

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о кандидатской диссертации Калашниковой Нины Александровны  
*"Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и  
раствор-инертный электрод",*  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

В качестве эффективных ингибиторов коррозии широко применяются поверхностно-активные соединения. Молекулы этих соединений способны уменьшить или вовсе подавить коррозию даже если они присутствуют в коррозионном растворе в малых дозах. Эффективность органических ингибиторов зависит от скорости их адсорбции и способности покрывать поверхность металла. Хорошо известно, что адсорбция органического ингибитора обычно связана с его молекулярной структурой, составом коррозионного электролита, зарядом поверхности металла и др. При этом большую роль играет наличие в структуре ингибитора гидрофобных и гидрофильных групп, что способствует адсорбции на границе раздела металл/раствор. В связи с этим поиск новых типов ПАВ-ингибиторов, понимание механизма их адсорбции на поверхности металла, взаимодействие с компонентами раствора есть важная фундаментальная физико-химическая задача, активно решаемая большим числом научных коллективов ввиду её высокой практической значимости. Несмотря на большие достижения в этой области, направленный выбор ПАВ с заданным набором адсорбционных характеристик, эффективных при решении конкретных задач, не является очевидным, а в ряде случаев носит случайный характер. Вместе с тем, глубокое понимание природы адсорбционных процессов, развитие общей методологии прогнозирования адсорбционных свойств органических ингибиторов коррозии и установление надёжных критериев механизма взаимодействия ПАВ с поверхностью во многом будет способствовать решению проблем в этой области. В связи с вышесказанным, **актуальность** диссертационной работы Н.А. Калашниковой, посвящённой изучению адсорбции катиона гексиламмония на границах раздела раствор/воздух и раствор/инертный электрод, с последующим установлением механизма протекающих процессов и развитием общей методологии изучения межмолекулярных взаимодействий в сложных электрохимических процессах, не вызывает сомнения.

Диссертация Н.А. Калашниковой имеет традиционную структуру и включает введение, аналитический обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием методологии исследований, оборудования и методики экспериментов (глава 2), обсуждение результатов (глава 3), заключения (выводы), а также список использованной литературы (135 источников). Диссертация изложена на 114 стр., содержит 27 рисунков и 18 таблиц. Рукопись диссертационной работы **аккуратно оформлена**, пронумерована, написана с применением современной номенклатуры в области физической химии и электрохимии, адсорбции и теории межмолекулярных взаимодействий. Включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и диаграммы в большинстве случаев содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, отражены степень разработанности темы, сформулированы его цели и задачи, отражена научная новизна и значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, **приведены результаты апробации работы и публикации по теме диссертации.**

**Первая глава** диссертационной работы представляет собой обзор литературы и посвящена анализу современных представлений о природе адсорбционных процессов и типах межмолекулярных взаимодействий, характерных для случаев физической и химической сорбции. Подробно рассматриваются различные физико-химические характеристики адсорбции, позволяющие количественно описать адсорбционный процесс. Особый интерес вызывает т.н. "*критерий 20/40*" для величин свободных энергий Гиббса адсорбции, который несмотря на очевидные ограничения, в качестве критерия прочности адсорбционных связей может быть распространён и на другие области физической химии, где адсорбционные явления играют ключевую роль (коллоидная химия, хроматография и др.). Автор диссертации акцентирует внимание на различные типы взаимодействий в тех системах, которые взяты им в дальнейшем для изучения (латеральные взаимодействия в адсорбционном слое, гидрофобные эффекты, возможное растворение активного металла, газовыделение и др.). Сделан обоснованный вывод о том, что инертные металлические электроды являются оптимальным материалом для изучения адсорбционных явлений с участием ПАВ на их поверхности. Из глубокого анализа литературных данных вытекает основная идея диссертационной работы – если основные параметры адсорбции модельного ПАВ (катион гексиламмония) на границе воздух/раствор и раствор/инертный металл оказываются достаточно близки, то это означает, что адсорбция неполярного ПАВ на поверхности инертного электрода определяется гидрофобным эффектом, определяющим адсорбцию на границе воздух/раствор ПАВ. Несмотря на небольшой объём выполненного обзора литературы, его можно рекомендовать диссертанту в качестве основы для самостоятельного отдельного сообщения в виде обзора, дополнив большим числом конкретных примеров систем ПАВ и инертных металлов.

