

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Кушхова Хасби Биляловича на диссертацию Сулейманова Сагима Икрамовича по теме «Высоковольтные эффекты в индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридах Mg, Zn, La, Ce, Nd», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Научной основой совершенствования современных технологий получения активных металлов может послужить активация расплавленных хлоридных и других электролитов путем их перевода в активированное состояние с модификацией их структуры и интенсификацией электрохимических свойств. Повышение электропроводности электролитов и уменьшение потенциалов разложения солей при данном составе и температуре является важнейшей научно-технической задачей снижения энергоемкости различных технологий.

Одним из способов решения указанных задач может служить воздействие на расплавленные электролиты высоковольтными микросекундными импульсами для их перевода в продолжительное активированное состояние с желательными изменениями их электрохимических свойств при сохранении ионной природы проводимости и температуры.

В диссертационной работе Сулейманова С.И. решаются весьма важные фундаментальные и практические задачи, актуальность которых подтверждается поддержкой исследований по теме диссертации различными грантами и программами:

– грантом РФФИ № 11-08-00316 А «Активация расплавленных и твердых электролитов их динамика релаксации в сильнонеравновесных состояниях», 2011-2013 гг.;

– грантом РФФИ № 15-08-00559 А «Структура и электрохимические свойства расплавленных солей в неравновесном состоянии», 2015-2017 гг.;

– программой ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, соглашение № 14.В37.21.1629 от 1 октября 2012г., проект «Активация расплавленных и твердых электролитов высоковольтными импульсами и динамика их постактивационной релаксации в сильнонеравновесных состояниях», 2012-2013 гг.

Цели и задачи диссертационной работы сформулированы на основе подробного литературного обзора с учетом результатов исследования в выбранном научном направлении. Выбор методов соответствует установлению:

– зависимости электропроводности расплавленных электролитов от напряженности электрического поля («эффект Вина»);

– закономерностей изменения их структуры и электропроводности при переходе в неравновесное состояние под действием микросекундных сильных электрических полей («эффект памяти»);

– закономерностей релаксации расплавов в неравновесном состоянии.

Для решения этих задач применялись методы импульсной кондуктометрии, импульсной активации, спектроскопии комбинационного рассеяния света и неравновесной молекулярной динамики.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных признанных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, а также согласованностью полученных диссертантом экспериментальных и теоретических результатов с данными, имеющимися в отечественной и зарубежной научной литературе.

Научная новизна. В диссертационной работе приводятся экспериментальные результаты, не имеющие в литературе аналогов для исследованных хлоридных расплавов, по эффекту Вина, явлению активации, релаксации в неравновесном состоянии, экспериментальному (методом КРС) доказательству стимулированной диссоциации комплексных ионов – и, в результате, модификации структуры и интенсификации электрохимических свойств расплавленных электролитов.

Практическая ценность и теоретическая значимость работы.

Установлена зависимость электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от напряженности электрического поля с достижением предельных высоковольтных значений.

Установлены закономерности в активации расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ и их релаксации в неравновесном состоянии в зависимости от параметров активирующих высоковольтных импульсов.

Построены парциальные функции радиального распределения расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии. Проведен анализ изменения структуры и электропроводности соответствующих расплавов при переходе в неравновесное состояние.

Полученные результаты вносят существенный вклад развитие физической химии и электрохимии расплавленных электролитов и могут стать научной основой интенсификации различных технологий в электрометаллургии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик - 2010); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль - 2011); XVI Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург - 2013); XII Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических

материалах» (Ялта - 2016); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург - 2017).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы.

Материал диссертации изложен на 111 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 11 таблиц, в списке использованной литературы 162 источника.

В диссертационной работе Сулейманова С.И. решены конкретные научные задачи, а именно: установлены закономерности в зависимости электропроводности индивидуальных и смешанных хлоридных электролитов от напряженности электрического поля, в явлении их активации, в стимулированной диссоциации комплексных ионов высоковольтными импульсами и в продолжительной релаксации в неравновесном состоянии. Полученные экспериментальные результаты качественно воспроизводятся моделированием структуры и свойств ионного переноса этих расплавов методом молекулярной динамики.

Тематика диссертационной работы, ее содержание, область и объекты исследования, а также экспериментальные методики полностью соответствуют специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а именно: п. 5 Паспорта специальности – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п. 11 Паспорта специальности – Физико-химические основы процессов химической технологии.

