

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 02.10.2024 г. № 60

О присуждении Албади Ямену, гражданину Сирийской Арабской Республики, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Формирование, физико-химические и МРТ-контрастные свойства нанокристаллического ортоферрита гадолиния» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 03 июля 2024 г. (протокол заседания № 57) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24–26/49 литера А), утверждённым приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Албади Ямен, 1991 года рождения.

В 2020 году соискатель с отличием окончил магистратуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». В 2024 году окончил очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Диссертация выполнена на кафедре физико-химического конструирования функциональных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский

государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Попков Вадим Игоревич по основному месту работы является ведущим научным сотрудником и заведующим лабораторией материалов и процессов водородной энергетики федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а по совмещению работает в должности доцента на кафедре физико-химического конструирования функциональных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, кафедра химической термодинамики и кинетики Института химии, профессор;

Киселева Татьяна Юрьевна, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва, кафедра физики твёрдого тела физического факультета, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, принятом на заседании совместного научного семинара лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А. Л. Ивановского и лаборатории оксидных систем (протокол № 4 от 26 августа 2024 г.), подписанном Леонидовым Ильёй Аркадьевичем, кандидатом химических наук, лаборатория оксидных систем, ведущий научный сотрудник, заместитель директора по научной работе и Денисовой Татьяной Александровной, доктором химических наук, лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А. Л. Ивановского, главный научный сотрудник, утверждённом Кузнецовым Михаилом Владимировичем, доктором химических наук, профессором, директор федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, указала, что рассматриваемая диссертация выполнена на высоком научном уровне и является завершённой научно-квалификационной

работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития исследований в области контрастных веществ для магнитно-резонансной томографии (МРТ). По мнению ведущей организации данная диссертация полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Албади Ямен, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа Албади Я. посвящена разработке физико-химических основ получения нанокристаллов ортоферрита гадолия ($GdFeO_3$) методом соосаждения, определению особенностей их строения и установлению возможности их функционального применения в качестве основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ, что является актуальной научной и практической задачей. В работе предложены микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение как два новых подхода к синтезу наночастиц $GdFeO_3$ меньших размеров и меньшей степени агрегации методом соосаждения, что позволяет их рассматривать в качестве функциональной основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ, а также проведено систематическое исследование влияния условий соосаждения на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов $GdFeO_3$, образующихся после термообработки, а также на их магнитные и МРТ-контрастные свойства. Результаты проведённых исследований могут быть использованы в учебной и практической деятельности в ФБГУН Институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, ФБГУН Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, ФГБУН Институте химии твёрдого тела Уральского отделения РАН, ФГБУН Институте физики твёрдого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН, ФГБОУ ВО Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, ФГАОУ ВО Сибирском федеральном университете, ФГБОУ ВО Поволжском государственном технологическом университете, а также в высших учебных заведениях по профильному направлению подготовки.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 7 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных «Web of Science» и «Scopus», одну статью в рецензируемом журнале из списка ВАК РФ и 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский

вклад соискателя заключается в сборе и анализе литературных данных по теме исследования, получении объектов исследования, проведении всех дополнительных расчётов, описанных в диссертации, а также в участии в постановке цели и задач диссертационного исследования, организации и проведении физико-химического анализа объектов исследования, интерпретации и обработке экспериментальных данных, написании статей и тезисов докладов по теме исследования.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Albadi, Y. Physicochemical processes and thermochemical parameters of $GdFeO_3$ formation from amorphous hydroxides: decisive role of carbonate impurities / Y. Albadi, A. K. Bachina, V. I. Popkov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – № 23. – P. 13281–13295.
2. Albadi, Y. Ultrasound-assisted co-precipitation synthesis of $GdFeO_3$ nanoparticles: structure, magnetic and MRI contrast properties / Y. Albadi, M. S. Ivanova, L. Y. Grunin, R. A. Makarin, A. S. Komlev, M. I. Chebanenko, V. N. Nevedomskiy, V. I. Popkov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – V. 24. – № 47. – P. 29014–29023.
3. Albadi, Y. Physicochemical and hydrodynamic aspects of $GdFeO_3$ production using a free impinging-jets method / Y. Albadi, R. S. Abiev, A. A. Sirotkin, K. D. Martinson, M. I. Chebanenko, V. N. Nevedomskiy, I. V. Buryanenko, V. G. Semenov, V. I. Popkov // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2021. – V. 166. – 108473.
4. Albadi, Y. The influence of co-precipitation technique on the structure, morphology and dual-modal proton relaxivity of $GdFeO_3$ nanoparticles / Y. Albadi, M. S. Ivanova, L. Y. Grunin, K. D. Martinson, M. I. Chebanenko, S. G. Izotova, V. N. Nevedomskiy, R. S. Abiev, V. I. Popkov // *Inorganics*. – 2021. – V. 9. – № 5. – 39.
5. Popkov, V. I. The effect of co-precipitation temperature on the crystallite size and aggregation/agglomeration of $GdFeO_3$ nanoparticles / V. I. Popkov, Y. Albadi // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2021. – V. 12. – № 2. – P. 224–231.
6. Albadi, Y. Synthesis of superparamagnetic $GdFeO_3$ nanoparticles using a free impinging-jets microreactor / Y. Albadi, A. A. Sirotkin, V. G. Semenov, R. S.

