

Відгук офіційного опонента

на дисертацію Сергія Олександровича Солопана на тему «Синтез, структура та властивості нанорозмірних магнітних систем на основі оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту», подану до спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Феромагнітні матеріали зі структурою шпінелі і перовськіту широко використовуються у медицині й техніці в якості індукторів магнітної гіпертермії та робочих речовин систем зв'язку НВЧ діапазону. Серед загальних вимог, які висуваються до цих матеріалів, ключовими є відсутність агломерації та вузький розподіл за розмірами, а також можливість керування їх параметрами за допомогою зовнішніх електричних чи магнітних полів. Розв'язання проблем синтезу слабкоагломерованих нанорозмірних частинок таких матеріалів є суттєвим для їх практичного застосування в сучасній медицині та НВЧ техніці, а тому обрану Сергієм Олександровичем Солопаном тему дослідження слід вважати безумовно **актуальною. Оригінальними і новими** у роботі п. Солопана є встановлення впливу методів синтезу на властивості отримуваних матеріалів, докази можливості керування температурою Кюрі феромагнітних манганітів за рахунок цілеспрямованих заміщень в підгратках лантану та мангану, розроблення методів синтезу керамічних матеріалів з від'ємними значеннями діелектричної та магнітної проникності. **Практична цінність** роботи полягає у випробуванні одержаних матеріалів як індукторів магнітної гіпертермії на живих тваринах і у свідченнях можливості їх використання в системах візуалізації

та НВЧ зв'язку. Всі ці свідчення **оригінальності, новизни і практичної цінності** отримані автором **вперше**.

Рецензована робота виконувалась в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках таких тем: договір 280Е “Розробка концепції розвитку фізико-неорганічної хімії та нових способів створення матеріалів” (2007-2011 рр. № державної реєстрації 0107U000181); 283Е “Особливості спрямованої організації наночастинок і кристалічної структури та їх визначальний вплив на властивості функціональних матеріалів” (2008-2012 рр. № державної реєстрації 0108U000592); 293Е “Стратегія і шляхи хімічної гібридизації функціональних систем і речовин” (2012-2016 рр. № державної реєстрації 0112U002295); № 300Е “Синтез і властивості нанорозмірних "core/shell" структур складних оксидів та створення на їх основі нових функціональних матеріалів” (2013–2017 рр., № державної реєстрації 0113U003112); у наукових проектах УНТЦ №4362 “Самоорганізація наночастинок і нанокристалічні матеріали на основі стабілізованого оксиду цирконію та титанату барію”; № 4912 “Магнітокеровані наноструктури з від’ємним показником заломлення - синтез, структура і властивості нанокристалічних зразків заміщених манганітів та гексафериту барію”; № 5213 “Феромагнітні індуктори саморегулюючої гіпертермії на основі гетерозаміщених манганітів для терапії онкологічних захворювань”; № 5714 “Наноструктуровані лівосторонні середовища і магнітокеровані елементи пристроїв міліметрового та субміліметрового діапазонів на їх основі”; у цільових комплексних програмах наукових досліджень НАН України – 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 наночастинок 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). Частина експериментальних результатів була отримана під час закордонних стажувань та виконання індивідуальних грантів: проект FP7-PEOPLE-2009-IRSES “Nanostructured Lithium Conducting Materials ” (2011-2014 рр.); грант НАН України на реалізацію проектів науково дослідних робіт молодих вчених № 09.06/12 “Розробка методів синтезу неагломерованих нанорозмірних матеріалів та дослідження їх властивостей” (2011 - 2012 рр. № державної реєстрації 0111U007097); грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених № Ф49/414-2013 “Синтез та дослідження властивостей нанорозмірних слабкоагломерованих протон- та кисень-провідних оксидних матеріалів і "ядро-оболонка" структур на їх основі” (розпорядження №316/2013рп від 4.10.2013 р. № державної реєстрації 0113U007253).

Дисертація складається з анотації, вступу, шести основних розділів, висновків та списку цитованої літератури (532 найменування). Загальний обсяг роботи становить 373 сторінки, що містять 35 таблиць та 148 рисунків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність, сформульовано мету, задачі та відображено наукову новизну роботи, а також показано практичне значення результатів. У **першому розділі** подано аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. У **другому розділі** описано матеріали і методики експерименту.

