

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Шлапи Юлії Юріївни «Синтез та властивості нанорозмірних часток і core/shell структур на основі $(La,Sr)MnO_3$ », представлену на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Серед важливих досягнень нанохімії є розробка методів отримання магнітних матеріалів у нанодисперсному стані. Такі матеріали мають ряд цінних властивостей і вже знаходять практичне застосування, зокрема, в медицині для гіпертермії злоякісних пухлин. Однак, при отриманні та використанні нанодисперсних феромагнітних частинок до цих пір існує багато проблем, які потребують вирішення. Зокрема, це отримання однодомених частинок з вузьким розподілом за розмірами, уникнення агломерації частинок, біосумісність, високі значення питомих втрат енергії та деякі інші. Саме тому робота Ю. Ю. Шлапи, присвячена розробці методів синтезу та дослідженню наночастинок манганатів лантану-стронцію зі структурою перовськіту та отриманню магнітних рідин на їх основі, є безумовно актуальною. Отримані в ній результати мають як загальнонаукове значення для розвитку нанохімії оксидних матеріалів, так і прикладне для застосування в онкології (гіпертермія злоякісних пухлин).

Дисертаційна робота Шлапи Ю.Ю. виконана у відповідності до тематичних планів науково-дослідних робіт відділу хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії 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 феромагнітних 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 наночастинок Fe_3O_4 та $(La,Sr)MnO_3$ 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)

Автор кваліфіковано провела літературний пошук і зробила висновки, з яких чітко випливає мета роботи та завдання, які потрібно було вирішити. Одним з таких найважливіших завдань синтез слабкоагломерованих суперпарамагнітних наночастинок

манганіту $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту. Це завдання було успішно вирішене із застосуванням трьох методів - осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій на основі поверхнево-активних речовин і золь-гель методу. Далі були вивчені магнітні властивості отриманих частинок, розроблені методи уникнення їх агломерації шляхом створення структур типу ядро-оболонка (core-shell), створені магнітні рідини на їх основі та проведені клінічні дослідження таких рідин для гіпертермії злоякісних пухлин.

В результаті одержано значний об'єм інформації, який наведений у дисертаційній роботі. Дисертація викладена на 148 сторінках тексту, що містить 20 таблиць та 64 рисунки, список літературних джерел (242 найменування). У вступі обгрунтована актуальність вибраної теми, визначено мету, завдання та предмет дослідження. Розділ 1 присвячений аналізу літератури і формулюванню висновків щодо напрямків необхідних досліджень, які з нього випливають. В розділі 2 описані методи синтезу та експериментальні методики фізико-хімічних досліджень, використаних у роботі - термічний, хімічний, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія, магнітні вимірювання, мессбуаєрівські дослідження, нагрівання наночастинок у змінному магнітному полі. Власне експериментальні результати представлені в розділах 3, 4, що присвячені, відповідно, синтезу та вивченню властивостей наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ та композитних частинок типу ядро / оболонка (SiO_2 , органічні полімери), а також плавному керуванню температурою Кюрі шляхом введення легуючих добавок в підгратку Mn (Fe) та лантану (Nd, Sm). Нарешті, в останньому 5-му розділі наведені результати з розробки магнітних рідин та (спільно з медиками) їх випробування для гіпертермії злоякісних пухлин.

На мій погляд, численні експерименти проведено на доволі високому рівні. Одержані результати є цілком достовірними завдяки використанню взаємодоповнюючих сучасних методів.

Серед головних результатів, що мають наукову новизну, слід відмітити такі:

Вперше синтезовано слабкоагломеровані наночастки манганіту $(La,Sr)MnO_3$ осадженням з розчину діетиленгліколю. Показано, що такі частинки здатні нагріватися у змінному магнітному полі до температур, необхідних для гіпертермії злоякісних пухлин.

Вперше методом ЯМР (1H , ^{13}C) досліджено хімічні перетворення, які відбуваються при золь-гель синтезі наночастинок манганіту. Показано, що використання методів синтезу з органічними речовинами (діетиленгліколь, лимонна кислота та етиленгліколь) дозволяє одержувати однофазний кристалічний продукт в одну стадію при відносно низькій температурі.

Вперше було показано можливість плавного керування температурою фазового переходу в вузькому температурному діапазоні за рахунок проведення додаткових заміщень в підгратках лантану (іони Nd та Sm) та мангану (іони Fe). Встановлено залежність температури фазового переходу для наночасток від локальних структурних деформацій та концентраційного співвідношення іонів Mn^{4+}/Mn^{3+} .

Розроблено ряд core/shell наноструктур на основі наночасток $(La,Sr)MnO_3$ з органічними (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь) та неорганічними (SiO_2) речовинами. Це дозволяє зменшити агломерацію наночастинок.

Вказані результати є науковим внеском автора в хімію неорганічних нанодисперсних оксидів. Цінним є також факт, що з них випливають деякі результати, що знайшли або знайдуть прикладне застосування. Це, перш за все, вдосконалені методи синтезу наночастинок з потрібними магнітними характеристиками, а також магнітні рідини на їх основі для застосування в медицині.

