

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 20 мая 2025 г. № 10

о присуждении Калашниковой Нине Александровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и раствор-инертный электрод» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 11.03.2025 г. (протокол заседания № 6) диссертационным советом 24.2.377.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Калашникова Нина Александровна, 10 ноября 1997 года рождения, в 2019 году с отличием окончила бакалавриат по направлению подготовки 04.03.01 Химия (профиль Органическая и биорганическая химия), в 2021 году магистратуру по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология (профиль Химия и технология продуктов основного органического и нефтеорганического синтеза) в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ. Была зачислена в качестве лица, прикрепленного для сдачи кандидатских экзаменов без освоения программы подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 1.4.4. Физическая химия с 01.12.2024 сроком на 6 месяцев в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

С 2019 года по настоящее время работает в Центре медицинской химии

Института химии и энергетики ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ. На данный момент занимает должность старшего преподавателя.

Диссертация выполнена в Центре медицинской химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Остапенко Геннадий Иванович, доктор химических наук, профессор, профессор Центра медицинской химии ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет» Минобрнауки РФ.

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, **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» г. Ростов-на-Дону**, в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., профессором, главным научным сотрудником химического факультета Гутерманом Владимиром Ефимовичем, подписанном д.х.н., доцентом, заведующим кафедрой электрохимии химического факультета Бережной Александрой Григорьевной и утвержденном и.о. ректора, д.э.н. Шевченко Инной Константиновной, указала, что диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение поставленных актуальных задач, направленных на разработку метода идентификации механизма адсорбции ПАВ и его экспериментальное обоснование.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

Суммарный объем опубликованного материала – 19.65 печатных листа, из них 12.7 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

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>. (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>. (Q2 WOS)

На диссертацию и автореферат поступило 8 положительных отзывов:

1. Отзыв ведущей организации. Замечания: 1. Для описания адсорбции на всех исследованных границах раздела авторами использовано уравнение изотермы Дхары-Флори-Хаггенса. В диссертации применение этой изотермы первоначально обосновано исследованиями других авторов на растворимом железном электроде. Следовало бы предварительно провести подбор изотермы по результатам исследований авторов на инертных электродах, сравнить коэффициенты корреляции при использовании нескольких разных уравнений. 2. Теория «вытеснительной» адсорбции Дж. Бокриса (ПАВ вытесняет воду с границы раздела) широко применяется для описания адсорбции ПАВ на электродах. Авторы применили эту теорию для границы раствор-воздух. Насколько правомерно такое применение? 3. Хроноамперометрические исследования дали практически такие же результаты, как и импедансные. В чем состоит дополнительная ценность, особенность результатов, полученных каждым методом? 4. В заключении автор отмечает, что разработанный метод косвенного определения механизма физической адсорбции может быть применен на любых электродах. Между тем важным аспектом исследования является использование инертных (нерастворимых) электродов, величина равновесного потенциала которых практически была задана использованием

«внешней» редокс пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Может ли этот метод использоваться для электродов, взаимодействующих с реакционной средой, то есть корродирующих, например, для цинкового? Или для запассивированных электродов, например, титанового?

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Смирновой Н.В.

