Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твёрдого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Искакова Анастасия Алексеевна

# ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ НИТРАТА РУБИДИЯ

02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Уваров Николай Фавстович

Новосибирск – 2015

## Оглавление

Введение ……..…… 5

Глава 1. Литературный обзор…….… 12

1.1. Дефекты кристаллической структуры ионных проводников…..... 12

1.1.1. Собственные точечные дефекты …….…… 12

1.1.2. Примесные точечные дефекты……..…... 14

1.1.3. Структурная разупорядоченность…… 15

1.1.4. Ориентационная разупорядоченность……..…... 16

1.2. Ориентационный беспорядок в нитратах щелочных металлов..... 17

1.2.1. Структуры нитратов щелочных металлов……... 17

1.2.2. Закономерности изменения свойств и структур в ряду нитратов щелочных металлов ……..…. 18

1.2.2.1. Кристаллическая структура……..……... 18

1.2.2.2. Молярный объем……..…… 19

1.2.2.3. Температура плавления……...…… 21

1.2.2.4. Энтальпия плавления……..…. 21

1.2.2.5. Ионная проводимость……..…… 21

1.3. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам рубидия…. 24

1.3.1. Рубидиевый β–глинозём ($Rb–β–Al_2O_3$)……..... 24

1.3.2. Феррит рубидия $Rb–β–Fe_2O_3$……..... 25

1.3.3. Системы типа $Rb_2O–AO_2–M_2O_3$ (A=Si, Ti, Ge; M=Al, Ga, Fe)……..... 25

1.3.4. Другие соединения с каркасными и слоистыми структурами……...…… 25

1.3.5. Сульфат рубидия ($Rb_2SO_4$)……..…. 26

1.3.6. Факторы, влияющие на проводимость ……..…. 26

1.4. Транспортные свойства нитрата рубидия ……..…. 27

1.4.1. Разупорядочение структуры $RbNO_3$……..….. 28

1.4.1.1. Фаза $RbNO_3$–IV…….. ……... 28

1.4.1.2. Фаза $RbNO_3$–III……..……... 28

1.4.1.3. Фаза $RbNO_3$–II……..…… 29
1.4.1.4. Фаза RbNO3-I……..…….. 31
1.4.2. Проводимость нитрата рубидия и ориентационное разупорядочение……..... 33
1.4.2.1. Изменение проводимости при переходе IV→III… 33
1.4.2.2. Изменение проводимости при переходе III→II…. 33
1.4.2.3. Изменение проводимости при переходе II→I…… 34
1.4.3. Возможные способы модификации транспортных свойств нитрата рубидия……. 34
1.5. Выводы из анализа литературы и постановка задачи…….. 37
Глава 2. Экспериментальная часть…….. 38
2.1. Синтез исследуемых соединений……... 38
2.2. Изготовление твердотельного суперконденсатора…..…… 38
2.3. Методы исследования свойств полученных соединений ……... 40
2.3.1 Рентгенофазовый анализ……. 40
2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия и электронная микроскопия…… 40
2.3.3. Химический анализ…… 41
2.3.4. Удельная электропроводность…….. 41
2.3.5. Исследование характеристик суперконденсатора……... 45
2.3.6. Моделирование методом молекулярной динамики……... 45
Глава 3. Исследование свойств $RbNO_3$……..... 47
3.1. Исследование структуры $RbNO_3$…… 47
3.2. Термическое поведение $RbNO_3$…… 53
3.3. Изучение температурной зависимости проводимости $RbNO_3$…… 55
3.4. Результаты моделирования кристаллического нитрата рубидия методом молекулярной динамики…… 58
3.4.1. Моделирование начальной структуры и фазовых переходов…… 58
3.4.2. Оценка энергий образования дефектов…… 60

