая ток дуги на уровне 100 А. Внутри плотно по цилиндру расположен съемный экран 4 для сбора продуктов синтеза, изготовленный из нержавеющей стали. Расходуемый электрод изготавливается из композиционного металл-графитового материала определенного молярного состава. Распыление композиционного электрода приводит к появлению атомарных компонент углерода и металла в области дуги. Диффузия и конвекция компонентов в буферном газе приводит к охлаждению и гетерогенной конденсации продуктов распыления. В дальнейшем продукты конденсации, представляющие собой наноструктурированный материал из металла и углерода, осаждаются на охлаждаемый экран 4.

Обычно синтез наночастиц реализуют в среде инертного газа. Присутствие кислорода в реакторе приводит к нежелательной реакции окисления графитового электрода. Поэтому синтез наночастиц оксидов металлов получают в две стадии. На первом этапе синтезируются наночастицы металлов на углеродной матрице, а на втором — синтезированный материал отжигается в кислородсодержащей атмосфере. Вторая стадия позволяет окислить частицы металла и удалить углеродный материал в виде оксидов углерода (Gulyaev, 2014). Недостатками метода являются низкая производительность, широкая функция распределения наночастиц по размерам, неоднородность толщины углеродного покрытия. Кроме того, обычно синтезируется смесь различных форм углерода и отделение продукта от примесей бывает затруднено (Faraji et al., 2010).

После пионерских работ начала 90-х годов возможность применения плазменно-дугового метода изучалась для синтеза магнитных наночастиц в углеродной оболочке в различных модификациях. Так, в работе (Chaitoglou, 2014) использовалась продувка области разряда гелием с микрокаплями ферроцена. В этом случае ферроцен служил прекурсором для формирования наночастиц железа (в классическом методе железо распыляется вместе с графитовым электродом). Изменением параметров вдува гелия и концентрации ферроцена удалось наладить управление процессом получения магнитных наночастиц средних размеров и сформировать углеродную оболочку, которая обеспечила надежное предохранение наночастиц железа от окисления. В работе (Sun et al., 2000) реализован синтез ферромагнитных наночастиц железа, кобальта и никеля, инкапсулированных в углеродную оболочку модифицированным плазменно-дуговым методом. Модификация метода состояла в использовании метана (а не инертного газа) и в применении в качестве анода чистого металла (катод был графитовым). Диссоциация метана позволила обеспечить достаточное количество углерода для формирования углеродной оболочки вокруг наночастиц указанных металлов. Близким по физическим процессам формирования наночастиц является газофазный метод синтеза (Цурин и др., 2014). Пар металлов при этом методе получают с помощью индукционного нагрева и испарения расплавленного металла. Конденсация паров металла происходит в потоке инертного газа, содержащего углеводороды (например, метан или бутан).

Выше отмечалось, что давление и вид буферного газа влияют на кинетику конденсации и химических реакций при расширении продуктов сублимации из области дугового разряда. Так, в работе (Borysiuk et al., 2008) использовалась смесь водорода и аргона. Кроме того, продукты синтеза проходили дополнительную очистку кипячением в соляной кислоте с последующей промывкой и сушкой. Эта процедура позволила вымыть из сажи металл, который был недостаточно плотно закрыт углеродным материалом. Отметим, что в этой работе проведено сопоставление плазменно-дугового метода синтеза инкапсулированных магнитных наночастиц и метода, основанного на горении. Показано,

что плазменно-дуговой метод обладает существенными преимуществами. Обычно в качестве распыляемого анода используется композиционный материал, состоящий из графита и чистого металла, однако плазменно-дуговой метод позволяет синтезировать наночастицы из сложных химических соединений при их распылении и пиролизе. Эта возможность продемонстрирована в экспериментах (Филатов и др., 2013) по синтезу биметаллических магнитных наночастиц при использовании в качестве прекурсора двойных солей.

Электрическая дуга между графитовыми электродами может быть реализована также в жидкости (Bingshe et al., 2006). Синтез наночастиц железа в углеродной оболочке осуществлялся при разряде в растворе FeSO_4 .

