



СОЛОПАН

Сергій Олександрович —
доктор хімічних наук,
директор Інституту загальної
та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського
НАН України

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ФЕРОМАГНІТНІ ОКСИДНІ МАТЕРІАЛИ: ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

**Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 18 червня 2025 року**

У доповіді представлено отримані в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України найважливіші результати фундаментальних і прикладних досліджень, спрямованих на створення функціональних феромагнітних оксидних матеріалів із різною кристалічною структурою. Сьогодні цей напрям неорганічної хімії набуває особливої актуальності з огляду на широкий спектр застосувань зазначених матеріалів у різних сферах сучасної економіки — від мікроелектроніки до медицини.

Шановний Анатолію Глібовичу!

Шановні члени Президії! Шановні присутні!

Дозвольте представити вашій увазі доповідь, яка стосується особливостей синтезу та застосувань функціональних феромагнітних оксидних матеріалів.

Функціональні матеріали — це широкий клас матеріалів, які використовують у найрізноманітніших сферах сучасного життя — від промисловості до охорони здоров'я. Слід зазначити, що в процесі створення функціональних матеріалів кінцевою метою є не стільки сам синтез хімічних сполук, скільки розроблення методів отримання матеріалів та структур із певним багатим комплексом функціональних властивостей, необхідних для їх практичного застосування.

Феромагнітні оксидні матеріали, наприклад матеріали зі структурою шпінелі, відомі вже давно, і їх широко застосовують в електротехніці, електроніці, радіотехніці, зокрема в системах зв'язку. Однак в останнє десятиліття цей напрям неорганічної хімії дедалі більше привертає увагу дослідників, що пов'язано з функціональними властивостями таких матеріалів та можливістю розширення сфери їх використання. Так, з початком розвитку нанотехнологій виявилось, що феромагнітні оксидні матеріали в нанорозмірному стані можна використо-

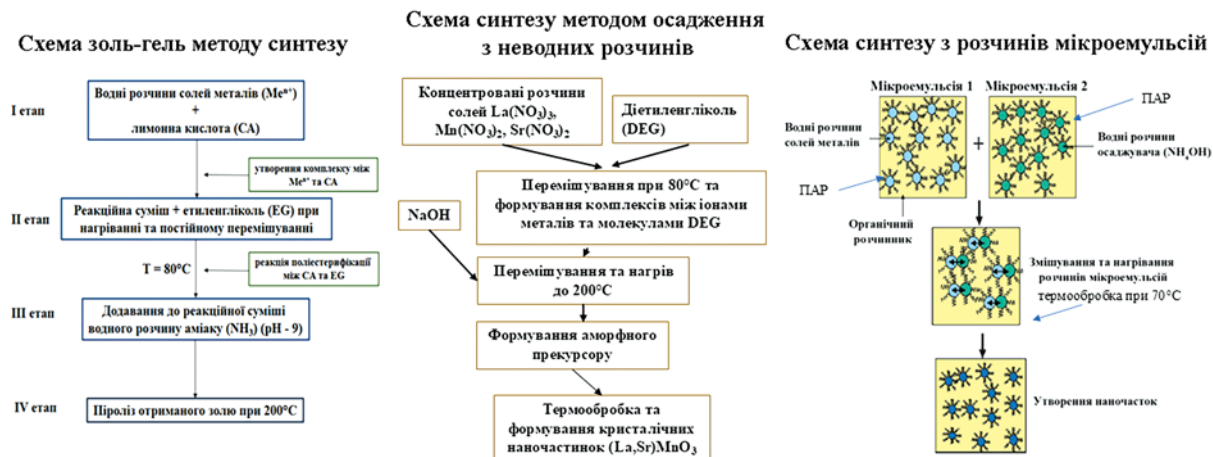


Рис. 1. Схеми синтезу наночастинок феромагнітних матеріалів зі структурою перовскіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

увати не лише в техніці, а й у медицині — при лікуванні онкологічних захворювань за допомогою методу гіпертермії, для доставки ліків, у магніторезонансній томографії, для магнітної сепарації біологічних об'єктів тощо. Проте одержання слабоагломерованих наночастинок феромагнітних матеріалів є досить складною науковою проблемою, до того ж саме медичне застосування пов'язане з найбільш жорсткими вимогами до наночастинок.

Сьогодні я розповім про отримані нами результати досліджень лише трьох структурних класів феромагнітних оксидних матеріалів, які мають практичний інтерес для застосування в техніці та медицині:

- 1) зі структурою шпінелі AFe_2O_4 , де $\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$;
- 2) зі структурою перовскіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$;
- 3) зі структурою гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$.