Практична значимість та наукова новизна згаданих результатів підтверджена 8 публікаціями у наукових журналах (з них 6 у рейтингових міжнародних виданнях) та широкою апробацією на конференціях різного рівня (13 тез доповідей).

Сказане вище дозволяє стверджувати, що дисертаційна робота Ю.Ю. Шлапи є завершеним (в межах поставлених завдань) науковим дослідженням, що розширює наші уявлення про закономірності процесів отримання феромагнітних наночастинок та їх властивості. З практичної точки зору, одержані дані є важливими для створення магнітних рідин з метою їх використання для лікування злоякісних пухлин. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів.

В той же час, по роботі можна висловити і деякі зауваження:

1. В роботі [1] списку літератури формула одного з манганітів наведена у вигляді $(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_{3\pm\gamma}$. Тобто, допускається наявність нестехіометрії в кисневій підгратці перовськіту. В дисертації цей факт не обговорюється. Чому? Адже нестехіометрія в кисневій підгратці (якщо вона спостерігається) впливатиме і на співвідношення Mn^{3+}/Mn^{4+} , а відтак і на температуру Кюрі.
2. В роботі показано, що в змінному магнітному полі температура частинок підвищується і зрештою досягає якогось стаціонарного значення (рис. 3.17, 3.22, 3.26, 4.7, 4.14). Далі, якщо це стаціонарне значення становить близько $45^\circ C$, робиться висновок, що така рідина придатна для гіпертермії. Але ж стаціонарна температура

залежить не лише від властивостей магнітних частинок, а й від умов теплообміну з навколишнім середовищем. Ці умови можуть бути зовсім різними в експериментальній комірці (рис.2.6) і в організмі при гіпертермії. Тому не факт, що в умовах медичного застосування буде спостерігатися саме та температура, яка виміряна в умовах експерименту.

3. Рівняння осадження гідроксидів (стор.97) записані з помилками. По-перше, згідно до сучасних уявлень, такої сполуки, як NH_4OH в розчині аміаку не існує, а є асоціати різного складу. Тому більш правильно писати $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. По-друге, в рівняннях не проставлені коефіцієнти.
4. Виникає запитання до схем 3.4 і 3.5. Тут наведені реакції утворення триядерних комплексів – прекурсорів, розклад яких приводить до формування структури манганатів. Але в цих комплексах співвідношення $\text{Sr}:\text{La}:\text{Mn} = 1:1:1$, що не відповідає стехіометрії $\text{LSM}\dot{\text{O}}$.
5. На стор. 124, 125 розглянуто ІЧ-спектри core/shell структур і вказано, що смуга поглинання при 610 cm^{-1} відноситься до коливань зв'язку М-О. Який саме метал мається на увазі – Mn, La чи Sr?
6. На рис.3.24 наведені термограми розкладу наночастинок LSMO в органічних оболонках (core/shell). Піки на кривих ДТА відповідають екзотермічним ефектам. Але ж розклад стабільних за нижчих температур речовин зазвичай процес ендотермічний. Екзотермічний процес може бути у випадку окиснення органічної частини. Як це пояснити?
7. Оскільки нанорозмірні порошки є термодинамічно нестабільними, з часом вони можуть самочинно укрупнюватись. Ця проблема в роботі вирішується шляхом створення композитних структур типу ядро-оболонка. Чи є це рішення кардинальним? Іншими словами, виникає питання про термін придатності синтезованих матеріалів. Чи можуть вони бути використані через, скажімо, рік після їх синтезу?

В тексті дисертації, зрозуміло, зустрічаються деякі помилки і опечатки технічного характеру (с.26, 57, 70). На стор.58, 75 відсутні необхідні посилання на літературу.. Але таких помилок небагато і в цілому робота оформлена добре.

Наведені вище зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи в цілому і не знижують достовірності одержаних результатів.

Подана до захисту робота є цілісним науковим дослідженням, присвяченим синтезу та вивченню властивостей нанорозмірних феромагнітних оксидів зі структурою перовськіту.

Основні її результати в достатній мірі опубліковані у фахових виданнях та апробовані на конференціях різних рівнів, включаючи міжнародні. Текст автореферату повністю відображає найбільш вагомні результати дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Юлії Юрійовни Шлапи повністю відповідає вимогам п.п. 9,11,12,13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013р. (зі змінами, внесеними згідно з постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р та № 1159 від 30.12.2015 р.). а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Результати роботи можуть бути використані в майбутніх технологіях виробництва феромагнітних матеріалів та магнітних рідин на їх основі для медичного використання.

Завідувач кафедри загальної
та неорганічної хімії Національного технічного
університету України "КПІ" ім. Ігоря Сікорського
доктор хімічних наук, професор

Андрійко О.О.

Підпис О.О. Андрійка
Заслужений діяч науки



Проф. Коменченко О.О.

Відгук надійшов у спец. венту роду Д26.218.
25.04.18р.

Вчений секретар: [Signature] (Т. Дремчук)