

*На правах рукописи*

**Калашникова Нина Александровна**

**АДСОРБЦИЯ КАТИОНА ГЕКСИЛАММОНИЯ НА ГРАНИЦАХ  
РАЗДЕЛА РАСТВОР-ВОЗДУХ И РАСТВОР-ИНЕРТНЫЙ ЭЛЕКТРОД**

**1.4.4. Физическая химия**

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Самара – 2025**

Работа выполнена в Центре медицинской химии, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти.

Научный руководитель: **Остапенко Геннадий Иванович**

д.х.н., профессор  
профессор Центра медицинской химии ФГБОУ  
ВО «Тольяттинский государственный  
университет», г. Тольятти.

Официальные  
оппоненты:

**Смирнова Нина Владимировна**, д.х.н., доцент,  
профессор кафедры «Химические технологии»,  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Южно-Российский  
государственный политехнический университет  
(НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск.

**Яшкин Сергей Николаевич**, д.х.н., профессор  
кафедры «Аналитическая и физическая химия»,  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Самарский государственный  
технический университет», г. Самара.

Ведущая организация:

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Южный федеральный  
университет", г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «20» мая 2025 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03; тел./факс (846)3322122; e-mail: orgchem@samgtu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета 24.2.377.03.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.377.03,  
кандидат химических наук, доцент

Ивлева Е.А

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы**

Адсорбция является одной из стадий гетерогенных процессов в химии и химической технологии. В частности, адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) во многом определяет кинетику электрохимических процессов на границе раздела электрод-электролит. Например, адсорбция органических ПАВ в качестве ингибиторов значительно снижает скорость коррозии металлов.

По механизму взаимодействия адсорбата и адсорбента адсорбцию обычно определяют как физическую или химическую (хемосорбцию). Имеется ряд признаков, по которым и классифицируют природу адсорбции. Однако экспериментальные методы выявления природы и механизма адсорбции, в частности, на границе раствор ПАВ-растворимый металл разработаны недостаточно четко. В ряде случаев это приводит к неверному истолкованию результатов экспериментов. В свою очередь, выявление природы и механизма адсорбции на границе электрод-электролит позволяет оптимизировать процессы, включающие стадию адсорбции. Актуальность работы обусловлена поиском новых критериев определения природы и механизма адсорбции на границе раствор ПАВ-металл.

### **Степень разработанности темы исследований**

Адсорбция ПАВ на растворимых металлических электродах исследована в огромном количестве работ, в которых подбирают подходящую изотерму адсорбции, определяют основные параметры адсорбции и делают заключение о природе адсорбции. Однако такие исследования при стационарном потенциале коррозии не дают надежных количественных данных об адсорбции ПАВ вследствие сопутствующих процессов разрушения кристаллической решетки металла, обильного газовыделения и изменения эффективной площади электрода. Исследования адсорбции ПАВ при равновесном потенциале, например, на инертных электродах позволяют исключить указанные нежелательные процессы.

Кроме того, в последнее время в работах признанного теоретика в области адсорбции ПАВ и коррозии металлов А. Кокаля (A. Kocaļj) вновь поднят вопрос о критериях физической адсорбции и хемосорбции, которые применяют при идентификации природы и механизма адсорбции. Но в этих работах в основном рассматриваются теоретические аспекты адсорбции и ее классификации и не приводятся четкие экспериментальные методы, позволяющие надежно классифицировать природу адсорбции.

**Цель работы:** разработка экспериментального метода выявления механизма адсорбции, в частности, физической адсорбции на границе раствор ПАВ-инертный электрод.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи:**

- Исследовать адсорбцию ПАВ на границе раствор ПАВ – воздух;
- Исследовать адсорбцию ПАВ на платиновом и золотом электродах;
- Оценить основные параметры адсорбции на всех границах раздела, в частности, величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции и, путем сравнения указанных параметров на этих исследованных границах, сделать предположение о механизме адсорбции ПАВ на инертных электродах.

В качестве модельного ПАВ выбран гексилламин, поскольку из-за линейного строения молекулы он обладает достаточно высокой поверхностной активностью и в то же время низкой химической активностью аминогруппы в изученных условиях. Отметим, что гексилламин протонируется в кислой среде и присутствует в растворе в виде катиона гексилламмония.

### **Научная новизна работы**

Обосновано применение уравнения изотермы адсорбции Дхара-Флори-Хаггинса для границы воздух – раствор гексилламина в хлорной кислоте в присутствии ионов железа различной валентности. Получены величины константы и энергии Гиббса адсорбции.

Предложен метод исследования адсорбции ПАВ путем добавления в раствор окислительно-восстановительной пары. Эта пара обеспечивает надежное фиксирование равновесного потенциала на инертном электроде и

позволяет количественно судить об адсорбции по величине тока обмена пары при различных концентрациях ПАВ.

Получены основные кинетические характеристики (плотность тока обмена и коэффициенты диффузии ионов железа) окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  на платине и золоте методами хроноамперометрии (ХАМ) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Показано, что адсорбция гексиламмония на границах раствор ПАВ–платина и золото также описывается уравнением Дхара-Флори-Хаггинса. Получены величины константы и энергии Гиббса адсорбции для этих границ.

Путем сравнения основных параметров адсорбции для границ раствор ПАВ-воздух, платина и золото показано, что наиболее вероятной причиной адсорбции гексиламмония на инертных металлах является гидрофобный эффект вытеснения молекул ПАВ на границу раздела.

#### **Теоретическая значимость результатов работы**

Рассмотрены энергии различных прямых взаимодействий молекул ПАВ с поверхностью металла и латеральных (боковых) взаимодействий молекул компонентов раствора между собой. Путем сравнения этих энергий с полученными в работе величинами энергией Гиббса адсорбции сделан вывод о механизме адсорбции на границах раствор гексилamina-инертные металлы.

#### **Практическая значимость результатов работы**

Предложен метод определения величины предельной адсорбции малорастворимого ПАВ на границе раствор ПАВ-воздух.

Предложен метод косвенного выявления механизма физической адсорбции ПАВ на электродах путем сравнения параметров адсорбции на этих металлах и на границе раствор ПАВ-воздух.

#### **Методология и методы исследования**

Методология исследований основана на введении в раствор окислительно-восстановительной пары. Это позволило зафиксировать равновесный потенциал электрода и судить о величине адсорбции по

изменению тока обмена пары с добавлением ПАВ. Непосредственно для электрохимических экспериментов были использованы методы ХАМ и ЭИС. Для исследования границы раствор ПАВ-воздух применен метод определения поверхностного натяжения Ребиндера.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Метод определения величины предельной адсорбции  $\Gamma_{\max}$  по начальному участку изотермы адсорбции. Этот метод позволяет достаточно надежно определять  $\Gamma_{\max}$ , что подтверждается в нашем случае практическим соответствием касательной к изотерме при повышенных концентрациях.