- Abiev, V. I. Popkov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2020. – V. 69. – № 7. – P. 1290–1295. [Албади, Я. Синтез суперпарамагнитных наночастиц $GdFeO_3$ с использованием микрореактора со свободно сталкивающимися струями / Я. Албади, А. А. Сироткин, В. Г. Семёнов, Р. Ш. Абиев, В. И. Попков // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2020. – № 7. – С. 1290–1295.]
7. Albadi, Y. Synthesis of $GdFeO_3$ nanoparticles via low-temperature reverse coprecipitation: the effect of strong agglomeration on the magnetic behavior / Y. Albadi, K. D. Martinson, A. V. Shvidchenko, I. V. Buryanenko, V. G. Semenov, V. I. Popkov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2020. – V. 11. – № 2. – P. 252–259.
8. Албади, Я. Двухмодальный контрастный агент для магнитно-резонансной томографии на основе наночастиц ортоферрита гадолиния: синтез, структура и перспективы применения / Я. Албади, В. И. Попков // *Медицина: теория и практика*. – 2019. – Т. 4. – № S. – С. 35–36.

На автореферат отзывы прислали:

1. Бамбуров Виталий Григорьевич, профессор, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;
2. Гусев Александр Иванович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург и Валеева Альбина Ахметовна, доцент, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;
3. Звекон Александр Андреевич, доцент, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твёрдого тела и химического материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Кемеровского государственного университета, г. Кемерово и Каленский Александр Васильевич, профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой химии твёрдого тела и химического материаловедения федерального государственного

