

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук», кандидат физ.-мат. наук Хизриев Камал Шахбанович



23 января 2019 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Сулейманова Сагима Икрамовича «Высоковольтные эффекты в индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридах Mg, Zn, La, Ce, Nd», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 –Физическая химия.

Представленная работа посвящена исследованию различными методами (электрическими, оптическими, спектральными и численным расчетом) физико-химических свойств ионных систем, изучению эффектов воздействия сильных электрических полей на ионопроводящие свойства солевых расплавов, исследованию поведения расплавленных электролитов в сильных электрических полях для установления новых возможностей направленного изменения их физико-химических и электрохимических свойств, экспериментальному исследованию и теоретическому обоснованию механизмов воздействия сильных электрических полей на физико-химические свойства некоторых хлоридов в расплавленном состоянии.

Одной из основных технических задач при получении металлов электролизом расплавленных электролитов является уменьшение омического падения напряжения и потенциалов разложения соединений. Для этих целей в настоящее время используются методы интенсификации электролиза, связанные с конструкциями электродов и электролизеров, подбором оптимальных составов электролитов и режимов электролиза. В настоящей работе сделана попытка развития научных основ интенсификации электрохимических технологий получения металлов, которые основаны на явлении активации расплавленных электролитов под действием высоковольтных микросекундных импульсных разрядов с их переходом в сильнонеравновесное состояние с модификацией структуры, интенсификацией электрохимических свойств и последующей продолжительной релаксацией.

Объектами исследования выбраны хлориды некоторых редкоземельных металлов цериевой подгруппы, для которых в литературе нет данных по первому и второму эффектам Вина, по явлению их активации и релаксации в неравновесном состоянии. Полученные в работе результаты могут служить

новым вкладом в физическую химию ионных расплавов и научной основой интенсификации технологий электрохимического получения и разделения редкоземельных металлов.

В работе использованы следующие методы: осциллографирование высоковольтных микросекундных импульсных разрядов, высоковольтная импульсная кондуктометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света и молекулярная динамика.

Исследование влияния сильных импульсных электрических полей на строение и электрохимические свойства расплавленных электролитов является актуальной задачей не только для фундаментальной науки, но и для решения вопросов интенсификации различных технологических процессов. Таким образом, научная проблема, сформулированная в диссертации, является актуальной как с точки зрения научных, так и прикладных задач.

Диссертационная работа изложена на 111 страницах, содержит 68 рисунков и 11 таблиц и имеет следующую структуру: введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальная часть (глава 2), экспериментальные и теоретические результаты (глава 3), обсуждение результатов (глава 4), выводы (три пункта), список использованной литературы (162 источника).

Во введении автор определяет актуальность работы; цель и задачи диссертационной работы; научную новизну; основные положения, выносимые на защиту; практическую и теоретическую значимость работы; достоверность полученных результатов; личный вклад автора; апробацию работы (на пяти конференциях) и публикации (10 статей, в том числе 3 из перечня ВАК, и 5 тезисов докладов); структуру и объем диссертации.

В первой главе, состоящей из 4 параграфов и 9 подпунктов, автор приводит обзор экспериментальных и теоретических работ, описывающих структуру и электропроводность расплавленных хлоридов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов, зависимость электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля, спектроскопию комбинационного рассеяния света ионных расплавов. Дается также обзор работ по моделированию расплавленных хлоридов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов в равновесном состоянии. Описаны общие представления неравновесной молекулярной динамики ионных жидкостей.

Во второй главе диссертации, состоящей из 3 параграфов и 8 подпунктов, дается методика высоковольтной импульсной кондуктометрии, методика получения спектров комбинационного рассеяния света ионных расплавов в неравновесном состоянии, методика молекулярно-динамического эксперимента. Характеризуется электрическая схема высоковольтного импульсного устройства, методика измерения проводимости ионных расплавов в сильных электрических полях, методика наблюдения активации ионных расплавов, методика приготовления образцов, измерительная ячейка, оценка погрешности измерений. Приводится описание выбора оптимального потенциала парного взаимодействия в ионных расплавах, условий реализации

программы моделирования структуры и электропроводности ионных расплавов методом молекулярной динамики, основных макроскопических параметров, вычисляемых программой.

