

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Шлапи Юлії Юріївни «Синтез та властивості нанорозмірних часток і

core/shell структур на основі (La,Sr)MnO₃»

за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

В останні роки виник значний науковий та практичний інтерес до наночасток феромагнітних матеріалів зумовлений можливістю їх використання як індукторів магнітної гіпертермії. Магнітні наночастки повинні задовольняти цілому ряду вимог: малі розміри, слабка агломерація, суперпарамагнітні властивості, біологічна сумісність з живими організмами та здатність ефективно нагріватися при дії змінного магнітного поля до заданих температур. Тому актуальним є пошук матеріалів з температурою фазового переходу в діапазоні температур, необхідних для гіпертермії (43 – 45°C). Особливий інтерес можуть представляти гетерозаміщені манганіти (La,Sr)MnO₃ (LSMO) зі структурою перовськіту, оскільки вони дають можливість змінювати та контролювати температуру Кюрі в необхідних діапазонах.

Досить перспективними є методи синтезу з використанням неводних середовищ оскільки в цьому випадку можна блокувати взаємодію між індивідуальними частками. Оскільки термообробка аморфного осаду для утворення кристалічних наночасток манганіту не дає можливості повністю усунути проблему їх агломерації, то важливим завданням є розробка core/shell структур на основі манганіту і органічних та неорганічних полімерів. Одночасно важливою задачею є розробка біосумісних стабільних магнітних рідин на основі синтезованих наночасток та композиційних структур.

В зв'язку з вищевикладеним синтез слабкоагломерованих малорозмірних наночасток манганіту (La,Sr)MnO₃, пошук шляхів плавного керування температурою фазового переходу, розробка стабільних магнітних рідин, а

також дослідження властивостей одержаних матеріалів є актуальною проблемою не лише з теоретичного, але й з практичної точки зору.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Ю. Ю. Шлапи свідчить те, що вона виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: договір № 300Е “Синтез і властивості нанорозмірних "core/shell" структур складних оксидів та створення на їх основі нових функціональних матеріалів” (2013–2017 рр., № державної реєстрації 0113U003112); договір № 7/14 “Синтез і властивості феримагнітних наноструктур і їх можливе використання в медицині і НВЧ техніці” (2014–2016 рр., № державної реєстрації 0114U002690); договір № 34/15-Н «Синтез і властивості нових гетероструктур на основі феромагнітних широкозонних напівпровідників, іонних провідників та органо-неорганічних сполук зі структурою перовськіту» (2015 – 2019 рр., № державної реєстрації 0110U004515); україно-словацький договір «Синтез та порівняння властивостей наночасток Fe_3O_4 та $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ і магнітних рідин на їх основі» (2017 – 2019 рр.); договір №4.4/17 «Розробка біосумісних носіїв медичного призначення на основі нанорозмірних магнітних матеріалів, вуглецю та церію» (2017 – 2021 рр., № державної реєстрації 0117U001913)

Головною метою дисертаційної роботи Ю. Ю. Шлапи був є синтез слабкоагломерованих суперпарамагнітних наночасток манганіту $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту та дослідження зміни їх; розробка на основі наночасток $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ core/shell структур для біологічно сумісних магнітних рідин, які можна використовувати в ролі індукторів магнітної гіпертермії. Для цього трьома різними методами були синтезовані кристалічні наночастки $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту і створено композиційні наноструктури на основі феромагнітних наночасток та досліджено їх властивості. Було розроблено біологічно сумісні магнітні рідини та досліджено можливості використання їх в медицині.

Наукова новизна дисертації Ю. Ю. Шлапи визначається тим, що вперше

синтезувала слабкоагломеровані наночастки манганіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ осадженням з розчину діетиленгліколю і дослідила хімічні перетворення, які відбуваються в процесі синтезу. Показала, що такий метод синтезу дозволяє отримати слабкоагломеровані суперпарамагнітні наночастки манганіту, які ефективно нагріваються в змінному магнітному полі до температур $(43 - 45^\circ\text{C})$.

Ю. Ю. Шлапа провела порівняльну характеристику наночасток манганіту синтезованих з мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин. Вперше методом ЯМР (^1H , ^{13}C) дослідила хімічні перетворення, які відбуваються при золь-гель синтезі наночасток манганіту і показала, що використання методів синтезу з органічними речовинами дозволяє одержувати однофазний кристалічний продукт в одну стадію при відносно низькій температурі. Синтезовані наночастки є слабкоагломерованими, суперпарамагнітними та ефективно нагріваються в змінному магнітному полі до заданих температур $(43 - 45^\circ\text{C})$.