У **третьому розділі** описано синтез та дослідження властивостей слабкоагломерованих наночастинок сполук зі структурою шпінелі AFe_2O_4

($A = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Zn}$). Цінним тут є встановлення впливу методів синтезу на властивості отримуваних матеріалів. Зокрема, в цьому розділі описано оптимальний метод одержання $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, перспективного матеріалу для саморегульованої магнітної наногіпертермії.

У **четвертому** розділі йдеться про вплив методів синтезу на властивості слабкоагломерованих наночастинок сполук зі структурою перовськіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Важливим тут є встановлення факту, що ізовалентні заміщення іонів La^{3+} іонами Nd^{3+} чи Sm^{3+} дозволяють плавно підлаштовувати та контролювати температуру Кюрі та відповідно, температуру нагріву отриманих матеріалів при дії на них змінного магнітного поля.

П'ятий розділ присвячено синтезу та вивченню властивостей наноструктур ядро/оболонка на основі феромагнітних наночастинок зі структурою шпінелі та перовськіту. В цій частині роботи привертає увагу створення композиційних резонансних НВЧ елементів з нанесеною плівкою феримагнітного $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

У **шостому розділі** наведено результати випробувань розроблених нанорозмірних матеріалів та композиційних структур у медицині та НВЧ техніці. Суттєвим тут є доказ перспективності отриманих сполук для магнітної гіпертермії пухлинних захворювань. Не менш значущою є демонстрація зміни заломлення електромагнітної хвилі в $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ під дією магнітного поля за рахунок від'ємних значень магнітної та діелектричної проникності, що відкриває нові можливості використання цих матеріалів в НВЧ техніці.

Зміст дисертації з **належною повнотою викладений** в опублікованих працях (53 статті у фахових виданнях, 41 з яких входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, тези 15 доповідей на конференціях, три патенти на корисну модель). На дату написання відгуку, згідно наукометричній базі Web of Science, де враховано 55 публікацій п. Солопана, вони

цитуються 363 рази, Гірш-фактор 12; наукометрична база Scopus враховує 68 публікацій п. Солопана з 472 цитуваннями та Гірш-фактором 13.

Результати автора, що складають основу дисертації, є **достовірними**. Умови одержання експериментальних даних і наведені експериментальні результати, на погляд опонента, є цілком коректними і не піддаються запереченням у публікаціях, що цитують роботи п. Солопана. Тому **обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій**, сформульованих здобувачем, не викликає сумніву.

Сказане дозволяє стверджувати, що п. Солопаном отримано нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати, що **в сукупності є значним досягненням для розвитку неорганічної хімії нанорозмірних функціональних матеріалів**.

Серед питань і зауважень до змісту роботи, які варті дискусії, відмічу таке:

1. с. 82. Викладаючи метод Печіні, автор не бере до уваги роботи з аналізу та розвитку цього метода, опубліковані опонентом і підсумовані в оглядовій статті, що видрукувана у вітчизняному журналі [Теор. експ. химия, 55 (2019) 69-87; Theor. Exp. Chem. 55 (2019) 73-95]. Зокрема, там зроблено висновок про недолік цього методу, пов'язаний з вкрай низькими виходами цільових продуктів. Крім цього, на основі наших даних [J. Sol-Gel Sci. Technol. 68 (2013) 411-422] там стверджується, що метод Печіні не є золь-гель методом, а перебігає через стадію утворення скла.
2. с. 141. У висновках автор каже про визначальну роль комплексоутворення при синтезі наночастинок AFe_2O_4 з розчину етиленгліколю. Але дані, наведені в розділі 3.1.1, є простою фіксацією зсуву рівноваг у розчині в бік утворення комплексів. Доказ визначальної ролі комплексоутворення потребує порівняльних кількісних досліджень рівноваг у ро-

зчинах, розрахунку констант стійкості комплексів і побудови діаграм їх розподілу в залежності від концентрацій компонентів і рН.

3. с. 259-261. Чому товщини покриттів SiO_2 на поверхні $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ незалежно від їх кількості виявляються однаковими (рис. 5.20)? Властивості ядра і оболонки суттєво відмінні. За рахунок чого оболонка тримається на поверхні ядра? Наскільки відмінні магнітні властивості частинок, вкритих одним і трьома шарами SiO_2 ? В чому перевага тришарового покриття?

