

На правах рукописи

СУЛЕЙМАНОВ Сагим Икрамович

*ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И
СМЕШАННЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ Mg, Zn, La, Ce, Nd*

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет».

Научный руководитель: **Шабанов Осман Мехтиевич,**
доктор химических наук, профессор
кафедры физической и органической химии
Дагестанского государственного
университета

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович,**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической и
физической химии Кабардино-Балкарского
государственного университета имени
Х.М. Бербекова

Редькин Александр Александрович,
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник лаборатории
электродных процессов Института
высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН

Ведущая организация: Институт физики им. Х.И. Амирханова
Дагестанского научного центра РАН

Защита диссертации состоится 20 февраля 2019 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, актовЫй зал.

Отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне
E-mail: n.p.kulik@ihte.uran.ru Факс +7 (343) 3745992

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УрО РАН, г. Екатеринбург, и на сайте Института http://www.ihte.uran.ru/?page_id=10677

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследованиям физических и химических свойств ионных расплавов посвящено большое количество крупных монографий и обзоров, вместе с тем некоторые проблемы, представляющие несомненный фундаментальный и практический интерес, остаются малоизученными. Так, в недостаточной степени исследованы эффекты воздействия сильных внешних возмущений на многие свойства ионных расплавов. Это, в первую очередь, касается систематических исследований поведения этих объектов в сильных электрических полях (СЭП), что позволило бы установить дополнительные возможности направленного изменения их физико-химических и электрохимических свойств (наряду с изменением температуры, состава и т.д.). В связи с этим исследование влияния СЭП на строение и электрохимические свойства расплавленных электролитов является актуальной задачей не только для фундаментальной науки, но и для решения вопросов интенсификации различных технологических процессов.

Одной из основных технических задач при получении металлов электролизом расплавленных электролитов является уменьшение омического падения напряжения и потенциалов разложения соединений. В литературе можно найти множество публикаций и патентов, в которых для этих целей используются методы интенсификации электролиза, связанные, в основном, с конструкциями электродов и электролизеров, подбором оптимальных составов 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 (РЗМ) 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 РЗМ.

В работе использованы следующие методы: осциллографирование высоковольтных микросекундных импульсных разрядов, высоковольтная импульсная кондуктометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и неравновесная молекулярная динамика (NEMD). Данные методы направлены на экспериментальное и теоретическое исследование важнейшей с практической точки зрения структурно-чувствительной характеристики ионных расплавов – электропроводности.

Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации структурных образований в ионных расплавах методом КРС проведено для расплавленных хлоридов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$. Выбор этих солей связан с тем, что их равновесные свойства изучены на высоком уровне различными современными методами, они структурированы, хорошо активируются высоковольтными импульсными разрядами (ВИР), проявляют длительные времена релаксации (более 10 мин).

Степень разработанности темы исследования. Большинство проведенных ранее работ в рамках обозначенной темы связано с исследованием эффекта Вина, активации и релаксации индивидуальных и смешанных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В научной литературе имеется относительно небольшое число работ, посвящённых моделированию свойств ионных расплавов в неравновесном состоянии, среди которых информация о закономерностях изменения структурных параметров и электропроводностей ионных расплавов при их переходе в неравновесное состояние в полях высокого напряжения (до 1.0 МВ/м) весьма ограничена.

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения электропроводности индивидуальных и смешанных расплавленных хлоридов Mg, Zn, La, Ce, Nd под действием высоковольтных импульсных разрядов.

Указанная цель работы ставит следующие основные задачи:

1. Экспериментальное исследование зависимости электропроводности и степени активации индивидуальных и смешанных 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.

2. Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации комплексных ионов в индивидуальных расплавах $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ под действием микросекундных высоковольтных импульсов методом комбинационного рассеяния света.

3. Определение по результатам моделирования методом молекулярной динамики структурных параметров и электропроводности неравновесных расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$.

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

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использовались методы: осциллографирования высоковольтных микросекундных импульсных разрядов, высоковольтная импульсная кондуктометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, неравновесная молекулярная динамика.

Положения, выносимые на защиту:

1. 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 (эффект Вина).

2. Результаты определения степени активации электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$, $0.8NdCl_3-0.2KCl$ в зависимости от параметров высоковольтных импульсных разрядов и динамики их релаксации в неравновесном состоянии.

3. Изменение спектров комбинационного рассеяния света индивидуальных расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ при их переходе в неравновесное состояние.

4. Закономерности изменения структуры и электропроводности расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при их переходе в неравновесное состояние методом молекулярной динамики.

Практическая ценность и теоретическая значимость работы.

Полученные в работе результаты по установлению зависимости электропроводности исследуемых расплавов от напряженности электрического поля с достижением предельных высоковольтных значений, закономерностей в активации данных расплавленных систем и их релаксации в неравновесном состоянии в зависимости от параметров активирующих высоковольтных импульсов, а также проведенный анализ изменения структуры и электропроводности соответствующих расплавов при переходе в неравновесное состояние могут служить вкладом в физическую химию

расплавленных электролитов и научной основой интенсификации технологий электрометаллургии. Воздействуя на расплавленные электролиты через определенные промежутки времени высоковольтными импульсными разрядами, можно увеличить выход металла по току, снизить потенциалы разложения солей до термодинамических величин и снизить энергозатраты при получении металлов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных и теоретических методов, адекватных поставленным задачам, воспроизводимостью результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в литературе данными.

Личный вклад автора состоит в следующем:

- критическом анализе литературных данных;
- сборке ячеек для измерения электропроводности расплавов в инертной атмосфере;
- анализе и обработке экспериментальных данных, участии в интерпретации полученных результатов;
- проведении компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с последующей обработкой полученных данных.

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).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных статей (3 из которых в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК) и 5 тезисных докладов.

Структура и объем работы. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, аргументирована научная новизна, показана практическая и теоретическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен обзор литературы, состоящий из четырех частей. В первой части рассмотрена структура индивидуальных расплавленных хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов в равновесном состоянии. Вторая часть посвящена обзору данных по электропроводности ионных расплавов и эффекту Вина. В третьей части приведены литературные данные по спектроскопии комбинационного рассеяния света ионных расплавов. В четвертой части представлен обзор по моделированию ионных расплавов методами равновесной и неравновесной молекулярной динамики.

Во второй главе представлены методики высоковольтной импульсной кондуктометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света ионных расплавов, молекулярно-динамического моделирования.

Для исследования поведения ионных расплавов в сильных электрических полях была использована импульсная высоковольтная установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

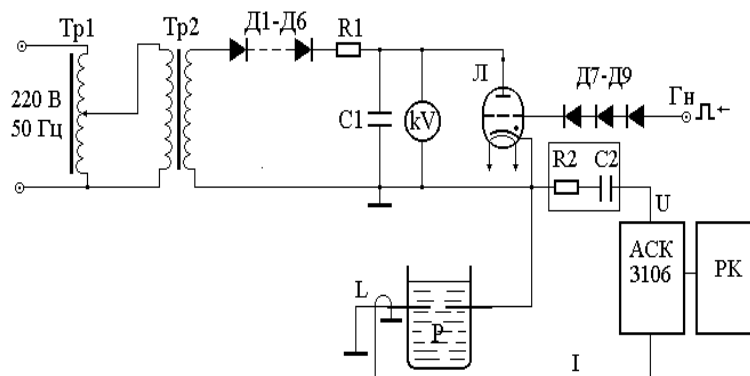


Рис. 1. Принципиальная схема высоковольтной импульсной установки

На рис. 2 в качестве примера приведены характерные осциллограммы падения напряжения на образце (кривая 1) и тока через него (кривая 2) при высоковольтном импульсном разряде (ВИР) в расплавленном $MgCl_2$.

На рис. 3 представлена, полученная из осциллограммы напряжения и тока в расплаве $MgCl_2$ (рис. 2), зависимость U/I от U до достижения максимума тока (кривая \rightarrow) и после максимума тока (кривая \leftarrow).