2. Обоснование выбора уравнения изотермы адсорбции Дхара-Флори-Хаггинса на границе раствор ПАВ-воздух линейностью изотермы и ее единичным наклоном.

3. Результаты расчета равновесного потенциала инертного электрода в присутствии в растворе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с учетом комплексообразования и соответствие расчетов с экспериментальным значением.

4. Полученные основные кинетические характеристики пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  на платине и золоте методами ХАМ и ЭИС и сравнение этих характеристик с результатами других исследователей.

5. Полученные значения основных параметров адсорбции гексиламмония на платине и золоте (константа, энергия Гиббса и энергия активации адсорбции). Соответствие этих параметров физической природе адсорбции.

6. Сравнение параметров адсорбции на границах раствор ПАВ-воздух, платина и золото. Обоснование выбора гидрофобного эффекта как основной причины адсорбции гексилamina на инертных металлах.

**Личный вклад соискателя в работу** заключается в выборе методов исследования и проведении всех экспериментов. Автор принимал участие в формулировке задач, интерпретации результатов исследования, а также в подготовке публикаций.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных электрохимических методов исследования электродной кинетики. При интерпретации результатов, полученных методом ХАМ, использовались наиболее типичные серии экспериментов с учетом систематических погрешностей. При использовании метода ЭИС учитывались результаты не менее трех экспериментов с учетом случайных погрешностей.

Материалы исследования доложены на X Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024» (Воронеж 2024), а также представлены на 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, 2022, Vancouver, Canada; PRiME 2024 ECS Meeting, October 6-11, 2024, Honolulu, HI.

## **Публикации**

Основное содержание работы изложено в трех работах, все Q2 WOS. Основные положения работы были представлены и доложены на трех международных и всероссийских конференциях.

## **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 114 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и содержит 27 рисунков, 18 таблиц и список литературы (135 наименований).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность проведенных исследований, сформулированы цель работы и задачи, выполнение которых необходимо для достижения цели, показаны новизна, научная и практическая ценность полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и об апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

**В первой главе** обоснована актуальность проблемы идентификации природы и механизма адсорбции на электродах с точки зрения оптимизации выбора эффективных ПАВ, например, в качестве ингибиторов коррозии. Приведен обзор методов классификации механизма адсорбции и критериев этой классификации, различных видов физического прямого и латерального взаимодействия ПАВ с электродом и компонентами раствора, электрохимических методов исследования адсорбции, обсуждены проблемы экспериментальных методов исследования адсорбции на электродах, обоснованы цель и задачи исследования.

**Во второй главе** обосновывается методология проведения исследований. Приводятся аргументы по поводу применения гексилamina в качестве ПАВ в растворе  $\text{HClO}_4$ , ионов железа в качестве окислительно-восстановительной пары и выбора методов ХАМ и ЭИС.

Приводятся методики и аппаратное обеспечение для измерения поверхностного натяжения и исследований методами ХАМ и ЭИС. Следует отметить, что экспериментальная установка для электрохимических исследований была полностью изолирована от сети и запитывалась от аккумулятора для предотвращения сетевых помех, что значительно повысило точность результатов.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментов и их обсуждение. На рисунке 1 представлена изотерма поверхностного натяжения

$\gamma$  на границе раствор гексиламина – воздух. Для построения изотермы адсорбции необходимо использовать величину степени покрытия границы раздела адсорбатом, которая рассчитывается по формуле (1):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}, \quad (1)$$

где величина адсорбции  $\Gamma$  зависит от концентрации ПАВ  $C_s$ , согласно формуле (2):

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{d\gamma}{d \ln C_s}\right). \quad (2)$$

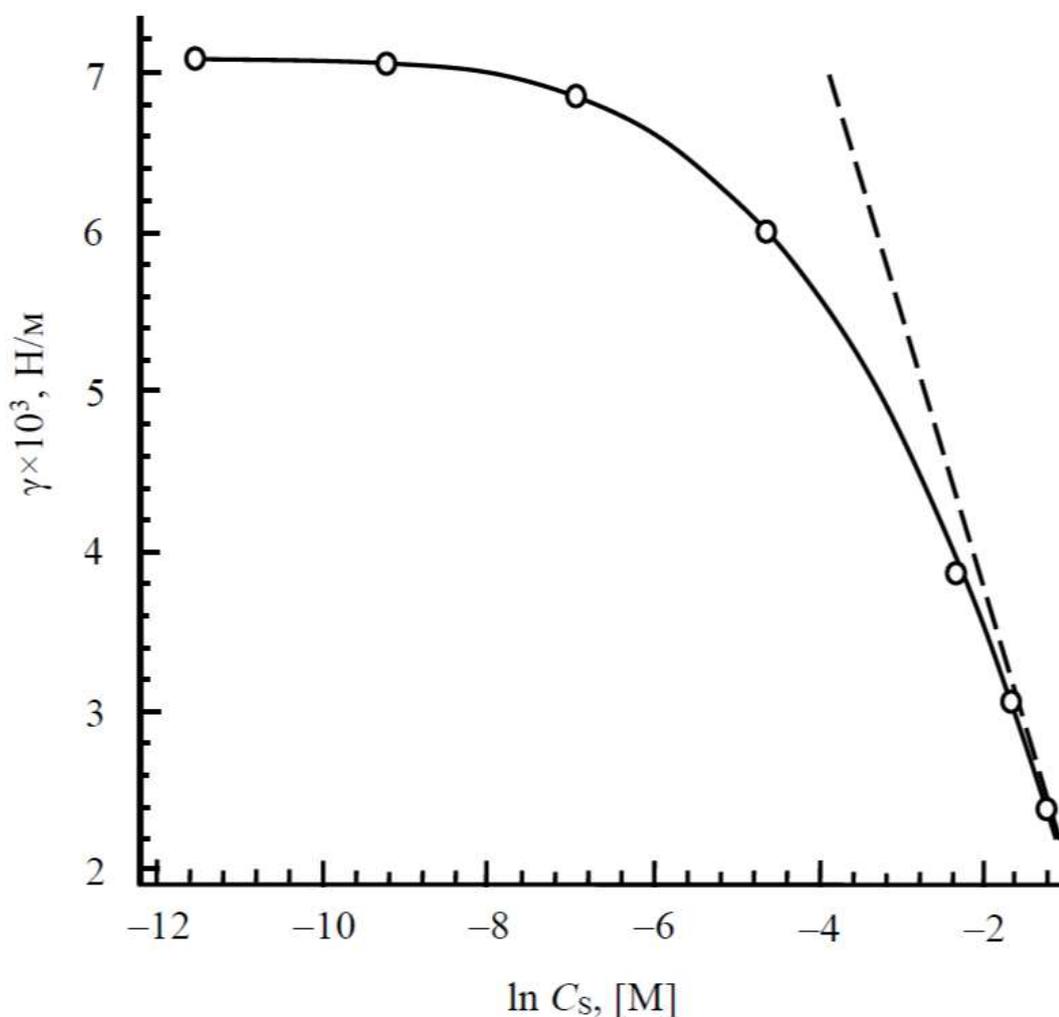


Рисунок 1 – Изотерма поверхностного натяжения на границе раствор гексиламина – воздух