- бюджетного образовательного учреждения высшего образования Кемеровского государственного университета, г. Кемерово;
4. Комлев Алексей Степанович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Управления по созданию исследовательской установки «СИЛА» Национального исследовательского центра Курчатовского института, г. Москва;
 5. Оруджев Фарид Фахреддинович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией «Smart Materials» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Дагестанского государственного университета, г. Махачкала;
 6. Остроушко Александр Александрович, профессор, доктор химических наук, заведующий отделом химического материаловедения, главный научный сотрудник НИИ физики и прикладной математики института естественных наук и математики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург;
 7. Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией статистики и кинетики процессов, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;
 8. Альмяшев Вячеслав Исакович, кандидат химических наук, начальник отдела исследований тяжелых аварий федерального государственного унитарного предприятия Научно-исследовательского технологического института имени А. П. Александрова, г. Сосновый Бор.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате отражена суть исследования, осуществлён синтез нанокристаллов $GdFeO_3$ методом соосаждения и исследованы их физико-химические характеристики, магнитные и МРТ-контрастные свойства, проведён глубокий научный анализ полученных результатов, автор работы заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Рис. 1в. Следовало бы подробнее указать устройство микрореактора, уточнить, что такое «пелена», насколько полно обеспечивалось смешение струй до падения на дно реактора. Ведь по сути – это разновидность параллельного слива растворов при осаждении. (из отзыва Бамбурова В. Г.)
2. Рис. 1в. На рисунке указан интервал концентраций осадителя (аммиак) 0,1–1 М для обратного и микрореакторного осаждения. Но в тексте нет результатов, связанных с влиянием концентрации осадителя на рост микрокристаллов прекурсоров. Кроме того, только на рисунке 1в указан интервал концентраций нитратов гадолиния и железа 0,001–1 М. (из отзыва Бамбурова В. Г.)
3. Стр. 13. «... коэрцитивная сила при микрореакторном соосаждении в ~2,8 и ~3,2 раза меньше, чем при прямом и обратном соответственно, что в очередной раз подтверждает преимущества данной методики». Однако автор, в выводах предлагает данные методики для различной «специализации» контрастного материала. (из отзыва Бамбурова В. Г.)
4. Стр. 8–9. Как влияет карбонизация гидроксида гадолиния на размерность ортоферрита гадолиния? Известно, что для осаждения прекурсоров сложных оксидов широко применяют аммоний углекислый и его аналоги. Ведь повышение объема газов при разложении и температуры разложения должно уменьшать размерность формирующихся оксидов. (из отзыва Бамбурова В. Г.)
5. Судя по литературным данным, золь–гель метод позволяет получать однофазные нанокристаллы $GdFeO_3$ с меньшей дисперсией и высокой удельной площадью поверхности. Почему в данной работе использован именно метод соосаждения? (из отзыва Гусева А. И. и Валеевой А. А.)
6. Как влияет концентрация нитратов гадолиния и железа (0,001–0,1 М) при микрореакторном соосаждении на структуру и свойства материала? (из отзыва Гусева А. И. и Валеевой А. А.)
7. РФА показывает наличие примесей $c-Gd_2O_3$ во всех синтезированных образцах. Какое влияние оказывает данная примесь на механизм образования нанокристаллов $GdFeO_3$ и свойства материала? (из отзыва Гусева А. И. и Валеевой А. А.)
8. Что означает агломераты второго и третьего порядка? Оказывают ли влияние мезопоры на свойства материала? (из отзыва Гусева А. И. и Валеевой А. А.)

9. На рисунке 18 приведена зависимость обратных времен релаксации от «концентрации нанокристаллов $GdFeO_3$, мМ». В силу широкого распределения по размерам, охватывающего не менее порядка величины, корректнее откладывать массовую концентрацию в г/л. (из отзыва Звекова А. А. и Каленского А. В.)
10. Не все сокращения, используемые в автореферате, содержат расшифровки. Например, такие как «БЭТ», «ПШПВ». (из отзыва Комлева А. С.)
11. На странице 11 отмечается, что при обратном соосаждении возникают агломераты второго и третьего порядка, а в случае микрореакторного соосаждения они отсутствуют. В чем заключается причина отсутствия агломератов второго и третьего порядка при микрореакторном соосаждении? (из отзыва Комлева А. С.)
12. Поскольку основные положения диссертации основаны на процедурах синтеза, было бы полезно увидеть в автореферате более подробное описание методик, чтобы обеспечить лучшее понимание воспроизводимости результатов. Это позволило бы не только глубже оценить инновационность синтетических подходов, но и обеспечить практическое использование методик другими исследователями. (из отзыва Оруджева Ф. Ф.)
13. На рисунке 4 автором представлены дифрактограммы, на которых наблюдается резкая кристаллизация при изменении температуры всего на 25 градусов от 650 до 675 °С. В автореферате хотелось бы видеть более подробное объяснение этого явления, поскольку такие резкие изменения могут указывать на уникальные особенности механизма кристаллизации. (из отзыва Оруджева Ф. Ф.)
14. В тексте автореферата автор указывает на наличие рентгеноаморфных фаз, включающих $am-Fe_2O_3$, $am-Gd_2O_3$ и производные оксикарбоната гадолиния. Однако в тексте отсутствует детальное объяснение методов, которые позволили достоверно установить наличие этих фаз. Это ключевой момент, и хотелось бы прояснить, является ли это утверждение подтвержденным фактом или предположением, основанным на косвенных данных. (из отзыва Оруджева Ф. Ф.)
15. В работе показано, что температура раствора оказывает значительное влияние на конечный продукт. В этой связи возникает вопрос: контролировалась ли температура раствора при ультразвуковом синтезе? Поскольку известно, что УЗ-синтез сопровождается повышением