Подводя итоги по плазменно-дуговому методу синтеза магнитных наночастиц в углеродной оболочке для синтеза МЖ, можно подчеркнуть следующие важные моменты:

- углеродная оболочка является нетоксичной и совместимой с биологическими объектами, что определяет широкие возможности использования МЖ на основе этих наночастиц в биологии и медицине;
- варьирование определяющих параметров в плазменно-дуговом методе позволяет управлять процессом синтеза в зависимости от конкретной цели;
- для сепарации инкапсулированных магнитных наночастиц от сажи и для модификации углеродной оболочки может применяться обработка различными физико-химическими методами;
- магнитные наночастицы, инкапсулированные в углеродную оболочку, защищены от окисления и других химических реакций при нормальных условиях хранения.

Заключение

В настоящем обзоре рассмотрены современные методы синтеза МЖ. Отмечены их преимущества и недостатки. Методы, позволяющие синтезировать магнитные наночастицы в инертной оболочке, отмечены специально. Описаны преимущества использования магнитных наночастиц в инертной оболочке. Более подробно рассмотрен плазменно-дуговой метод синтеза магнитных наночастиц, инкапсулированных в углеродную оболочку. Метод основан на высокотемпературном диспергировании металл–графитового электрода в электрической дуге. К настоящему времени осуществлен ряд модификаций, которые позволяют добиться более высокого качества углеродной оболочки, контроля и управления размерами и составом магнитных наночастиц.

Список литературы

- Алексашкин И.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А.** Оптимизация условий синтеза магнитной жидкости // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2010. Т. 23, № 3. С. 227–235.
- Баранов Д.А., Губин С.П.** Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника, Наносистемы, Информационные технологии. 2009. Т. 1, № 1–2. С. 129–147.
- Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н.** Технология магнитных лент. М.: Химия, 1987. 328 с.
- Губин С.П., Кошкарёв Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.** Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, вып. 6. С. 539–574.
- Мальцев В.А., Новопашина С.А., Нерушев О.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В.** Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, вып. 5, 6. С. 85–89.
- А.с. № 516861.** Ферромагнитная жидкость для магнитожидкостных уплотнений / Орлов Д.В., Курбатов В.Г., Силаев В.А. 1976. Б.И. № 21.
- Филатов Е.Ю., Новопашина С.А., Корнев С.В.** Плазменно-дуговой синтез биметаллических частиц Co-Pt и Fe-Pt в углеродной матрице // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 82–87.
- Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Щеголева Н.Н., Гавико В.С., Майков В.В.** Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, вып. 2. С. 287–300.
- Шлиомис М.И.** Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 427–458.