Вследствие малой растворимости гексиламина возникла проблема определения величины предельной адсорбции  $\Gamma_{\max}$ . Для определения этой величины использовали оптимальное, по литературным данным, для адсорбции гексиламмония уравнение изотермы адсорбции Дхара-Флори-Хаггинса (уравнение 3):

$$\frac{\theta}{e^2(1-\theta)^3} = K_{\text{ad}}C_S, \quad (3)$$

где  $K_{\text{ad}}$  – константа адсорбции.

При малых  $C_S$  с использованием формулы (1) выражение (3) можно привести к виду (4):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{3}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max}e^2K_{\text{ad}}} \frac{1}{C_S}. \quad (4)$$

На рисунке 2 приведена изотерма адсорбции в координатах этого уравнения. Отсюда  $\Gamma_{\max} = (7.0 \pm 1.4) \times 10^{-6}$  моль/см<sup>2</sup>. Корректность определения этой величины подтверждается близостью расчетного наклона (пунктир на рисунке 1) к экспериментальной изотерме поверхностного натяжения.

Минимальная площадь поверхности, занимаемая молекулой ПАВ на границе раздела, рассчитывается по формуле (5):

$$A_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}}, \quad (5)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

. С нашим значением  $\Gamma_{\max}$ ,  $A_{\min, \text{HA}} = (23 \pm 5) \text{ \AA}^2$ . Эта величина удовлетворительно соответствует площади поперечного сечения молекулы гексиламина ( $17 \text{ \AA}^2$ ) с учетом теплового движения молекул адсорбата и взаимного электростатического отталкивания протонированных молекул гексиламина. Следовательно, ион гексиламмония адсорбируется на границе раздела преимущественно перпендикулярно поверхности.

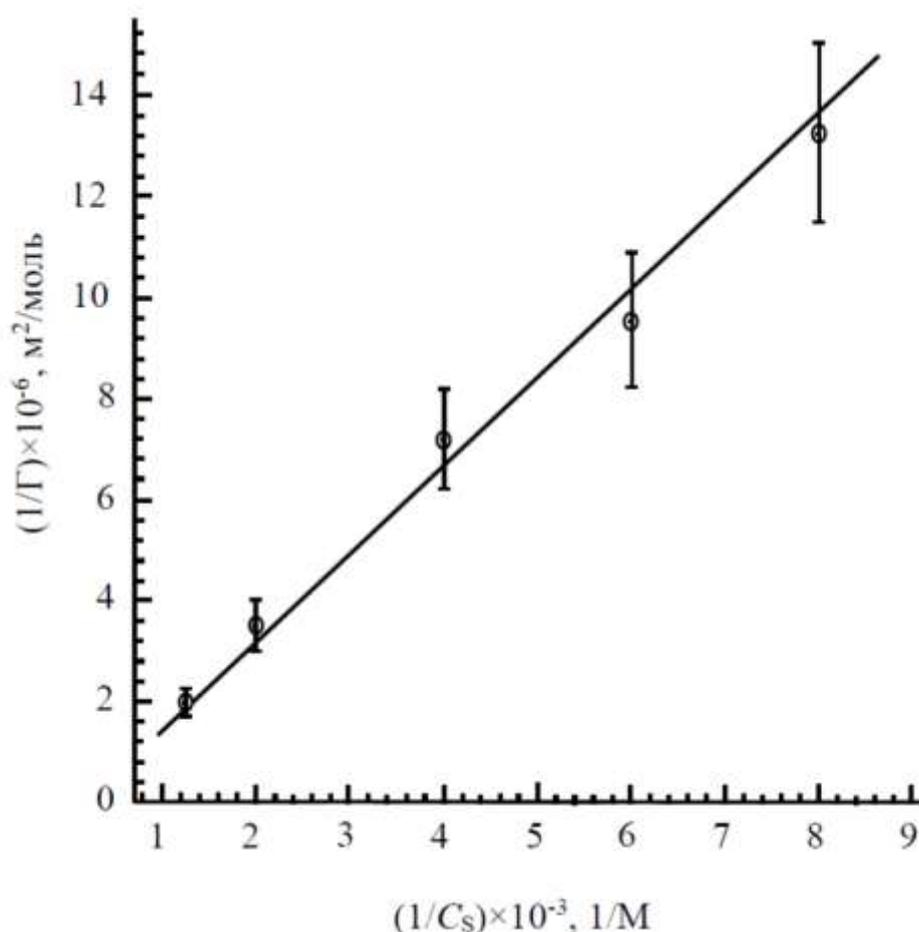


Рисунок 2 –Изотерма адсорбции на границе раствор гексиламина –воздух при малых концентрациях гексиламина в координатах уравнения (4)

С использованием величины  $\Gamma_{\max}$ , по уравнениям (1) и (2) построена изотерма адсорбции гексиламмония на границе раствор ПАВ – воздух для всех исследованных концентраций гексиламина (рисунок 3). Из этого рисунка наклон линеаризованной изотермы  $0.98 \pm 0.18$ ,  $K_{\text{ad(air)}} = (15.8 \pm 0.3)$  л/моль и энергия Гиббса адсорбции  $\Delta G_{\text{ad(air)}} = -(16.7 \pm 0.3)$  кДж/моль.

На рисунке 4 приведены типичные хроноамперограммы для окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  на платине. При электрохимических исследованиях адсорбции обычно оперируют с величинами плотностей токов обмена  $i_0$  при различных  $C_s$ .