- температуры раствора, это могло существенно влиять на процесс формирования нанокристаллов. (из отзыва Оруджева Ф. Ф.)
16. В автореферате нет указания на один из самых существенных моментов, касающихся возможного практического использования нанокристаллического ортоферрита гадолиния: вопросов его биологической безопасности. (из отзыва Остроушко А. А.)
17. В тексте автореферата (в частности, стр. 4) говорится о том, что имеется значительное число работ, посвященных исследованиям в области получения нанокристаллов $GdFeO_3$ методом соосаждения. Вместе с тем, не приводятся ссылки ни на одну из них. Не мог бы диссертант указать ключевые публикации в данном направлении с указанием главных методологических отличий, использованных в настоящем труде? (из отзыва Остроушко А. А.)
18. Желательно было хотя бы кратко пояснить состав и условия получения коллоидных растворов, на которых исследовали МРТ-характеристики образцов. (из отзыва Остроушко А. А.)
19. В некоторых случаях в тексте автореферата представляется не совсем обоснованным использование множественного числа существительных и прилагательных: «...потенциометрические титрования...» (стр. 7, 8); «...расходов растворов...» (стр. 11) и т. п. (из отзыва Остроушко А. А.)
20. На стр. 10 автореферата указано, что средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера, результаты приведены на рис. 10. Формула Шеррера позволяет определить размер кристаллитов $d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, K – константа, определяемая формой частиц материала, λ – длина волны излучения, β – полуширина дифракционной линии, θ – угол рассеяния. Как определяли величину K ? На рис. 10 приводится распределение кристаллитов по размерам, тогда как формула Шеррера дает одно среднее значение. Как получили распределение по размерам, показанное на рис. 10? (из отзыва Титовой С. Г.)
21. При анализе МРТ-контрастных свойств полученных материалов хотелось бы увидеть результаты сравнения с используемыми в настоящее время материалами. Если полученные (разработанные) материалы оказываются лучше, автору следовало бы провести защиту РИД (результата интеллектуальной деятельности). (из отзыва Титовой С. Г.)

22. Утверждается об обнаружении углерода в образцах соосажденных гидроксидов гадолиния и железа по данным РСМА. Несмотря на то, что наличие оксикарбонатов гадолиния далее убедительно доказывается несколькими независимыми методами, соотношение обнаруженного углерода на спектрах РСМА с образцами весьма сомнительно (напыление углеродом, углеродный скотч, углеводороды в камере микроскопа обычно не позволяют корректно определить содержание углерода в образцах). (из отзыва Альмяшева В. И.)

23. На рисунке 10 приведено распределение кристаллитов по размеру, но в тексте дается ссылка только на формулу Шеррера и не приводится информация каким методом было получено распределение. (из отзыва Альмяшева В. И.)

24. Какие параметры ультразвуковой обработки при осаждении были использованы (непрерывная/периодическая, мощность, тип/геометрия волновода и т.п.)? (из отзыва Альмяшева В. И.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны физико-химические основы получения нанокристаллов ортоферрита гадолиния методом соосаждения с последующей термообработкой на воздухе, определены особенности их строения и установлена возможность их функционального применения в качестве основы T_1 – T_2 -двухмодального контрастного вещества для МРТ;

предложены два новых подхода к синтезу наночастиц $GdFeO_3$ меньших размеров и меньшей степени агрегации методом соосаждения с последующей термообработкой – микрореакторное соосаждение и ультразвуковое соосаждение;

установлено влияние методики соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов, угла столкновения струй растворов исходных реагентов и ультразвуковой обработки при соосаждении на структурные, дисперсные и морфологические характеристики нанокристаллов $GdFeO_3$, образующихся после термообработки;

показано влияние методики соосаждения и ультразвуковой обработки при соосаждении на магнитные свойства нанокристаллов $GdFeO_3$, образующихся после термообработки, а также на их МРТ-контрастные свойства в их коллоидных растворах.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что доказана эффективность микрореакторного и ультразвукового соосаждения в получении наночастиц ортоферрита гадолиния меньших размеров и меньшей степени агрегации;

предложен механизм образования нанокристаллов $GdFeO_3$ методом ультразвукового соосаждения и выявлена важная роль карбонатных примесей в этом механизме;

разработан методический подход для определения содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния при различных температурах термообработки соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III);

определены энтальпия и энергия активации реакции образования нанокристаллов $GdFeO_3$ из оксидов гадолиния и железа(III).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны на опытно-лабораторном уровне методики получения нанокристаллов ортоферрита гадолиния методом соосаждения, которые можно рассматривать как функциональную основу T_1 - T_2 -двухмодальных контрастных веществ для МРТ;

