

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/316944271>

Properties and research progress of rubidium and its compounds

Article in *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* · February 2017

CITATIONS

3

READS

557

2 authors:



Yanni Tan

Central South University

43 PUBLICATIONS 867 CITATIONS

SEE PROFILE



Yipei Liu

Brock University

1,025 PUBLICATIONS 22,259 CITATIONS

SEE PROFILE



铷及含铷材料的性能与应用研究进展

谭彦妮, 刘 咏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 铷(Rb)是一种活泼的碱金属, 过去由于铷的特性及成本原因, 铷及其化合物的制备技术、应用领域均受到极大限制。随着我国铷矿的不断发掘和铷提取技术的进步, 铷资源的开发与利用越来越受到人们的关注。综述铷的基本物理性能、铷二元合金与铷化合物的基本晶体学参数以及含铷材料的最新应用及研究进展, 包括在能源、非线性光学晶体、催化、医药、焊料、特种玻璃和铁磁材料等方面的应用进展, 并对铷今后的发展方向进行展望。

关键词: 铷; 晶体结构; 非线性光学晶体; 催化; 医药

中图分类号: O614.114; TG146.264

文献标志码: A

1 铷及其合金与化合物的基本结构与性能

1.1 金属铷的基本性能

铷(Rubidium, 化学符号 Rb)是一种重稀碱金属, 属低熔点活泼金属。铷的天然同位素有两种, ^{85}Rb 和 ^{87}Rb , 其中 ^{87}Rb 具有放射性, 半衰期为 6.1×10^{10} a。其他铷的放射性同位素, 从 ^{81}Rb 到 ^{90}Rb , 是核反应中铀裂变的产物, 大部分的半衰期都比较短^[1]。表 1 所列为铷的基本物理性能与晶格参数^[2-3]。金属铷呈银白色蜡状, 质软而轻, 有延展性。铷的化学性质与钾相似, 但比钾活泼。铷暴露在空气中会燃烧, 在室温和空气中能自燃, 因此, 必须在严密隔绝空气的情况下保存在液体石蜡中。铷遇水会爆炸, 甚至与温度低到 -100 °C 的冰相接触时, 也能发生猛烈反应, 生成氢氧化铷和氢气。铷在 165 K 时能分解冰, 加热到 573 K 时能置换出玻璃中的硅。铷在地壳中的含量位列第 16 位, 与常见的铜、锌等大致相同。但铷是典型的分散元素, 至今还没有发现单纯的铷矿物。世界含铷资源主要包括: 锂云母、铯榴石、黑云母、铯锂云母、花岗伟晶岩、天然光卤石、钾矿、地热水、盐湖卤水及海水等。锂云母中铷含量可达 3.5%~3.75%, 是提取铷的主要矿源。铯榴石中含氧化铷可达 1.5%。钾矿中钾长石含铷 3%, 白云母含铷 2.1%, 黑云母含铷 4.1% 等。

1.2 铷的二元化合物的基本结构

铷的熔点很低, 能与之形成二元合金的金属并不多。铷在液态铝中的溶解度低于 0.05%(摩尔分数), 反过来铝在铷中的溶解度也非常小, 没有 Rb-Al 二元合金^[4]。另外, 铷与 Ag 不混熔^[5], 与 Ca、Sr 完全不共熔^[3, 6], 与 Cu、Nb、V 不能形成合金^[7-8]。表 2 所列为文献报道的可与铷形成二元合金或化合物的元素及其二元合金与化合物的晶体参数^[9-12]。

1.3 铷化合物的基本结构与性能

大部分的铷化合物可通过固相法合成化合物。表 3 所列为部分铷化合物的晶体学信息与性能^[12-23], 其中部分化合物为新合成的, 未查阅到与其相关的应用研究与报道。RbPb₂Br₅, 属于含 Pb 卤化物 APb₂X₅ (A=K, Rb, Tl; X=Cl, Br), 近年来引起了科学界和技术界的广泛关注。研究发现这些卤化物是非常有前景的低声子能量材料, 可用于小型设备操作的中红外(mid-IR)和长波红外(long-wave-IR)可调的激光光源, 在空间通讯、振动指纹遥感和生物化学制剂、热场景照明、临床和诊断红外光谱分析、超敏感探测毒品和爆炸物等领域具有潜在应用。以上应用要求材料在空气中不易吸湿且具有较高的能量输出, 而 RbPb₂Br₅ 基本可以满足要求, 应用于以上领域^[13]。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51504295); 中南大学粉末冶金国家重点实验室自主课题

收稿日期: 2016-01-13; **修订日期:** 2016-06-02

通信作者: 刘 咏, 教授, 博士; 电话: 0731-88836939; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

表 1 金属铷的物理性能^[2-3]Table 1 Physical properties of rubidium^[2-3]

Property	Value	Property	Value
Atomic number	37	Normal electrode potential/V	-2.99
Atomic mass	85.468	Electrical conductivity at 0 °C/($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	8.86×10^4
Relative abundance on earth/%	3.1×10^{-2}	Thermal conductivity of liquid/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	29.30
Atomic radius/nm	0.243	Specific heat capacity of solid/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.332
Covalent radius/nm	0.211	Specific heat capacity of liquid/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.368
Ionic radius/nm	0.149	Specific heat capacity of gas/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.242
Crystal structure	BCC, $I\bar{m}\bar{3}m$, $a=0.5703$ nm	Heat of fusion/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	25.71
Density at 18 °C/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.522	Heat of sublimation at 25 °C/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	1004.3
Melting point/°C	39	Heat of vaporization/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	887.6
Boiling point/°C	696	Mohs hardness	0.3
Ionization potential/eV	4.16		

表 2 部分能与铷形成二元合金的元素及其二元合金与化合物的晶体参数

Table 2 Some elements that can form binary alloys or compounds with rubidium and their crystal structures