3.4.3. Моделирование процессов ориентационного разупорядочения…… 62
3.4.4. Подвижность дефектов…….. 64
Глава 4. Исследование физико-химических свойств систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$……. 68
4.1. Кристаллическая структура…… 68
4.2. Изучение температурной зависимости проводимости систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$……... 71
4.3. Моделирование систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ методом молекулярной динамики…… 76
4.4. Фазовая диаграмма…….. 78
4.5. Подтверждение фазовой диаграммы методами структурных исследований……..... 81
Глава 5. Исследование физико-химических свойств систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr…… 84
5.1. Изучение температурной зависимости проводимости систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr…….. 85
5.2. Термическое поведение систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr…… 91
5.3. Морфология поверхности образцов…… 93
Глава 6. Изучение возможности использования полученных систем в качестве твёрдых электролитов для твердотельных суперконденсаторов…… 95
Общие результаты и выводы…….…… 99
Список литературы……... 101

## Введение

В последние годы все более широкое признание получает такая область науки как ионика твёрдого тела. Одним из важнейших направлений ионики твёрдого тела является поиск новых твердотельных материалов с высокой проводимостью по различным ионам. Такие материалы называют твёрдыми электролитами.

На данный момент известно много твёрдых электролитов с высокой проводимостью за счёт различных ионов, в частности, катионов щелочных металлов [1, 2]. Наибольший интерес вызывают твёрдые электролиты с проводимостью по катионам лития и натрий. Гораздо меньше внимания уделяется материалам, проводимость которых осуществляется за счёт большеразмерных катионов щелочных металлов (калия, рубидия, цезия). В частности, в литературе представлено очень мало данных о материалах, проводящих по катионам рубидия, хотя такие материалы представляют значительный практический и научный интерес. В частности, рубидий-ионные твёрдые электролиты могут быть использованы для определения активности рубидия в паровых и расплавленных фазах, а также в качестве мембран, разделяющих катодные и анодные пространства при электролизе солей рубидия. Имеются также данные о том, что такие электролиты могут быть использованы при непрерывной очистке расплавленного натрия для удаления примесей рубидия в охлаждающих контурах атомных реакторов [3].

Механизмы ионного переноса в твёрдых телах непосредственно связанны с типом разупорядоченности характерным для данного соединения. В общем случае проводимость обуславливается двумя основными факторами: подвижностью носителей заряда и их концентрацией. Однако описание процессов переноса заряда как единичного акта перескока заряженной частицы, которая не взаимодействует с другими ионами системы, не может удовлетворительно описать реальную картину процессов, происходящих в твёрдых электролитах. Особенно ярко эти различия проявляются в твёрдых электролитах со структурной и ориентационной разупорядоченностью. В таких

материалах большую роль играет совместный (кооперативный) механизм движения ионов. Поэтому, исследование таких сложных с точки зрения проводимости материалов представляет большую ценность и значимость для получения фундаментальных знаний в ионике твёрдого тела. Нитрат рубидия представляет собой одно из таких веществ. У этого соединения существует несколько полиморфных модификаций, в том числе обладающих ориентационным разупорядочением, поэтому нитрат рубидия представляет собой удобную модельную систему для исследования транспортных свойств ориентационно-разупорядоченных фаз. В этой связи исследование механизма переноса заряда в системах на основе ориентационно-разупорядоченных фаз нитрата рубидия представляет собой интересную фундаментальную задачу химии твёрдого тела. Решение этой задачи позволит понять причины и закономерности переноса большеразмерных катионов $Rb^+$ по объёму материала, что, в свою очередь, откроет возможности целенаправленного контроля транспортных свойств и создания новых материалов с высокой ионной проводимостью.

**Целью настоящей работы** являлось:

– исследование влияния кристаллохимических факторов на транспортные свойства и выяснение механизма проводимости различных фаз нитрата рубидия;

– исследование влияния гомовалентного и гетеровалентного допирования на транспортные свойства нитрата рубидия на примере бинарных систем $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$ и $(1-x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– определение кристаллической структуры, фазового состава и областей существования твёрдых растворов в системе $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$;

– анализ транспортных свойств полученных соединений в зависимости от состава и температуры.