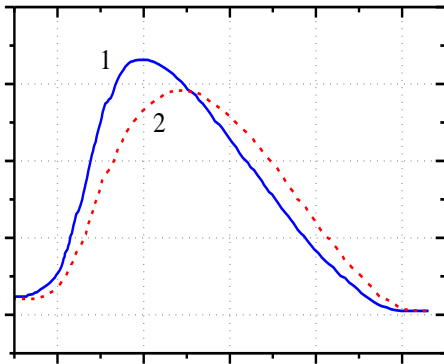


Рис. 2. Характерные осциллограммы напряжения (кривая 1) и тока (кривая 2) в расплаве $MgCl_2$ при отсутствии электрического пробоя

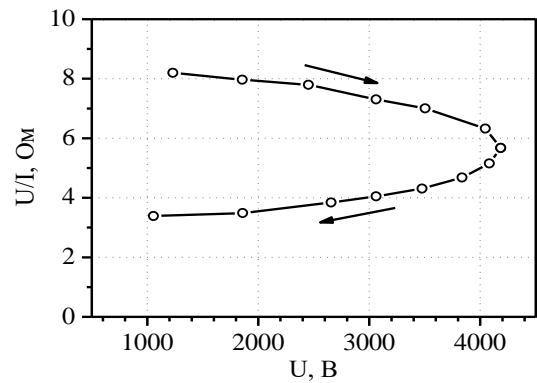


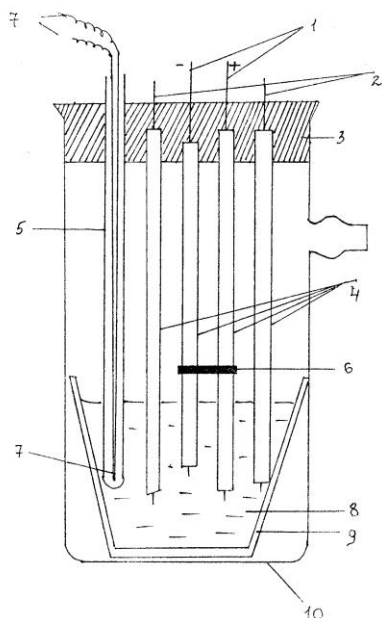
Рис. 3. Зависимость U/I от U до достижения максимума тока (кривая \rightarrow) и после максимума тока (кривая \leftarrow)

Как видно из рис. 2, в осциллограммах не наблюдается резкого срыва напряжения и резкого скачка тока, это означает, что импульсный разряд происходит без пробойных явлений и с сохранением ионной природы проводимости. В ионных расплавах при ВИР наблюдается отклонение от закона Ома. Это выражается в том, что одинаковым напряжениям до достижения максимума тока (рис. 3, кривая \rightarrow) и после его максимума (рис. 3, кривая \leftarrow) соответствуют различные значения U/I .

Спектры КРС регистрировались на автоматизированном спектрометре ДФС-24. При проведении экспериментов на ДФС-24 применялась 90 градусная методика. Исследуемый образец помещался в осветительную систему и освещался аргоновым лазером с $\lambda=488$ нм. Спектрометр ДФС-24 был настроен на следующие параметры: рабочая область спектра от 400 нм до 850 нм; обратная линейная дисперсия двойного монохроматора 0.45 нм/мм; ширина щели монохроматора 1 мм; скорость сканирования 20 нм/мин; постоянная времени 10 с. Текущее значение длины волны определялась по цифровому счетчику с ценой деления 0.01 нм. Для высокотемпературных исследований спектров КРС использовалась специальная нагревательная приставка. Высоковольтные разряды проводили с использованием генератора высоковольтных импульсов, схема которого показана на рис. 1. Кондуктометрические и разрядные Мо-электроды вводили в нагревательную ячейку через керамические трубки.

Используемые в экспериментах соли NH_4Cl , $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$ и $NdCl_3$ с квалификацией «ХЧ» были приобретены нами в компании «НеваРеактив». Аттестация солей производилась рентгенофлуоресцентным спектрометром Shimadzu EDX-800 HS с точностью до 0.001%.

Схема экспериментальной измерительной ячейки приведена на рис. 4. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки «СНЦ» (9), который с электродами (1, 2) и термопарой (7) помещался в кварцевую трубку (10), провода электродов и запаянный кварцевый чехол термопары пропускались через резиновую охлаждаемую пробку (3), которая герметично закрывает кварцевую трубку. В ней создавалась атмосфера сухого аргона. Electroдами служили молибденовые провода диаметром 0.5-1.0 мм, пропущенные через двухканальную керамическую трубку. Провода очищались абразивным материалом и многократно промывались органическим растворителем. Концы проводов выступали из трубки на 0.5 мм. Для того чтобы электроды не отходили друг от друга при разряде керамические трубки (4) фиксировались молибденовыми или никелевыми пластинками (6), которые служили и для экранирования тепловых потоков.



- 1 – Electroды высоковольтного разряда;
- 2 – электроды для измерения проводимости;
- 3 – резиновая пробка;
- 4 – керамические трубки;
- 5 – кварцевый чехол термопары;
- 6 – металлическая пластинка;
- 7 – термопара;
- 8 – расплав;
- 9 – тигель;
- 10 – кварцевая трубка.

Рис. 4. Измерительная ячейка

Постоянная сосуда определялась по известной удельной проводимости расплавленной смеси NaCl-KCl при температуре эксперимента. Влияние температуры на межэлектродное расстояние нами не учитывалось, т.к. это изменение не превышало 0.001 мм.

Вся система опускалась в муфельную печь МП-2УМ, в которой поддерживалась постоянная температура с точностью ± 10 °С путем регулирования напряжения, подаваемого на обмотку печи. Температура расплава измерялась хромель-алюмелевой термопарой (7), которая была помещена в тонкостенный кварцевый чехол (5), с точностью ± 1.5 °С. Термо-ЭДС измеряли цифровым мультиметром UT70В. Термопара находилась в расплаве на одном уровне с электродами.

Сильнонеравновесное состояние ионных расплавов моделировалось прямоугольными высоковольтными электрическими импульсами с НЭП равными 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 МВ/м, длительность этих импульсов составляет 2000 шагов. Шаг интегрирования равен 1.34 фс.

Моделирование методом неравновесной МД (NEMD) проводилось в следующих условиях, отличающихся от равновесной МД (EMD):

1. Температура для термостатирования системы рассчитывалась по формуле:

$$T = \frac{1}{3Nk_b} \cdot \sum_{v=+,-} \frac{1}{m_v} \left[\sum_{i_v=1}^{N_v} (p_{i_v} - m_v v_v)^2 \right], \quad (1)$$

где v_v – средняя скорость ионов системы, $p_{i_v} = m_v v_{i_v}$ – импульсы частиц.

2. Скорость движения частиц вычислялась как:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\vec{F}'_i(t) + \vec{F}'_i(t + \Delta t)] \cdot \Delta t, \quad (2)$$

$$\vec{F}'_i(t) = \vec{F}_i(t) + z_i e \vec{E},$$

где E – напряженность электрического поля (НЭП), e – заряд электрона.

3. Молярная электропроводность (λ) рассчитывалась по формуле:

$$\lambda = \frac{N_F}{E_x} \sum_{v=+,-} z_v v_{x,v}, \quad (3)$$

где E_x – проекция НЭП вдоль оси x , $v_{x,v}$ – проекция средней скорости ионов системы вдоль оси x , z_v – эффективные заряды ионов в единицах e , $N_F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Эффект Вина и активация ионных 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 $0.8NdCl_3-0.2KCl$

На рис. 5-12 приведены графики зависимости электропроводности расплавов $MgCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$ и их бинарных смесей с хлоридом калия от НЭП.