- Abhilash, Revati K. Pandey B.D.** Microbial synthesis of iron-based nanomaterials — a review // *Bulletin of Materials Sci.* 2011. Vol. 34, No. 2. P. 191–198.
- Barreto A.C.H., Maia F.J.N., Santiago V.R. et al.** Novel ferrofluids coated with a renewable material obtained from cashew nut shell liquid // *Microfluidics and nanofluidics.* 2012. Vol. 12, No. 5. P. 677–686.
- Bhattacharya S., Mallik D., Nayar S.** Comparative study of biomimetic iron oxides synthesized using microwave induced and conventional method // *Magnetics, IEEE Transactions on.* 2011. Vol. 47, No. 6. P. 1647–1652.
- Bingshe X., Junjie G., Xiaomin W., Xuguang L., Hideki I.** Synthesis carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution // *Carbon.* 2006. Vol. 14. P. 2631–2634.
- Borysiuk J., Grabiasa A., Szczytkob J. et al.** Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis // *Carbon.* 2008. Vol. 46. P. 1693–1701.
- Brunsmann E.M., Sutton R., Bortz E. et al.** Magnetic properties of carbon coated, ferromagnetic nanoparticles produced by carbon-arc method // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75, No. 10. P. 5882–5884.
- Canfarotta F., Piletsky S.A.** Engineered magnetic nanoparticles for biomedical applications // *Advanced healthcare materials.* 2014. Vol. 3, No. 2. P. 160–175.
- Cornell R.M., Schertmann U.** The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses // VCH: Weinheim, 1996. 573 p.
- De Matteis L., Custardoy L., Fernander-Pacheco R. et al.** Ultrathin MgO coating of superparamagnetic magnetite nanoparticles by combined coprecipitation and sol–gel synthesis // *Chemistry of Materials.* 2012. Vol. 24, No. 3. P. 451–456.
- De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R.** Magnetorheological fluids: a review // *Soft Matter.* 2011. Vol. 7, No. 8. P. 3701–3710.
- Dietrich S., Chandra S., Georgiet C. et al.** Design, characterization and magnetic properties of Fe₃O₄-nanoparticle arrays coated with PEGylated-dendrimers // *Mat. Chem. and Phys.* 2012. Vol. 132, No. 2. P. 292–299.
- Du G.H., Liu Z.L., Xia X., Chu Q., Zhang S.M.** Characterization and application of Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites // *J. Sol-Gel Sci Techn.* 2006. Vol. 39. P. 285–291.
- Faraji M., Yamini Y., Rezaee M.** Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *J. of the Iranian Chemical Society.* 2010. Vol. 7, No. 1. P. 1–37.
- Frey N.A., Peng S., Cheng K., Sun S.** Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage // *Chemical Society Reviews.* 2009. Vol. 38, No. 9. P. 2532–2542.
- Gene S., Derin B.** Synthesis and rheology of ferrofluids: a review // *Current Opinion in Chemical Engng.* 2014. Vol. 3. P. 118–124.
- Chaitoglou S., Sanaee M.R., Aguilo-Aguauo N., Bertran E.** Arc-discharge synthesis of iron encapsulated in carbon nanoparticles for biomedical application // *J. of nanomaterials.* 2014. Article ID 178524. 8. p.
- Gomes J.A., Azevedo G.M., Depuyrot J. et al.** ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: a combined XANES and XRD study // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* 2011. Vol. 323, No. 10. P. 1203–1206.
- Gubin S.P. (ed.)** Magnetic nanoparticles. John Wiley & Sons, 2009. 484 p.
- Gijs M.A.M., Lacharme F., Lehmann U.** Microfluidic applications of magnetic particles for biological analysis and catalysis // *Chem. Reviews.* 2010. Vol. 110, No. 3. P. 1518–1563.
- Gulyaev R.V., Slavinskaya E.M., Novopashin S.A., Smovzh D.V., Zaikovskii A.V., Osadchii D.Yu., Bulavchenko O.A., Korenev S.V., Boronin A.I.** Highly active PdCeOx composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014. Vol. 147. P. 132–143.
- Hosseini S.M., Ghasemi E., Fazlali A., Henneke D.E.** The effect of nanoparticle concentration on the rheological properties of paraffin-based Co₃O₄ ferrofluids // *J. of Nanoparticle Research.* 2012. Vol. 14, No. 7. P. 1–7.
- Issa B., Obaidat I.M., Borhan A., Albiss B.A., Haik Y.** Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications // *Intern. journal of molecular sci.* 2013. Vol. 14, No. 11. P. 21266–21305.
- Jeong U., Teng X., Wang Y., Yang H., Xiaet Y.** Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications // *Advanced Materials.* 2007. Vol. 19, No. 1. P. 33–60.
- Joseph A., Mathew S.** Ferrofluids: synthetic strategies, stabilization, physicochemical features, characterization, and applications // *ChemPlusChem.* 2014. Vol. 79, No. 10. P. 1382–1420.
- Kaur R., Hasan A., Nusrat et al.** Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: a review // *J. of separation sci.* 2014. P. 1–47.
- Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., Kharissova O.V. et al.** Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications // *RSC Advances.* 2012. Vol. 2, No. 25. P. 9325–9358.
- Kratschmer W., Lamb Ld., Fostiopoulos K., Hoffman Dr.** Solid C-60 — a new form of carbon // *Nature.* 1990. Vol. 347. P. 354–358.
- Laurent S., Dutz S., Hafeli U.O., Mahmoudi M.** Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2011. Vol. 166, No. P. 8–23.
- Li Y., Zhou J., Tung S., Schneider E., Xiet S.** A review on development of nanofluid preparation and characterization // *Powder Technology.* 2009. Vol. 196, No. 2. P. 89–101.
- López-López M.T., Gómez-Ramírez A., Rodríguez-Arco L. et al.** Colloids on the frontier of ferrofluids. Rheological properties // *Langmuir.* 2012. Vol. 28, No. 15. P. 6232–6245.
- Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Senet T.** Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy // *Advanced drug delivery reviews.* 2011. Vol. 63, No. 1. P. 24–46.