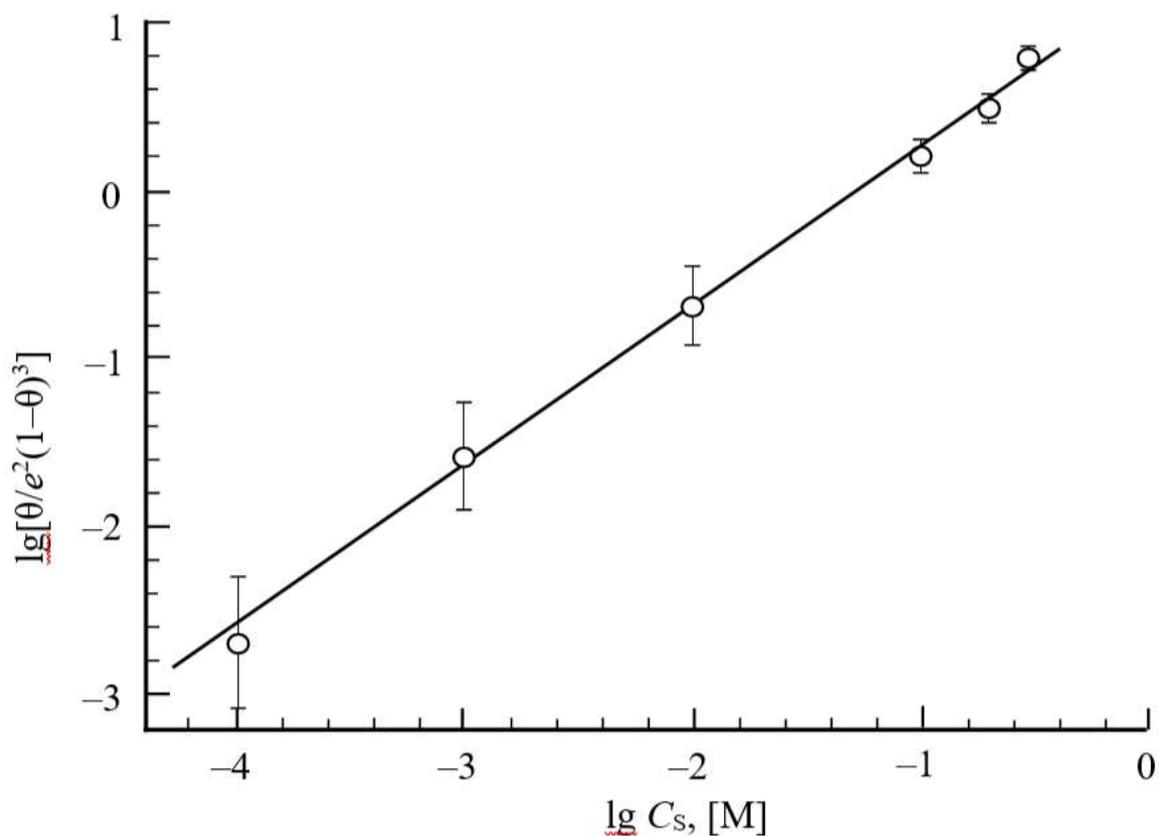


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции гексиламмония на границе раствор гексиламина-воздух при всех исследованных концентрациях

Для определения  $i_0$  сначала экстраполировали хроноамперограммы на нулевое время для определения токов переноса заряда  $i(0)$ , а затем строили зависимость этих токов от перенапряжения  $\eta$  по уравнению Батлера-Фольмера в форме, предложенной Алленом и Хиклингем (уравнение 6), которое линейно при любых перенапряжениях  $\eta$ :

$$\ln \frac{i(0)}{1 - \exp\left[\frac{nF}{RT} \eta\right]} = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса.

На рисунке 5 приведены соответствующие этому уравнению зависимости для различных концентраций гексиламина. Некоторая нелинейность зависимостей обусловлена проблемой с экстраполяцией токов на нулевое время.

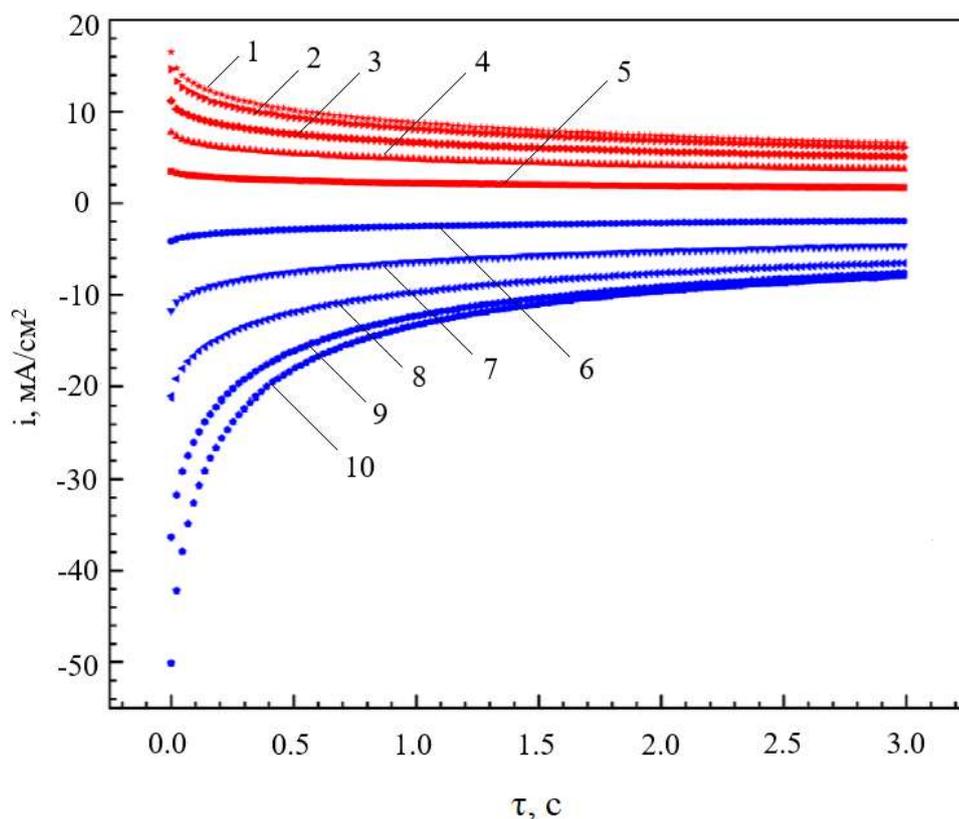


Рисунок 4 – Хроноамперограммы для платины в исходном растворе без ПАВ при различных перенапряжениях, мВ: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 120, 5 – 150, 6 – (–20), 7 – (–50), 8 – (–80), 9 – (–120), 10 – (–150)