**Научная новизна результатов** заключается в следующем:

– впервые проведено сравнительное исследование ионной проводимости полученных соединений бинарных систем $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$ во всей области

составов и $(1-x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr, в области малых концентраций катионов щёлочноземельных металлов ($x < 0.003$);

– впервые поведено моделирование кристаллической структуры и процессов ионного переноса в различных фазах нитрата рубидия методом молекулярной динамики;

– впервые показано, что ионная проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт дефектов Шоттки, рассчитаны значения энергий образования точечных дефектов в различных фазах $RbNO_3$, показано, что во всех фазах носителями тока являются катионы рубидия;

– обнаружено, что значение энергии образования дефектов Шоттки и характерные времена реориентации нитрат-анионов в фазе $RbNO_3$-III существенно ниже, чем в фазах $RbNO_3$-IV и $RbNO_3$-II, что коррелирует с высокой ионной проводимостью фазы $RbNO_3$-III;

– впервые была построена T-x фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$, показано, что в системе образуется непрерывный ряд твёрдых растворов, а введение нитрит-ионов в матрицу нитрата приводит к изменению температур фазовых переходов, значений проводимости и характеристик проводимости;

– впервые показано, что нитраты стронция и бария растворяются в фазе $RbNO_3$-II, при этом проводимость возрастает пропорционально концентрации примеси, что подтверждает предположение о вакансионном катионном механизме проводимости.

**Практическая значимость работы:**

В результате проведённой работы впервые обнаружена возможность стабилизации наиболее проводящей фазы $RbNO_3$–III при комнатной температуре за счёт введения допирующей добавки $RbNO_2$. При этом достигается проводимость порядка $10^{-6}$ См/см при комнатной температуре, что является рекордным значением среди проводников с проводимостью по ионам рубидия. Введение малых добавок ($x < 0.01$) нитратов бария и стронция также приводит к существенному, почти на 3 порядка по абсолютной величине, увеличению

ионной проводимости высокотемпературной фазы $RbNO_3$–II, происходящего в результате растворения нитратов бария и стронция в решётке нитрата рубидия и образования дополнительных вакансий, участвующих в процессе переноса заряда. Эти системы также могут рассматриваться в качестве перспективных твёрдых электролитов с проводимостью по ионам рубидия. В работе было показано, что ионные проводники на основе нитрата рубидия могут быть использованы в качестве твёрдых электролитов для твердотельных суперконденсаторов.

**Апробация работы**

Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, докладывались на ряде семинаров и конференций, включая:

12-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», 2014, г. Черноголовка, Россия;

IV Международная научная конференция "Наноструктурные материалы-2014: Беларусь-Россия-Украина", 2014, г. Минск, Беларусь;

16-я Российская конференция (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов», 2013, г. Екатеринбург, Россия;

10-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», 2010, г. Черноголовка, Россия;

11 Международный симпозиум по системам с быстрым ионным переносом «ISSFIT-11», 2014, г. Гданьск, Польша;

18-й Международный симпозиум по реакционной способности твёрдых тел «ISRS-18», 2014, г. Санкт-Петербург, Россия;

IV Международная конференция по фундаментальным основам механохимических технологий, 2013, г. Новосибирск, Россия;

9-й Международный симпозиум по системам с быстрым ионным переносом «ISSFIT-09», 2010, г. Рига, Латвия;

**Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 11 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, подана заявка на получение патента РФ.

**Основные положения, выносимые на защиту**

– полученные автором сведения о кристаллической структуре, фазовом составе и областях существования твёрдых растворов $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– экспериментальные результаты исследования транспортных свойств твёрдых электролитов $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ и $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

- представления о предпочтительном механизме дефектообразования в нитрате рубидия и вывод о том, что носителями тока в нитрате рубидия являются катионы рубидия;

– представления о механизме ионного переноса в различных фазах нитрата рубидия, который заключается в миграции ионов рубидия по вакансионному механизму, а элементарный акт перескока катиона определяется ориентационной подвижностью анионов.

**Достоверность результатов** обеспечена их воспроизводимостью, согласованностью экспериментальных данных с результатами математического моделирования, а также использованием комплекса аттестованных и апробированных методик исследования.