No.	Element	Alloy or compound	Crystal space group	Lattice parameter/Å	Reference
1	Au	Au ₅ Rb	$P6/mmm$	$a=5.760$; $c=4.448$	[9]
		Au ₂ Rb	—	—	
		AuRb	$Pm\bar{3}m$	4.106	
2	Ga	Ga ₇ Rb	$R\bar{3}m$	$a=6.600$; $c=28.568$	[10]
		Ga ₃ Rb	$I\bar{4}m2$	$a=6.315$; $c=15.00$	
		Ga ₈ Rb ₅	—	$a=6.10$; $b=11.13$; $c=6.16$	
3	Se	Rb ₂ Se	$Fm\bar{3}m$	$a=8.019$	[11]
		Rb ₂ Se ₃	$Cmc2_1$	$a=7.856$; $b=10.858$; $c=7.977$	
		Rb ₂ Se ₅	$P2_12_12_1$	$a=6.910$; $b=7.135$; $c=18.299$	
4	Zn	RbZn ₁₃	$Fm\bar{3}c$	$a=12.42$	[12]

2 含铷材料的应用

由于铷具有很强的化学活性和优异的光电效应性能,使其在许多领域中有着重要的用途。铷是制造自动控制、光谱测定、电子器件、分光光度计、雷达、彩色电视、电子钟、共振滤光器、激光器以及玻璃、陶瓷等设备的重要原料。在空间技术方面,离子推进器和热离子能转换器需要大量的铷;放射性铷可用于测定矿物年龄。铷在光的作用下易放出电子,可用于制造光电池。铷和钾、钠、铯的合金可用以除去高真空系统的残余气体。碘化铷银是良好的离子导体,用作固体电池电解质。铷的特征共振频率为 6835 MHz,

可用作时间标准。铷原子频标以共体积小、功耗低、稳定性好等原因得到广泛引用,特别是用于卫星定位导航等领域。铷原子钟的特点是体积小、质量轻,需要的功率小。用铷气泡制成的磁强计,测量范围达 150~800 kT。基于铷原子滤光器的全光开关在许多特殊领域,如非接触式测量检测、特殊条件下的光通信、全设备与器件等方面,越来越受到重视^[24]。

铸铝合金中加入 0.01%~1%(质量分数)的铷,可以改善其力学性能。熔化铜中加入 0.01%~0.5%(质量分数)的铷,用喷雾法可制得表面积大而性能好的铜粉。很多有机和无机合成中,可以用 RbO₂代替 K₂O 作助催化剂的组分。文献[25]中报道了用铷化合物作为阴极缓冲层材料或电子注入层 N 型掺杂材料的有机半导体器件,将铷的化合物形成单一阴极缓冲层或与有机

表3 部分含铷化合物的晶体学信息与性能

Table 3 Crystallography information and properties of some rubidium compounds

No.	Rb compounds	Crystal system	Space group	Lattice parameter/Å	Property	Reference
1	Rb ₄ U ₅ O ₁₇	Orthorhombic	<i>Pbcn</i>	$a=18.6762(9)$; $b=7.0490(4)$; $c=14.1207(7)$; $Z=4$	Activation energy: 0.57 eV	[14]
2	Rb ₂ U ₂ O ₇	Monoclinic	<i>P2₁/c</i>	$a=7.323(2)$; $b=8.004(3)$; $c=6.950(2)$; $\beta=108.81(1)^\circ$; $Z=2$	Activation energy: 0.81 eV	[15]
3	Rb ₈ U ₉ O ₃₁	Orthorhombic	<i>Pbna</i>	$a=6.9925(9)$; $b=14.288(2)$; $c=34.062(5)$; $Z=4$	Activation energy: 0.85 eV	
4	RbHC ₄ H ₄ O ₆	Orthorhombic	<i>P2₁2₁2₁</i>	$a=7.621$; $b=10.835$; $c=7.902$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Ferroelectric; Conductivity of single crystal at 50 °C: $2.946 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; Activation energy of single crystal at low temperature: 0.734 eV	[16]
	α -RbMgPO ₄		<i>Pna2₁</i>	$a=26.535(1)$; $b=9.2926(3)$; $c=5.3368(2)$		
5	β -RbMgPO ₄	Orthorhombic	<i>Pnma</i>	$a=8.7938(3)$; $b=9.3698(3)$; $c=5.3956(1)$	Ferroelectric transition occurs at moderate but positive temperature	[17]
	γ -RbMgPO ₄		<i>Pna2₁</i>	$a=8.7907(3)$; $b=5.4059(1)$; $c=9.3949(3)$		
6	RbCdB ₃ O ₆	Monoclinic	<i>C2/c</i>	$a=7.357(2)$; $b=13.315(4)$; $c=12.702(4)$; $\beta=106.711(3)^\circ$; $V=1191.7(6) \text{ \AA}^3$	—	[18]
7	RbPb ₂ Cl ₅	Monoclinic	<i>P2₁/c</i>	$a=8.915$; $b=7.950$; $c=12.445$; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=90.14^\circ$	Anisotropic optical properties	[19]
8	RbPb ₂ Br ₅	Tetragonal	<i>I4/mcm</i>	$a=8.4455$; $c=14.5916$	Without moisture-sensitive, high energy output	[13]
9	RbPbI ₃	Orthorhombic	<i>Pnam</i>	$a=10.274(1)$; $b=17.381(2)$; $c=$ $4.773(1)$; $Z=4$	—	[20]
10	RbCdCl ₃	Orthorhombic	<i>Pnam</i>	$a=8.962$; $b=4.034$; $c=14.980$; $Z=4$	Phase transition temperature: $T_{C1} \approx 383 \text{ K}$ (cubic→tetragonal); $T_{C2} \approx 358 \text{ K}$ (tetragonal→orthorhombic)	[21–22]
11	Rb ₅ BS ₄ O ₁₆	Tetragonal	<i>P4₃2₁2</i>	$a=10.148(4)$; $c=16.689(14)$; $V=1718.8(17) \text{ \AA}^3$, $Z=4$	Band gap: 3.99 eV; Rb ₅ BS ₄ O ₁₆ melts incongruently at around 530 °C along with volatilization	[23]

材料共掺杂制作在有机半导体器件中有机层和阴极之间,有效地增强了有机半导体器件的电子注入和传输,进而提高有机半导体器件的各项性能。RbNO₃被作为氧化剂用于制备红外烟火药剂^[26]。Rb₂CO₃ n型掺杂4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉的电子传输层,具有优异的电荷注入和传输特性^[27],可用于有机发光二极管。铷盐还可用于制药。下文中将会对部分应用作详述。值得一提的是,有些含铷化合物具有多重性质,并不局限于一个应用领域,可以应用于多个领域。