определены перспективы применения синтезированных нанокристаллов $GdFeO_3$ в качестве функциональных основ контрастных веществ для МРТ;

установлены закономерности, позволяющие синтезировать нанокристаллы $GdFeO_3$ с заданными структурными, дисперсными и морфологическими характеристиками путём варьирования методики соосаждения, температуры растворов исходных реагентов, концентраций катионов металлов, расходов растворов исходных реагентов и угла столкновения струй растворов исходных реагентов, а также применения ультразвуковой обработки при соосаждении;

представлены закономерности, позволяющие синтезировать нанокристаллы $GdFeO_3$ с заданными магнитными и МРТ-контрастными свойствами путём варьирования методики соосаждения и применения ультразвуковой обработки при соосаждении.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением надёжных физико-химических методов анализа, стандартной измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов и их сопоставлением с литературными источниками;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учёте и обобщении опыта создания МРТ-контрастных веществ на основе нанокристаллического ортоферрита гадолиния;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов;

установлено согласие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных данных по теме исследования, получении объектов исследования, проведении всех дополнительных расчётов, описанных в диссертации, а также в участии в постановке цели и задач диссертационного исследования, организации и проведении физико-химического анализа объектов исследования, интерпретации и обработке экспериментальных данных, написании статей и тезисов докладов по теме исследования. Основная часть работы выполнена автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы:

1. Почему Вы выбрали именно ортоферрит редкоземельного элемента? В чём его достоинства?
2. Вам интересны какие-то исследования именно с ортоферритом или с оксидами РЗЭ?
3. Вы изучали структуру ваших кристаллитов? У Вас диапазон этих нанокристаллитов, как Вы называете — до микронного состояния. Как влияет метод получения на их структуру? Все ли они вначале рентгеноаморфные, и только потом — при термообработке — появляется кристаллическая структура? Как это влияет на их магнитные свойства?
4. Ваши образцы, полученные этим методом лучше/хуже всем известных материалов, получаемых в настоящее время? Если лучше, то насколько?

5. Почему Вы не использовали в растворах добавки поверхностно-активных веществ-стабилизаторов?

6. Не пробовали ли Вы делать не «чистый» материал, как Вы синтезировали, а делать композит (феррит гадолиния и оксид гадолиния вместе)?

7. В таблице, где у Вас сравниваются результаты, самый первый результат очень выдается на фоне других. Вы можете как-то это связать с физикохимией, со структурой? Что оказывает такое влияние: форма, размер, кристалличность?

8. У Вас получается некая диффузионная структура, когда один компонент обогащает поверхность?

9. Какие-то особенности строения (материала) у Вас определены? Нужен более конкретный вывод, что именно нового Вы в вашей работе получили? Эти нанокристаллы получали и раньше.

10. Научная новизна у Вас примерно следующая – «предложены подходы к синтезу нанокристаллов меньших размеров». Поясните, меньших «чем что»? Или «чем где»?

11. Можете ли Вы сделать вывод, что Вы получили оптимальные условия для получения оптимальных материалов с «вот такими-то» размерами частиц? С какими именно?

12. Если условия соосаждения у Вас разные, какие-то из этих условий Вы выбираете в качестве оптимальных, можете ли Вы предложить их как оптимальные?

13. Можно ли утверждать, что Вы получили образец с ожидаемыми заданными свойствами, и какой же из этих образцов Вы рекомендуете для практического использования? Понятно, что не так просто внедрить этот образец в практику МРТ-исследования, но что конкретно Вы получили (для практики)?

14. Свойства полученного соединения (таковы, какие они есть) — благодаря Вашей методике, или благодаря гадолинию?

15. В большинстве методов Вы проводите соосаждение гидроксидом аммония, а при ультразвуковом (методе) Вы используете гидроксид натрия, при этом у Вас получаются наиболее эффективные результаты. В чём здесь механизм? Что играет большую роль: экспериментальная установка или среда?

16. Может быть, и в остальных случаях надо было использовать гидроксид натрия, чтобы можно было сравнить результаты?

17. Какова роль углекислого газа? Может быть в атмосфере углекислого газа вообще лучше (происходит процесс) или, наоборот, без него? Он помогает или мешает?

