

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. ректора

Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

«Южный федеральный университет»,

доктор экономических наук

Шевченко Инна Константиновна

«21» апреля 2025 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Калашниковой Нины Александровны
«Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и
раствор-инертный электрод», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Н.А. Калашниковой посвящена проблеме идентификации природы и механизма адсорбции органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) на инертных металлических поверхностях на примере адсорбции гексиламина на платине и золоте.

Достаточно условно адсорбцию, в зависимости от природы адсорбционных сил, делят на физическую и химическую или хемосорбцию. С учетом того, что стадия адсорбции предшествует большому количеству гетерогенных процессов и реакций, идентификация природы и механизма адсорбции представляет значительный интерес. В подавляющем большинстве работ, например, по ингибиторам коррозии, причиной адсорбции ПАВ считают различного рода прямые взаимодействия молекул ПАВ с поверхностью металла. При этом и не упоминается возможность влияния на адсорбцию ПАВ латеральных (боковых) взаимодействий компонентов раствора, в том числе гидрофобного вытеснения молекул ПАВ из объема раствора на его поверхность и на границу раствора с металлом. В

настоящей диссертационной работе фактически предпринята попытка выяснения влияния гидрофобного эффекта на адсорбцию ПАВ на металлах.

Отметим, что понимание природы и механизма адсорбции ПАВ определяют методы подбора эффективных ингибиторов коррозии металлов, например, железа и сталей. Поэтому представленная диссертационная работа Н.А. Калашниковой является **актуальной** и представляет интерес для ученых и практиков, работающих в указанной области науки и технологии.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), методической части (глава 2) и результатов экспериментов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 114 страницах, содержит 27 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 135 источников.

Во **введении** диссертационной работы Н.А. Калашниковой кратко обоснована актуальность выбранной темы и степень ее разработанности, выделяется новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, обоснована методология исследований, а также формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о достоверности полученных результатов и об апробации работы.

Первая глава диссертации представляет собой подробный критический анализ литературных данных, в которых рассматриваются различные типы прямых и латеральных взаимодействий молекул ПАВ с металлами и компонентами раствора, методы идентификации типа и механизма адсорбции ПАВ на металлах (в основном, так называемый критерий 20/40), и их критика. Критически рассматриваются исследования адсорбции на растворимых электродах в динамических условиях при стационарном потенциале коррозии. Обосновывается необходимость исследования адсорбции в равновесных условиях на инертных электродах. Ставятся цель и задачи исследований. Основной идеей исследований является сравнение параметров адсорбции ПАВ на металлах и на границе раствора с воздухом, адсорбция на которой в основном обусловлена гидрофобным эффектом.

Во второй главе диссертации рассмотрены основные методы электрохимических исследований границы раздела электрод-электролит (вольтамперометрия, хроноамперометрия и электрохимический импеданс), пригодные для исследования адсорбции ПАВ. Основное внимание уделено осуществлению метода исследования адсорбции при равновесном потенциале. Для этого предложено использование инертного электрода, равновесный потенциал которого фиксируется введением в раствор окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Кислая среда для стабилизации пары создается хлорной кислотой, анион которой практически не мешает адсорбции ПАВ. Количественно об адсорбции автор судит по изменению плотности тока обмена пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при различных концентрациях ПАВ. Приводятся конкретные методики стандартизации условий электрохимических измерений путем активирования поверхности металла. Адсорбция на границе раствор-воздух исследуется методом максимального давления в пузырьке воздуха (метод Ребиндера), простым в осуществлении и дающим достаточно надежные результаты. Отдельно описаны методы оценки точности измерений и полученных расчетных данных.

Третья глава работы посвящена результатам экспериментального исследования. В первой части изложены результаты, описывающие состояние границы «раствор ПАВ-воздух». На изотерме поверхностного натяжения для этой границы отсутствует линейный участок при повышенных концентрациях ПАВ, по которому обычно рассчитывают основную характеристику адсорбции – величину предельной адсорбции. Автором был предложен оригинальный метод линеаризации начального участка изотермы поверхностного натяжения, который позволяет получать величину предельной адсорбции из измерений при малых концентрациях ПАВ. В конечном итоге, полученные данные хорошо аппроксимируются изотермой адсорбции Дхара-Флори-Хаггенса.