2.1 能源

由于世界能源日趋紧缺,人们都在寻求新的能源转换方法,以提高效率和节约燃料,减少环境污染。铷在新的能量转换方式中的应用显示了光明前景,并引起了世界能源界的注目。铷的氢化物和硼化物可作高能固体燃料。美国近年来一直在努力开发高效的能量转换装置,下大力气开发研究铷在磁流体发电、热离子发电、离子推进技术、激光发电及离子云通讯等领域的应用。用含铷及其化合物作磁流体发电机的发

电材料(导体), 可获得较高热效率。磁流体发电研究最多的是开环磁流体发电装置, 燃气中的铷盐在高温下电离放出电子, 通过强磁场产生直流电, 燃气再进入蒸气发电系统二次发电。这种发电装置的热效率高达 70%, 是传统火力发电的两倍。

热离子发电是利用二极真空管的原理, 利用铷等离子的热离子活性把热能直接变为电能, 目前主要把这种发电装置与反应堆配合使用。由于离子化铷能中和电极之间的空间电荷, 因此, 实际上提高了发射极的电子发射速度, 减少了集电极的能量损失等, 即增加了换流器的能量输出。如用铷和铯制作(含铷涂层电极)的热电换能器, 与原子反应堆联用时, 可在原子反应堆的内部实现热离子热核发电^[28]。美国建造的这种反应堆内热离子发电装置其功率可达 20~100 kW。 $\text{RbH}_2\text{BO}_4(\text{B}=\text{P or As})$ 化合物可用于燃料电池, 因为这种化合物在较高温度(T_p)时会发生超离子导体相变。例如, RbH_2AsO_4 , 在 $T_c=110\text{ K}$ 时会发生相变, 由高温顺电相(四方晶系, 空间群 $I\bar{4}2d$)转变为低温铁电相(斜方晶系, 空间群 $Fdd2$)^[29]。

2.2 非线性光学晶体

非线性光学晶体, 在受外部光场、电场和应变场的作用时, 其频率、相位、振幅等发生变化, 从而引起折射率、光吸收、光散射等变化, 具有倍频效应, 在激光频率转换、电光调制、参量震荡、光折变信息处理等高科技领域有着重要应用价值。非线性光学材料在现代科学技术中, 特别是若干军事和民用高科技领域中, 例如潜艇深水通讯、激光致盲武器、海洋鱼群探测、光盘记录、彩色激光打印机、激光投影电视、光计算和光纤通讯等, 都有一系列重要应用^[30]。

磷酸二氢钾(KDP)是一种最早受到人们重视的功能晶体, 它具有较大的非线性光学系数和较高的激光损伤阈值, 而且晶体从近红外到紫外波段都有很高的透过率, 透光波段为 178 nm~1.45 μm , 是负光性单轴晶, 其非线性光学系数 $d_{36}(1.064\ \mu\text{m})=0.39\ \text{pm/V}$, 常常作为标准来比较其他晶体非线性效应的大小, 在高功率激光系统受控热核反应、核爆模拟等重大技术上更显现出它的应用前景。双轴晶体磷酸铷钾(KTP)也是一种优秀的非线性光学晶体, 具有较大的电光系数和较低的介电常数, 广泛用于腔内倍频铷离子的附近的红外激光。作为与 KDP 和 KTP 的同晶系晶体, 采用铷取代钾的 $\text{RbH}_2\text{PO}_4(\text{RDP})$ 和 $\text{RbTiOPO}_4(\text{RTP})$ 也被用于光电晶体, 研究表明 RTP 的电导率比 KTP 小 2~3 个数量级, 半波电压低于 KDP, 抗光伤性能与 KTP 同级, 具有电光器件所要求的各项优秀性能^[31]。磷酸

铷氧铷(RTA)也具有低的电导率(比 KTP 小两个数量级)、高的压电常数和低的介质损耗, 是优良的光电材料^[32]。

硼酸盐晶体均具有宽的透过波段、高的损伤阈值、稳定的物理化学性能、适中的双折射率等特点, 被广泛开发为非线性光学晶体, 常新安等对比了 12 种硼酸盐晶体的光学性能, 其中硼酸铷锂的光学性能优于其他硼酸盐晶体^[33]。目前, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2(\text{KBBF})$ 是唯一能实际输出深紫外激光的非线性光学晶体, 但是, KBBF 含剧毒铍元素且其晶体层状生长特严重, 因此, 急需探索新型深紫外非线性光学晶体材料。SANGEN 等^[34]利用 Al^{3+} 取代有毒的 Be^{2+} , 设计合成了一种新型无铍深紫外非线性光学材料 $\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}(\text{RABF})$ 。实验结果显示, RABF 的透过范围达到了深紫外区; 在 1064 nm 波长激光照射下, 其粉末倍频效应($1.2\times\text{KDP}$)与 KBBF 的相当, 并且可以实现相位匹配。同时, RABF 中的层间作用力比 KBBF 的提高了约一个数量级, 从而使得 RABF 晶体极大地克服了 KBBF 的层状生长特性。另据报道, 美国海军研究所把铷用于超亮光脉冲传播和空间孤子形成技术, 激光通过铷蒸气时发生共振, 形成一种非线性光量子通道, 光子与铷蒸气相互作用, 形成超亮度脉冲传播光束, 这个发现引起了诺贝尔基金会的关注。表 4 所列为部分含铷非线性光学晶体的晶体学信息^[35-47]。

2.3 催化

铷盐可通过掺杂或添加到现有催化剂中作为助催化剂以提高现有催化剂的催化活性和效率。铯钒催化剂被广泛应用于硫酸行业, 陈振兴等^[48]用某厂含碱金属盐的冶金废液制备出铯-铷-钒系低温硫酸催化剂, 具有较高的低温催化活性。ZAMORA 等^[49]对比研究了锂掺杂和铷掺杂的二氧化钛催化剂对丙酮缩合反应的催化效果, 结果表明铷掺杂的催化剂的催化效果明显高于锂掺杂和未掺杂的催化效果。KONSOLAKIS 等^[50]制备了分别添加碱金属钾、铷、铯的 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并对比研究了对 $\text{NO}+\text{CO}$ 反应的催化效果。结果表明铷显著提高了 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性和对 N_2 的选择性。350 $^\circ\text{C}$ 时, 未添加碱金属的催化剂对 N_2 的转化率小于 30%, 对氮气的选择性也很低($<40\%$), 而同等条件下, 添加了铷的催化剂对 2 种反应物的转化率都可达到 100%, 对 N_2 的选择性也可达到 100%。而钾和铯对催化剂的改进效果都不如铷。AMANO 等^[51]通过添加铷来改善 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 催化剂的光催化效果。研究了通过该催化剂光氧化丙烯合成环氧丙烷。结果表明: 当添加 Rb/V (摩尔比)大于 1.0 时, 可以显