Соискатель Албади Я. согласился с замечаниями, ответил на задаваемые ему вопросы и привёл собственную аргументацию:

1. Гадолиний является наиболее клинически используемым редкоземельным элементом в T_1 -контрастных веществах. В его структуре есть семь неспаренных электронов на $4f$ -орбитали. Это приводит к более высокому T_1 -контрастному эффекту.

2. $GdFeO_3$ включает и гадолиний, который входит в состав T_1 -контрастных веществ, и оксид железа, который используется как T_2 -контрастное вещество. Поэтому мы выбрали именно это соединение, чтобы достичь T_1 - T_2 -двухмодального контрастного эффекта. Да, есть работы с ферритами.

3. У нас средний размер кристаллитов находится в наномасштабе. Но эти нанокристаллы имеют тенденцию к формированию агрегатов, которые имеют тенденцию к образованию (еще больших) агломератов. Соосаждённые гидроксиды были рентгеноаморфны. Мы не изучали магнитные свойства соосаждённых гидроксидов, только продуктов термообработки.

4. Нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные ультразвуковым соосаждением, имеют значение T_1 -релаксивности при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$ и значении магнитной индукции $0,47\text{ Тл}$ выше, чем у ряда хелатов гадолиния, которые клинически используются в настоящее время в качестве T_1 -контрастных веществ (ProHance, Omniscan, Magnevist и Dotarem). Однако, с другой стороны, остальные нанокристаллы $GdFeO_3$, которые были получены другими методиками соосаждения, имеют относительно низкие значения релаксивностей.

5. Коллоидные растворы были приготовлены с помощью ультразвуковой обработки смеси продукта термообработки с деионизированной водой с последующим центрифугированием. Выбор продолжительности ультразвуковой обработки и условий центрифугирования был на основе литературных данных. Мы не оптимизировали эти условия. Мы не добавили ничего лишнего. Этот вопрос не был рассмотрен в нашей работе.

6. В литературе описаны другие работы на эту тему. Наша работа была ориентирована только на ортоферрит гадолиния.

7. Нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные ультразвуковым соосаждением, имеют наименьший средний размер кристаллитов, что приводит к увеличению их удельной площади поверхности, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа катионов Gd^{3+} , которые находятся вблизи поверхности. Это приводит к увеличению T_1 -

контрастного эффекта, и, следовательно, более высокие T_1 -релаксивности получаются.

8. Да, это механизм действия.

9. Мы разработали методику получения нанокристаллов $GdFeO_3$ с необходимыми параметрами для их рассмотрения в качестве T_1 - T_2 -двухмодального контрастного вещества.

10. Нам нужны нанокристаллы $GdFeO_3$ наименьшего размера. Потому что уменьшение размера частиц приводит к увеличению удельной площади поверхности, а это приводит к увеличению T_1 -контрастных свойств, и мы достигаем суперпарамагнитного состояния, которое играет важную роль в проявлении T_2 -контрастных свойств. Это ниже размера магнитного домена этого вещества, но точного значения у нас нет.

11. Да. Но они зависят от методики соосаждения; они все обладают суперпарамагнитным состоянием.

12. Нанокристаллы $GdFeO_3$, полученные обратным, ультразвуковым и микрореакторным соосаждением, могут проявлять T_1 - T_2 -двухмодальные контрастные свойства, поэтому их параметры нам подходят для достижения этой цели.

13. Каждый образец имеет разные МРТ-контрастные свойства. Поэтому если мы хотим T_1 -контрастное вещество, то мы можем выбрать соответствующий образец. Если нам нужно T_2 -контрастное вещество, то мы можем использовать другие образцы, но это зависит также от индукции магнитного поля.

14. Это всё зависит от методики соосаждения, мы говорим про одно и то же соединение.

15. Ультразвуковая обработка приводит к увеличению температуры реакционной среды во время соосаждения, а использование гидроксида аммония в качестве осадителя приводит к снижению его концентрации. Это может плохо повлиять на процесс соосаждения, не все катионы могут осажаться. Поэтому мы сменили осадитель при ультразвуковом соосаждении.

16. При использовании гидроксида аммония не требуется дополнительной отмывки полученного образца соосаждённых гидроксидов, потому что температура термообработки этих гидроксидов выше температуры разложения нитрата аммония, который образуется в результате соосаждения. Поэтому это соединение разлагается и полностью удаляется из системы.