**Личный вклад автора**

Автор принимал участие в выборе методов исследования, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Синтез исследуемых электролитов, подготовка и проведение электрохимических исследований проведены автором лично. Выбор направления исследования, формулировка задач и обсуждение, анализ части результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Н.Ф. Уваровым. Компьютерные расчёты методом молекулярной динамики и интерпретация полученных данных

проводились совместно с к.ф.-м.н. Аникеенко А.В. и д.ф.-м.н. Медведевым Н.Н. (ИХКГ СО РАН). Съёмка рентгенограмм проводилась к.х.н. Булиной Н.В (ИХТТМ СО РАН), данные электронной микроскопии получены д.х.н. Бохоновым Б.Б. (ИХТТМ СО РАН), термический анализ выполнен Герасимовым К.Б. (ИХТТМ СО РАН).

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю доктору химических наук Уварову Николаю Фавстовичу, оказывавшему руководство, поддержку, внимание, терпение и неоценимую помощь в диссертационном исследовании, по результатам которого была написана данная работа.*

*Автор благодарит сотрудников лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН Брежневу Л.И., Матейшину Ю.Г., Улихина А.С., Чуприкову Т.А., Бохонова Б.Б., Герасимова К.Б. и других специалистов, общение и ценные замечания которых способствовали пониманию проблем, возникавших в ходе исследований.*

*Отдельную благодарность автор адресует своим родителям, сёстрам, супругу Антону и сыну Тимуру за понимание, неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией, а так же своим друзьям за их весёлый нрав.*

# Глава 1. Литературный обзор

## 1.1. Дефекты кристаллической структуры ионных проводников

### 1.1.1. Собственные точечные дефекты

То, что твёрдые соли могут проводить ток, известно с начала XIX века. В пионерских работах Фарадея была обнаружена аномально высокая проводимость сульфида серебра [4]. Позже, на основе исследований йодида серебра ($\alpha$-AgI), Тубандтом и Лоренцом был доказан факт наличия высокой ионной проводимости в ионных кристаллах [5, 6]. В 1926 г. Я. И. Френкелем была предложена модель, которая указывала на то, что в структуре реальных кристаллов образуются точечные дефекты, которые возникают вследствие тепловых колебаний ионов, занимающих узлы решётки [7, 8]. Доводы Френкеля в дальнейшем нашли отражение в работах Шоттки [9, 10]. Таким образом, идея о самопроизвольном образовании точечных дефектов в ионных кристаллах представляет собой основной принцип, на котором основывается вся классическая теория ионного переноса в твёрдых телах. В широком смысле этого слова, к точечным (нуль-мерным) дефектам относятся любые квазичастицы (вакансии, примесные атомы и ионы), локализованные в определённых регулярных местах кристаллической решётки вещества и отличающиеся по своим характеристикам от основных частиц, образующих решётку вещества.

Согласно теории Френкеля-Шоттки при тепловом возбуждении ионы могут получить достаточно энергии, для того чтобы перейти из нормального положения в узлах кристаллической решётки в междоузлия (дефекты Френкеля), или на поверхность кристалла (дефекты Шоттки). В обоих случаях в решётке образуются вакансии (рис. 1).