表4 文献报道的各种含铷非线性光学晶体的晶体学信息^[35-47]Table 4 Crystallography information of some nonlinear optical crystals containing rubidium^[35-47]

No.	Crystal	Molecular mass	Crystallography information			Reference
			Crystal system	Space group	Lattice parameters/Å	
1	RbTiOPO ₄	244.318	Orthorhombic	<i>mm2</i>	$a=12.964, b=6.4985, c=10.563$	[35-36]
2	RbTiOAsO ₄	288.25	Orthorhombic	<i>Pn21a</i>	$a=13.2428, b=10.7624, c=6.6685$	[37]
3	RbH ₂ PO ₄	182.454	Tetragonal	$\bar{4}2m$	$a=7.608, c=7.296$	[35]
4	RbH ₂ AsO ₄	226.4	Tetragonal	<i>I</i> $\bar{4}2d$	$a=7.7865(9), c=7.466(2),$ $V=452.64(14) \text{ \AA}^3, Z=4$	[38]
5	Cs _x Rb _{1-x} B ₃ O ₅ ($0 < x < 1$)	-	Orthorhombic	<i>P2₁2₁2₁</i>	$a=8.202-8.514, b=10.075-9.140,$ $c=5.375-6.207, Z=4$	[39]
6	RbMgBO ₃	168.59	Cubic	<i>P213</i>	$a=6.942(3), Z=4$	[40]
7	LiRbB ₄ O ₇	247.65	Orthorhombic	<i>P2₁2₁2₁</i>	$a=8.6257(12), b=11.2576(13),$ $c=12.8531(15), Z=8$	[41]
8	Li ₄ Rb ₃ B ₇ O ₁₄	583.84	Trigonal	<i>P3₁21</i>	$a=6.8765(5), b=6.8765(5), c=25.923(4),$ $Z=3, V=1061.56 \text{ \AA}^3$	[42]
9	RbBe ₂ B ₃ O ₇	247.92	Orthorhombic	<i>Pmn2₁</i>	$a=7.687, b=17.724, c=4.393,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, Z=4, V=598.5 \text{ \AA}^3$	[43]
10	RbGeB ₃ O ₇	302.51	Orthorhombic	<i>Pna21</i>	$A=\beta=\gamma=90^\circ, Z=4$	[44]
11	Rb ₄ Ge ₃ B ₆ O ₁₇	896.51	Monoclinic	<i>Cc</i>	$a=90^\circ, \beta=103.723(5)^\circ, \gamma=90^\circ, Z=4$	[30]
12	Rb ₂ Bi ₅ O ₁₅	1254.43	Orthorhombic	<i>Abm2</i>	$a=8.2257, b=23.5398, c=8.2544, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[45]
13	Rb ₃ Ca ₃ (CO ₃) ₃ F ₃	613.66	Hexagonal	<i>P62m</i>	$a=9.1979, b=9.1979, c=4.4463, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ,$ $Z=1, V=325.770 \text{ \AA}^3$	[46]
14	C ₈ H ₈ BRbO ₁₀	360.42	Orthorhombic	-	$a=5.3927, b=11.4938, c=21.1508,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, V=1310.9725 \text{ \AA}^3$	[47]

著提高该催化剂的光催化活性和环氧丙烷的生成率。HAIDER 等^[52]分别用铷和铯掺杂钨硅酸((H₄(SiW₁₂O₄₀)-*n*H₂O))催化剂,催化丙三醇脱水生成丙烯醛的化学过程。无支撑体的铷和铯掺杂的催化剂对丙烯醛都表现出了很好的选择性(94%~96%)。然后这种材料并不稳定,即使用氧化铝作为支撑体,稳定性也不好,因此,稳定性还有待提高。LARICHEV 等^[53]制备了添加铷和铯的 Ru/C 催化剂,并研究了对用 H₂ 和 N₂ 合成氨气的催化效果。结果显示铷和铯都可以提高对氨气合成的催化活性。对材料的表征结果显示,铯与催化载体 C 发生了反应,生成了碳化铯,而铷不与 C 反应, Ru-Rb⁺/C 样品的稳定性要高于 Ru-Cs⁺/C 的。铷比铯更有利于阻止金属颗粒的团聚。RbH 被用来提高 2LiNH₂/MgH₂ 储氢体系对氢气的去吸附性能^[54-55],并与 KH 和 CsH 进行了比较,结果表明,3 种添加剂在降低反应温度、减少活化能和增加去吸附率的效果大小依次为 RbH、KH、CsH、未催化, RbH 被证明是该体系目前最好的催化添加剂。

2.4 医药

铷盐对各种器官的作用的研究始于 19 世纪。Rb⁺ (149 pm)和 K⁺ (133 pm)具有相似的离子半径,功能上也类似,它也是主要的细胞内离子,由含 Mg²⁺的腺苷三磷酸酶 Na⁺/K⁺刺激通过细胞膜转运,并使用 K⁺的通道作为出口。铷与钾离子也具有类似的药动力学特征,以相同的机理吸收,通过肾和泌尿系统排出体外。铷具有非常低的毒性,只有当它取代了生物体中存在的 40%以上的 K⁺时,才会引起严重的症状,诸如惊厥和死亡。铷的耐受能力很高,作为抗抑郁药用于临床已有几十年时间。氯化铷可用作抗狂躁剂和心境稳定剂的药物^[56]。铷在 1888 年以溴化物形式作为抗癫痫药物用于临床,并制成碘化物用于治疗梅毒。RbI 被用作代替 KI 治疗因缺碘引起的甲状腺肿大、砷中毒后的抗休克药和眼药水成分。铷的同位素还被用于医疗诊断,⁸²Rb 激发的正电子会和人体组织的电子碰撞并衰退,导致形成了在相反方向移动的两个 γ 光子,这就形成了其应用于环正电子断层扫描(PET)诊断的理