Ю. Ю. Шлапа вперше показала можливість плавного керування температурою фазового переходу в вузькому температурному діапазоні за рахунок проведення додаткових заміщень в підгратках Лантану та Мангану і встановила залежність температури фазового переходу для наночасток від локальних структурних деформацій та концентраційного співвідношення іонів $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Нею показано, що можна створити наночастки, які ефективно нагріваються до необхідних температур $(43 - 45^\circ\text{C})$.

Практичне значення одержаних результатів дисертації Ю. Ю. Шлапи визначається тим, що знайдено умови одержання слабкоагломерованих, кристалічних, однодоменних, суперпарамагнітних наночасток манганіту із структурою деформованого перовськіту, які ефективно нагріваються при дії змінного магнітного поля до заданих температур $(43 - 45^\circ\text{C})$. Розроблено магнітні рідини на основі синтезованих наночасток, які є біологічно сумісними з живими організмами і можуть бути рекомендовані для використання в ролі індукторів магнітної гіпертермії.

Коротко розглянемо дисертаційну роботу Ю. Ю. Шлапи.

Дисертаційна робота Шлапи Юлії Юріївни «Синтез та властивості нанорозмірних часток і core/shell структур на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ » має традиційну структуру. Вона складається з вступу, п'яти розділів, списку цитованої літератури, який містить 242 найменувань. Робота гарно оформлена. Вона викладена на 184 сторінках, включає 64 рисунки та 20 таблиць.

У **«Вступі»** досить чітко сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи її відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі неорганічної хімії.

У **першому розділі** наведено огляд літератури і проведено аналіз 196 літературні першоджерела за темою дисертаційної роботи. В основному це видання 2000-х – 2017-х років, але є посилання і на більш пізні публікації. Значна кількість – це закордонні публікації англійською мовою. Показано, що феромагнітні наноматеріали представляють значний науково-практичний інтерес, зокрема, для застосування в медицині. Одним із нових напрямків медичної діагностики, що стрімко розвивається, є магнітна гіпертермія – локальний нагрів пухлин з попередньо введеними магнітними частками до 43-45°C при дії змінного магнітного поля. Тому актуальним є пошук нових матеріалів, які б задовольняли вимогам, необхідним для гіпертермії. Особливу увагу привертають наночастки манганітів лантану-стронцію $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO), в яких температура фазового переходу може змінюватися в діапазоні 20 – 90°C. Перспективним є метод їх одержання з неводних середовищ.

Огляд має аналітичний характер і дозволив автору обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

У **другому розділі** наведено характеристики вихідних речовин і досить детально викладено методики синтезу наночасток манганіту LSMO, методики одержання core/shell структур на основі магнітних наночасток LSMO та неорганічних (SiO_2) і органічних речовин. Наведені також основні методи дослідження синтезованих магнітних наночасток.

Найбільший і найважливіший є третій розділ, присвячений синтезу наночасток $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSMO) різними методами, дослідженню їх властивостей та розробці на основі наночасток core/shell структур з неорганічними та органічними оболонками.

Ю. Ю. Шлапа провела дослідження процесів комплексоутворення, які протікають при синтезі наночасток LSMO з розчину діетиленгліколю, за результатами його було запропоновано схеми реакцій, які проходять в процесі синтезу.

Ю. Ю. Шлапа показала, що при осадженні наночасток з водних розчинів, формування однофазного кристалічного продукту при нагріванні проходить через ряд твердофазних реакцій і повністю завершується при температурі близько 1300°C . Використання синтезу з обернених мікроемульсій дозволило звести утворення кристалічних наночасток LSMO до одностадійного процесу і значно понизити температуру їх термообробки.

Золь-гель синтез наночасток манганіту LSMO проводили з використанням нітратів металів, а при подальшому нагріванні утворений гель переходить в золь, при піролізі якого формується аморфний порошок. Результати РФА для наночасток LSMO, синтезованих золь-гель методом вказують, що кристалічна структура починає формуватися в одну стадію при 600°C і завершується при 800°C .

Наночастки манганіту, синтезовані трьома різними методами мають середні розміри в діапазоні 20 – 40 нм.

Ю. Ю. Шлапа показала, що температура нагріву усіх синтезованих наночасток манганіту через певний час при дії зовнішнього змінного магнітного поля виходить на насичення і стає постійною. Показано, що в магнітному полі краще нагріваються наночастки манганіту, синтезовані золь-гель методом.

Core/shell структури складу $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SiO}_2$ синтезували методом пошарового нанесення SiO_2 на поверхню магнітних часток. Розміри наночасток

становлять 40 – 45 нм, а товщина SiO₂-оболонки біля 5 нм.