Замечания: 1. Автор недостаточно внимания уделил анализу современной научно-технической литературы по рассматриваемой тематике. В списке использованных источников из 135 наименований только 22 работы, не считая работ самого автора, были изданы за последние 10 лет. 2. Полученные автором результаты носят более фундаментальный характер, чем было заявлено в цели работы. Автором не только предложен новый экспериментальный способ выявления механизма адсорбции на границе раствор ПАВ-инертный электрод, но и получены новые данные о термодинамике и кинетике адсорбции гексиламина на поверхности платины и золота из кислых растворов. 3. Почему при расчете предельной адсорбции (уравнения 3.8-3.10) автор предполагает значение степени заполнения адсорбатом меньше 0,1? 4. Автор предполагает вертикальную ориентацию гексиламина на границе раствор-воздух при любых концентрациях последнего (с. 48). Чем тогда можно объяснить резкое снижение поверхностного натяжения при $C \rightarrow 0$ с последующим выходом на постоянное значение, соответствующее поверхностному натяжению ПАВ? Это возможно только при горизонтальном расположении гидрофобных частей дифильных молекул ПАВ, что приводит к экранированию большего чем предполагает автор числа кластеров воды. 5. При исследовании адсорбции гексиламина на платиновом электроде автор приводит аналогию с границей раздела раствор-воздух, считая, что предельная адсорбция в обоих случаях одинакова. Однако, согласно данным работы [39], на которую ссылается автор, адсорбция дециламина на платине многослойная. Кроме того, заполнение поверхности платинового электрода от потенциала имеет традиционную куполообразную зависимость с максимумом при потенциале нулевого заряда металла и при концентрации адсорбата более $8 \cdot 10^{-5}$ М, степень заполнения больше 1. В данной работе использовались более высокие концентрации (10^{-4} и выше). 6. В качестве пожелания хотелось бы отметить, что выбор в качестве объекта исследования не одного гексиламина, а хотя бы 3 веществ, членов одного гомологического ряда или же наоборот – ПАВ другого класса, но с близкой

повехностной активностью (гексилового спирта или гексиловой кислоты) позволило бы провести валидацию разработанных автором подходов на более широком круге объектов. 7. Формулировки Заключения чрезмерно обобщены, так в п.2 сказано, что «Исходя из термодинамики равновесий в исследуемом растворе, оценен равновесный потенциал инертного электрода» необходимо дополнить в каком растворе и какого электрода, указать окислительно-восстановительную пару, потенциал которой и является равновесным в данном случае.- п.3 «Хроноамперометрическим методом исследована граница (не корректно) раствор ионов железа (каких ионов железа?) – платина. Получены основные кинетические характеристики процесса (какого?) – величина тока обмена и константа скорости, коэффициенты диффузии ионов железа». Не указано, что исследована редокс пара Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе хлорной кислоты, в других растворах все может быть иначе. 8. Диссертация тщательно отредактирована, практически не встречаются опечатки, однако встречаются некоторые неудачные выражения, например: - «...исследовать влияние ПАВ на кинетику окислительно-восстановительного электрода» (с. 50 и п. 3.222). Понятие кинетика относится к процессу, а не к электроду. - выражение «ток переноса заряда» не корректно. Ток – это и есть перенос заряда. Вероятно, автор имеет в виду ток, лимитируемый стадией ионизации.

3. Отзыв официального оппонента, д.х.н. Яшкина С.Н. Замечания:

1. Ссылка [8] в подписи к табл.1.2 (стр. 11 диссер.) приведена неверно: в работе [8] речь не идёт о "величинах энергии различных типов взаимодействия". Кроме того, автор диссертации отмечает (стр. 12 диссер.), что "Изостерическое тепло (?) часто интерпретируют как энергию, необходимую для переноса молекулы адсорбтива из объема жидкой фазы в адсорбированную фазу Изостерические теплоты адсорбции для конкретного адсорбата можно рассчитать, применив уравнение Клаузиуса-Клапейрона к изотермическим данным при двух разных температурах... Однако ... модельные изотермы для анализа экспериментальных данных не позволяют полностью объяснить величину теплоты адсорбции во всем диапазоне давлений". Если рассматривается адсорбция из жидкой фазы, то о каких давлениях в таком случае идёт речь? И наконец, авторы цитируют исключительно работы зарубежных исследователей, при этом не упоминаются исследования отечественной

адсорбционной школы. Отмечу, что работы отечественных учёных (А.В. Киселёв, А.А. Лопаткин, М.М. Дубинин, И.А. Кировская и др.) по целому ряду позиций в области теории адсорбции и интерпретации термодинамических параметров адсорбции превосходят аналогичные зарубежные исследования.

2. Название раздела 1.3. "Латеральные взаимодействия в растворах" представляется весьма неудачным. Более удачным названием было бы Латеральные взаимодействия в адсорбционном слое, а использованный здесь и далее в диссертации оборот "латеральные взаимодействия в растворах" следует определить как сольватационные взаимодействия в растворе. Кроме того, не согласен с тезисом автора диссертации о том, что "энергии латерального взаимодействия трудно определить напрямую экспериментально". Это возможно, например, определяя теплоты адсорбции при разных степенях заполнения поверхности.