Що ж до інших дрібних упущень, відзначу таке:

1. На с. 2 і далі згадуються core/shell-структури, до яких краще було б застосувати звичайний термін «структури ядро – оболонка».
2. На с. 9, с. 36 і далі питома втрата потужності (specific loss power, SLP) зветься питомою втратою енергії, хоча вимірюється в одиницях питомої потужності (у ватах на кілограм).
3. Об'єкт досліджень на с. 43 визначений неточно.
4. За визначенням, електростатична енергія кристалічної ґратки відповідає роботі віддалення іонів на нескінченну відстань, а не на зближення їх, як твердить автор на с. 58.
5. Кажучи на с. 58 про броунівську енергію, автор напевно має на увазі Борнівську.
6. На с. 75 автор пише: присутність кислот, що проявляють хелатуючий ефект, покращувала повне осадження. Навпаки: хелатування сприяє утриманню іонів у розчині.
7. Численні рисунки [головним чином, це схеми синтезів: рис. 1.15 (с. 85), 1.16 (с. 86), 2.1 (с. 118), 2.2 (с. 119), 2.4 (с. 129), 2.5 (с. 130), 2.6 (с. 132), 2.8 (с. 134), 2.9 (с. 136), 3.1 (с. 140), 5.1 (с. 236)] є очевидними і навряд чи варті наведення у дисертації докторського рівня.

8. Замість терміну «модифікація» слід було б використовувати загально-вживаний термін «модифікування» (с. 92 і далі).
9. Розділ 2.4.1 (с. 121-123) навряд чи потрібний, достатньо було дати посилання на методики аналізу, і не описувати їх.
10. У табл. 3.1 (с. 141) не наведені сигнали C і D, наявні на спектрах, поданих на рис. 3.2, розташованому поряд.
11. Точність результатів на рис. 3.6 (с. 146), 5.24 (с. 264), табл. 5.6 (с. 264) (напр., 235.25 °C, 15.31 %) зависока і недосяжна для звичайних вимірів.
12. Замість калькованого з англійської терміну «фітінг процедура» доречніше казати «процедура підгонки» чи просто «підгонка» (с. 153).
13. На с. 189 автор каже про повну кристалічність отриманих ним частинок, посилаючись на рис. 4.5, проте якість рисунку на дозволяє підтвердити цей висновок. Те ж саме стосується твердження про утворення «слабкоагломерованих порошків з пухкою структурою агрегатів», бо на рисунку читач бачить агрегат субмікронного розміру.
14. Що мається на увазі під підбором системи методом Гібса на с. 194? Аналіз трикутника Гібса?
15. Незрозуміло, в яких одиницях вимірено енергію на рис. 4.22 (с. 209).
16. Німецьке прізвище Voigt українською записується не Войт, а Фойхт (с. 238).
17. Тонкі кольорові лінії на рис. 5.7, б-ж, и (с. 242) напевне відповідають моделюванню спектрів. Нажаль, опису цього моделювання я не знайшов.
18. Список використаних джерел був би значно скорочений, якщо б дисертант не наводив імена авторів (а для східнослов'янських авторів – і по батькові).

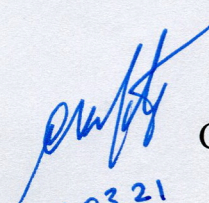
В цілому дисертація написана гарною мовою і легко читається, хоча, зрозуміло, як у кожній великій за обсягом роботі, в ній трапляються помилки. Скажімо, автор досить вільно поводить з розділовими знаками: у

деяких реченнях вони зовсім відсутні (див., напр. другий абзац с. 2), а у деяких їх забагато (напр., перші рядки с. 3). Практика опонента доводить, що ця вада властива майже всьому без виключень молодому поколінню, а отже – нажаль – питання слід адресувати перш за все вітчизняній системі шкільної освіти.

Згадані зауваження не впливають на суть роботи та на позитивне враження від неї. Вважаю, що за змістом, актуальністю, новизною і практичним значенням експериментальних і теоретичних результатів, встановлених закономірностей та зроблених узагальнень дисертація Сергія Олександровича Солопана відповідає існуючим вимогам «Порядку присудження наукових ступенів...», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Автореферат і опубліковані праці вірно та з необхідною повнотою відображають зміст дисертації.

Директор Міжвідомчого відділення
електрохімічної енергетики НАН України,
доктор хім. наук, ст. наук. співр.

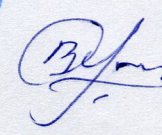

11.03.21

С.О. Кириллов

Підпис С.О. Кириллова засвідчую:

В.о. вченого секретаря МВЄЕ НАН України
канд. хім. наук





В.П. Орел