- Majetich S.A., Artman J.O., McHenry M.E., Nuhfer N.T., Staley S.W.** Preparation and properties of carbon coated magnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, No. 22. P. 16845–16848.
- Majetich S.A., Scott J.H.J.** Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52. P. 12564–12571.
- Marchegiani G., Imperatori P., Mari A. et al.** Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles // *Ultrasonics sonochemistry*. 2012. Vol. 19, No. 4. P. 877–882.
- Odenbach S.** Ferrofluids — magnetisable liquids and their application in density separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1998. Vol. 9. P. 1–26.
- Odenbach S.** Colloidal magnetic fluids. Springer, 2009. 430 p.
- Okoli C., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. et al.** Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, No. 22. P. 8479–8485.
- Papell S.S.** U.S. Patent no 3215572 A. 1965.
- Polshettiwar V., Nadagouda M.N., Varma R.S.** Microwave-assisted chemistry: a rapid and sustainable route to synthesis of organics and nanomaterials // *Australian journal of chemistry*. 2009. Vol. 62, No. 1. P. 16–26.
- Rana S., Philip J., Raj B.** Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 124, No. 1. P. 264–269.
- Rosensweig R.E., Kaiser R.** Study of ferromagnetic liquid. P. I. // NTIS Rep. No. NASW-1219; NASA Rep. NASA-CR-91684. NASA Office of Advanced Research and Technology, Washington, DC, 1967. 238 p.
- Ruoff R.S., Lorents D.C., Chan B., Malhotra R., Subramoney S.** Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles // *Sci*. 1993. Vol. 259. P. 346–347.
- Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M., Solans C.** A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: the oil-in-water microemulsion reaction method // *J. of nanoparticle research*. 2009. Vol. 11, No. 7. P. 1823–1829.
- Schladt T.D., Schneider K., Schild H., Tremelet W.** Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40, No. 24. P. 6315–6343.
- Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S.** Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324, No. 6. P. 903–915.
- Sun X. et al.** Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni // *Material Sci. and Engng A*. 2000. Vol. 286. P. 157–160.
- Teja A.S., Koh P.Y.** Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009. Vol. 55, No. 1. P. 22–45.
- Vekas L., Avdeev M.V., Bica D.** Magnetic nanofluids: synthesis and structure // *Nanoscience in Biomedicine*. Springer Berlin Heidelberg, 2009. P. 650–728.
- Vestal C.R., Zhang Z.J.** Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-celica nanoparticles with tunable magnetic core // *Nano Letters*. 2003. Vol. 3, No. 12. P. 1739–1743.
- Watanabe M., Takamura H., Sugai H.** Preparation of ultrafine Fe–Pt alloy and Au nanoparticle colloids by KrF excimer laser solution photolysis // *Nanoscale research letters*. 2009. T. 4, No. 6. P. 565–573.
- Wen T., Krishnan K.M.** Cobalt-based magnetic nanocomposites: fabrication, fundamentals and applications // *J. of Physics D: Applied Physics*. 2011. Vol. 44, No. 39. P. 393001.
- Wu Z.G., Gao J.F.** Synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by homogeneous co-precipitation method // *Micro & Nano Letters*. 2012. Vol. 7, No. 6. P. 533–535.
- Yang X., Jiang W., Liu L. et al.** One-step hydrothermal synthesis of highly water-soluble secondary structural Fe₃O₄ nanoparticles // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012. Vol. 324, No. 14. P. 2249–2257.
- Yannoni C.S., Hoinkis M., de Vries M.S. et al.** Scandium clusters in fullerene cages // *Sci*. 1992. Vol. 256. P. 1191–1192.
- Yu B.Y., Kwak S.Y.** Self-assembled mesoporous Co and Ni-ferrite spherical clusters consisting of spinel nanocrystals prepared using a template-free approach // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40, No. 39. P. 9989–9998.
- Yu W., Xie H.** A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // *J. of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. P. 1–17.

*Статья поступила в редакцию 4 октября 2014 г.,
после переработки — 15 декабря 2014 г.*