Во **второй главе** описана методология исследований и методики выполненных экспериментов. Из доступных электрохимических методов, применимых для исследования адсорбции на электродах, в диссертации использованы циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия. Метод Ребиндера был использован для исследования адсорбции ПАВ на границе воздух/раствор. Подробно описаны приборы, установки, квалификация использованных реактивов и материалов инертных электродов (платина и золото), приготовление растворов, а также алгоритм оценки погрешностей измерений и расчётных величин на их основе. Отдельно дано обоснование выбора гексиламина (ГА) в качестве модельного ПАВ, отмечаются достоинства и ограничения выбранного в качестве модели соединения. Таким образом, экспериментальная часть написана лаконично, но при этом содержит всю исчерпывающую информацию, позволяющую судить о достоверности и воспроизводимости полученных новых экспериментальных данных.

В **третьей главе** приведены полученные экспериментальные результаты и выполнено их теоретическое объяснение. Эта часть диссертации поделена на три основные части: анализу данных по исследованию адсорбции ГА на границе воздух/раствор ГА (часть 1), электрохимические исследования (часть 2), а также обобщение и анализ основных результатов работы (часть 3). В первой части детально обсуждаются данные по адсорбции ГА в координатах изотермы Дхара-Флори-Хаггинса. Определены значения минимальных площадей ГА и воды, толщина слоя ГА на границе раздела фаз, величина адсорбции ГА, а также рассчитанное на её основе значение  $\Delta G_{ad(air)}$ . Во второй части определён равновесный потенциал инертного электрода, выполнен блок электрохимических исследований на платиновом и золотом электродах. Основным результатом явилось то, что значения  $K_{ad(electrod)}$ , полученные для Pt- и Au-электродов несколько различаются, при этом в обоих случаях имеет место физический характер адсорбции ГА на поверхности инертного металла.

Интересные и весьма редкие данные получены по величинам энергии активации адсорбции. Сравнительно высокие значения этих величин являются убедительным доказательством реализации физической адсорбции в изученных системах. Следует отметить, что представленные в работе аррениусовские зависимости токов обмена от температуры следует считать как отдельный результат, позволяющий глубоко понять механизм электрохимических процессов, связанных с образованием на поверхности электродов ассоциатов с участием водорода и кислорода. Убеждён, что теоретическое осмысление и продолжение исследований в этом направлении позволит получить ряд глубоких фундаментальных результатов, важных для развития теоретической электрохимии. В третьей части автор диссертации обобщает полученные результаты, подробно обсуждает межмолекулярные взаимодействия на поверхности исследованных границ фаз, констатирует применимость модели 20/40 к изученным системам и приходит к выводу о том, что полученное значение энергии Гиббса адсорбции в полной мере характеризует процессы: прямого физического взаимодействия компонентов раствора с поверхностью инертного электрода и влияние на адсорбцию латеральных взаимодействий адсорбированных на электроде компонентов. Основная гипотеза, сформулированная в начале исследования, оказалась верной: адсорбция ГА на различных границах раздела имеет общую природу и в целом обусловлена гидрофобным эффектом вытеснения ионов (молекул) ПАВ на границу раствора независимо от природы этой границы (раствор/электрод или раствор/воздух). Без сомнения, это составляет основной фундаментальный результат выполненного диссертационного исследования Н.А. Калашниковой.

**Выводы** сформулированы корректно и адекватно отражают результаты исследований.

**Научная новизна** диссертационной работы Н.А. Калашниковой определяется совокупностью впервые полученных данных об адсорбции ионно-молекулярных форм ГА на поверхности воздух/раствор и раствор/инертный электрод. Автором разработана оригинальная методика определения типа адсорбционного взаимодействия молекул ПАВ с поверхностью электродов посредством добавления реперной окислительно-восстановительной пары. Получены новые значения термодинамических и электрохимических характеристик в исследованной системе раствор ГА/Pt(Au), которые могут быть использованы в качестве справочных величин в дальнейших исследованиях. Установлен механизм адсорбции (гидрофобный эффект) ГА на поверхности инертных электродов и высказано предположение и его реализации в других аналогичных системах.

При ознакомлении с материалами диссертации и авторефератом можно сделать однозначный вывод о том, что Н.А. Калашникова является *сложившимся специалистом* в области электрохимических методов исследования, адсорбции, химии поверхности, термодинамики поверхностных явлений и теории межмолекулярных взаимодействий. Диссертант профессионально владеет техникой электрохимических измерений, глубоко понимает методологию физико-химических исследований, верно интерпретирует получаемые физико-химические величины. Высокий научный и методический уровень представленной диссертации позволяют охарактеризовать диссертанта как самостоятельного и сложившегося специалиста в области физической химии, адсорбции, электрохимии и химии растворов. Последнее подтверждает *большой личный вклад* диссертанта в работу.

**Достоверность** полученных в диссертации Н.А. Калашниковой результатов и выводов не вызывает сомнений, поскольку они согласуются с данными литературы, получены на современном оборудовании, характеризуются внутренней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом использованных теоретических моделей и полученных закономерностей. Полученная в работе совокупность адсорбционных данных с использованием надёжных экспериментальных методов существенно

дополняет теоретические представления о механизме адсорбции ПАВ на поверхности металлов и позволяет надёжно установить критерии физической адсорбции и хемосорбционных процессов.

Работа прошла необходимую **апробацию**. Основные материалы диссертации изложены в 8 публикациях (из списка в автореферате): из них 3 статьи в ведущих международных журналах по вопросам физической химии и электрохимии ("*Journal of The Electrochemical Society*" и "*Molecules*"). Автор диссертации неоднократно докладывал о результатах диссертационной работы на профильных конференциях различного уровня. Важно обратить внимание автора диссертации на то, что подробное изложение в диссертации оригинального способа определения величины адсорбции исследованного ПАВ имеет большое практическое применение в разработке эффективных способов борьбы с коррозией и поэтому необходимо обязательное закрепление за авторами их приоритета по практическому применению полученных результатов. Поэтому считаю необходимым рекомендовать автору диссертации и его коллегам ряд найденных решений по определению адсорбции ПАВ на электродах в виду их высокой практической важности запатентовать. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. – физическая химия (п. 3, 5, 12).

По диссертационной работе Н.А. Калашниковой имеется ряд **отдельных замечаний** и связанных с ними **вопросов** и **уточнений**.

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  $\rho$  - плотность ПАВ, которая "*характеризует длину молекулы ПАВ*". Какова размерность у величины  $\rho$ ? 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 за-

дания? Почему у величин  $\Delta G_{\text{ad(air)}}$  отсутствует верхний индекс "о"? Сопоставляется ли полученная величина  $K_{\text{ad(air)}}$  с литературными данными? При каком значении pH раствора определена величина  $K_{\text{ad(air)}}$ ?

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  $\Gamma_{\text{max}}$ ? По какому критерию при описании адсорбционных данных предпочтение было отдано именно уравнению Дхара-Флори-Хаггинса?

5. Будут ли зависеть значения  $K_{\text{ad(electrod)}}$  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 pH, в частности при  $\text{pH} > 7$ ?

6. Почему присутствие иона  $\text{FeClO}_4^{2+}$  в растворе не влияет на потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ? Принятое в работе приближение, что коэффициенты активности  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  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 гексилamina 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, *n*-гексанол, наблюдались бы те же закономерности, что и для гексилamina?

Сделанные замечания и возникшие вопросы по ряду позиций не снижают общей **положительной оценки** диссертационного исследования Н.А. Калашниковой и по ряду позиций могут рассматриваться как элементы научной дискуссии и большого интереса к работе.

**Теоретическая и практическая значимость** полученных в ходе работы результатов и сделанных выводов определяется вкладом, который они вносят в развитие фундаментальной науки, в частности, в физическую химию поверхностных и электрохимических явлений, а также возможностью их использования при разработке эффективных методов борьбы с коррозией посредством применения ПАВ в условиях различных промышленных процессов. 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. Замечу, что предложенные новые эффективные способы определения адсорбции катионных ПАВ на поверхности инертных металлов могут быть распространены и на растворимые металлы, что, без сомнения, будет представлять интерес и для других коллег в области адсорбционных и электрохимических исследований.

В заключение необходимо отметить, что диссертация Нины Александровны Калашниковой является завершённой научной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований получены новые и перспективные результаты в области физической химии поверхностных и сорбционных явлений, расширены представления о строении адсорбционного слоя на поверхности инертных металлов молекул ПАВ с участием окислительно-восстановительных пар, позволяющих количественно исследовать адсорбцию по величине тока обмена. Впервые высказана гипотеза о гидрофобном эффекте вытеснения катионов гексиламмония на границу раздела раствор ПАВ – электрод и дано строгое физико-химическое обоснование механизму физической адсорбции катиона гексиламмония на поверхности любых металлических электродов. Рассматриваемая диссертационная работа Калашниковой Нины Александровны «Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и раствор-инертный электрод» по актуальности и новизне задач, уровню их решения и значимости результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335)» и соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия).

Резюмируя всё вышеизложенное, можно заключить, что соискатель учёной степени Нина Александровна Калашникова, безусловно, *заслуживает присуждения* ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальности 02.00.04 – физическая химия и 02.00.02 – аналитическая химия), член НСАХ РАН,

профессор кафедры аналитической и физической химии химико-технологического факультета Самарского

государственного технического университета

(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Самарский государственный технический университет,

химико-технологический факультет, кафедра аналитической и физической химии

e-mail: snyashkin@mail.ru,

тел.: (846) 3222251

Яшкин Сергей Николаевич  
23 апреля 2025 года

Подпись д.х.н., профессора Яшкина С.Н. заверяю:

Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.



Ю.А. Малиновская