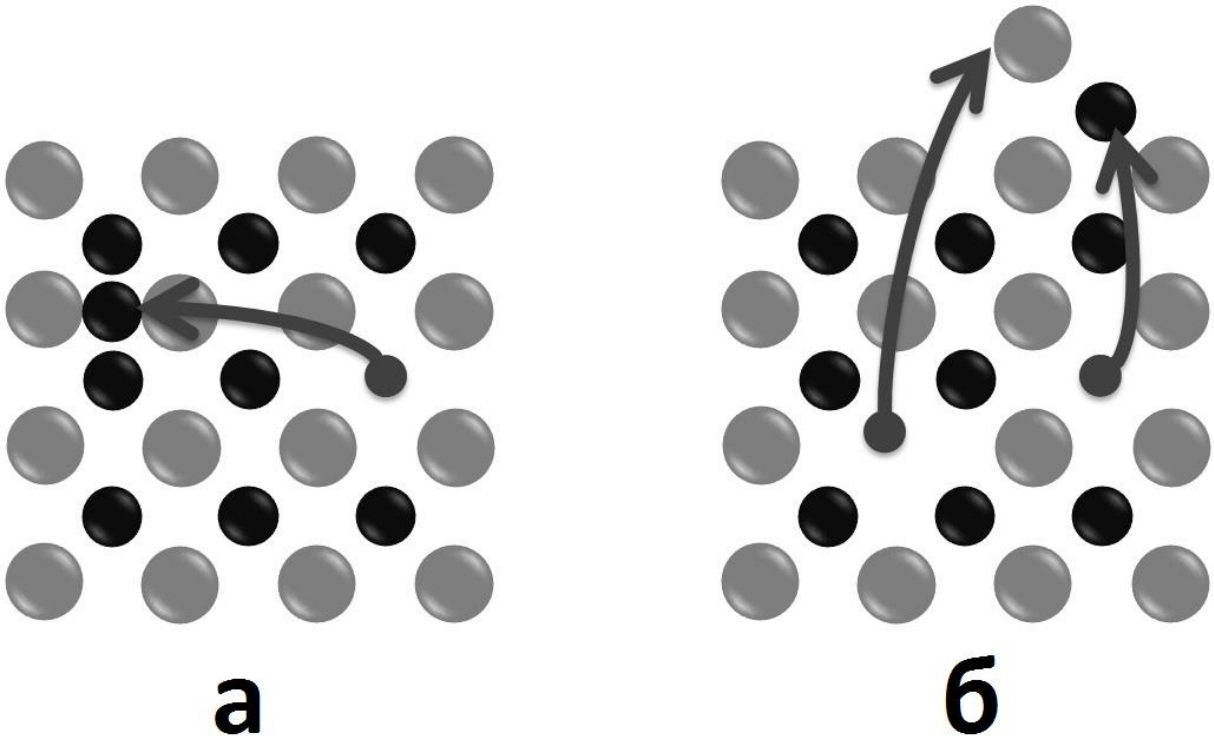


Рис. 1. Собственные точечные дефекты кристалла. (а) – дефект Френкеля; (б) – дефект Шоттки.

Междоузельные ионы способны перемещаться скачками по незанятым междоузельным позициям, а вакансии – по узлам кристаллической решётки. При встрече междоузельные ионы и вакансии рекомбинируют друг с другом. Для некоторых соединений характерно не прямое перемещение междоузельных ионов в соседнюю позицию, а вытеснение междоузельным ионом другого иона из ближайшего узла кристаллической решётки в соседнее междоузлие. Подобный механизм принято называть непрямым или эстафетным [11]. Все эти процессы в конечном итоге приводят к перемещению ионов по объёму кристалла.

Твёрдые вещества, проводимость которых определяется наличием собственных дефектов, называют *твёрдыми электролитами с собственной разупорядоченностью*. К таким веществам относятся галогениды серебра (с дефектами Френкеля) и галогениды щелочных металлов (с дефектами Шоттки). Проводимость таких веществ обычно не превышает $10^{-2}$ – $10^{-3}$ См·см$^{-1}$ [12-26].

### 1.1.2. Примесные точечные дефекты

Ионы примесей также являются точечными дефектами. Примеси могут остаться в кристалле после синтеза («биографические» примеси) либо могут специально вводиться в кристалл с целью целенаправленной модификации вещества методом допирования (легирования) [2] (рис. 2).