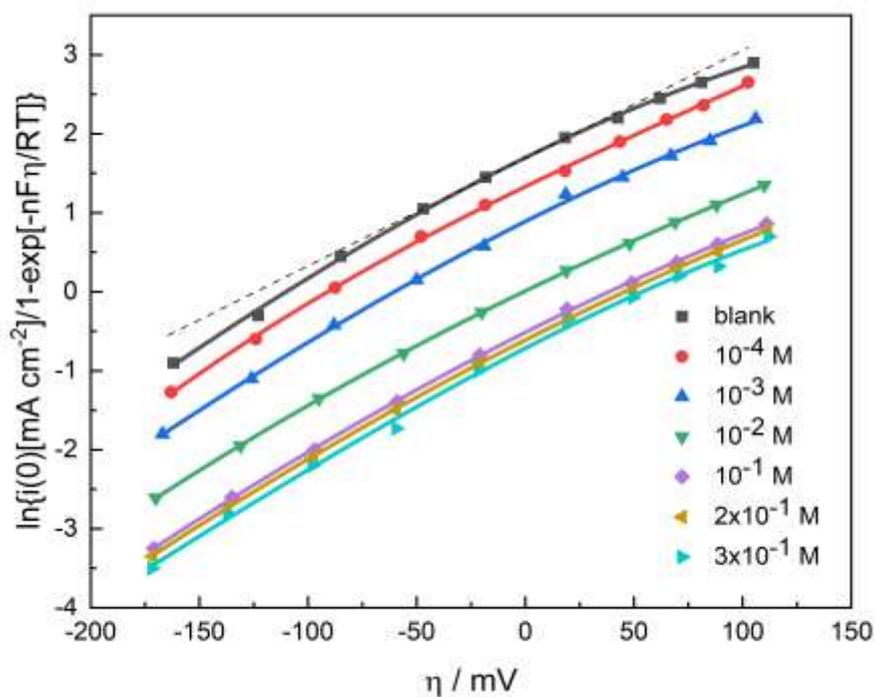


Рисунок 5 – Зависимости токов переноса заряда от перенапряжения для платины в координатах уравнения (6) при различных концентрациях гексиламина

Величину  $\theta$  в данном случае рассчитывали по уравнению (7):

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}(0)}{R_{ct}(\max)}, \quad (7)$$

где  $R_{ct}$ ,  $R_{ct}(0)$  и  $R_{ct}(\max)$  – сопротивление переноса заряда при любой  $C_S$ , при  $C_S = 0$  и при максимальном покрытии соответственно.

На рисунке 6 приведены годографы импеданса для платины при различных  $C_S$ , а на рисунке 7 – эквивалентная схема электрода, обозначения общепринятые. На рисунке 8 приведены изотермы адсорбции гексиламмония на платине по результатам ХАМ и ЭИС.

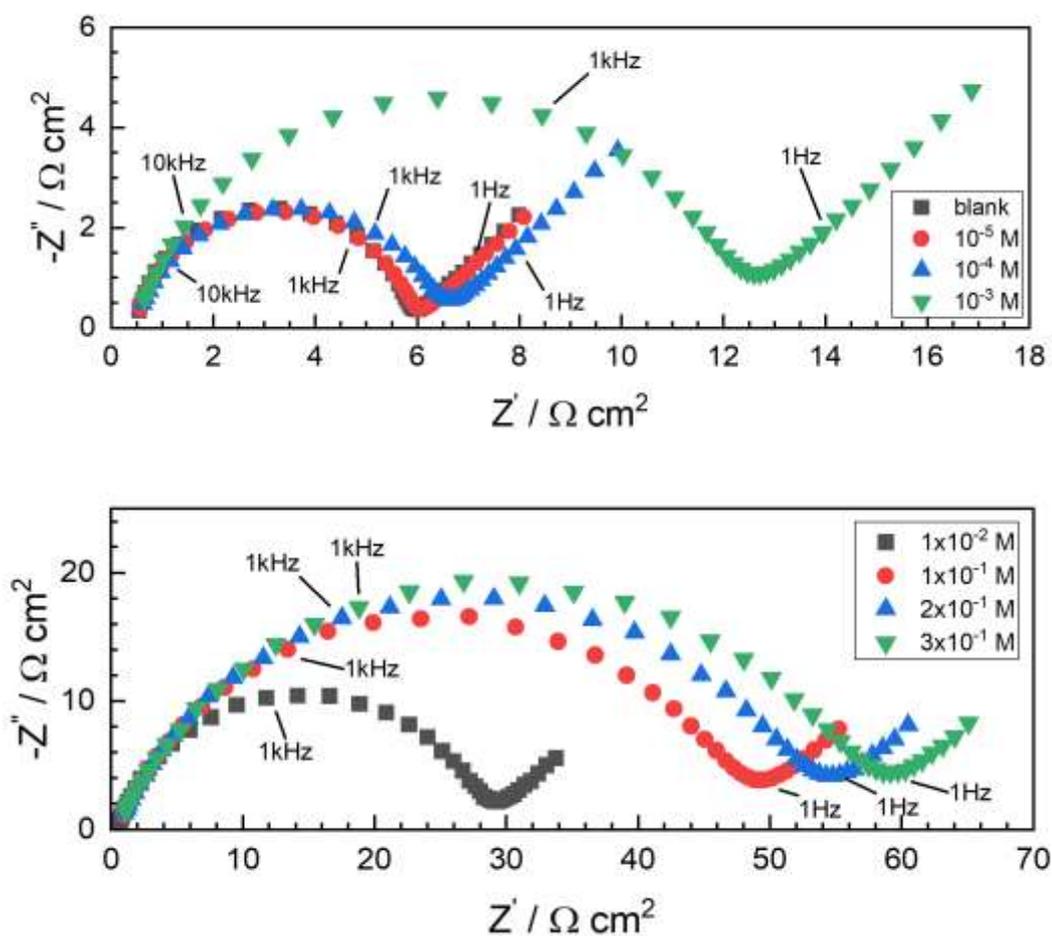


Рисунок 6 – Годографы импеданса для платины при различных концентрациях гексиламмина