3. В формуле 3.12 (стр.48 диссер.) фигурирует величина ρ - плотность ПАВ, которая "характеризует длину молекулы ПАВ". Какова размерность у величины ρ ? Как плотность может характеризовать длину молекулы? В формуле (3.14) (стр.50 диссер.) для расчёта величин $\Delta G_{ad(air)}$ под знаком логарифма фигурирует величина 55.5 М (концентрация воды в растворе). С какой целью приведена эта величина? Какое равновесие описывает константа $K_{ad(air)}$? Какое стандартное состояние было выбрано для её задания? Почему у величин $\Delta G_{ad(air)}$ отсутствует верхний индекс "о"? Согласуется ли полученная величина $K_{ad(air)}$ с литературными данными? При каком значении рН раствора определена величина $K_{ad(air)}$?

4. Для построения изотермы адсорбции для границы воздух/раствор не нужно знать величину степени покрытия поверхности и величину предельной адсорбции, т.е. пересчитать изотерму поверхностного натяжения в изотерму гиббсовской адсорбции можно и без величины степени покрытия поверхности, а исходя из данных зависимости величины адсорбции от концентрации. Для чего определялась величина Γ_{max} ? По какому критерию при описании адсорбционных данных предпочтение было отдано именно уравнению Дхара-Флори-Хаггинса?

5. Будут ли зависеть значения $K_{ad(electrod)}$ от природы ионов выбранной окислительно-восстановительной пары? Образуют ли рассмотренные ионные формы железа комплексы с ГА? Будут ли справедливы установленные в работе закономерности при значительном изменении рН, в частности при рН>7?

6. Почему присутствие иона $FeClO_4^{2+}$ в растворе не влияет

на потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? Принятое в работе приближение, что коэффициенты активности Fe^{3+} и Fe^{2+} равны слишком грубое, поскольку в водных растворах при рассмотренном значении ионной силы отношение $\gamma(\text{Fe}^{2+})/\gamma(\text{Fe}^{3+}) > 2.25$ (см. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии). Как было получено экспериментальное значение потенциала 0.728 В? 7. Можно ли считать строение адсорбционного слоя гексиламина на поверхности платины или золота однозначно установленным - тип "щётка"? Хорошо известно, что при протекании каталитических реакций на платине, углеводородные фрагменты из газовой фазы адсорбируются на ее поверхности "горизонтально". Почему вы исключаете возможность того, что радикал "ляжет" на поверхности платины? Каковы доказательства, что в исследованной системе молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности инертных металлов по типу "щетки"? Если бы в качестве ПАВ был выбран, например, н-гексанол, наблюдались бы те же закономерности, что и для гексиламина?

4. Отзыв к.х.н. Плехановой Е.В. (ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону). Замечания: 1. Были ли попытки подбора уравнения изотермы адсорбции по собственным данным? Каковы критерии подбора оптимального уравнения изотермы? 2. Из текста автореферата непонятно, какова логика вывода уравнения (4)? 3. Доказывается преимущественно вертикальная ориентация молекул ПАВ при адсорбции. Возможна ли горизонтальная ориентация молекул в вашем случае? И если возможна, то при каких условиях?

5. Отзыв к.х.н. Касаткина В.Э. (ФГБОУ ВО "Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина" РАН, г. Москва). Замечания: в качестве замечания, отмечу не совсем удачный термин «растворимые металлы», который относится, вероятно к металлам, подвергающимся коррозии (либо, анодно растворяющимся?)

6. Отзыв д.х.н. Гоффмана В.Г. (ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», г. Саратов). Замечания: 1. На стр. 10, по-видимому, судя по порядку величины, некорректно указана единица измерения предельной адсорбции: следует моль/ м^2 , а не моль/ см^2 . 2. Двухвалентное железо неустойчиво и окисляется кислородом воздуха до трехвалентного состояния. Как решалась эта экспериментальная проблема? 3. Имеются незначительные поправки в тексте автореферата.