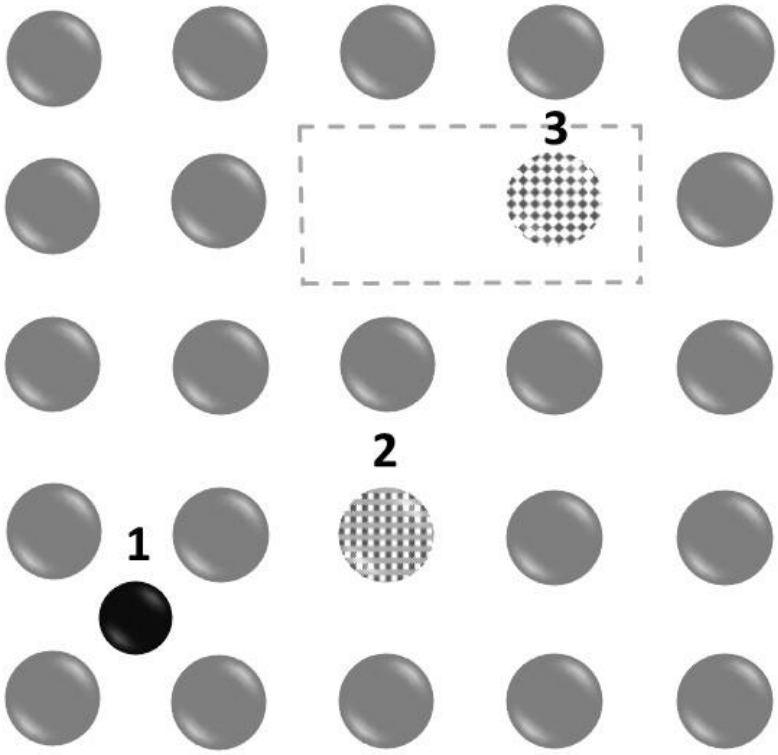


Рис. 2. Примесные точечные дефекты. 1 – примесный атом внедрения; 2 – примесный атом замещения; 3 – атом замещения большей валентности.

Классическим случаем веществ с примесными дефектами являются твёрдые растворы замещения. При введении примесных ионов, которые имеют заряд, отличный от заряда собственных ионов, происходит образование примесных точечных дефектов, компенсирующих избыточный заряд примесных ионов. Например, замещение собственных катионов на катионы с большим зарядом приводит к появлению дополнительных примесных катионных вакансий и, как следствие, к увеличению проводимости по катионам за счёт катионных вакансий. В альтернативном случае, если заряд примесных катионов будет ниже чем заряд

собственных катионов, то это приведёт к образованию дополнительных анионных вакансий и увеличению анионной проводимости.

Твёрдые электролиты со структурными дефектами, образованными за счёт компенсации избыточного заряда иновалентных (гетеровалентных) примесей, называют *твёрдыми электролитами с примесной разупорядоченностью*. Проводимость примесных твёрдых электролитов (например, $ZrO_2$, содержащий стабилизирующую добавку CaO) обычно лежит в пределах $10^{-1}$ – $10^{-3}$ См·см$^{-1}$ [27-32].

### 1.1.3. Структурная разупорядоченность

Известно много твёрдых электролитов, в кристаллической решётке которых количество позиций, доступных для размещения ионов определённого сорта, превышает общее количество ионов, а распределение ионов по таким позициям носит, по крайней мере, частично, случайный характер (рис. 3).