При ознакомлении с текстом диссертации и авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. Отдельно расплавы LaCl_3 и NdCl_3 не моделировались автором методом МД, что не дает возможности проследить важные микроструктурные эффекты в ряду исследованных автором экспериментально хлоридов лантаноидов LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3 .
2. В таблице 3.6 отмечаются очень значительные отличия между рассчитанными значениями относительного возрастания электропроводности активированных электрическими импульсами для расплавов MgCl_2 (37.8% по данным неравновесного МД-моделирования против 265% из эксперимента) и для расплавов CeCl_3 (82.3% по данным неравновесного МД-моделирования против 600% из эксперимента). Объяснения этому значительному несоответствию между расчетными и экспериментальными данными в тексте диссертации нет.
3. Представленное в таблице 2 на странице 20 автореферата и в диссертации рассчитанное первое координационное число иона Ce(III) в расплаве его хлорида составляет по литературным данным нейтронографии 6.7, а по данным моделирования методом равновесной молекулярной динамики, выполненной автором, величину 6.83. Такие отличные от $N=6$ цифры говорят, что в расплаве CeCl_3 преобладают семикоординированные комплексы $(\text{CeCl}_7^{4-})_n$ с одновременным сосуществованием с гораздо меньшей долей шестикоординированных

комплексов $(\text{CeCl}_6^{3-})_n$. Это не соответствует утверждению автора на странице 13 автореферата о «искаженных рыхлых октаэдрах $(\text{LnCl}_6^{3-})_n$ в индивидуальных расплавах LnCl_3 » и автором работы этот факт не обсуждается.

4. Приведенные в таблице 3.4 структурные параметры расплава CeCl_3 при различных значениях НЭП по данным метода МД явно отражают уменьшение координационного числа иона Ce(III) от приложенного электрического поля с величины 6.83 до 5.13, однако не наблюдается ожидаемого уменьшения положения максимума пика ФРП и соответствующего координационного радиуса (приведенное в таблице 3.4 значение r_+ остается постоянным на уровне 2.86 Å). Объяснения этому несоответствию в тексте диссертации нет.

5. Исследованные автором экспериментально различными методами системы $0.2\text{LaCl}_3-0.8\text{KCl}$, $0.4\text{LaCl}_3-0.6\text{KCl}$, $0.2\text{CeCl}_3-0.8\text{KCl}$, $0.8\text{NdCl}_3-0.2\text{KCl}$, $\text{CeCl}_3-\text{KCl}-\text{NaCl}$ к сожалению не были исследованы автором методом молекулярной динамики. Это не позволяет понять насколько использование метода МД в варианте авторской реализации в равновесном и неравновесном приближении позволяет описывать структуру и микродинамику в бинарных и тройных смесях электролитов.

6. В диссертационной работе отсутствует обоснование выбора состава двухкомпонентных хлоридных расплавов хлорид РЗМ (магния и цинка) – хлорид калия.

7. Для подтверждения интенсификации процесса электролиза методически было бы более правильным снять вольтамперные зависимости расплава определенного состава до и после активации и затем сравнить величины фарадеевских токов процесса электровосстановления ионов магния. А различие токов при постоянном напряжении на ванне свидетельствует о различии сопротивления электролита до активации и после активации.

8. В расплаве хлорида магния, как указывает автор, присутствуют различные ионные формы магния. К каким ионам магния относятся коэффициенты диффузии, представленные в таблице 3.5 и на странице 70 диссертации?

9. Известно, что хлорид магния очень гигроскопичное вещество и безводный хлорид магния можно получить только с использованием осушенного газообразного хлороводорода или молекулярного хлора. Диссертант для этих целей приводит достаточно простую методику осушки, в процессе которой возможен частичный гидролиз с образованием оксихлоридов магния, что в свою очередь может влиять на измеряемые значения электропроводности. В диссертации не приведены методы контроля степени обезвоживания безводного хлорида магния и хлоридов РЗМ.

10. Имеются незначительные опечатки на странице 25, 35, 43 и т.д.

Указанные вопросы имеют дискуссионный характер, а замечания – редакционные, поэтому не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

В целом считаю, что диссертационная работа Сулейманова С.И. является законченным научным исследованием, в котором установлены закономерности изменения электропроводности индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов магния, цинка, лантана, церия, неодима под действием высоковольтных импульсных разрядов. Диссертационная работа Сулейманова С.И. выполнена на высоком научном уровне и представляет собой значительное по объему и содержанию завершенное научное исследование. Результатом работы является решение важной задачи актуального направления в высокотемпературной физической химии и электрохимии ионных расплавов, направленного изменения физико-химических и электрохимических свойств с целью интенсификации технологических процессов в солевых расплавах. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие большое практическое и научное значение. Таким образом, по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 с изменениями Постановления № 335 от 21.04.2016 г., а ее автор, Сулейманов Сагим Икрамович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «Физическая химия».

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский
государственный университет им.Х.М. Бербекова»



Хасби Билялович Кушов

360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Тел. 89287196727

hasbikushchov@yahoo.com

30.01.2019

Подпись Кушова Х.Б. заверяю.

Уч. секретарь КБГУ


И.В. Ашинова