Наші роботи спрямовано насамперед на пошук оптимальних умов синтезу феромагнітних функціональних матеріалів, створення композиційних структур та core/shell наноструктур, визначення взаємозв'язку між методами синтезу, фізико-хімічними властивостями та можливістю змінювати ці властивості, а також на практичне застосування відповідних функціональних матеріалів та структур на їх основі.

На першому етапі ми розглядали матеріали зі структурами перовскіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

та шпінелі AFe_2O_4 , де $\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, і можливість їх використання в медицині, а саме, в наногіпертермії. Нагадаю, що магнітна наногіпертермія — це метод, який дозволяє за допомогою попередньо введених у злоякісну пухлину магнітних наночастинок здійснювати її локальне нагрівання до температури $42\text{--}45^\circ\text{C}$ (це температура руйнування ракових клітин) під дією на феромагнітні наночастинок змінного магнітного поля. Перевагами цього методу є можливість локального нагрівання злоякісної пухлини, зростання виживаності на 50 %, а отже, підвищення ефективності хіміо- та опромінювальної терапії.

Як уже зазначалося, до функціональних магнітних наночастинок медичного застосування висувають підвищені вимоги, а саме:

- малі розміри наночастинок, менші за одиницю доменності

$$(D_{\text{одном.}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \approx 80 \text{ нм};$$

$$D_{\text{одном.}} (\text{La,Sr})\text{MnO}_3 \approx 70 \text{ нм});$$

- слабоагломерованість, тобто наночастинок не повинні утворювати агрегати;
- вузький розподіл частинок за розмірами;
- наявність суперпарамагнітних властивостей (щоб у разі зняття магнітного поля наночастинок не злипалися одна з одною за рахунок залишкової намагніченості);

- нетоксичність;
- біосумісність;

- можливість утворення стабільних магнітних рідин;
- високі значення питомих втрат енергії (SLP) під дією змінного магнітного поля;
- можливість контрольованого нагрівання до 42—45 °С.

Проаналізувавши всі відомі на сьогодні феромагнітні оксидні матеріали, для проведення цих досліджень ми зупинилися на двох класах матеріалів — зі структурою шпінелі та зі структурою перовскіту. Такий вибір пояснюється низкою причин.

По-перше, нам важливо було дослідити, як енергія утворення кристалічної ґратки впливає на формування слабоагломерованих нанорозмірних частинок, а зазначені класи матеріалів характеризуються різною енергією утворення кристалічної структури, величини якої різняться більш як на порядок.

По-друге, на сьогодні досить добре вивчено матеріали зі структурою шпінелі, типовим представником яких є оксид заліза Fe_3O_4 — нетоксична, біосумісна сполука. Проте недоліком цього класу матеріалів є висока температура Кюрі, тобто температура фазового переходу з магнітного в немагнітний стан. Це означає, що ці сполуки можуть неконтрольовано нагріватися до високих температур під дією змінного магнітного поля, що становить загрозу не лише для злоякісних, а й для здорових клітин. Натомість у магнітних матеріалах зі структурою перовскіту температурою Кюрі можна керувати, змінюючи їхній хімічний склад, в інтервалі від кімнатних температур до 60 °С. Це саме той температурний діапазон, який є важливим для застосування таких наночастинок у магнітній наногіпертермії.

Зважаючи на всі зазначені особливості, в роботі було обрано саме матеріали зі структурою перовскіту та сформульовано вимоги до їх синтезу. На рис. 1 наведено різні методи синтезу, які ми використовували, зокрема золь-гель синтез, осадження з водних розчинів, осадження з неводних розчинів, осадження з розчинів мікроемульсій.

Було проведено низку досліджень синтезованих матеріалів — дослідження мікрострук-

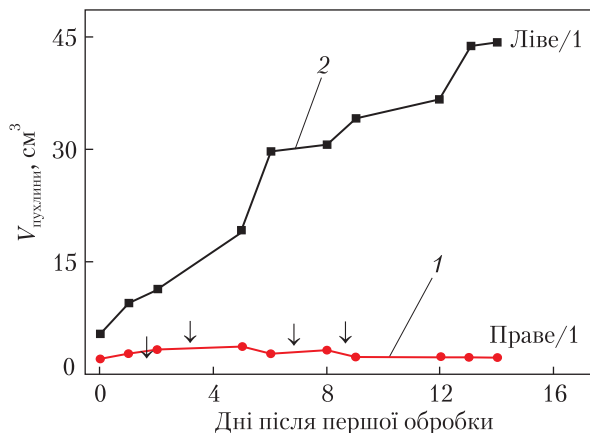


Рис. 2. Ріст карциноми Герена (пухлину прищеплено до обох стегон білого щура) після 4-крокової гіпертермії (введення магнітних наночастинок і дії змінного магнітного поля): 1 — оброблена пухлина (в правому стегні); 2 — необроблена пухлина (в лівому стегні)

тури, магнітних властивостей, ефективності нагрівання частинок під дією змінного магнітного поля. Вперше досліджено механізм нагрівання наночастинок під дією змінного магнітного поля. Спільно з колегами-медиками було показано, що частинки є біосумісними й нетоксичними. Розроблено методику одержання магнітної рідини на основі синтезованих наночастинок, яку можна було б ввести в пухлину.

Отже, в наших роботах показано можливість синтезу феромагнітних наночастинок з функціональними властивостями, необхідними для їх застосування в медицині, зокрема в магнітній наногіпертермії.

На рис. 2 наведено результати експериментального використання розроблених нами матеріалів як індукторів магнітної наногіпертермії. Проведені експериментальні преклінічні фармакологічні дослідження нанокомпозитів манганіту лантану-стронцію дозволили рекомендувати їх для застосування як індукторів гіпертермії, зокрема в режимі термоабляції і в схемах термохіміотерапії з метою вдосконалення методу наногіпертермії злоякісних пухлин. Цей метод може бути корисним при лікуванні пацієнтів з черевним карциноматозом та злоякісним асцитом.

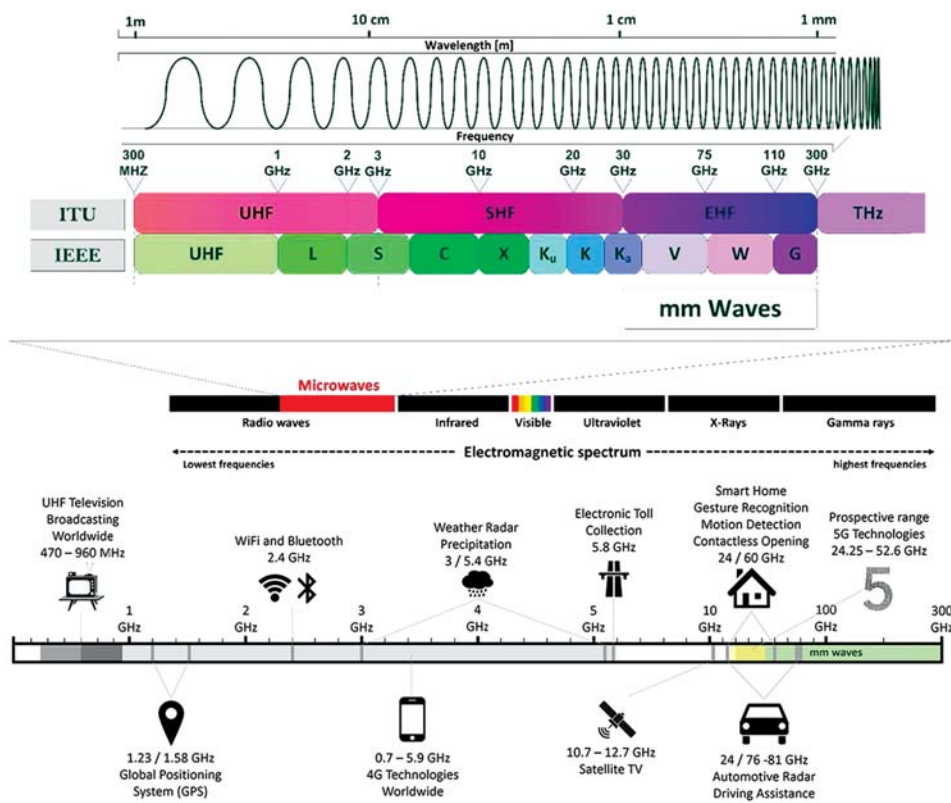


Рис. 3. Класифікації частот електромагнітних хвиль за міжнародними стандартами ІТУ та ІЕЕЕ і типові застосування мікрохвильової частини електромагнітного спектра (адаптовано з www.itu.int)

На другому етапі роботи ми зосередилися на розробленні феромагнітних оксидних матеріалів для технічного використання, зокрема у надвисокочастотній (НВЧ) техніці.

Що стосується застосування феромагнітних оксидних наночастинок у техніці, це передусім керамічні НВЧ-матеріали, магнітокеровані композиційні структури, системи магнітного запису, магнітні сенсори, мультифероїки, катодні матеріали, радіопоглинальні покриття тощо. Але, мабуть, найширше ці матеріали використовують у техніці НВЧ-зв'язку військового та цивільного призначення. У світі цей напрям сьогодні дуже активно розвивається, і розробники намагаються створити прилади, які б працювали в якомога більш високочастотному діапазоні. Така тенденція пов'язана з можливістю збільшення швидкості передачі інформації і, відповідно, можливістю передачі великих обсягів інформації (див. рис. 3). Однак це потребує не лише підвищення фізичних характеристик уже відомих матеріалів, а й роз-

роблення нових матеріалів та композиційних структур із заданими властивостями.

До феромагнітних наноматеріалів технічного призначення також висувають низку вимог, а саме:

- метод їх синтезу має бути простим, дешевим і забезпечувати можливість вироблення досить великої кількості матеріалу (від 1 до 100 кг і більше);
- малі розміри наночастинок та вузький розмірний розподіл;
- частинки мають бути слабоагломерованими;
- високі значення феромагнітних характеристик, зокрема наявність суперпарамагнітних властивостей;
- низькі температури спікання керамічних матеріалів.

Дослідження за цим напрямом ми проводили на матеріалах різних структурних типів: зі структурою шпінелі, зі структурою гранату та зі структурою перовскіту. Наведу лише деякі отримані нами результати досліджень матері-

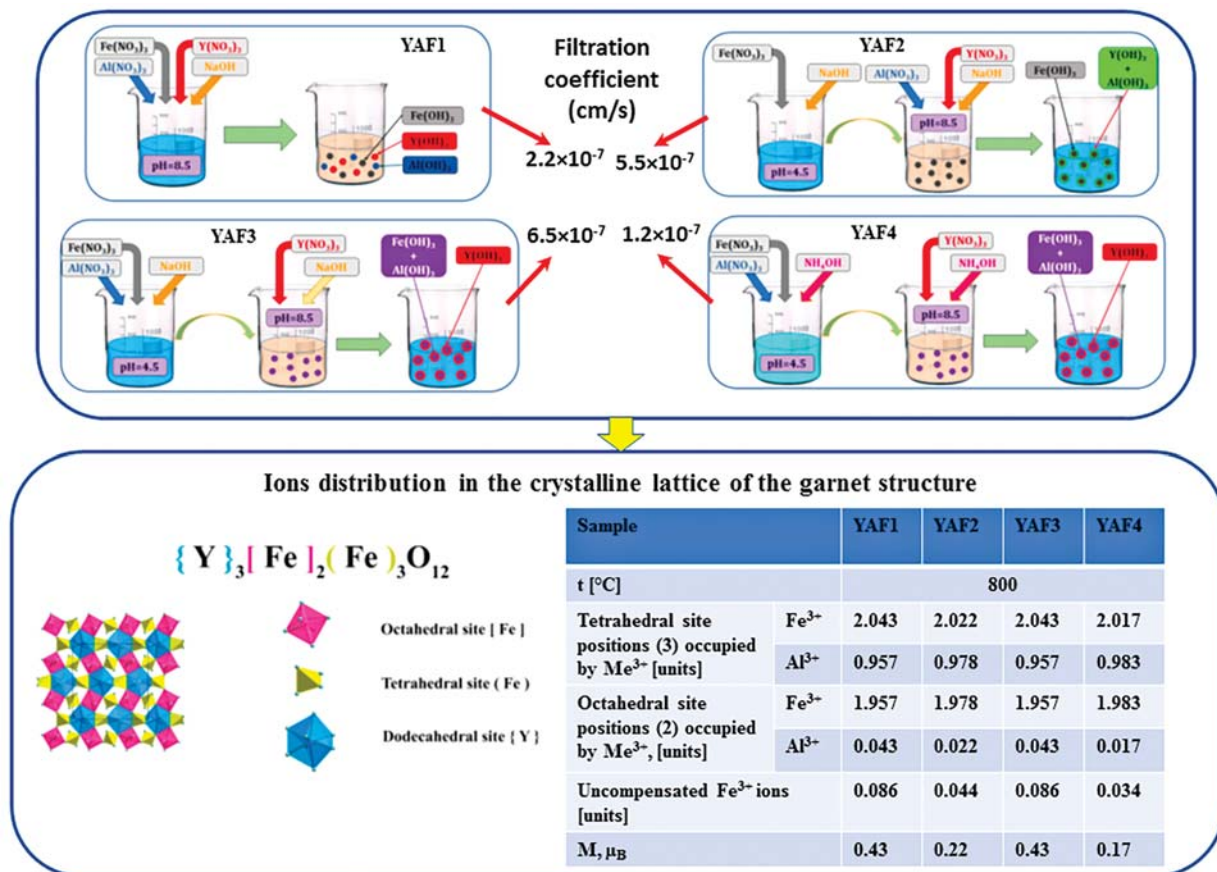


Рис. 4. Вплив методології синтезу феромагнітних оксидних матеріалів зі структурою гранату на їхні кристалографічні та магнітні властивості

алів зі структурою шпінелі та гранату. Кожен із зазначених класів матеріалів має певне застосування, пов'язане з їхніми фізичними властивостями. Матеріали зі структурою шпінелі характеризуються високою намагніченістю насичення ($4\mu_B$ до 5000 Гс), великою шириною лінії феромагнітного резонансу (100—700 Е) та робочими частотами від 0,3 до 100 ГГц, тоді як матеріали зі структурою гранату мають низьку намагніченість насичення ($4\mu_B$ до 1900 Гс), вузьку ширину лінії феромагнітного резонансу (15—150 Е) і робочі частоти від 0,3 до 30 ГГц.

Оскільки головною вимогою до синтезу феромагнітних оксидних матеріалів технічного застосування є розроблення простого й дешевого методу синтезу, який дозволив би ви-

робляти велику кількість матеріалу, ми обрали саме метод осадження з водних розчинів.

Як приклад на рис. 4 наведено результати досліджень синтезу матеріалів зі структурою гранату $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ методом осадження з водного розчину. Було показано, що залежно від умов осадження (рН) та послідовності осадження компонентів (Fe, Al, Y) багатокомпонентної системи отримані матеріали мають різні фізико-хімічні властивості. Проведені комплексні дослідження дозволили розробити оптимальну методику одержання зазначених матеріалів з високими електрофізичними характеристиками.

Підсумовуючи отримані результати, слід зазначити, що проведені комплексні дослідження функціональних феромагнітних оксидних

матеріалів дозволили отримати низку вагомих наукових результатів, зокрема:

- синтезовано феромагнітні оксидні наночастинки з суперпарамагнітними властивостями і вперше розкрито механізм їх нагрівання під дією змінного магнітного поля;
- досліджено вплив методів синтезу на розміри частинок та їхні фізико-хімічні властивості;
- вперше запроваджено термін «магнітна наногіпертермія»;
- проведено експериментальні доклінічні фармакологічні дослідження нанокompatитів манганіту лантану-стронцію, які дали змогу рекомендувати їх для застосування як індукторів наногіпертермії злоякісних пухлин;
- встановлено, що феромагнітні оксидні матеріали зі структурою перовскіту можуть проявляти лівосторонні властивості в НВЧ-діапазоні, що відкриває нові перспективи застосування таких матеріалів;
- створено композиційні матеріали, в яких за допомогою магнітного поля можна керувати частотою їхнього діелектричного резонансу в НВЧ-діапазоні;
- на основі розроблених матеріалів створено магнітні рідини для використання в медицині, а також резонансні елементи для сучасної техніки надвисокочастотного зв'язку.

Дослідження феромагнітних оксидних матеріалів науковці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

проводили в тісній співпраці з іншими академічними установами, а саме: з Інститутом магнетизму ім. В.Г. Бар'яхтара, Інститутом експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького, Інститутом мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного, Інститутом фізики, Інститутом радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова, Інститутом електродинаміки.

За останні роки в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України успішно реалізовано більш як 10 проєктів, присвячених дослідженню феромагнітних оксидних матеріалів, у рамках науково-технічних програм та цільових програм фундаментальних і прикладних досліджень НАН України, Українського науково-технологічного центру, а також програм із міжнародним фінансуванням. Це засвідчує актуальність, значущість та доцільність подальших досліджень, спрямованих на вивчення таких матеріалів.

Водночас в організації досліджень функціональних феромагнітних оксидних матеріалів залишається низка невирішених питань, серед яких: низьке фінансування, недостатня забезпеченість сучасними лабораторними приладами та спеціальним обладнанням для високотемпературного синтезу матеріалів, їх кристалографічних і фізико-хімічних досліджень.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

Serhii O. Solopan

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8079-3626>

FUNCTIONAL FERROMAGNETIC OXIDE MATERIALS: FEATURES OF SYNTHESIS AND APPLICATION

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, June 18, 2025

The report presents the results of fundamental and applied research obtained at the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine and aimed at creating functional ferromagnetic oxide materials with different crystal structures. Today, this area of inorganic chemistry is gaining particular relevance due to the wide range of applications in various areas of modern economy — from microelectronics to medicine.

Cite this article: Solopan S.O. Functional ferromagnetic oxide materials: features of synthesis and application (transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, June 18, 2025). *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2025. (8): 63—68. <https://doi.org/10.15407/visn2025.08.063>