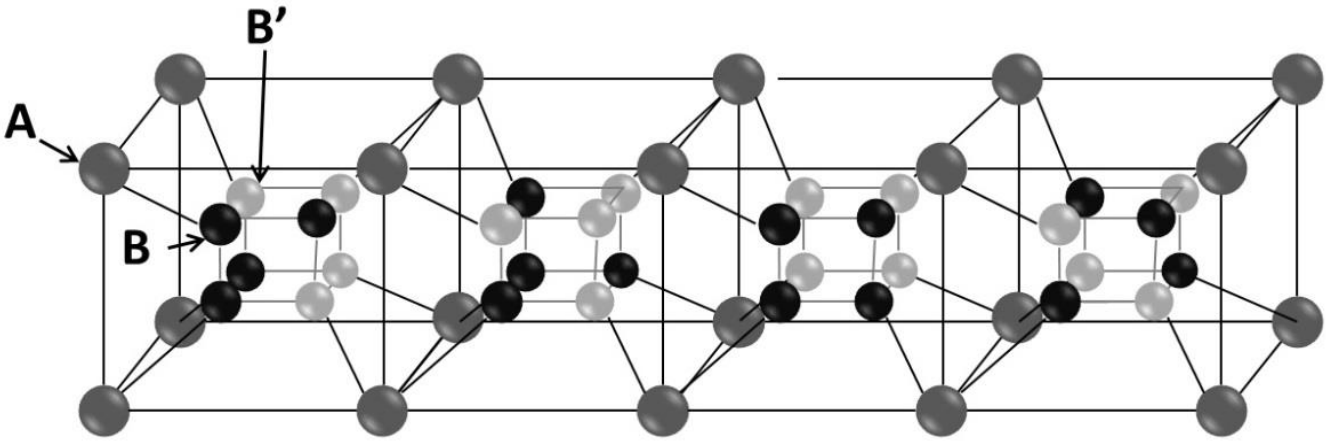


Рис. 3. Структурная разупорядоченность кристалла. A – частицы находящиеся в упорядоченном состоянии; B – частицы, для которых отсутствует дальний порядок, B' – эквивалентные кристаллографические позиции для частиц B.

Такое общее представление о структурной разупорядоченности твёрдых электролитов позволяет качественно понять их физико-химические свойства. Подобные структуры подразумевают полное или частичное отсутствие дальнего порядка для ионов одного рода, при этом противоионы находятся в

упорядоченном состоянии. В некотором смысле такие соединения можно сравнить с раствором электролита. Роль ионов электролита играют ионы разупорядоченной подрешётки, а роль растворителя выполняет строго упорядоченная подрешётка кристалла. То есть одну из подрешёток можно условно считать квазижидкой, что объясняет её высокую электропроводность и низкое значение энергии активации проводимости [33].

Разупорядоченность таких электролитов связана с самой структурой соединения или твёрдого раствора. Поэтому их называют *твёрдыми электролитами со структурной разупорядоченностью*. Примерами таких соединений являются α-AgI, $Ag_4RbI_5$, α-$Li_2SO_4$ и прочие. Они характеризуются высокими значениями проводимости, которые, как правило, превышают $10^{-2}$ См·см$^{-1}$ [34-48].

### 1.1.4. Ориентационная разупорядоченность

Существует относительно широкий ряд ионных соединений, образованных ионами несферической формы и кристаллизующихся в структуры с неплотной упаковкой. В этом случае в элементарной ячейке кристаллической решётки вещества ион можно разместить несколькими геометрически эквивалентными способами, характеризующимися одинаковыми энергетическими уровнями. Если высота энергетического барьера, разделяющего эти состояния невелика, то ионы могут достаточно быстро и легко изменять свою конфигурацию [49] (рис. 4).

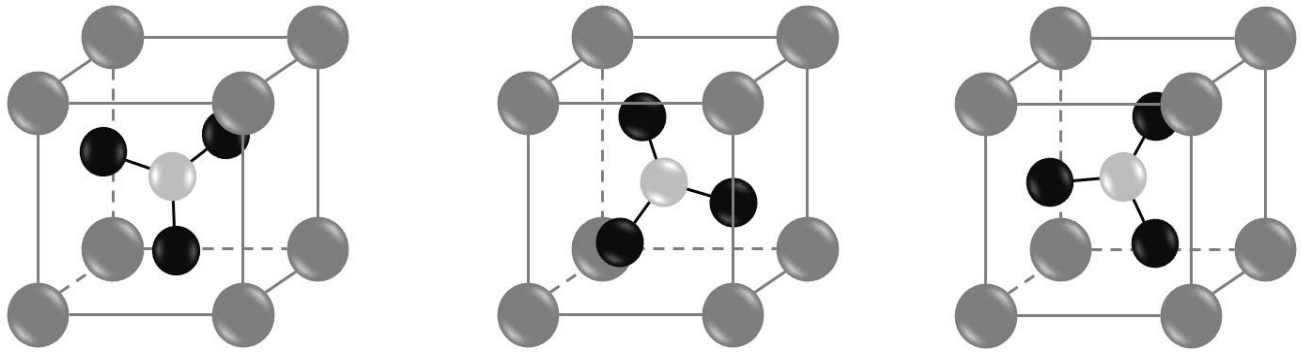

Рис. 4. Три возможные ориентации несферического иона в кристалле.