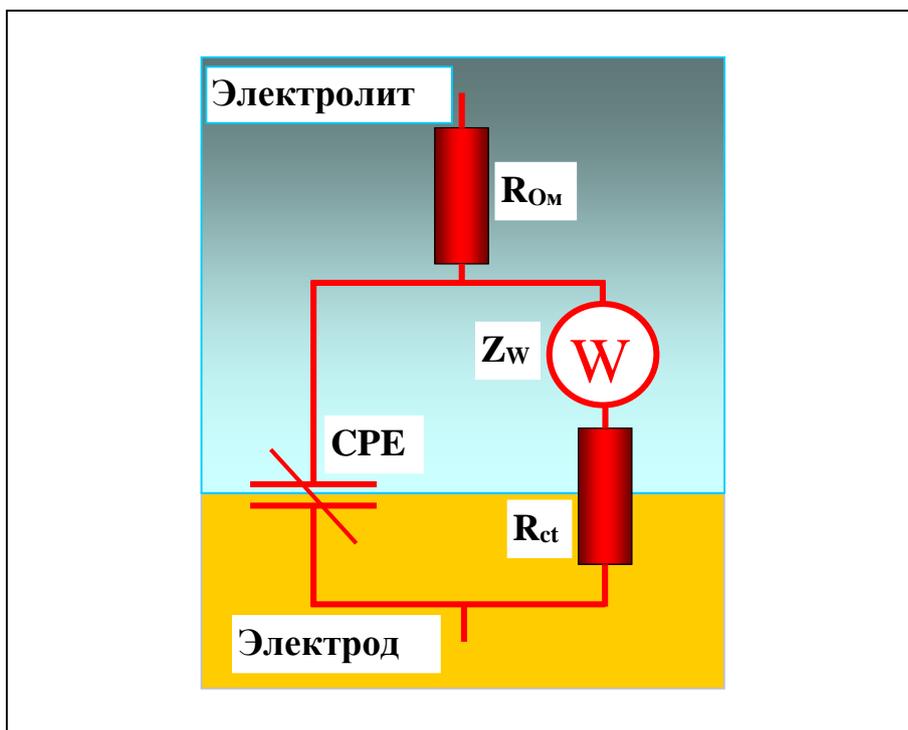


Рисунок 7 – Эквивалентная схема электрода

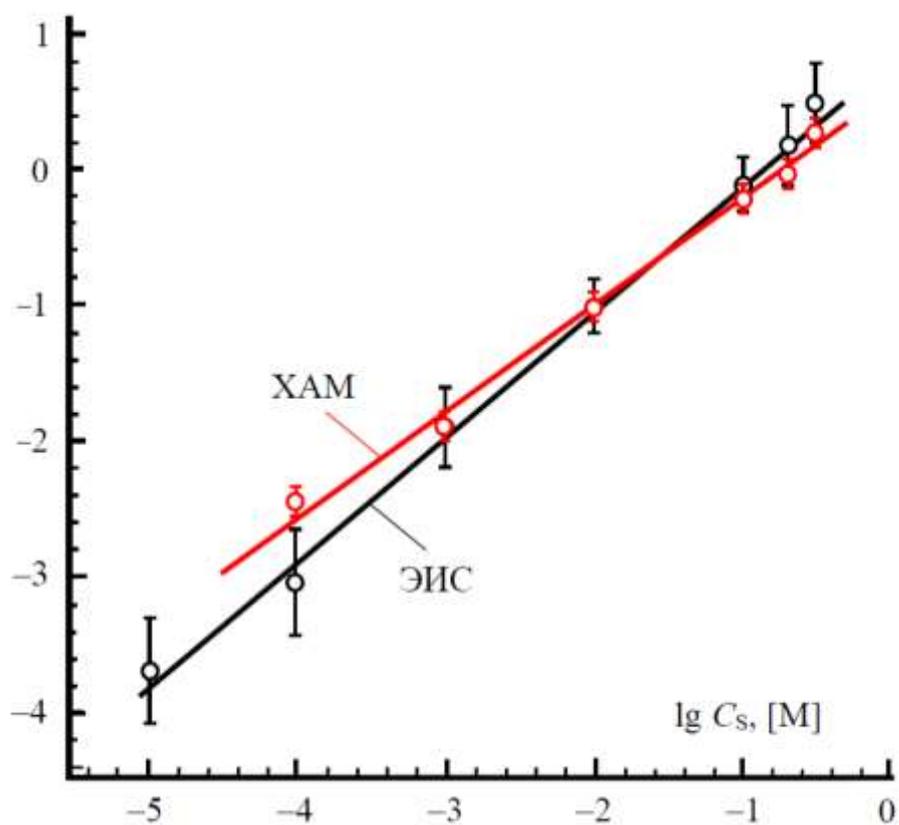


Рисунок 8 - Изотермы адсорбции гексиламмония на платине по результатам ХАМ и ЭИС

На рисунке 9 приведены Аррениусовские зависимости токов обмена от температуры. Верхняя прямая дает энергию активации только реакции переноса электронов  $\Delta E_{ct}^* = (19.7 \pm 3.0)$  кДж/моль, а нижняя – переноса электронов и адсорбции  $E_{ct+ad}^* = (54.8 \pm 2.5)$  кДж/моль вкуче. Логично предположить, что энергия активации процесса адсорбции равна их разности и составляет  $E_{ad, Pt}^* = (35.2 \pm 5.5)$  кДж/моль.

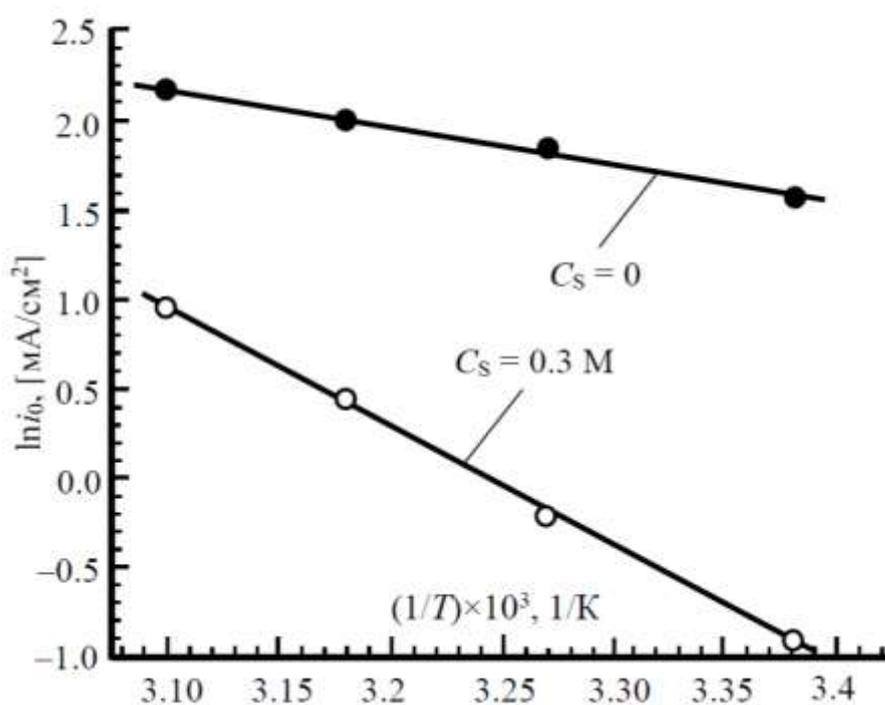


Рисунок 9 – Аррениусовские зависимости токов обмена от температуры

Как показали наши предварительные исследования методом циклической вольтамперометрии, электрохимическое поведение платины и золота различается по качеству и количеству образующихся поверхностных адсорбатов с участием водорода и кислорода. Однако, нами показано, что токами образования и разрушения этих соединений можно пренебречь по сравнению с токами окисления – восстановления ионов железа.

Аналогично исследованиям на платине, было проведено исследование адсорбции гексиламмония на золотом электроде. На рисунке 10 приведены изотермы адсорбции гексиламмония на золоте. Аррениусовские зависимости

токов обмена от температуры для золота дают энергию активации адсорбции

$$\Delta E_{ad,Au}^* = (32.5 \pm 6.2) \text{ кДж/моль.}$$

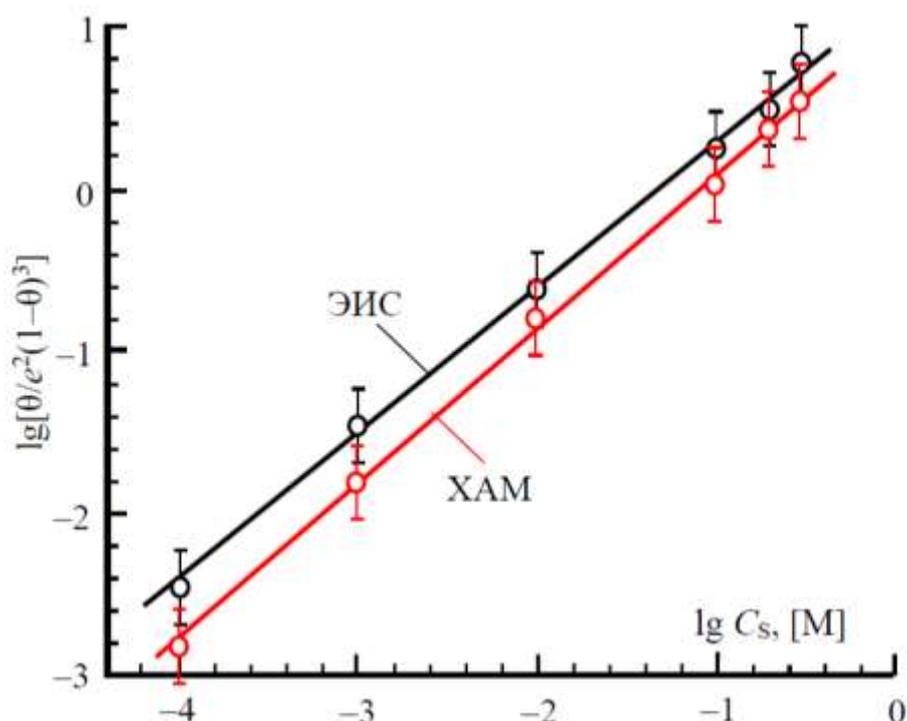


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции гексиламмония на золоте

Основные параметры адсорбции гексиламмония для всех исследованных границ раздела приведены в таблице 1.

Проанализируем полученные результаты. Во-первых, согласно общепринятым воззрениям, сравнительно низкая величина энергии Гиббса адсорбции (менее 20 кДж/моль по абсолютному значению), а также сравнительно небольшая длина молекул гексиламмония и их вертикальное расположение относительно поверхности подтверждают физический характер адсорбции гексилamina. В пользу этого утверждения свидетельствует также, по литературным данным, большее значение энергии активации адсорбции из раствора с ПАВ по сравнению с раствором без ПАВ (рисунок 9). Сравнительно высокое значение энергии активации ( $\approx 32 \dots 35$  кДж/моль для обоих металлов) показывает сильное ослабление адсорбции с повышением температуры, что также характерно для физической адсорбции. Кроме того, физическая адсорбция была описана также для адсорбции гексиламмония на стали в

растворе HCl. Следовательно, наши исследования подтверждают физический характер адсорбции гексиламмония на всех исследованных границах раздела.

Таблица 1 – Основные параметры адсорбции для исследованных границ раздела

Граница раздела и метод исследования	Наклон прямой изотермы	Константа адсорбции $K_{ad} \times 10^{-3}$ , л/моль	Энергия Гиббса адсорбции $\Delta G_{ad}$ , кДж/моль
Раствор ПАВ-золото: Хроноамперометрия EIS	0.96±0.05	14.1±4.0	-16.4±1.1
	0.92±0.07	15.8±5.0	-16.7±1.2
Раствор ПАВ-платина: Хроноамперометрия EIS	0.82±0.14	5.0±0.8	-13.7±2.2
	0.94 ± 0.09	10.0 ± 4.0	-14.8±5.0
Раствор ПАВ-воздух: Измерение поверхностного натяжения	0.98 ± 0.18	15.8 ± 0.3	-16.7± 0.3

В общем случае, энергия Гиббса физической адсорбции гексиламина может характеризовать процессы: 1) прямого физического взаимодействия компонентов раствора с поверхностью металла и 2) влияние на адсорбцию латерального взаимодействия компонентов раствора.

К первой группе можно отнести Ван-дер-Ваальсово взаимодействие с поверхностью электрода (численные значения величин взяты из различных источников, приведенных в диссертации):

- а) молекул воды (например, для золота  $\Delta G_{H_2O-Au} = -20 \dots -30$  кДж/моль);
- б) молекул гексиламина ( $\Delta G_{HA-Pt}$  или Au);
- в) электростатическое взаимодействие протонированных молекул ПАВ при потенциалах, отличающихся от потенциала нулевого заряда (для платины ПНЗ = (0.3±0.1) В).

Ко второй группе можно отнести взаимодействия:

- г) молекул воды между собой посредством водородных связей ( $\Delta G_{H_2O-H_2O} \approx -21$  кДж/моль);

- д) молекул гексиламмония между собой ( $\Delta G_{\text{HA-HA}} \approx -25$  кДж/моль);
- е) молекул гексиламмония и воды ( $\Delta G_{\text{HA-H}_2\text{O}} = -8.4 \dots -12.5$  кДж/моль);
- ж) молекул воды и ионов  $\text{ClO}_4^-$  ( $\Delta G_{\text{H}_2\text{O-HClO}_4} \approx -290 \dots -340$  кДж/моль).

Без учета латеральных взаимодействий, прямые взаимодействия *а)* и *б)* могут характеризовать направление процесса адсорбции-десорбции ПАВ. Величина  $\Delta G_{\text{HA-Pt или Au}}$  неизвестна, но можно предположить, что эта величина должна быть несколько больше  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O-Pt или Au}}$ , т.к. равновесие процесса адсорбции-десорбции смещено в сторону адсорбции. Здесь необходимо учитывать также некоторое влияние ионов  $\text{ClO}_4^-$  на водородные связи в воде и, соответственно, на величину  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}}$ . Исследованный интервал потенциалов находится в положительной области относительно ПНЗ, поэтому электростатическое взаимодействие *в)* должно препятствовать адсорбции положительно заряженных молекул ПАВ. Однако адсорбция имеет место быть, следовательно, данным видом взаимодействия можно пренебречь.