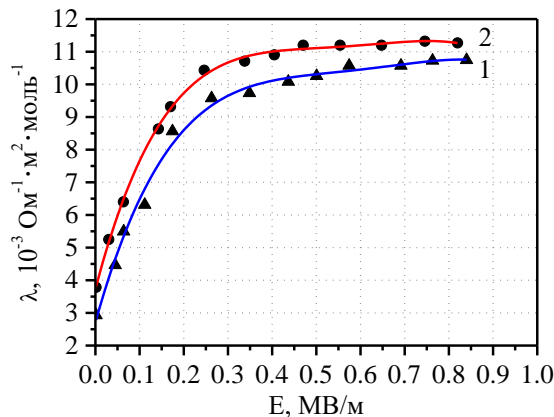


Рис. 5. Зависимость молярной электропроводности расплава $MgCl_2$ (λ) от НЭП (E) при 1000 К (кривая 1) и 1040 К (кривая 2)

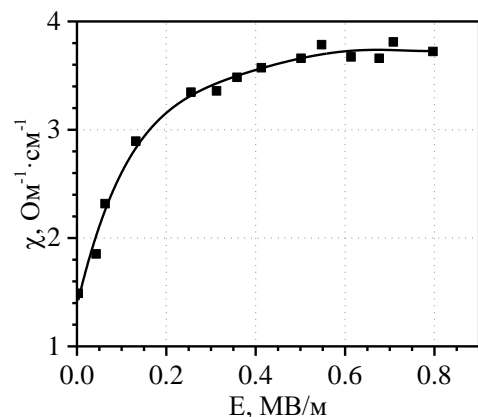


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2MgCl_2-0.8KCl$ (χ) от НЭП (E) при 980 К

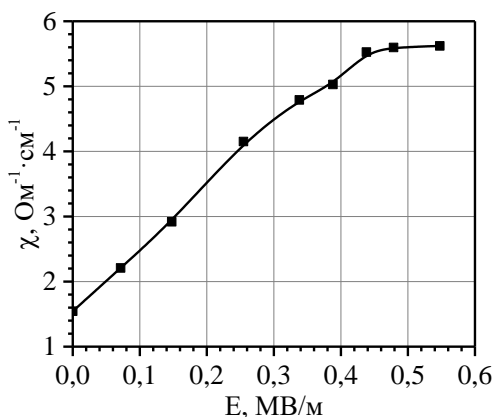


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности расплава LaCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1273 К

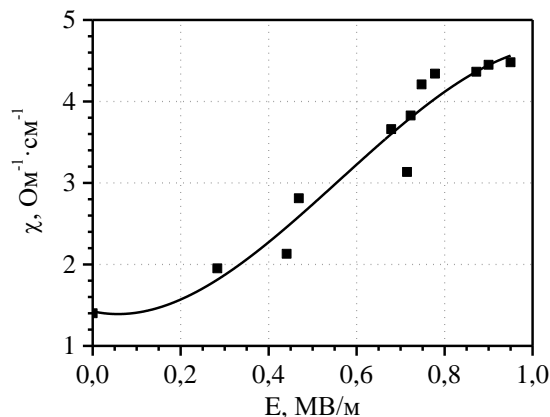


Рис. 8. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2\text{LaCl}_3-0.8\text{KCl}$ (χ) от НЭП (E) при 1273 К

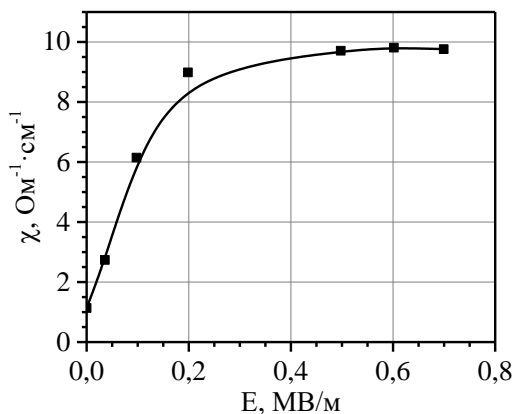


Рис. 9. Зависимость удельной электропроводности расплава CeCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1110 К

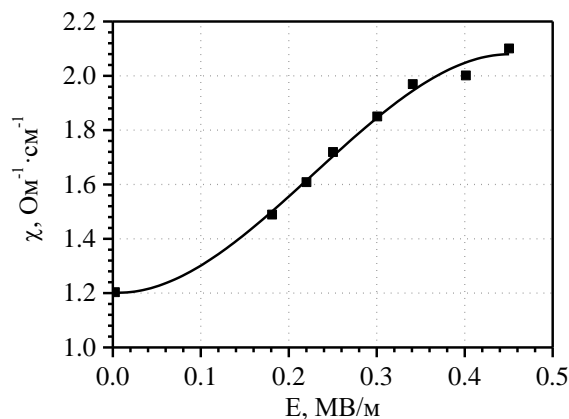


Рис. 10. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.2\text{CeCl}_3-0.8\text{KCl}$ (χ) от НЭП (E) при 1110 К

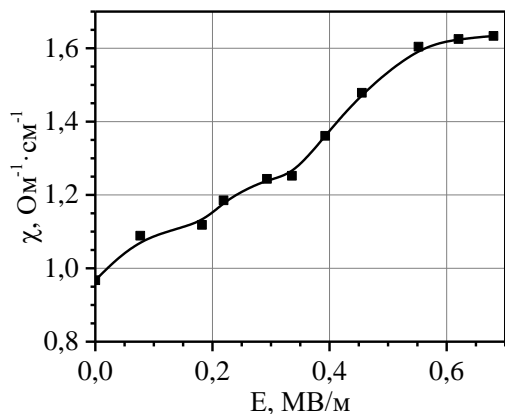


Рис. 11. Зависимость удельной электропроводности расплава NdCl_3 (χ) от НЭП (E) при 1273 К

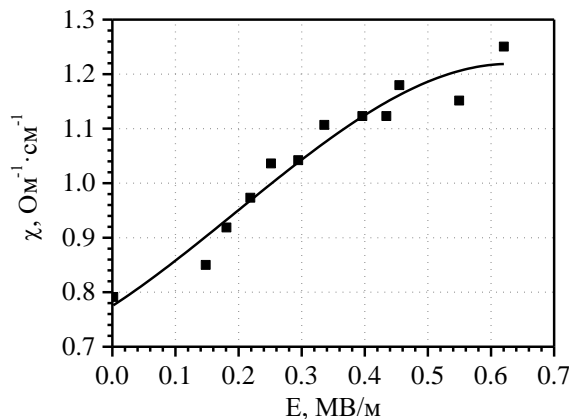


Рис. 12. Зависимость удельной электропроводности расплава $0.8\text{NdCl}_3-0.2\text{KCl}$ (χ) от НЭП (E) при 1273 К

Электропроводность индивидуальных и смешанных расплавов возрастает с ростом НЭП и стремится к предельным высоковольтным значениям в полях порядка 1 МВ/м. Наблюдаемое возрастание электропроводности исследованных расплавленных электролитов с ростом НЭП свидетельствуют о том, что при приложении микросекундных

высоковольтных импульсов происходит снятие релаксационного торможения, вследствие чего увеличивается подвижность носителей тока (1-й эффект Вина). Подвижность ионов может возрасти и за счет упрощения структурных образований (2-й эффект Вина – эффект диссоциации).

В исследованных расплавах $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$ и их бинарных смесей с хлоридом калия существуют различные структурные образования полимерного или сеточного строения и долгоживущие комплексные ионы с различной степенью сложности. В нашем случае, как известно по общепринятым представлениям, расплав $MgCl_2$ содержит автокомплексные анионы $MgCl_4^{2-}$, расплавленные хлориды $LaCl_3$, $CeCl_3$ и $NdCl_3$ имеют сеточную структуру, состоящую из искаженных октаэдров $LnCl_6^{3-}$, расплав $ZnCl_2$ вблизи температуры плавления имеет полимерное строение $(ZnCl_2)_n$ и при повышении температуры переходит в ионный расплав с автокомплексами $ZnCl_4^{2-}$.

Распад различных структурных образований и автокомплексов под действием ВИР можно объяснить ударным механизмом. В сильных электрических полях относительно свободные ионы на пути свободного пробега, который может быть на два-три порядка больше, чем радиусы первой и второй координационных сфер, приобретают энергию, равную или большую энергии связи $M-Cl$ в комплексах $MCl_n^{(n-z)-}$ и при соударении с ними приводят к их распаду. А последнее обстоятельство, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Эти процессы происходят до НЭП, при которой достигается предельная электропроводность. При дальнейшем увеличении НЭП подвижность и концентрация носителей перестает зависеть от нее (выполняется закон Ома). Предельная высоковольтная электропроводность, очевидно, соответствует состоянию полной диссоциации расплавленного электролита и полному снятию релаксационного торможения. Количественная оценка наблюдаемых результатов приведена в табл. 1.