论基础。 ^{82}Rb PET 成像除了常规的二维冠状动脉 X 射线造影, 还可以定量功能性评价冠状动脉疾病的位置和程度, 查出循环缺陷(90%的特异度和灵敏性)^[2]。

2.5 焊料

铅锡焊料中的铅易溶于含氧的水中, 污染水源, 破坏环境, 对人体具有很大的毒性, 因此需要无铅焊料。目前能查阅到的添加铷的无铅焊料的文献主要为发明专利。专利[57]中报道了一种含铷铷锌的无铅焊料及其制备方法, 该无铅焊料含有铷 0.2%~0.5%、铷 0.05%~0.1%、锌 5%~10%(质量分数), 余量为锡。该无铅焊料既能避免铅的危害, 又具有良好焊接性能和电气力学性能。添加少量的铷, 可以清除制备过程中侵入锡液中的空气, 进一步提高了无铅焊料的焊接性能和电气力学性能。专利[58]中报道一种含氧化镓的铷铷钎剂, 含有 0.12~0.5 mol 的氟化铷(RbF), 在 Cs-AlF₂ 钎剂中添加 RbF, 可以显著提高钎料的铺展面积。专利[59]中也报道一种新型铷铷钎剂, 它的组分构成按摩尔数(以一摩尔计)配比是: 0.12~0.5 mol 的氟化铷(RbF), 0.12~0.5 mol 的氟化铯(CsF), 0.001~0.2 摩尔的氧化铝(Al₂O₃), 0.001~0.02 mol 的氟化锂(LiF), 0.0001~0.02 mol 的氧化镓(Ga₂O₃), 余量为氟化铝(AlF₃)。铷铷钎剂能同时满足“铝-铜”、“铝-钢”以及“铝-铝”钎焊要求且具有高活性。

2.6 特种玻璃

氧化铷可用于调整光学玻璃的密度和折射率, 并可用来生产光敏玻璃、光色玻璃。硝酸铷还可用作化学钢化玻璃的熔剂, 以提高玻璃的抗弯强度。碳酸铷添加到玻璃中可以大大降低玻璃的导电性能, 提高其使用的稳定性和安全性, 这种玻璃可被用于夜视通讯和光纤通讯^[28]。文献[60]中报道的含有 RbO 的硅酸铷玻璃或玻璃陶瓷, 具有可调节的线性热膨胀系数($9.6 \times 10^{-6} \sim 12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、高强度(抗弯强度 180~300 MPa)和断裂韧性($2.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$), 可用于涂覆氧化物陶瓷、金属或合金, 特别是牙科修复体, 如齿桥、饰面、基牙、牙冠或牙面。专利[61]中报道一种铷铷钾防火玻璃, 铷铷盐为硝酸铷和硝酸铯, 该玻璃防火性能优良, 在耐火试验中的失效不是热炸裂破坏, 而是最后软化塌陷造成的, 耐火时间达 120 min。

2.7 铁磁材料

磁性双氧分子可被用作模型系统的模块来研究未配对 p 电子的自旋极化, 其科学潜力被石墨烯中的自旋极化通道现象所证实。RIYADI 等^[62]通过在 RbO₂

中引入氧缺陷而诱导了新型的铁磁相互作用。与 RbO₂ 相比, RbO_{1.72} 中的阴离子空位提供了更大的结构灵活性, 促进了由 Jahn-Teller 效应驱动的阴离子方向的有序-无序转变(约 230 K), 低于该温度时它们的阴离子晶轴变得局限于一个平面。低于 50 K 时, 这种重组会引起短程铁磁有序。低于 20 K 时开始形成一种铁磁团簇玻璃态, 嵌在反铁磁性的基体中, 此基体在约 5 K 时变得有序。DUAN 等^[63]的研究证明一定含量的铷掺杂的沸石(K_{1.2}Rb_{10.8}Al₁₂Si₁₂O₄₈)具有铁磁性。铁氰化铷是一种聚合物, 具有电荷转移相变和铁磁相变, 受到了人们关注。OHKOSHI 等^[64]观察到了铁氰化铷中同时具有铁电性和铁磁性。RbFeCl₃ 具有一维铁磁性, 此特性来源于其六方晶体结构(空间群 D_{6h}⁴), 最近邻的 Fe²⁺ 离子沿着平行于晶轴的链分布。Fe²⁺ 跨链耦合是铁磁性的, 倾向于沿着垂直于晶轴的方向分布。而较弱的链间耦合是反铁磁性的, 当 T_N=2.55 K 时引起三维有序。温度在 T_N 以上时, 链间耦合变成了许多一维铁磁链的微小扰动^[65]。另外, Rb₂CrCl₄^[66-67]、Rb₂Cr₈O₁₆^[68]、RbN^[69]也具有铁磁性。

3 展望

由于铷元素在地壳中的含量高达铯元素的上千倍, 使得铷产品开发应用较铯产品更有资源优势。近年来, 我国铷的研究工作, 主要集中在铷的提取工艺上, 而忽视了铷的应用。这直接阻碍了我国铷工业的发展, 使我国丰富的铷铯资源不能得到很好地利用。因此, 我国铷工业的生命力在于铷应用的开拓和发展。首先, 应把开拓铷应用的重点放在传统应用领域上, 例如铷在催化剂方面的应用, 努力改进原有铷催化剂的性能, 提高催化效力, 增加应用范围, 开发新的铷催化剂, 使其在新的合成反应中得到应用。其次, 要大力发展其他含铷功能材料, 如光电材料、气敏材料、生物医用材料、能源材料、特种玻璃和磁性材料等。此外, 还要探索铷在合金中的应用。总之, 通过发展新型含铷高技术新材料能够显著提升铷的产品附加值和技术水平。

REFERENCES

- [1] HART W A, BEUMEL O, WHALEY T P. The chemistry of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and francium: Pergamon texts in inorganic chemistry[M]. Oxford: Elsevier, 2013.