Во второй части главы приведены данные по электрохимическим исследованиям границы инертный металл-раствор. Предварительные вольтамперометрические исследования позволили оценить и стандартизовать

состояние поверхности металлов перед поляризацией. Величины токов обмена при различных концентрациях ПАВ получены методами хроноамперометрии и электрохимического импеданса. Данные по адсорбции гексиламмония на металлах также хорошо аппроксимируются уравнением изотермы Дхара-Флори-Хаггенса.

В конце главы приведено комплексное обсуждение всех результатов работы. Прежде всего, подтвержден правильный выбор изотермы адсорбции для всех исследованных границ. Это обосновано близким к единичному наклоном линеаризованных изотерм и величиной энергии Гиббса процесса, типичной для физической адсорбции. Далее проводится анализ возможных взаимодействий в исследованной системе и величин энергии Гиббса для этих взаимодействий. Энергия Гиббса для всех исследованных границ в пределах погрешностей практически совпадают и близки к значениям энергии гидрофобных взаимодействий. Это, по мнению автора, позволяет предположить, что общей причиной адсорбции гексиламмония на всех исследованных границах является гидрофобный эффект вытеснения молекул ПАВ на поверхность раствора (как основная причина адсорбции для границы раствор-воздух) независимо от того, с чем граничит раствор – с воздухом или металлом.

Можно считать, что результаты работы полностью соответствуют поставленным целям и задачам исследований. Выводы адекватно отражают результаты проведенного исследования. Диссертационная работа хорошо оформлена, изложена достаточно простым и понятным языком, правильно структурирована и содержит качественные иллюстрации.

Научная и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что продемонстрирован сравнительно новый подход к идентификации механизма адсорбции ПАВ из растворов на металлах путем непосредственного сравнения параметров адсорбции на металлах и границе воздух-раствор. Понимание механизма адсорбции, в свою очередь, задает направление и экономит время при исследованиях по подбору оптимальных ПАВ для различных практических применений, например, при выборе ингибиторов коррозии растворимых металлов. Здесь большое значение имеет

предложенный метод исследования адсорбции ПАВ при равновесном потенциале, элиминирующем побочные динамические процессы при исследовании адсорбции на растворимых электродах при стационарном потенциале.

Результаты работы могут найти применение в ВУЗах и научно-исследовательских организациях, имеющих отношение к проблемам коррозии металлов: Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (Москва); Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва); Удмуртский государственный университет (Ижевск); Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина; Пермский государственный университет; Пермский национальный исследовательский политехнический университет; Воронежский государственный университет; Нижегородский государственный университет; Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (Ижевск).

Достоверность результатов исследования подтверждается корректным применением современных физико-химических и электрохимических методов исследования, оценкой погрешностей результатов, корреляцией полученных данных с результатами других исследователей и соответствием результатов известным моделям адсорбции ПАВ на различных границах раздела.

Основные результаты, положения и выводы диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах и представлены на международных и российской конференциях. По материалам диссертации опубликованы три работы в профильных международных журналах, входящих в Q2 Web of Science, а также тезисы пяти докладов.

Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы и полученные в ней результаты.

Общие замечания

При прочтении автореферата и диссертационной работы соискателя Калашниковой Н.А. возникают некоторые вопросы:

1. Для описания адсорбции на всех исследованных границах раздела авторами использовано уравнение изотермы Дхара-Флори-Хаггенса. В диссертации применение этой изотермы первоначально обосновано ссылкой на исследования других авторов на растворимом железном электроде. Следовало бы предварительно провести подбор изотермы по результатам исследований автора на инертных электродах, а также 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, цинкового? Или для запассивированных электродов, например, титанового.

Заключение

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают ценность выполненной диссертационной работы. Диссертационная работа Н.А. Калашниковой «Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и раствор-инертный электрод» 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. Таким образом, по актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Н.А. Калашниковой отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук (пп. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней), а её автор, Нина Александровна Калашникова заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Н.А. Калашниковой составлен доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Гутерманом Владимиром Ефимовичем (Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, guter@sfedu.ru, тел. +7-904-500-10-50).

Отзыв рассмотрен и утверждён на расширенном заседании кафедры электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», протокол заседания № 14 от 16.04.2025 г.

Заведующий кафедрой электрохимии
химического факультета ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет»
д.х.н., доцент



А.Г. Бережная