Отсутствие адсорбции ионов  $\text{ClO}_4^-$  на металлах можно объяснить очень большой энергией *ж)* взаимодействия молекул воды и этих ионов. Т.е. ионы  $\text{ClO}_4^-$  сильно связываются водой с образованием значительной гидратной оболочки, что препятствует адсорбции этих ионов.

Величина результирующей энергии адсорбции гексиламмония на инертных металлах будет обусловлена суммарным энергетическим эффектом указанных взаимодействий, в том числе и латеральных. Количественный учет всех видов взаимодействия затруднителен. Но на качественном уровне можно сделать некоторые предположения. Для границы раствор-воздух адсорбция преимущественно обусловлена латеральным гидрофобным эффектом. Поэтому схожесть величин  $\Delta G_{\text{ad}}$  для границ раствор-золото, раствор-платина и раствор-воздух позволяет предположить, что адсорбция гексиламина на указанных металлах также обусловлена преимущественно взаимодействием *е)*, т.е. гидрофобным эффектом.

Энергия гидрофобного взаимодействия молекул гексиламина с водой (взаимодействие *е)*), по литературным данным, составляет около  $(10 \pm 3)$

кДж/моль. Несколько более высокое значение  $\Delta G_{ad}$  (около 17 кДж/моль) для границы кислый раствор ПАВ – воздух может быть обусловлено влиянием латерального электростатического взаимодействия  $\delta$ ) НА – НА протонированных молекул ПАВ между собой и другими компонентами раствора. Схожая величина  $\Delta G_{ad}$  для границы раствор ПАВ – электрод позволяет предположить, что и для этой границы дополнительным эффектом к гидрофобному также является латеральное электростатическое взаимодействие НА – НА.

В конечном итоге, исходя из близости основных характеристик адсорбции для всех исследованных границ, можно предположить, что адсорбция гексиламмония на различных границах раздела имеет общую природу и, в основном, обусловлена гидрофобным эффектом вытеснения молекул ПАВ на поверхность раствора независимо от природы границы раздела (раствор-металл или раствор-воздух).

## ВЫВОДЫ

1. Методом измерения поверхностного натяжения исследована адсорбция гексиламмония на границе раствор ПАВ-воздух. Получена одна из основных характеристик – величина предельной адсорбции  $\Gamma_{max}$ . Предложена методика получения этой величины для малорастворимого ПАВ по начальному участку изотермы поверхностного натяжения. Показано, что изотерма адсорбции хорошо описывается уравнением Дхара-Флори-Хаггинса. Вычислена величина энергии Гиббса адсорбции для указанной границы раздела.

2. Хроноамперометрическим методом исследована граница раствор железа-платина. Получены основные кинетические характеристики процесса – величина тока обмена и константа скорости, коэффициенты диффузии ионов железа.

3. Методами ХАМ и ЭИС исследована адсорбция гексиламмония на платине. Показана применимость изотермы Дхара-Флори-Хаггинса для данного случая. Получена величина энергии Гиббса адсорбции для указанной границы раздела.

4. Методами ХАМ и ЭИС исследованы кинетика электродного процесса и адсорбция гексиламмония на золоте. Получена величина энергии Гиббса адсорбции.

5. Анализ полученных основных параметров адсорбции и температурной зависимости токов обмена показал, что адсорбция гексиламмония на всех исследованных границах раздела подтверждает ее физический характер.

6. Сравнение основных параметров адсорбции на всех границах раздела показало, что физическая адсорбция гексиламмония на инертных металлах обусловлена преимущественно гидрофобным эффектом вытеснения молекул ПАВ на границу раздела раствор ПАВ-электрод.

7. Разработанный метод косвенного определения природы физической адсорбции путем сравнения параметров адсорбции на границе раствор ПАВ-электрод и раствор ПАВ-воздух может быть применен для исследования адсорбции других ПАВ на любых электродах.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Ostapenko, Gennady I. To the Nature of Surfactant Adsorption onto Metallic Surfaces: Interaction with Metal or Hydrophobic Effect? Adsorption of Hexylamine on Platinum / Gennady I. Ostapenko, **Nina A. Kalashnikova** // *J. Electrochem. Soc.* – 2022. – V.169. – 116502. [https://doi.org/ 10.1149/1945-7111/ac9d07](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac9d07). (Q2 WOS)

2. Ostapenko, Gennady I. Investigation of Hexylamine Adsorption on Gold in Perchloric Acid / Gennady I. Ostapenko, **Nina A. Kalashnikova** // *Molecules* – 2023. – V. 28(13). – 5070. <https://doi.org/10.3390/molecules28135070>. (Q2 WOS)

3. Ostapenko, Gennady I. Study of Hexylamine Adsorption on Platinum by Chronoamperometric Method. / **Nina A. Kalashnikova**, Gennady I. Ostapenko // *J. Electrochem. Soc.* – 2023. – V. 170. – 086501. [https://doi.org/ 10.1149/1945-7111/ace8c5](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ace8c5). (Q2 WOS)

4. Ostapenko, Gennady I. Investigation of the Hexylamine Adsorption on Platinum By Potentiostatic and Potentiodynamic Methods / Gennady I. Ostapenko, **Nina A. Kalashnikova** // Abstracts of the 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, Vancouver, Canada. – 2022. – Abstract L01-1933.

5. Ostapenko, Gennady I. On the Nature of Surfactant Adsorption on Metals: Adsorption of Hexylamine on Platinum / **Nina A. Kalashnikova**, Gennady I. Ostapenko // Abstracts of the 241st ECS Meeting, May 29 – June 2, Vancouver, Canada. – 2022. – Abstract L01-1932.

6. **Калашникова Н.А.** Исследование адсорбции гексиламина на платиновом электроде импедансным методом / Н.А. Калашникова, Г.И. Остапенко // В сборнике «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024», Материалы X Всероссийской конференции с иностранным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Воронеж, 23 – 25 сентября 2024. Изд. «Перо» (Москва), с. 59-62.

7. **Калашникова Н.А.** Исследование адсорбции гексиламина на платине потенциостатическим методом / Н.А. Калашникова, Г.И. Остапенко // В сборнике «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – Фагран 2024», Материалы X Всероссийской конференции с иностранным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, Воронеж, 23 – 25 сентября 2024. Изд. «Перо» (Москва), с. 62-66.

8. Ostapenko, Gennady I. Study of Hexylamine Adsorption on a Gold Electrode / Gennady I. Ostapenko, **Nina A. Kalashnikova** // PRiME 2024 ECS Meeting, October 6-11– Honolulu, HI – 2024. – Abstract L01-3784.



Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета  
24.2.377.03 при ФГБОУ ВО  
«Самарский государственный технический университет»  
(протокол № 6 от «11» марта 2024 г.)  
Заказ № \_\_\_\_\_ Тираж 100 экз.  
Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.