- [2] KRETSINGER R H, UVERSKY V N, PERMYAKOV E A. Encyclopedia of metalloproteins[M]. New York: Springer, 2013, 1856–1857.
- [3] PELTON A D. The Ca-Rb (calcium-rubidium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985, 6(1): 37.
- [4] SONGSTER J, PELTON A D. The Al-Rb (aluminum-rubidium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1993, 14(3): 367.
- [5] PELTON A D. The Ag-Rb (silver-rubidium) system[J]. Bull Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(1): 19.
- [6] PELTON A D. The Rb-Sr (rubidium-strontium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985, 6(1): 47.
- [7] PELTON A D. The Cu-Rb (copper-rubidium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(1): 28.
- [8] SMITH J F, LEE K J. The Nb-Rb (niobium-rubidium) and Rb-V (rubidium-vanadium) systems[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, 11(3): 249–252.
- [9] PELTON A D. The Au-Rb (gold-rubidium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(2): 139–142.
- [10] PELTON A D, LAROSE S. The Ga-Rb (gallium-rubidium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1990, 11(4): 354–356.
- [11] SANGSTER J, PELTON A D. The Rb-Se (rubidium-selenium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1997, 18(2): 190–193.
- [12] PELTON A D. The Rb-Zn (rubidium-zinc) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1987, 8(5): 485–486.
- [13] LAVRENTYEV A, GABRELIAN B, VU V, DENYSYUK N, SHKUMAT P, TARASOVA A, ISAENKO L, KHYZHUN O. Electronic structure and optical properties of RbPb_2Br_3 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, 91: 25–33.
- [14] SAAD S, OBBADE S, RENARD C, ABRAHAM F. Synthesis, crystal structure, infrared and electrical conductivity of the layered rubidium uranate $\text{Rb}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474: 68–72.
- [15] YAGOUBI S, OBBADE S, DION C, ABRAHAM F. Crystal structures of $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{O}_7$ and $\text{Rb}_8\text{U}_9\text{O}_{31}$, a new layered rubidium uranate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 3218–3232.
- [16] DESAI C C, PATEL A H. Some aspects of the electrical conductivity of ferroelectric rubidium hydrogen tartrate single crystals[J]. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6: 1066–1068.
- [17] BENHAMOU R A, WALLEZ G, LOISEAU P, VIANA B, ELAATMANI M, DAOUD M, ZEGZOUTI A. Polymorphism of new rubidium magnesium monophosphate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 2082–2086.
- [18] JIAO A, WU H, PAN S, YU H, YANG Z, LEI C. Synthesis, structure and characterization of a new rubidium cadmium borate: RbCdB_3O_6 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 588: 514–518.
- [19] KR L R, NITSCH K, BABIN V, ŠULC J, JEL NKOV H, YOKOTA Y, YOSHIKAWA A, NIKL M. Growth and optical properties of RE-doped ternary rubidium lead chloride single crystals[J]. Optical Materials, 2013, 36: 214–220.
- [20] TROTS D M, MYAGKOTA S V. High-temperature structural evolution of caesium and rubidium triiodoplumbates[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69: 2520–2526.
- [21] HAMZAOU F, NOIRET I, ODOU G, DANEDE F, BAERT F. A new investigation of rubidium cadmium trichloride[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 124: 39–42.
- [22] ZHENG W, WU S. Tetragonal distortions of chlorine octahedra surrounding paramagnetic ions in the tetragonal phase of RbCdCl_3 [J]. Physica B: Condensed Matter, 2001, 301: 186–189.
- [23] DONG L, PAN S, WANG Y, YU H, LIN X, HAN S. Synthesis and structural characterization of a new rubidium borosulfate, $\text{Rb}_5\text{BS}_4\text{O}_{16}$ [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 63: 93–98.
- [24] 毕岗, 蔡春峰, 凌俐. 基于铷原子滤光器的全光开关及其方法: 中国, CN 201410226712[P]. 2014–08–20.
- BI Gang, CAI Chun-feng, LING Li. Method and all-optical switch based on rubidium atomic optical filter: China, CN 201410226712[P]. 2014–08–20.
- [25] 李传南, 张健, 崔国宇, 高志杨, 刘川, 赵毅. 碱金属铷化合物作为缓冲层或电子注入层的有机半导体器件: 中国, CN 201210179120[P]. 2012–10–03.
- LI Chuan-nan, ZHANG Jian, CUI Guo-yu, GAO Zhi-yang, LIU Chuan, ZHAO Yi. Organic semiconductor devices using rubidium compounds as the buffer layer or electron injection layer: China, CN 201210179120[P]. 2012–10–03.
- [26] 苗艳玲, 乔小晶, 张强, 周遵宁. 硝酸铷类红外烟火药剂的燃烧性能[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 739–743.
- MIAO Yan-ling, QIAO Xiao-jing, ZHANG Qiang, ZHOU Zun-ning. Combustion performance of nitrate rubidium infrared pyrotechnics[J]. Energetic Materials, 2012, 20(6): 739–743.
- [27] LEEM D S, KIM S Y, KIM J J, CHEN M H, WU C I. Rubidium-carbonate-doped 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline electron transporting layer for high-efficiency pin organic light emitting diodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009, 12(1): 8–10.
- [28] 牛慧贤. 铷及其化合物的制备技术研究与应用展望[J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 523–527.
- NIU Hui-xian. Research and development of extraction metallurgy and application of rubidium and its compounds[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(4): 523–527.
- [29] LIM A R, LEE K S. Study on crystallographically inequivalent protons in RbH_2AsO_4 using static NMR and MAS NMR[J]. Solid State Sciences, 2015, 40: 55–59.
- [30] 毛江高, 张建汉. 一种非线性光学晶体: $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$: 中国, CN 201110261171.6[P]. 2012–07–04.