Результати дослідження ефективності нагріву наноструктур в змінному магнітному полі показали, що поява органічної оболонки (shell) на поверхні наночасток LSMO призводить до зменшення як розмірів часток, так і ефективності нагріву. Але важливо, що такі наноструктури нагріваються до температури, необхідної для магнітної гіпертермії (43 – 45°C).

У четвертому розділі було присвячено дослідженню можливості плавного керування температурою Кюрі наночасток LSMO шляхом проведення часткових заміщень в підгратках Мангану та Лантану. Ю. Ю. Шлапа дослідила вплив іонів заліза на структурні параметри, морфологію та магнітні властивості наночасток манганіту LSMO, синтезованих золь-гель методом. За допомогою Мессбауерівської спектроскопії і РФА встановлено, що при частковому заміщенні Mn на Fe відбувається гетеровалентне заміщення менших за розміром іонів Mn⁴⁺ більшими іонами Fe³⁺. Показано, що Fe-заміщені наночастки манганіту в діапазоні заміщень від 0 до 0,04 Fe можуть дозволити з високою точністю керувати температурою нагріву, тому є перспективними при використанні їх в ролі індукторів магнітної наногіпертермії.

У п'ятому розділі Ю. Ю. Шлапа наводить дані щодо розробки магнітної рідини на основі синтезованих наночасток манганіту та дані їх медико-біологічних випробувань в експериментах *in vitro* та *in vivo*. Вона показала, що магнітну рідину необхідної в'язкості можна приготувати з використанням 0,1% водного розчину агарози. Було проведено порівняння магнітних рідин на основі наночасток Fe₃O₄ та LSMO. Ці дослідження показали, що наночастки манганіту можуть бути використані в подальших дослідженнях в магнітній гіпертермії. Дослідження токсичності наночасток манганіту LSMO показали, що при внутрішньопухлинному введенні наночастки LSMO не спричиняють порушення гістологічної структури та функцій основних органів. Проведені дослідження показали, що використання магнітних наночасток манганіту LSMO, які вводяться в пухлину, в поєднанні з дією змінним магнітним полем

дозволяє зменшити та з часом повністю зупинити ріст онкологічних пухлин, а в ряду випадків призводить до повної загибелі пухлини. Це дозволяє розглядати наночастки LSMO як перспективні індуктори магнітної гіпертермії.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. В дисертації наведено список 22 публікацій автора (стор. 16), а в розділі публікації – 21 (стор. 26). Чому?

2. В Розділі I надто детально розглядається, що таке парамагнетика, антиферомагнетика, феромагнетика і феримагнетика (стор. 27 – 31). Це можна було скоротити.

3. Розділ 1.5 розтягнутий. Його треба було зробити більш насиченим і коротким.

4. Не доведено, що «при нагріванні до 200 °C відбувається термічний розклад манганітів з утворенням аморфного (La, Sr)MnO₃». При таких температурах не відбудеться повного виділення води. Частина залишиться в молекулярному, а частина - в гідроксильному вигляді (стор.93). Це підтверджує і дериватограма зразка (рис. 3.10), з якої видно, що повна втрата води відбувається вище 600 °C.

5. Не зрозуміло як може одночасно бути, що спочатку написано, що «при введені в систему Mⁿ⁺ - DEG іонів OH⁻ зміщення сигналів практично не відбувається», а через декілька рядків - «введення в систему OH⁻ іонів демонструє спектр, який підтверджує зміни у координаційній сфері» (стор. 94)?

6. Не зрозуміло, чому дисертантка вважає, що кристалічна структура перовськіту повністю формується при 800 °C. Як видно з рис. 3.4 дифрактограми манганіту при температурах 600 °C, 700 °C і 800 °C практично однакові (стор. 94 - 95)? Це ж повторюється і в інших місцях.

7. В дисертаційній роботі Ю.Ю. Шлапи по різному записується гідроксид амонію інколи NH₃•H₂O (стор. 72), а інколи NH₄OH (стор. 97).

8. Опонент вважає, що кількість висновків завелика, тому що висновки 1, 2 і 3 фактично є констатацією фактів.

Оцінюючи дисертаційну роботу Ю. Ю. Шлапи в цілому слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовані. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено у 21 опублікованій праці, в тому числі у 8 статтях у фахових виданнях, 13 тезах наукових доповідей. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Шлапи Юлії Юріївни «Синтез та властивості нанорозмірних часток і core/shell структур на основі $(La,Sr)MnO_3$ » за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у галузі неорганічної хімії, а її автор Ю. Ю. Шлапа заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент -
професор кафедри неорганічної
хімії Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор

С.А. Неділько



Відгук надійшов у спис.
внеску роду D26.218.01
24.04.2018г.

Вчений секретар: (Т. Ярецька)