В третьей главе диссертации, состоящей из 6 параграфов и 5 подпунктов, рассматриваются результаты исследования эффекта Вина в индивидуальных и смешанных ионных расплавах, активации индивидуальных и смешанных расплавов, электролиза активированных ионных расплавов, релаксации неравновесных ионных расплавов, спектров комбинационного рассеяния света расплавов при их активации и релаксации, результаты моделирования методом молекулярной динамики структуры и электропроводности расплавов в неравновесном состоянии. При этом изучается зависимость электропроводности расплавов от напряженности электрического поля; рассчитываются структурные параметры, электропроводность и потенциальные энергии автокомплексов расплавов в неравновесном состоянии по данным метода молекулярной динамики.

В четвертой главе диссертации, состоящей из 3 параграфов, обсуждаются результаты по экспериментальному определению зависимости электропроводности ионных расплавов от напряженности электрического поля и динамики их релаксации в неравновесном состоянии, спектроскопическому исследованию стимулированной диссоциации комплексных ионов в расплавах, по структуре и электропроводности расплавов в неравновесном состоянии по результатам метода молекулярной динамики.

В выводах сформулированы основные результаты диссертации.

Научная новизна исследования. Большинство результатов исследования являются оригинальными и получены впервые. Впервые получены экспериментальные данные об эффекте Вина, явлениям активации и релаксации индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов Mg, Zn, La, Ce, Nd. Впервые проведено спектроскопическое подтверждение стимулированной диссоциации комплексных ионов в ионных расплавах под действием микросекундных высоковольтных импульсов.

Научная и практическая ценность работы определяется актуальностью темы и научной новизной полученных в работе результатов. Результаты выполненных комплексных экспериментальных и расчетных исследований будут способствовать дальнейшему развитию представлений об импульсных разрядах в электролитах, в частности, объяснению наблюдаемых больших времён структурной релаксации.

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения электропроводности индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов под действием высоковольтных импульсных разрядов. Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи: экспериментальное исследование зависимости электропроводности и степени активации индивидуальных и смешанных расплавов от напряженности электрического поля; спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации

комплексных ионов в индивидуальных расплавах под действием микросекундных высоковольтных импульсов методом комбинационного рассеяния света; определение по результатам моделирования методом молекулярной динамики структурных параметров и электропроводности неравновесных расплавленных хлоридов.

Полученные в работе новые результаты о влиянии высоковольтного импульсного разряда на физико-химические свойства солевых расплавов могут быть использованы для разработки эффективных электролитов химических источников тока.

Основные результаты и выводы диссертации являются достоверными и обоснованными, что подтверждается использованием быстродействующего оборудования и современных приборов, тщательностью проведения экспериментов и учета погрешностей, согласием с имеющимися экспериментальными данными других авторов, опорой на современные физические представления. Результаты компьютерного моделирования находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами.

В целом, можно сказать, что автором проведено достаточно подробное исследование высоковольтного микросекундного импульсного разряда в расплавленных электролитах с использованием широкого спектра диагностических методик. Проанализированы основные параметры высоковольтного разряда в солевых расплавах.

Результаты работы могут быть использованы в научных и научно-образовательных центрах, а также в организациях, разрабатывающих и изготавливающих приборы, работа которых зависит от параметров высокотемпературных электролитов, в частности, в Институте высокотемпературной электрохимии УО РАН, в Институте металлургии УО РАН, в Уральском Федеральном университете, Кабардино-Балкарском и Дагестанском государственных университетах.

По работе необходимо сделать следующие замечания:

1. В параграфе 3.1 приведены результаты исследования зависимости электропроводности расплавов от напряженности электрического поля (рис. 3.2 – 3.5, 3.8 – 3.13). В параграфе 4.1 подробно описывается стимулированная диссоциация комплексных ионов и рост числа и подвижности носителей заряда. Как видно из этих рисунков, электропроводности расплавов возрастают с увеличением напряженности электрического поля и выходят на предельные значения в полях порядка 0.5 – 1.0 МВ/м. Было бы очень интересно связать эти значения с микроструктурой исследуемых солевых расплавов. Автор объясняет, почему с ростом напряженности электрического поля электропроводность возрастает, а затем выходит на насыщение. Однако, остаётся не ясным, почему насыщение наступает при напряженности электрического поля 0.5 – 1.0 МВ/м, а не при значительно больших или значительно меньших величинах.

2. В параграфе 3.2 приведены результаты исследования активации

индивидуальных и смешанных расплавов (рис. 3.14 – 3.20). Здесь указывается амплитуда напряжения импульса в киловольтах. Однако в работе не указано расстояние между электродами. Поэтому трудно оценить насколько сильно электрическое поле, создаваемое между электродами.

3. В параграфе 3.4 приведены результаты исследования релаксации неравновесных ионных расплавов (рис. 3.22 – 3.25). Как видно из этих рисунков, постактивационная релаксация продолжается до $\sim 14 - 20$ минут. Анализ этих результатов проводится в параграфе 4.1. Однако не сделана попытка объяснить это значение времени постактивационной релаксации. Автор указывает, что эта релаксация носит ступенчатый характер, проходит через максимум и минимум, и даёт объяснение такого сложного характера релаксации неравновесных ионных расплавов. На наш взгляд, это объяснение носит недостаточный характер.

4. В параграфе 3.5 обсуждаются спектры комбинационного рассеяния света расплавов при их активации и релаксации (рис. 3.26 – 3.27). В параграфе 4.2 приведено обсуждение результатов спектроскопического исследования стимулированной диссоциации комплексных ионов в расплавах. На этих рисунках приведены спектры КРС равновесных расплавов. Затем на эти расплавы воздействовали высоковольтными импульсами и сразу записывали сигналы КРС: характерные пики КРС равновесных расплавов практически исчезли. С течением времени, в процессах релаксации, их характерные пики восстанавливаются с теми же характерными частотами в течение $15 - 20$ минут. Из этого делается правильный вывод о диссоциации комплексных ионов, о модификации структуры расплавов. Однако возникает естественный вопрос: почему эти пики КРС полностью исчезают при активации, а не просто уменьшаются по интенсивности.

5. В параграфе 4.3 обсуждаются структура и электропроводность расплавов в неравновесном состоянии по результатам метода молекулярной динамики. Приводятся рассчитанные топологические параметры R и первые координационные числа n_+ исследуемых расплавов (табл. 4.2). Из таблицы 4.2 видно, что значения этих параметров изменяются в неравновесном состоянии по сравнению с равновесным. Это свидетельствует об изменении модельной структуры расплавов при переходе в неравновесное состояние (рис. 4.7). Однако, эти изменения не слишком большие, чтобы объяснить полное исчезновение характерных пиков КРС равновесных расплавов.

Сделанные замечания не умоляют научное значение диссертации.

Основные материалы диссертационной работы отражены в 15 печатных работах, в том числе в десяти статьях в научных журналах и в пяти докладах на Всероссийских и Международных конференциях. Из десяти статей три статьи опубликованы в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (журналы из перечня ВАК).

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертации.

Доклад Сулейманова Сагима Икрамовича по содержанию и результатам представленной диссертации был заслушан и обсужден на заседании научного семинара Института физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (ИФ ДНЦ РАН) 23 января 2019 года, протокол № 1.

По результатам обсуждения было принято следующее заключение. Несмотря на отмеченные недостатки, считаем, что диссертационная работа Сулейманова Сагима Икрамовича «Высоковольтные эффекты в индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридах Mg, Zn, La, Ce, Nd» выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Результаты работы имеют значение для физической химии расплавленных электролитов. Диссертация «Высоковольтные эффекты в индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридах Mg, Zn, La, Ce, Nd» соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Сулейманов Сагим Икрамович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв составлен заместителем директора по науке доктором физико-математических наук Каллаевым Сулейманом Нурулисламовичем и главным научным сотрудником лаборатории оптических явлений в конденсированных средах доктором физико-математических наук Алиевым Амилом Ризвановичем.

Заместитель директора Института
физики ДНЦ РАН по науке,
доктор физ.-мат. наук

Каллаев
Сулейман Нурулисламович

Гнс лаб. ОЯКС Института физики ДНЦ
РАН, доктор физ.-мат. наук

Алиев
Амиль Ризванович

Подписи С.Н.Каллаева, А.Р.Алиева и
сведения удостоверяю:
Учёный секретарь Института физики
ДНЦ РАН, кандидат физ.-мат. наук



Ибаев
Жавраил Гаджиевич

23 января 2019 года

Почтовый адрес: 367015, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. Ярагского, д. 94.
Телефон: 8(8722) 62-89-60. Адрес электронной почты: dagphysics@mail.ru