

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Албади Ямена

«Формирование, физико-химические и МРТ-контрастные свойства нанокристаллического ортоферрита гадолиния»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Албади Ямена посвящена исследованию формирования, физико-химических и МРТ-контрастных свойств нанокристаллического ортоферрита гадолиния.

Благодаря своему стремительному развитию к настоящему времени МРТ стала одним из наиболее эффективных современных методов диагностики, в котором контрастные вещества позволяют значительно увеличить объем диагностической информации, оценивать динамику патологических процессов с необходимыми временными и пространственными разрешениями. Высокую четкость изображений анатомических деталей на МРТ позволяют получить T_1 – T_2 -двухмодальные контрастные вещества, которые могут проявлять позитивный и негативный контрасты в рамках одного МРТ-исследования. Поэтому разработка T_1 – T_2 -двухмодальных МРТ-контрастных веществ имеет научное и практическое значение. Перспективной основой таких веществ может служить нанокристаллический ортоферрит гадолиния ($GdFeO_3$), поскольку его ромбическая перовскитоподобная структура содержит гадолиний, который входит в состав T_1 -контрастных веществ, и оксид железа, который используется как T_2 -контрастное вещество в виде наночастиц.

Для получения нанокристаллов $GdFeO_3$ с минимальным содержанием примесей предпочтительным считают метод соосаждения, т.к. он позволяет синтезировать нанокристаллы с минимальным количеством примесей. Однако при синтезе нанокристаллов $GdFeO_3$ этим методом условия проведения, такие как: методика (тип) соосаждения, температура растворов исходных реагентов, концентрации катионов металлов и др., в значительной степени могут влиять на структурные, дисперсные и морфологические характеристики соосаждённых гидроксидов и, следовательно, нанокристаллов $GdFeO_3$, образующихся после их термообработки, что, в свою очередь, может влиять на магнитные и МРТ-контрастные свойства. Поэтому весьма **актуальным** является изучение влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики и функциональные свойства образующихся нанокристаллов $GdFeO_3$ и разработка новых подходов к синтезу данным методом, которые позволяют получать суперпарамагнитные

нанокристаллы GdFeO_3 достаточно малых размеров, чтобы их можно было рассматривать в качестве функциональной основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ.

Целью работы Албади Я. являлась разработка физико-химических основ получения нанокристаллов ортоферрита гадолиния методом соосаждения, определение особенностей их строения и установление возможности их функционального применения в качестве основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ.

Диссертационная работа состоит из следующих структурных элементов: введения, 5 глав, заключения, списка литературы и одного приложения. Диссертационная работа изложена на 140 страницах, включая 51 рисунок и 19 таблиц. Используемые в тексте диссертации литературные источники перечислены в библиографическом списке, который включает 178 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна и практическая значимость результатов, а также основные положения, выносимые на защиту, раскрыта структура и объем диссертации.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором описаны основной принцип МРТ и МРТ-контрастные вещества (T_1 -, T_2 - и T_1 – T_2 -двухмодальные); разъяснены понятия времён и скоростей релаксации, T_1 - и T_2 -релаксивности; рассмотрен GdFeO_3 как функциональная основа МРТ-контрастных веществ; представлены его кристаллическая и магнитная структуры. Автор обсуждает разные методы синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с особым вниманием к методу соосаждения, рассматривает два новых подхода к синтезу методом соосаждения – микрореакторному и с использованием обработки среды соосаждения ультразвуком.

Во **второй главе** описаны потенциометрические титрования в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – NH_3 – H_2O », приведены схемы и условия синтеза нанокристаллов GdFeO_3 (соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) (прямого, обратного, микрореакторного, ультразвукового) и их термообработка) и приготовления их коллоидных растворов; приведены методы физико-химического анализа объектов исследования (рентгеноспектральный микроанализ, синхронный термический анализ, рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и дифракция электронов, адсорбционно-структурный анализ, электронная спектроскопия диффузного отражения, мессбауэровская спектроскопия, вибрационная магнитометрия, динамическое рассеяние света, атомно-абсорбционная спектроскопия, протонный

магнитный резонанс) и методы дополнительных расчётов, в том числе энтальпии и энергии активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 .

Третья глава посвящена обсуждению результатов определения физико-химических основ формирования нанокристаллов GdFeO_3 методом соосаждения, включающих определение pH соосаждения гидроксидов гадолиния и железа(III) теоретически с использованием расчёта ионных равновесий в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ » и экспериментально с помощью потенциометрических титрований в системе « $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{--Fe}(\text{NO}_3)_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ », определение механизма образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения с выявлением роли карбонатных примесей, а также расчёт энтальпии и энергии активации реакции образования этих нанокристаллов.

Показано, что соосажденные гидроксиды гадолиния и железа(III) при термообработке претерпевают ряд физико-химических процессов до образования GdFeO_3 и карбонатные примеси при этом играют важную роль. Эти процессы включают дегидратацию гидроксидов до соответствующих оксидов, а также разложение производных оксикарбоната гадолиния. Установлено, что образование GdFeO_3 происходит по двум путям: первичному карбонат-независимому и вторичному карбонат-зависимому пути.

В **четвертой главе** представлены и обсуждены результаты установления влияния условий соосаждения на физико-химические характеристики образующихся нанокристаллов GdFeO_3 . Установлено, что для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 меньших размеров и меньшей степени агрегации микрореакторное соосаждение превосходит классическое, а ультразвуковое соосаждение – безультразвуковое. В исследованных условиях микрореакторного соосаждения кристаллиты GdFeO_3 с наименьшим средним размером получают при температуре растворов исходных реагентов 0 °C, концентрациях катионов металлов 0,01 моль л⁻¹, расходах растворов исходных реагентов 200 мл мин⁻¹ и угле столкновения их струй 90°. При ультразвуковом соосаждении удельная площадь поверхности образующихся нанокристаллов GdFeO_3 по БЭТ увеличилась в ~2,2 раза, а степень их агрегации снизилась в ~5,3 раза.