7. Отзыв д.х.н. Бурашниковой М.М. (ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов). Замечания: 1. В работе приведены результаты исследования методом электрохимического импеданса, которые позволили рассчитать величину степени покрытия θ . Однако из автореферата не понятен физический смысл всех элементов предложенной эквивалентной схемы и процессы, которые им соответствуют. На годографах не показаны аппроксимационные кривые, поэтому сложно судить насколько предложенная схема адекватно описывает процессы, происходящие на электроде. Почему использовался элемент с постоянным углом сдвига фаз CPE, а не просто емкость? 2. Не всегда корректно приведены погрешности: если первая значащая цифра – единица или двойка, то после округления оставляют две значащие цифры. Если же первая значащая цифра – тройка и более, то оставляют одну значащую цифру. Последняя значащая цифра самой величины должна находиться на той же позиции, что и последняя значащая цифра погрешности.

8. Отзыв д.т.н. Илларионова Г.Ю. (ФГБУН «Институт проблем морских технологий Дальневосточного отделения Российской академии наук», г. Владивосток). Замечания: 1. Почему в качестве окислительно-восстановительной пары выбрана пара железа? 2. Как при достаточной растворимости определяется величина предельной адсорбции? 3. Какого рода проблемы возникли при экстраполяции хроноамперограмм на нулевое время? 4. Вызывает некоторое сомнение один из выводов, что предложенный метод идентификации природы адсорбции применим для любых электродов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в области физической химии и поверхностных явлений, обосновывался их публикационной активностью и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **предложена** методика получения величины предельной адсорбции Γ_{\max} для малорастворимого ПАВ по начальному участку изотермы поверхностного натяжения для границы раздела раствор ПАВ - воздух; **показано**, что изотерма адсорбции гексиламмония на границе раздела раствор-воздух хорошо описывается

уравнением Дхара-Флори-Хаггинса; **вычислена** константа адсорбции и величина энергии Гиббса адсорбции для границы раздела раствор ПАВ – воздух; **получены** основные кинетические характеристики окислительно-восстановительного процесса ионов железа Fe^{2+}/Fe^{3+} на границе раздела раствор ионов железа – платина и раствор ионов железа – золото методом хроноамперометрии; **показана** применимость изотермы Дхара-Флори-Хаггинса для границы раздела раствор ПАВ – платина и раствор ПАВ – золото; **получены** величины константы адсорбции и энергии Гиббса адсорбции гексиламмония на границе раздела раствор ПАВ – платина и раствор ПАВ – золото методами ХАМ и ЭИС; **подтверждено**, что адсорбция гексиламмония на всех исследованных границах раздела имеет физический характер; **установлено**, что физическая адсорбция гексиламмония на инертных металлах обусловлена преимущественно гидрофобным эффектом вытеснения молекул ПАВ на границу раздела раствор ПАВ – электрод; **разработан** метод косвенного определения механизма физической адсорбции путем сравнения параметров адсорбции на границе раствор ПАВ – электрод и раствор ПАВ – воздух.

Теоретическая значимость работы заключается в рассмотрении энергий 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 энергии Гиббса адсорбции сделан вывод о природе и механизме адсорбции на границах раствор гексилamina-инертные металлы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется тем, что предложен метод определения величины предельной адсорбции малорастворимого ПАВ на границе раствор ПАВ-воздух и метод косвенного выявления природы адсорбции ПАВ на электродах путем сравнения параметров адсорбции на этих металлах и на границе раствор ПАВ-воздух.

Результаты работы могут быть использованы в проведении научных исследований в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Южном федеральном университете (г. Ростов-на-Дону), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Институте высокотемпературной

электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по физико-химическим основам адсорбционных явлений, электрохимическим методам исследования, теории межмолекулярных взаимодействий и защите от коррозии.

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.

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

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Калашникова Н. А. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию, а также согласилась с рядом замечаний.

На заседании 20.05.2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Калашниковой Н. А. ученую степень кандидата химических наук за развитие методов экспериментального определения механизма адсорбции.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
20 мая 2025 г.




Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна