

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Калашниковой Нины Александровны
«АДСОРБЦИЯ КАТИОНА ГЕКСИЛАММОНИЯ НА ГРАНИЦАХ
РАЗДЕЛА РАСТВОР-ВОЗДУХ И РАСТВОР-ИНЕРТНЫЙ ЭЛЕКТРОД»,
предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Большинство химических процессов, реализуемых в промышленности, являются гетерогенно-каталитическими, для которых стадии адсорбции реагента и десорбции продуктов реакции могут являть лимитирующими. Понимание механизмов адсорбции и способов управления свойствами границы раздела адсорбент-адсорбат важно не только с теоретической точки зрения, но и большей степени актуально для различных практических приложений.

Уникальные свойства ПАВ, главное из которых адсорбироваться на границе раздела фаз, снижая при этом межфазное натяжение и поверхностную энергию системы в целом, широко используются в химической технологии, в медицине, в строительных технологиях и др. В электрохимии ПАВ используют в гальванотехнике и противокоррозионной защите в качестве ингибиторов коррозии металлов. Выявление природы и механизма адсорбции на границе электрод-электролит позволяет оптимизировать физико-химические процессы, включающие стадию адсорбции.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе Калашниковой Н.А. задачи по установлению закономерностей адсорбции гексиламина на различных границах раздела фаз с применением электрохимических подходов являются актуальными и их решение будет способствовать развитию физической химии.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Калашниковой Н.А., изложенная на 114 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, в главе 2 приведены методики исследований, в главе 3 изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований. В диссертации 27 рисунков, 18 таблиц, список использованных источников насчитывает 135 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Диссертационная работа Калашниковой Н.А. представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное разработке экспериментального метода выявления механизма адсорбции, в частности, физической адсорбции на границе раствор ПАВ-инертный электрод.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые значимые результаты.

– Обосновано применение уравнения изотермы адсорбции Дхара-Флори Хаггинса для границы воздух – раствор гексиламина в хлорной кислоте в присутствии ионов железа различной валентности. Получены основные термодинамические параметры адсорбции – константа адсорбционного равновесия, предельная адсорбция и энергия Гиббса адсорбции.

– Предложен способ оценки параметров адсорбции ПАВ на инертных электродах по величине тока обмена окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при различных концентрациях ПАВ.

– Установлена физическая природа адсорбции катиона гексиламмония из водного раствора хлорной кислоты на платиновом и золотом электродах. Зависимость адсорбции от концентрации ПАВ удовлетворительно описывается уравнением Дхара-Флори-Хаггинса. Установлены значения константы адсорбционного равновесия, энергии Гиббса и энергии активации адсорбции.

– На основании 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.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой новых научно-обоснованных методических подходов к определению величины предельной адсорбции малорастворимого ПАВ на границе раствор ПАВ-инертный металл, основанный на оценке влияния концентрации ПАВ на кинетические параметры окислительно-восстановительного процесса в электрохимической системе. В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области химии поверхности, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие физической химии.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса методов исследования процессов на границе раздела электрод-электролит (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса) и современных физических методов исследований поверхностных явлений.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 6 печатных работах, в том числе основные результаты в 3 статьях в научных изданиях, индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science второго квартиля (Q2). Результаты также обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Калашниковой Н.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

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 гексилamina на поверхности платины и золота из кислых водных 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 гексилamina 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 гексилamina на платиновом электроде автор проводит аналогию с границей раздела раствор-воздух, считая, что предельная адсорбция в обоих случаях одинакова. Однако, согласно данным работы [39], на которую ссылается автор, адсорбция децилamina 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} М и выше).
6. В качестве пожелания хотелось бы отметить, что выбор в качестве объекта исследования не одного гексилamina, а хотя бы 3 веществ, членов одного гомологического ряда или же наоборот – ПАВ другого класса, но с близкой поверхностной активностью (гексилового спирта и гексильной 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 химических 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 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 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 электроду.

– выражение «ток переноса заряда» не корректно. Ток – это и есть перенос заряда. Вероятно, автор имеет в виду ток, лимитируемый стадией разряда-ионизации.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение

В целом, диссертация Калашниковой Н.А. «Адсорбция катиона гексиламмония на границах раздела раствор-воздух и раствор-инертный электрод» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений физико-химических явлений на границе раздела фаз, и в более общем плане для физической химии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13-14, и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов;

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях;

5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температур и давлениях,

а ее автор Калашникова Нина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
д.х.н. (02.00.05 Электрохимия),
доцент, профессор кафедры
«Химические технологии»
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ) имени
М.И. Платова,



Нина Владимировна Смирнова
«11» апреля 2025 г.

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись Н.В. Смирновой заверяю

Ученый секретарь ЮРГПУ (НПИ)



Н.Н. Холодкова

«11» апреля 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132
тел. 8-8635-255967
e-mail: smirnova_nv@mail.ru