В **пятой главе** представлены и обсуждены результаты установления влияния условий соосаждения на функциональные (магнитные и МРТ-контрастные) свойства образующихся нанокристаллов GdFeO_3 . Автором показано, что магнитное поведение отдельных суперпарамагнитных нанокристаллов GdFeO_3 существенно отличается от магнитного поведения их агрегатов. Установлено, что ультразвуковая обработка при соосаждении привела к улучшению суперпарамагнитных свойств нанокристаллов GdFeO_3 за счёт повышения фазовой однородности. МРТ-контрастные свойства исследованных нанокристаллов GdFeO_3 в приготовленных коллоидных растворах зависят от температуры,

растворителя и индукции магнитного поля, причём при изменении магнитной индукции одни и те же нанокристаллы GdFeO_3 могут проявлять совершенно разные контрастные свойства.

Автор формулирует **основные результаты**, полученные в диссертационной работе, в заключительной части диссертации. Затем следует список использованных литературных источников.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- Предложены новые подходы к синтезу нанокристаллов GdFeO_3 меньших размеров и меньшей степени агрегации методом соосаждения, такие как микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение;
- Установлено влияние методики соосаждения, температуры растворов реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов реагентов, угла столкновения их струй и ультразвуковой обработки при соосаждении на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- Установлено влияние методики соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на магнитные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки;
- Установлено влияние методики соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на МРТ-контрастные свойства нанокристаллов GdFeO_3 , образующихся после термообработки, в их коллоидных растворах;
- Определён механизм образования нанокристаллов GdFeO_3 методом ультразвукового соосаждения и выявлена важная роль в этом карбонатных примесей;
- Определено содержание карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах термообработки соосаждённых гидроксидов;
- Определены энтальпия и энергия активации реакции образования нанокристаллов GdFeO_3 из оксидов гадолиния и железа(III).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что нанокристаллы GdFeO_3 , полученные в работе микрореакторным и ультразвуковым соосаждением, можно рассматривать как функциональную основу T_1 – T_2 -двухмодальных МРТ-контрастных веществ при определённой магнитной индукции. Кроме того, полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с заданными структурными, дисперсными и морфологическими характеристиками путём варьирования методики соосаждения, температуры растворов реагентов, концентраций

катионов металлов, расходов растворов реагентов и угла столкновения их струй, а также применения ультразвуковой обработки при соосаждении; полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с заданными магнитными свойствами путём варьирования методики соосаждения и применения ультразвуковой обработки при соосаждении; полученные результаты можно использовать для синтеза нанокристаллов GdFeO_3 с различными МРТ-контрастными свойствами путём варьирования методики соосаждения и применения ультразвуковой обработки при соосаждении.

К содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. К сожалению, в работе не приводятся сведения или оценка критического диаметра суперпарамагнитного поведения частиц GdFeO_3 .
2. В работе не приводится алгоритм построения и анализа распределений размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) из анализа уширения рефлексов на рентгенодифрактограммах, поэтому непонятно, почему эти распределения имеют логнормальный характер.
3. Автор определяет содержание примесных фаз в образцах по рентгеновской дифракции как «небольшое». Какое количество считать «небольшим»? К сожалению, в работе приводится всего два мессбауэровских спектра продуктов синтеза. Однако, полезным было бы использовать этот метод для количественной оценки содержания примесных фаз (например, граната) в других синтезированных образцах для выявления их влияния на магнитное поведение частиц.
4. При модельной расшифровке мессбауэровского спектра стр. 102, автор не приводит ссылку на литературные данные по сверхтонким параметрам спектра фазы кубического феррита-граната гадолиния, а полученные в работе значения для парциального дублетного спектра могут соответствовать и другой железосодержащей фазе в наноразмерном состоянии.

В целом диссертация Албади Ямена является важным оригинальным исследованием, а полученные результаты, обладая новизной, стимулируют дальнейшее развитие исследований в области потенциальной возможности применения нанокристаллов GdFeO_3 в качестве контрастных веществ для МРТ.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современного комплекса синтетических и аналитических методов, а также согласованностью результатов, полученных различными методами физико-химического анализа, как между собой, так и с литературными данными.

Результаты работы **апробированы** на 9 конференциях – 3 международных и 6 всероссийских. По теме диссертации опубликовано 8 статей в 7 российских и зарубежных

рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных «Web of Science», «Scopus» и «РИНЦ». Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертации и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Албади Я. «Формирование, физико-химические и МРТ-контрастные свойства нанокристаллического ортоферрита гадолиния», соответствует всем критериям, установленным в пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В соответствии с п. 9 диссертация Албади Я. на соискание ученой степени кандидата наук является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития исследований в области МРТ-контрастных веществ, а ее автор – Албади Ямен – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Киселева Татьяна Юрьевна,

доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния,
доцент кафедры физики твердого тела физического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Дата: «30» августа 2024 г.

Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, д. 1, строение 2, Физический факультет

Телефон: +7 (495) 939-12-26

e-mail: KiselevaTYu@gmail.com

Подпись доцента кафедры физики твердого тела физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Т.Ю. Киселевой заверяю.

И.о. декана

Физического факультета МГУ,
профессор



Белокуров В.В.