Смесь $0.2MgCl_2-0.8KCl$ проявляет низкий эффект поля в эффекте Вина (166%) по сравнению с индивидуальным расплавом $MgCl_2$ (табл. 1), а напряженность электрического поля, при которой достигается предельная электропроводность, увеличивается от 0.4 до 0.6 МВ/м (рис. 5 и 6). Такое изменение можно объяснить тем, что расплавленная смесь $0.2MgCl_2-0.8KCl$ является более структурированной, содержание комплексных ионов в ней возрастает до 85 %. Поляризованный пик КРС в индивидуальном расплаве $MgCl_2$ наблюдается при 205 см^{-1} , при добавлении к нему KCl пик сдвигается к большей частоте 249 см^{-1} , комплексы становятся более стабильными и

долгоживущими, чем в чистом $MgCl_2$. Расплаву $0.2MgCl_2-0.8KCl$ можно сопоставить структурную формулу:

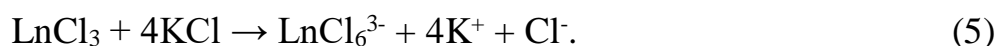


Согласно этой формуле в смеси не представлены элементарные ионы Mg^{2+} и ток переносится, в основном, ионами K^+ и Cl^- .

Как видно из рис. 7, 9 и 11 электропроводности расплавов $LaCl_3$, $CeCl_3$ и $NdCl_3$ возрастают с увеличением НЭП и выходят на предельные значения в полях порядка 1.0 МВ/м. Предельные высоковольтные электропроводности расплавов (λ^∞) превосходят обычные (низковольтные) электропроводности (λ_0) на 290%, 600% и 80%, соответственно.

Смеси $0.2LaCl_3-0.8KCl$, $0.2CeCl_3-0.8KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ проявляют низкие эффекты поля ($\Delta\lambda/\lambda_0$ в эффекте Вина) по сравнению с соответствующими индивидуальными расплавами $LaCl_3$, $CeCl_3$ и $NdCl_3$ (табл. 1), а НЭП, при которых достигаются предельные электропроводности, увеличиваются от $\sim 0.5-0.6$ до ~ 1.0 МВ/м (рис. 7-12). Такие изменения также объясняются тем, что расплавленные смеси более структурированы.

По общепринятым представлениям и данным Папатеодору и других авторов, индивидуальные расплавленные хлориды РЗМ имеют сеточную структуру, состоящую из искаженных октаэдров $LnCl_6^{3-}$. Для смесей $0.2LnCl_3-0.8KCl$ ($Ln = La, Ce, Nd$) структурную модель можно представить в виде:



Поэтому более стабильные и долгоживущие комплексы $LnCl_6^{3-}$ в расплавленных смесях $0.2LnCl_3-0.8KCl$ распадаются при больших НЭП, чем искаженные рыхлые октаэдры $(LnCl_6^{3-})_n$ в индивидуальных расплавах $LnCl_3$.

После завершения микросекундных высоковольтных импульсных разрядов обычная (низковольтная) электропроводность исследуемых расплавов оказывается возросшей (эффект «памяти»), т.е. наблюдается явление их активации. Степень активации ($\Delta\lambda/\lambda_0$) зависит от природы расплава, температуры и параметров ВИР и достигает несколько десятков процентов. На рис. 13-18 представлены зависимости степени активации электропроводности ($\Delta\lambda/\lambda_0$) расплавов $MgCl_2$, $0.2MgCl_2-0.8KCl$, $0.4LaCl_3-0.6KCl$ и $0.8NdCl_3-0.2KCl$ от числа активирующих импульсов (n) и амплитуды напряжения одиночных импульсов (U). Полученные результаты по степени активации приведены в табл. 1.

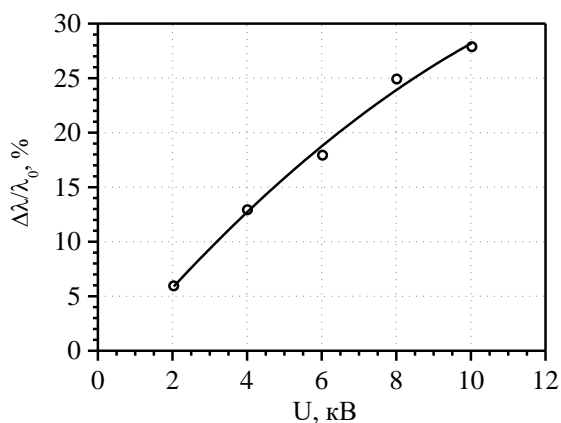


Рис. 13. Зависимость степени активации расплавленного $MgCl_2$ (при 973 К) от амплитуды напряжения одиночных импульсов

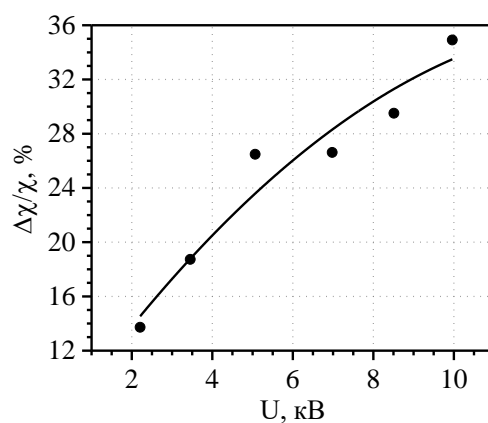


Рис. 14. Зависимость степени активации расплава $0.2MgCl_2-0.8KCl$ (при 980 К) от амплитуды напряжения одиночных импульсов

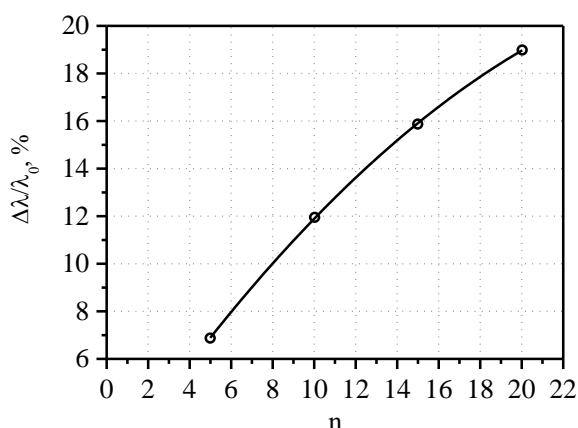


Рис. 15. Зависимость степени активации расплавленного $MgCl_2$ от числа импульсов с амплитудой напряжения 5.5 кВ

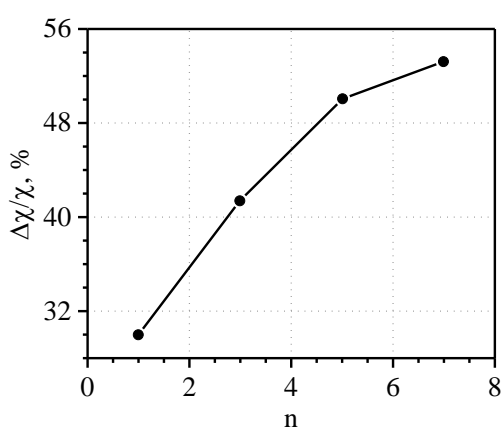


Рис. 16. Зависимость степени активации расплава $0.2MgCl_2-0.8KCl$ от числа импульсов с амплитудой напряжения 8.5 кВ

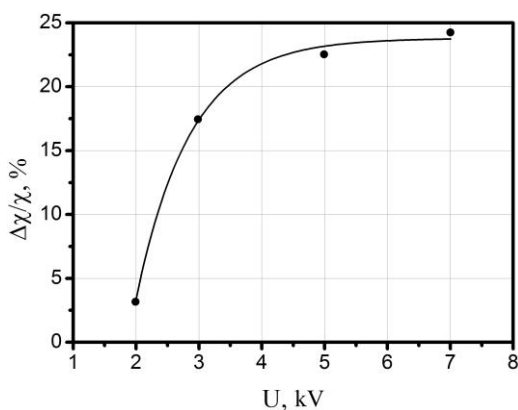


Рис. 17. Зависимость степени активации расплава $0.4LaCl_3-0.6KCl$ (при 1083 К) от амплитуды напряжения одиночных импульсов

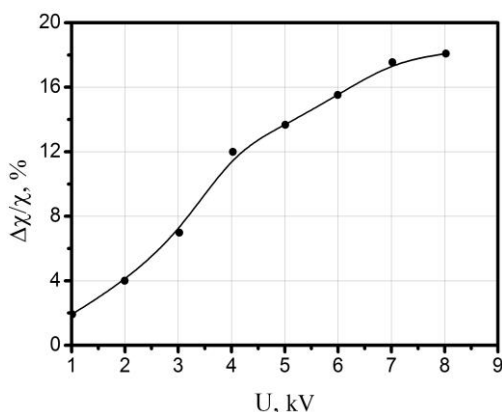


Рис. 18. Зависимость степени активации расплава $0.8NdCl_3-0.2KCl$ (1083 К) от амплитуды напряжения одиночных импульсов

Степень активации исследуемых расплавленных электролитов возрастает с увеличением количества высоковольтных импульсов (n) и амплитуды напряжения активирующих высоковольтных импульсов (U),

проявляя в обоих случаях тенденцию к насыщению. Такие закономерности можно объяснить тем, что с увеличением количества импульсов и амплитуды напряжения высоковольтных импульсов усиливается распад структурных образований и автокомплексов $MCl_n^{(n-2)-}$ в расплавленных электролитах.

Таблица 1. Низковольтные и предельные высоковольтные электропроводности* хлоридных расплавов

Расплав	T, К	χ_0 , См·см ⁻¹	χ^∞ , См·см ⁻¹	λ_0 , 10 ⁻³ См·м ² /моль	λ^∞ , 10 ⁻³ См·м ² /моль	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$, % Эф. Вина	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}$, % Активация (Параметры ВИР)
ZnCl ₂	600	0.00258	0.00516	0.007	0.014	100	10 (1, 5 кВ)
MgCl ₂	1000	1.05	3.48	2.95	10.78	265	13 (1, 4 кВ)
0.2MgCl ₂ - 0.8KCl	980	1.40	3.72	3.52	9.35	166	35 (1, 10 кВ)
LaCl ₃	1273	1.55	5.60	12.3	44.6	261	14 (1, 5 кВ)
0.2LaCl ₃ - 0.8KCl	1273	1.36	4.47	5.5	18.1	229	25 (1, 5 кВ)
CeCl ₃	1113	1.10	9.70	8.7	76.9	782	17 (1, 5 кВ)
0.2CeCl ₃ - 0.8KCl	1113	1.20	2.12	6.6	11.7	77	32 (1, 5 кВ)
NdCl ₃	1273	0.95	1.65	7.7	13.8	80	15 (1, 5 кВ)
0.8NdCl ₃ - 0.2KCl	1273	0.79	1.25	5.9	9.3	58	18 (1, 8 кВ)

* χ_0 , λ_0 – низковольтные электропроводности; χ^∞ , λ^∞ – предельные высоковольтные электропроводности, $\Delta\lambda = \lambda^\infty - \lambda_0$.

Степень активации исследуемых расплавов значительно ниже, чем эффект поля ($\Delta\lambda/\lambda_0$) в эффекте Вина. Например, для сравнения на рис. 19 представлены кривые зависимости относительного изменения электропроводности от НЭП одиночного импульса в эффекте Вина и после активации ВИР.

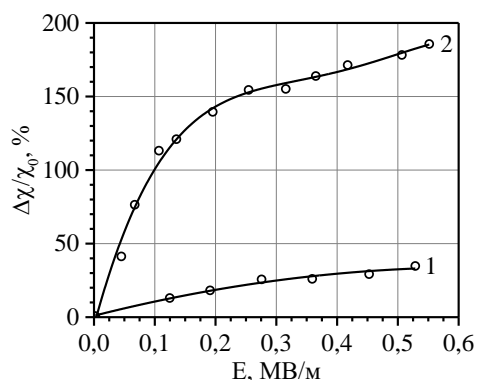


Рис. 19. Зависимость $\Delta\lambda/\lambda_0$ расплава 0.2MgCl₂-0.8KCl от НЭП после ВИР (кривая 1) и в эффекте Вина (кривая 2) при 1037 К

Эффект поля в эффекте Вина выражен значительно сильнее, чем в эффекте активации электролита. Это можно объяснить тем, что после завершения ВИР в межэлектродном пространстве повышенная электропроводность резко падает из-за быстрой рекомбинации комплексных ионов и восстановления релаксационного торможения.

В пределе степень активации расплавленных электролитов никогда не достигнет степени возрастания электропроводности в эффекте Вина, т.к. в последнем случае мы имеем дело с предельной электропроводностью (λ^∞) при заданной температуре и природе электролита.

Степень активации расплавленных бинарных смесей значительно превышает эту величину для индивидуальных расплавов при заданных параметрах ВИР (n и U). Такое отличие можно объяснить тем, что содержание комплексных ионов $MCl_n^{(n-z)-}$ в расплавленных смесях с KCl значительно выше, и они более стабильные, чем в индивидуальных расплавах, поэтому при их активации образуется больше носителей тока – простых комплексных и элементарных ионов.

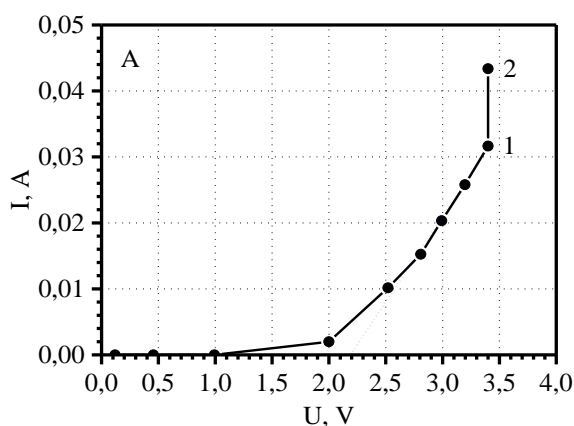


Рис. 20. Кривая ток-потенциал электролиза расплава $CeCl_3-KCl-NaCl$ при $660^\circ C$.
1 – до активации, 2 – после активации

На рис. 20 представлена линейная вольтамперограмма электролиза расплава $CeCl_3-KCl-NaCl$. При потенциале 3.4 В ток до активации был равен 0.032 А (точка 1), после активации расплава ВИР с амплитудой напряжения 6 кВ ток электролиза становится равным 0.044 А при сохранении исходного напряжения 3.4 В (точка 2). Ток увеличивается на ~ 38%.

Возросшая в результате активации электропроводность расплавов со временем уменьшается, стремится к исходной равновесной величине – наблюдается релаксация активированных неравновесных расплавов. В случае активации $0.2MgCl_2-0.8KCl$ импульсами невысокой амплитуды релаксация проявляет ступенчато-колебательный характер. При повышении амплитуды напряжения активирующих импульсов ступенчатый характер релаксации переходит в чисто колебательную релаксацию, соответствующие кривые представлены на рис. 21 и 22. Релаксация электропроводности расплавов $0.4LaCl_3-0.6KCl$, $0.8NdCl_3-0.2KCl$ и $0.2CeCl_3-0.8KCl$ проходит также в колебательном режиме. Постактивационная релаксация продолжается до ~ 15 – 20 минут.

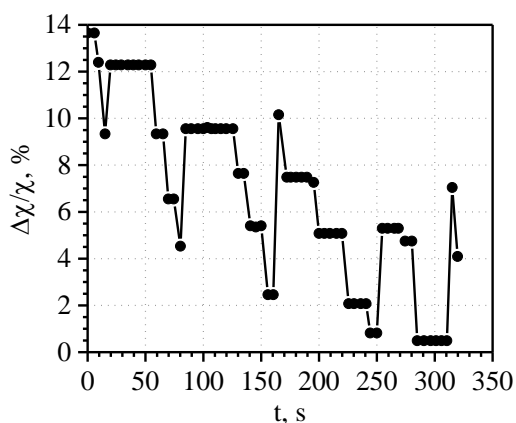


Рис. 21. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ при 983 К активированного одним импульсом с амплитудой напряжения 2.2 кВ

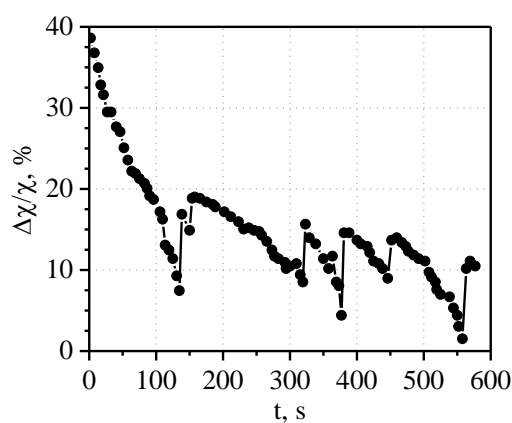


Рис. 22. Кривая релаксации неравновесного расплава $0.2\text{MgCl}_2-0.8\text{KCl}$ при 983 К активированного 3 импульсами с амплитудой напряжения 10 кВ

Колебательная релаксация электропроводности является очевидным проявлением процессов самоорганизации в неравновесной системе, в которых могут происходить многостадийные и параллельные обратимые релаксационные процессы. Каждый максимум на кривых релаксации можно отнести к диссоциации структурных единиц с последующей их рекомбинацией (минимумы). Наличие эффекта «памяти» после завершения микросекундных высоковольтных импульсов указывает на то, что равновесное состояние не восстанавливается «мгновенно». Активированное состояние сохраняется продолжительное время, достигающее десятки минут. Неравновесная система при неизменных исходных параметрах состояния не стабильна, она стремится к равновесному состоянию с восстановлением равновесного многообразия по природе структурных единиц, напр., LnCl_6^{3-} , LnCl_5^{2-} , $\text{Ln}_2\text{Cl}_9^{3-}$, Ln_2Cl_7^- , $\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$ и их характерного относительного распределения.

Спектроскопическое исследование стимулированной диссоциации комплексных ионов в индивидуальных расплавах MgCl_2 и ZnCl_2

Спектр КРС расплава MgCl_2 показывает поляризованный пик при 205 см^{-1} , который соответствует оптическим модам, происхождение которых связано с частичной упорядоченностью расплава и образованием тетраэдрических комплексных ионов MgCl_4^{2-} , доля которых среди возможных структурных единиц составляет 30 %.

На рис. 23 приведены спектры КРС расплавленного MgCl_2 (при $T=973\text{ К}$) в равновесном и неравновесном состоянии. В полном соответствии с литературными данными спектр равновесного расплава MgCl_2 (кривая 1) содержит четкий пик при 205 см^{-1} . После воздействия на расплав 3 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный пик при 205 см^{-1}

исчезает (кривая 2), а в процессе релаксации пик, характерный для равновесного расплава восстанавливается (кривая 3).

Спектр КРС расплавленного $ZnCl_2$, по литературным данным, указывает на преимущественное существование в расплаве полимерных ассоциатов $(ZnCl_2)_n$, образованных тетраэдрами $[ZnCl_4]^{2-}$ и связанными мостиковыми связями $Zn^{2+}-Cl$. Линия спектра КРС около 230 см^{-1} отнесена к колебанию связи цинк-хлор.

На рис. 24 приведены спектры КРС расплавленного $ZnCl_2$ (при $T=623\text{ К}$) в равновесном и неравновесном состоянии. В полном соответствии с литературными данными спектр равновесного расплава $ZnCl_2$ (кривая 1) содержит пик при 230 см^{-1} . После воздействия на расплав 5 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ характерный пик при 230 см^{-1} практически полностью исчезает, расплав переходит в сильнонеравновесное состояние (кривая 2). В процессе релаксации неравновесного расплава восстанавливается пик характерный для равновесного расплава (кривая 3).

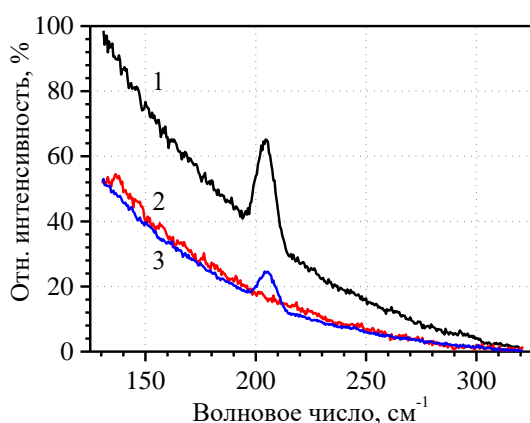


Рис. 23. Спектр КРС расплавленного $MgCl_2$ ($T=973\text{ К}$) в равновесном состоянии (кривая 1) и в неравновесном состоянии после воздействия 3 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ (кривая 2). Кривая 3 представляет спектр КРС неравновесного расплава через 10 минут после активации ВИР

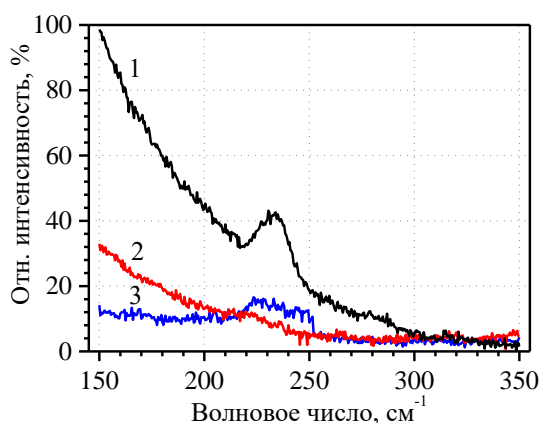


Рис. 24. Спектр КРС равновесного расплава $ZnCl_2$ ($T=623\text{ К}$) (кривая 1), расплава после воздействия 5 импульсами с амплитудой напряжения 8 кВ (кривая 2). Кривая 3 представляет спектр неравновесного расплава через 10 минут после активации ВИР

Структура и электропроводность индивидуальных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в неравновесном состоянии по данным метода МД

Рассчитанные методом МД парциальные функции радиального распределения (ПФРР) $g_{\alpha\beta}(r)$ индивидуальных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ в равновесном и неравновесном состояниях представлены на рис. 25-27. Для сравнения на рис. 25А и 26А представлены экспериментально

полученные методом дифракции нейтронов ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплавов $MgCl_2$ и $ZnCl_2$.

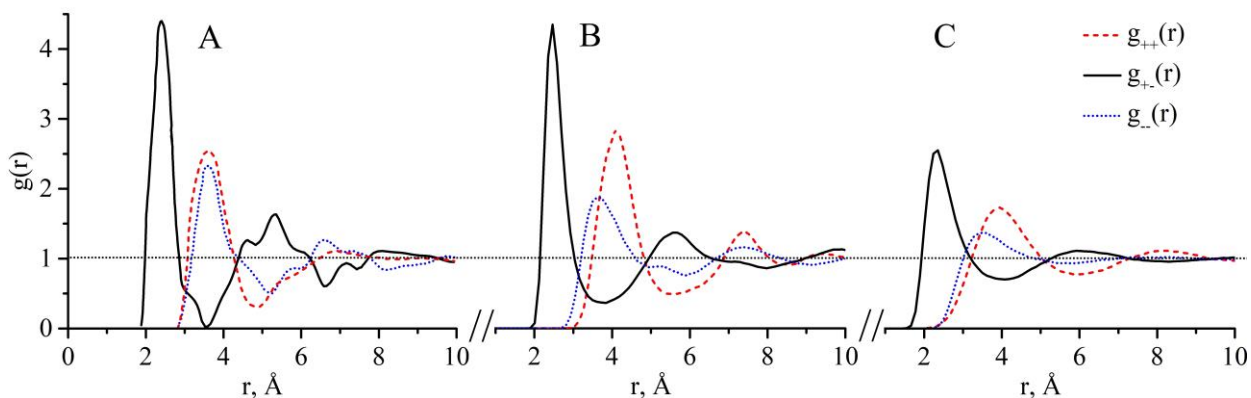


Рис. 25. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $MgCl_2$ при 998 К.
А – экспериментальные данные; В – EMD; С – NEMD (1.0 МВ/м)

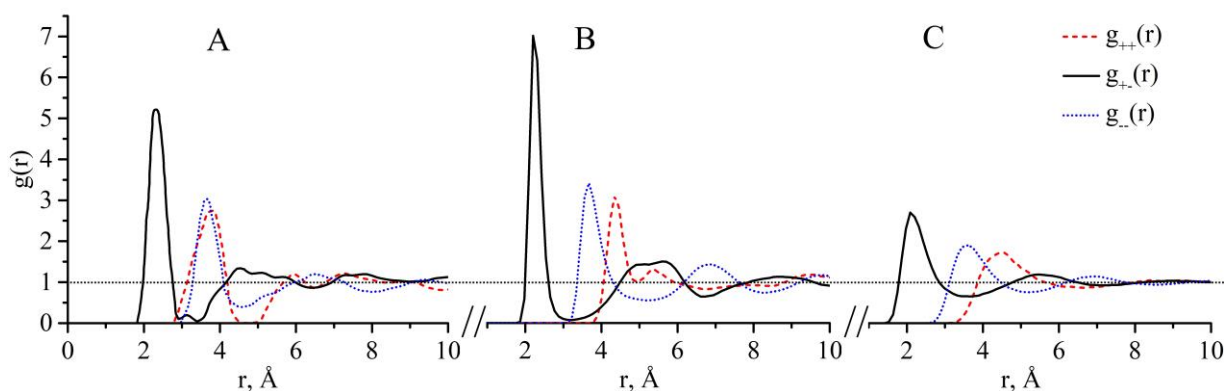


Рис. 26. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $ZnCl_2$ при 600 К.
А – экспериментальные данные; В – EMD; С – NEMD (1.0 МВ/м)

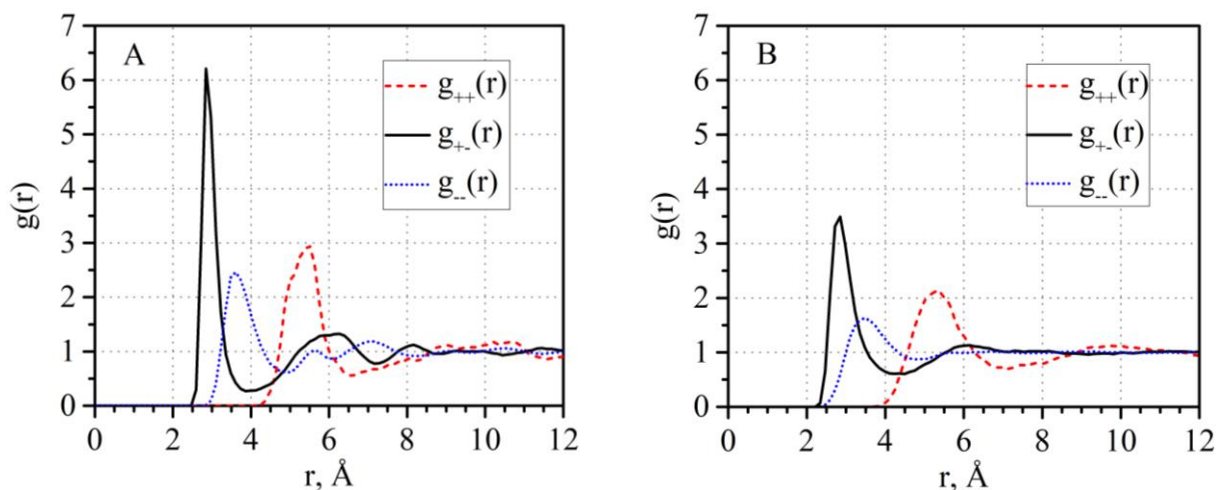


Рис. 27. ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ расплава $SeCl_3$ при 1108 К.
А – EMD; В – NEMD (1.0 МВ/м)

ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$, рассчитанные для неравновесных расплавов, значительно отличаются от равновесных и экспериментальных: первый пик $g_+(r)$ уменьшается, вторые пики $g_{++}(r)$ и $g_-(r)$ практически исчезают ($g_{\alpha\alpha}(r) \rightarrow 1$).

Из рассчитанных ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ ионных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ были оценены структурные параметры, они и соответствующие им экспериментальные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Структурные параметры расплавленных хлоридов магния, цинка и церия в равновесном и неравновесном состояниях по данным методов EMD, NEMD и нейтронографии (N)

	T, K	r_{+-} , Å			n_{+-}			r_{--} , Å			n_{--}		
		N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD	N	EMD	NEMD
$MgCl_2$	998	2.42	2.45	2.33	4.3	4.82	3.93	3.56	3.61	3.50	12	13	13.17
$ZnCl_2$	600	2.29	2.22	2.10	4.3	4.00	2.93	3.71	3.68	3.57	8.6	10.7	10.49
$CeCl_3$	1108	2.93	2.86	2.86	6.7	6.83	5.13	3.58	3.60	3.47	10.3	10.8	8.87

Данные по NEMD получены при НЭП, равной 1.0 МВ/м.

r_{+-} – первый координационный радиус; n_{+-} – первое координационное число.

r_{++} и r_{--} – вторые координационные радиусы; n_{++} и n_{--} – вторые координационные числа.

Рассчитанные методом МД структурные параметры неравновесных расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ существенно отличаются от параметров равновесных расплавов. При переходе в неравновесное состояние первые координационные радиусы практически не изменяются, а первые координационные числа существенно уменьшаются на 19%, 27% и 25%, соответственно. Вторые координационные радиусы ($r_{\alpha\alpha}$) в целом уменьшаются, а вторые координационные числа ($n_{\alpha\alpha}$) увеличиваются.

Рассмотрим изменение структуры первой координационной сферы расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ при переходе в неравновесное состояние, для этого был рассчитан структурно-топологический параметр R, равный r_{--}/r_{+-} , используя данные из табл. 2. Рассчитанные топологические параметры R и первые координационные числа n_{+-} исследуемых ионных расплавов в равновесном и неравновесном состояниях приведены в табл. 3.

Таблица 3. Рассчитанные структурно-топологические параметры и первые координационные числа исследуемых расплавов в равновесном и неравновесном состоянии

Расплав	Равновесное состояние		Неравновесное состояние	
	R	n_{+-}	R	n_{+-}
$MgCl_2$	1.47	4.8	1.50	3.9
$ZnCl_2$	1.66	4.0	1.70	2.9
$CeCl_3$	1.23	6.8	1.21	5.1

При переходе в неравновесное состояние топологический параметр R в целом увеличивается, а первое координационное число (n_{+-}) уменьшается, что свидетельствует об упрощении структуры и снижении симметрии первой

координационной сферы. Стоит отметить, что даже в случаях, когда $n_{+} \sim 4$, топологический параметр R не равен 1.63, а ближе к 1.53 (напр., неравновесный расплав $MgCl_2$), это объясняется тем, что ближайшие соседи иона Mg^{2+} могут занимать 4 вершины искаженного октаэдра. В неравновесном расплаве $ZnCl_2$, ближайшие соседи иона Zn^{2+} занимают 3 вершины искаженного треугольника, а в неравновесном расплаве $CeCl_3$ – 5 вершин искаженного икосаэдра.

На рис. 28 и 29 представлены зависимости молярной электропроводности (λ) расплавленных хлоридов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$ от НЭП (E) по данным метода NEMD.

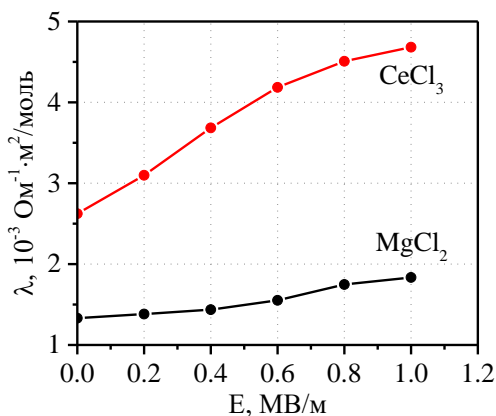


Рис. 28. Зависимость молярной электропроводности (λ) расплавов $MgCl_2$ и $CeCl_3$ от НЭП (E) по данным метода NEMD

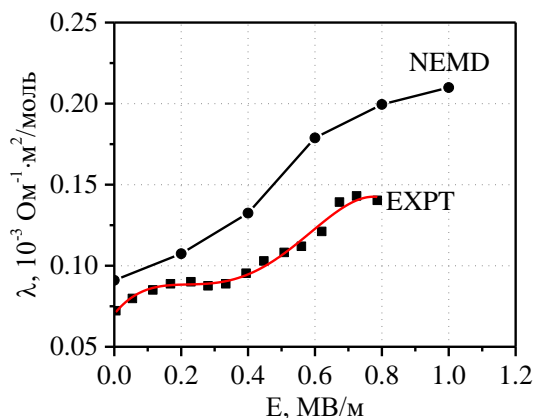


Рис. 29. Зависимость молярной электропроводности (λ) расплава $ZnCl_2$ от НЭП (E) по данным метода NEMD и эксперимента (EXPT)

Электропроводности расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и $CeCl_3$, по данным метода NEMD, возрастают с ростом НЭП и достигают предельных значений, превосходящих низковольтные на десятки и сотни процентов. При увеличении НЭП наблюдается корреляция между уменьшением первого координационного числа (n_{+}) и возрастанием ионной проводимости (λ). Это можно объяснить тем, что часть ионов Cl^{-} в автокомплексах (1 или 2), под действием сильных импульсных электрических полей, приобретают такое ускорение, что они отдаляются от «сферы действия» центрального иона металла M^{z+} на относительно большие расстояния ($> r_{+-}$) и могут вносить свой возросший вклад в ионную проводимость. Этот процесс обуславливает возрастание рассчитанной электропроводности неравновесного расплава по сравнению со значениями для равновесных расплавов.

Рассчитанные по формуле $E_{MCl_n^{(n-z)-}} = 4\pi \frac{N_{Cl^{-}}}{V} \int_0^{r_{+-}^{\min}} U_{+-}(r) \cdot g_{+-}(r) \cdot r^2 dr$ средние потенциальные энергии автокомплексов $MCl_n^{(n-z)-}$ расплавов $MgCl_2$, $ZnCl_2$ и

CeCl_3 возрастают (уменьшаются по абсолютной величине) с увеличением НЭП, что в основном связано с уменьшением первого координационного числа (n_{+-}). Изменение энергии автокомплексов за счет уменьшения первого координационного радиуса (r_{+-}) очень незначительны т.к. при переходе в неравновесное состояние координационный радиус r_{+-} меняется незначительно или вовсе не меняется (напр., расплав CeCl_3), а также происходит сильное искажение симметрии автокомплексов, это приводит к тому, что первый координационный радиус как максимум пика на кривой ПФРР $g_{\alpha\beta}(r)$ может не совпадать со среднестатистическим радиусом расположения анионов Cl^- вокруг центрального катиона металла ($r_{+-}^{\max} \leq \langle r_{+-} \rangle$).

Выводы

1. Впервые установлены зависимости электропроводности индивидуальных расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 , LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3 и их бинарных смесей с хлоридом калия от напряженности электрического поля (эффект Вина). Установлено, что электропроводность расплавов возрастает с увеличением напряженности электрического поля и стремится к предельным значениям в полях порядка 1 МВ/м. Возрастание электропроводности при достижении предельных высоковольтных значений в индивидуальных расплавах достигает сотни процентов и выше на десятки процентов, чем в их смесях. После завершения воздействия высоковольтных микросекундных импульсов расплавы оказываются в активированном неравновесном состоянии с возросшей на десятки процентов электропроводностью, модифицированной структурой и интенсификацией процесса электролиза. Релаксация неравновесных расплавов продолжается десятки минут.

2. Показано, что после воздействия на расплавы MgCl_2 и ZnCl_2 серии высоковольтных микросекундных импульсов характерные пики спектров КРС практически полностью исчезают, что свидетельствует о диссоциации структурных образований в этих ионных расплавах. В процессе релаксации расплавов характерные пики восстанавливаются.

3. Методом молекулярной динамики определены структурные параметры и электропроводности неравновесных расплавов MgCl_2 , ZnCl_2 и CeCl_3 . При переходе в неравновесное состояние, первые координационные числа и координационные радиусы уменьшаются, вторые максимумы на парциальных функциях радиального распределения практически исчезают. По результатам молекулярной динамики электропроводность расплавов возрастает с ростом напряженности электрического поля и достигает предельных значений, превосходящих значения низковольтной электропроводности на десятки и сотни процентов; эти закономерности качественно согласуются с экспериментальными данными.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

а) статьи в журналах из перечня ВАК

1. Шабанов, О.М. Эффект Вина в расплавленном хлориде магния / О.М. Шабанов, С.М. Гаджиев, А.А. Исакова, Р.Т. Качаев, А.О. Магомедова, **С.И. Сулейманов** // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 235-239.

2. Шабанов, О.М. Структура и электропроводность расплавленного хлорида цинка в равновесном и сильно неравновесном состояниях / О.М. Шабанов, **С.И. Сулейманов**, Р.Т. Качаев // Расплавы. – 2011. – № 6. – С. 40-47.

3. Шабанов, О.М. Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 2. Активация хлоридных расплавов / О.М. Шабанов, **С.И. Сулейманов**, Л.А. Казиева, А.О. Магомедова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2014. – Т. 57, Вып. 10. – С. 52-56.

б) прочие статьи в научных журналах

4. Качаев, Р.Т. Моделирование структуры расплавов LiCl , MgCl_2 и ZnCl_2 в равновесном и неравновесном состоянии методом молекулярной динамики / Р.Т. Качаев, **С.И. Сулейманов** // Вестник ДГУ. – 2012. Вып. 6. – С. 239-245.

5. Shabanov, O.M. Activation of Solid and Molten Electrolytes and Their Relaxation / O.M. Shabanov, P.T. Kachaev, **S.I. Suleymanov** // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 718-720. – P. 146-150.

6. Shabanov, O.M. Stimulated Dissociation of Complex Ions and Structural Relaxation in Molten Non-equilibrium MgCl_2 and ZnCl_2 / O.M. Shabanov, **S.I. Suleimanov**, B.Y. Gyulov, A.O. Magomedova // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 595. – P. 51-55.

7. Shabanov, O.M. Intensification of Electrical Conductivity of Molten Chloride Electrolytes of Lanthanum and Neodymium / O.M. Shabanov, **S.I. Suleimanov**, A.O. Magomedova // Advances in Environmental Science and Energy Planning. – 2015. – P. 190-194.

8. Shabanov, O.M. Wien Effect in Molten LaCl_3 , CeCl_3 and NdCl_3 / O.M. Shabanov, **S.I. Suleymanov**, A.O. Magomedova, Ka.N. Ashurbekova // Journal of Chemistry and Materials Research. – 2016. – Vol. 5. – P. 115-118.

9. Шабанов, О.М. Активация расплавленных электролитов и их структурная релаксация в неравновесном состоянии / О.М. Шабанов, А.О. Магомедова, Ф.О. Исмаилова, Р.Т. Качаев, А.А. Исакова, Л.А. Казиева, **С.И. Сулейманов** // Вестник ДГУ. – 2016. Вып. 1. – С. 73-86.

10. Shabanov, O.M. Intensification of electrochemical properties of the molten chloride electrolytes of the cerium subgroup lanthanides / O.M. Shabanov, **S.I. Suleymanov**, A.O. Magomedova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168, No. 012006. – P. 1-6.

в) публикации в материалах конференций

1. Сулейманов, С.И. Экспериментальное и теоретическое исследование проводимости и структуры расплавленного хлорида цинка в возмущенном и сильно неравновесном состоянии / С.И. Сулейманов, О.М. Шабанов, Р.Т. Качаев // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). 1 секция. – Нальчик, 13-19 сентября 2010. – С. 45-48.

2. Сулейманов, С.И. Проявление равновесного комплексообразования в неравновесном расплаве $MgCl_2$ / С.И. Сулейманов, О.М. Шабанов, Р.Т. Качаев // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Секция 2. – Суздаль, 6-11 июня 2011. – С. 314-315.

3. Гюлов, Б.Ю. Экспериментальные доказательства вынужденной диссоциации комплексных ионов в расплаве $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ и их перевод в неравновесное состояние / Б.Ю. Гюлов, О.М. Шабанов, **С.И. Сулейманов** // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Материалы докладов. – Екатеринбург, 16-20 сентября 2013. – С. 59-60.

4. Сулейманов, С.И. Моделирование структуры расплавов $LiCl$, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ в равновесном и неравновесном состоянии методом молекулярной динамики / С.И. Сулейманов, О.М. Шабанов, Б.Ю. Гюлов // XVI Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Материалы докладов. – Екатеринбург, 16-20 сентября 2013. – С. 327-329.

5. Shabanov, O.M. Structural Relaxation in the Activated Molten Chloride Electrolytes of Polyvalent Metals / O.M. Shabanov, **S.I. Suleymanov**, L.A. Kazieva, F.O. Ismailova // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике («Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»). Материалы докладов. – Екатеринбург, 18-22 сентября 2017. – С. 38-41.