- MAO Jiang-gao, ZHANG Jian-han. A nonlinear optical crystal: $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$: China, CN 201110261171.6[P]. 2012-07-04.
- [31] 王 营. 磷酸钛氧铷(RbTiOPO_4)晶体的光电性能研究[D]. 山东: 山东大学; 2006: 69-70.
- WANG Ying. Study on electro-optic properties of rubidium titanyl phosphate crystal[D]. Shandong: Shandong University, 2006: 69-70.
- [32] 崔伟红, 王继扬, 胡小波, 管庆才, 田莉丽, 王 民, 魏景谦, 刘耀岗. 磷酸钛氧铷(RbTiOAsO_4)晶体的性质[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 477-482.
- CUI Wei-hong, WANG Ji-yang, HU Xiao-bo, GUAN Qing-cai, WANG Min, WEI Jing-qian, LIU Yao-gang. Properties of rubidium titanyl arsenate (RbTiOAsO_4) single crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(4): 477-482.
- [33] 常新安, 陈 丹, 臧和贵, 张 玮. 非线性光学晶体的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 327-333.
- CHANG Xin-an, CHEN Dan, ZANG He-gui, ZHANG Wei. New progress of research on nonlinear optical crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 327-333.
- [34] SANGEN Z, PIFU G, SIYANG L, SIJIE L, LINA L, ADNAN A M, TARIQ K, MAOCHUN H, ZHESHUAI L, JUNHUA L. Beryllium-free $\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ with reinforced interlayer bonding as a deep-ultraviolet nonlinear optical crystal[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 2207-2210.
- [35] NIKOGOSYAN D N. Nonlinear optical crystals: A complete survey[M]. Ireland: Springer Science & Business Media, 2006.
- [36] 王继扬, 刘耀岗, 施路平, 王 民, 魏景谦. 磷酸钛氧铷晶体生长和若干性质的研究[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(2): 165-170.
- WANG Ji-yang, LIU Yao-gang, SHI Lu-ping, WANG Min, WEI Jing-qian. Study on growth and some properties of RbTiOPO_4 crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1990, 18(2): 165-170.
- [37] 胡小波, 王继扬, 魏景谦, 崔伟红, 刘 宏, 刘耀岗. RbTiOAsO_4 晶体中的生长缺陷和生长机制[J]. 人工晶体学报, 1999, 28(3): 219-223.
- HU Xiao-bo, WANG Ji-yang, WEI Jing-qian, CUI Wei-hong, LIU Hong, LIU Yao-gang. Growth defects and growth mechanisms of RbTiOAsO_4 crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1999, 28(3): 219-223.
- [38] STOGER B. RbH_2AsO_4 [J]. Acta Crystallographica Section E, 2013, 69: 73-74.
- [39] 李如康, 陈创天. 硼酸铷铷非线性光学晶体及其生长方法和用途: 中国, CN 200410049863.4[P]. 2005-12-28.
- LI Ru-kang, CHEN Chuang-tian. Cesium rubidium borate nonlinear crystal and its growing methods and applications: China, CN 200410049863.4[P]. 2005-12-28.
- [40] 潘世烈, 王 正, 张 敏. 化合物硼酸铷非线性光学晶体及其制备方法和用途: 中国, CN 201310729567.8[P]. 2015-07-01.
- PAN Shi-lie, WANG Zheng, ZHANG Min. Rubidium magnesium borate nonlinear crystal and its developing methods and applications: China, CN 201310729567.8[P]. 2015-07-01.
- [41] KOMATSU R, ONO Y, KAJITANI T, ROTERMUND F, PETROV V. Optical properties of a new nonlinear borate crystal LiRbB_4O_7 [J]. Journal of crystal growth, 2003, 257: 165-168.
- [42] 潘世烈, 杨 云. 化合物硼酸铷非线性光学晶体及其制备方法和用途: 中国, CN 201310509439.2[P]. 2015-04-29.
- PAN Shi-lie, YANG Yun. Lithium rubidium borate nonlinear crystal and its developing methods and applications: China, CN 201310509439.2[P]. 2015-04-29.
- [43] 叶 宁, 王时超. 非线性光学晶体硼酸铷: 中国, 201110123069.X[P]. 2011-11-30.
- YE Ning, WANG Shi-chao. Beryllium rubidium borate nonlinear crystal: China, 201110123069.X[P]. 2011-11-30.
- [44] 毛江高, 张建汉. 一种非线性光学晶体硼铍酸铷: 中国, CN 200910112946.6[P]. 2011-06-15.
- MAO Jiang-gao, ZHANG Jian-han. Germanium rubidium borate nonlinear crystal: China, CN 200910112946.6[P]. 2011-06-15.
- [45] 黄 印, 陈兴国, 秦金贵. 非线性光学晶体碘酸铷及其制备方法和应用: 中国, CN 103789831A[P]. 2014-05-14.
- HUANG Ying, CHEN Xing-guo, QIN Jin-gui. Bismuth rubidium iodate nonlinear crystal and its developing methods and applications: China, CN 103789831A[P]. 2014-05-14.
- [46] 叶 宁, 邹国红. 非线性光学晶体氟碳酸钙铷: 中国, CN 201110304064.7[P]. 2013-04-10.
- YE Ning, ZOU Guo-hong. Fluorine rubidium carbonate nonlinear crystal: China, CN 201110304064.7[P]. 2013-04-10.
- [47] BALASUBRAMANIAN D, SANKAR R, SHANKAR V S, MURUGAKOOTHAN P, ARULMOZHICHELVAN P, JAYAVEL R. Growth and characterization of semiorganic nonlinear optical rubidium bis-dl-malato borate single crystals[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107: 57-60.
- [48] 陈振兴, 方忠和, 黄彩娟, 叶 华, 刘 今. 铷-铷-钼系低温硫酸催化剂的研制[J]. 催化学报, 2000, 21(4): 384-386.
- CHEN Zhen-xin, FANG Zhong-he, HUANG Cai-juan, YE Hua, LIU Jin. Preparation of Cs-Rb-V catalyst for H_2SO_4 production at low temperature[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, 21(4): 384-386.
- [49] ZAMORA M, LOPEZ T, GOMEZ R, ASOMOZA M, GARCIA-RUIZ A, BOKHIMI X. Physicochemical characterization and catalytic properties of titania gel doped with lithium and rubidium[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2004, 32: 339-343.
- [50] KONSOLAKIS M, YENTEKAKIS I, PALERMO A, LAMBERT R. Optimal promotion by rubidium of the CO+NO reaction over Pt/ γ - Al_2O_3 catalysts[J]. Applied Catalysis B:

- Environmental, 2001, 33: 293–302.
- [51] AMANO F, TANAKA T. Modification of photocatalytic center for photo-epoxidation of propylene by rubidium ion addition to V_2O_5/SiO_2 [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6: 269–273.
- [52] HAIDER M H, DUMMER N F, ZHANG D, MIEDZIAK P, DAVIES T E, TAYLOR S H, WILLOCK D J, KNIGHT D W, CHADWICK D, HUTCHINGS G J. Rubidium-and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286: 206–213.
- [53] LARICHEV Y V, SHLYAPIN D, TSYRUL'NIKOV P, BUKHTIYAROV V. Comparative study of rubidium and cesium as promoters in carbon-supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 120: 204–209.
- [54] DUROJAIYE T, HAYES J, GOUDY A. Rubidium hydride: an exceptional dehydrogenation catalyst for the lithium amide/magnesium hydride system[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117: 6554–6560.
- [55] DUROJAIYE T, HAYES J, GOUDY A. Potassium, rubidium and cesium hydrides as dehydrogenation catalysts for the lithium amide/magnesium hydride system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40: 2266–2273.
- [56] A·塔利阿蒙特, S·普拉特曼. 铷特别是氯化铷作为抗躁狂剂和心境不稳的稳定剂的用途: 中国, CN 00806456.3[P]. 2002–05–08.
- TALLIARMENT A, PULATURMAN S. The application of rubidium and rubidium chloride as antimaniacal drugs and stabilizer of unstable mood: China, CN 00806456.3[P]. 2002–05–08.
- [57] 徐国华, 罗永城, 罗永山, 罗永平. 一种含铷铷锌的无铅焊料及其制备方法: 中国, CN 201410755023.3[P]. 2015–04–22.
- XU Guo-hua, LUO Yong-cheng, LUO Yong-shan, LUO Yong-ping. A Pb-free solder containing cerium, rubidium and zinc and its preparation method: China, CN 201410755023.3[P]. 2015–04–22.
- [58] 薛鹏, 薛松柏, 张俊雄, 杨金龙. 含氧化镓的铷铷钎剂: 中国, CN 201410752345.2[P]. 2015–04–29.
- XUE Peng, XUE Song-bai, ZHANG Jun-xiong, YANG Jin-long. Cerium rubidium solder containing gallium oxide: China, CN 201410752345.2[P]. 2015–04–29.
- [59] 钟海华, 孙梅春. 一种新型铷铷钎剂: 中国, CN 201410796669.6[P]. 2015–05–20.
- ZHONG Hai-hua, SUN Chun-mei. A novel cerium rubidium solder: China, CN 201410796669.6[P]. 2015–05–20.
- [60] V·莱因伯格, M·拉姆夫, M·迪特默, C·里茨伯格, W·霍兰德, M·施魏格尔. 包含氧化铷的硅酸铷玻璃陶瓷和硅酸铷玻璃: 中国, CN 201480020692.4[P]. 2015–12–02.
- RHINEBURGER V, RAMPF M, DITTMER M, RITZSBURGER C, HOLLANDER W, SCHWAIGER M. Lithium silicate glass-ceramic and glass containing rubidium oxide: China, CN 201480020692.4[P]. 2015–12–02.
- [61] 王晴, 丁兆洋, 冉坤. 一种铷铷钾单片防火玻璃及制备方法: 中国, CN 201110324230.X[P]. 2012–06–20.
- WANG Qing, DING Zhao-yang, RAN Kun. A cerium rubidium potassium single-plate fire-resistant glass and its preparation method: China, CN 201110324230.X[P]. 2012–06–20.
- [62] RIYADI S, GIRIYAPURA S, de GROOT R A, CARETTA A, van LOOSDRECHT P H, PALSTRA T T, BLAKE G R. Ferromagnetic order from p-electrons in rubidium oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 1578–1586.
- [63] DUAN T C, NAKANO T, NOZUE Y. Evidence for ferromagnetism in rubidium clusters incorporated into zeolite A[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310: 1013–1015.
- [64] OHKOSHI S, TOKORO H, MATSUDA T, TAKAHASHI H, IRIE H, HASHIMOTO K. Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in a rubidium manganese hexacyanoferrate[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119: 3302–3305.
- [65] PRINZ G A. Spectroscopic test of CEF theory applied to one-dimensional ferromagnet— $RbFeCl_3$ [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1980, 15: 839–840.
- [66] KUBO H, HAMASAKI T, TANIMOTO M. NMR Study of Covalency in Ferromagnet Rb_2CrCl_4 [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1988, 57: 4379–4383.
- [67] DAY P, JANKE E, WOOD T, WOODWARK D. Optical estimation of the zone-centre magnon gap in Rb_2CrCl_4 : A two-dimensional easy-plane ionic ferromagnet[J]. *Journal of Physics C (Solid State Physics)*, 1979, 12: L329.
- [68] SUGIYAMA J, NOZAKI H, M NSSON M, PRŠA K, ANDREICA D, AMATO A, ISOBE M, UEDA Y. ^{87}Sr study on ferromagnetic hollandite $K_2Cr_8O_{16}$ and $Rb_2Cr_8O_{16}$ [J]. *Physical Review B*, 2012, 85: 214–407.
- [69] LAKDJA A, ROZALE H, CHAHED A. Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: First-principles calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 67: 287–291.

Properties and research progress of rubidium and its compounds

TAN Yan-ni, LIU Yong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Rubidium (Rb) is an active alkali metal. Due to the nature of rubidium and the high cost, the preparation and applications of rubidium and its compounds have been greatly restricted in the past. Along with the progress of rubidium mining and extraction technology in China, the development and utilization of rubidium resources get more and more attention. The basic physical properties and crystallographic parameters of rubidium, rubidium binary alloy and rubidium compounds were summarized. In addition, the latest research and applications of rubidium materials were reviewed in detail, including the applications in energy, nonlinear optical crystals, catalysis, medicine, solder, special glass and ferromagnetic materials. The prospect for the future development of rubidium was also discussed.

Key words: rubidium; crystal structure; nonlinear optical crystal; catalyst; medicine

Foundation item: Project(51504295) supported by the National Natural Science Foundation of China Youth Fund;
Project supported by Autonomous Project of the State Key Laboratory of Powder Metallurgy of
Central South University, China

Received date: 2016-01-13; **Accepted date:** 2016-06-02

Corresponding author: LIU Yong; Tel: +86-731-88836939; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

(编辑 王 超)