Ориентационное разупорядочение может оказать существенное влияние на процессы переноса заряда с участием данного вещества, поскольку [50]:

- вокруг несимметричного иона находится свободный объем, неравномерно распределённый по кристаллической решётке. Этот объем представляет собой набор удобных междоузельных позиций, наличие которых способствует образованию дефектов Френкеля;

- процессы перескока и реориентации могут протекать совместно. Реориентационные движения иона могут существенно облегчить процесс перескока противоиона. В литературе подобный механизм известен как «механизм гребного колеса». Впервые он был предложен А. Лунденом [51, 52] для описания движения катионов лития из одной позиции в другую за счёт их «захвата» вращающимися сульфат-анионами.

Такие соединения стали можно назвать *твёрдыми электролитами с ориентационной разупорядоченностью*. Примерами подобных соединений являются нитраты щелочных металлов, проводимость которых может достигать значений $10^{-3}$ См·см$^{-1}$ (для $RbNO_3$) [53-82]. Свойства ориентационно-разупорядоченных фаз нитратов подробно рассмотрены в следующем параграфе.

## 1.2. Ориентационный беспорядок в нитратах щелочных металлов

### 1.2.1. Структуры нитратов щелочных металлов

В таблице 1 представлены структурные характеристики фаз, образованных нитратами лития, калия, натрия, рубидия и цезия, существующих при нормальном давлении в области температур от комнатной до температуры плавления. Серым цветом отмечены низкотемпературные фазы с упорядоченной решёткой, в остальных фазах обнаружено наличие ориентационного разупорядочения $NO_3^-$ ионов.

Таблица 1. Структурные данные о фазах нитратов щелочных металлов, температуры фазовых переходов

| Соединение | Структурные данные о фазах нитратов щелочных металлов, температуры фазовых переходов | Литература |
|---|---|---|
| $LiNO_3$ | Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$ | 83-89 |
| $NaNO_3$ | II Ромбоэдрическая $R\bar{3}c$ $\xrightarrow{275.5^oC}$ I Ромбоэдрическая $R\bar{3}m$ | 83, 84, 86, 90-102 |
| $KNO_3$ | II Орторомбическая Pmcn $\xrightarrow{128^oC}$ I Ромбоэдрическая $R3\bar{m}$; $\xrightarrow{124^oC}$ III Ромбоэдрическая R3m; $\xrightarrow{100^oC}$ II | 83, 86, 103-107 |
| $RbNO_3$ | IV Тригональная $P3_1$ $\xrightarrow{164^oC}$ III Кубическая $Pm\bar{3}m$ $\xrightarrow{219^oC}$ II Ромбоэдрическая $R\bar{3}m$ $\xrightarrow{291^oC}$ I Кубическая $Fm\bar{3}m$ | 83, 84, 108-119 |
| $CsNO_3$ | II Тригональная $P3_1$ $\xrightarrow{154^oC}$ I Кубическая $Pm\bar{3}m$ | 83, 84, 102, 111, 120-122 |

Таким образом, все нитраты щелочных металлов, за исключением соли лития, имеют, по крайней мере, одну разупорядоченную фазу. Изменения кристаллических структур, фазовых переходов и некоторых физико-химических свойств могут быть объяснены увеличением радиуса катиона от лития к цезию, значения которых представлены в таблице 2.

**Таблица 2**. Значения ионных радиусов щелочных металлов по Полингу [123].

| Катион | $Li^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Радиус, пм | 60 | 95 | 133 | 148 | 169 |

### 1.2.2. Закономерности изменения свойств и структур в ряду нитратов щелочных металлов

#### 1.2.2.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура нитратов щелочных металлов определяется размером катионов [84]. При комнатной температуре нитраты лития и натрия кристаллизуются в ромбоэдрической структуре типа кальцита (пространственная группа ($R\bar{3}c$) [83, 85, 90, 92, 102] , в то время, как нитраты больших катионов рубидия и цезия имеют кристаллическую решётку с тригональной ячейкой типа арагонита ($P3_1$) [108-111, 120]. Кристаллы нитрата калия при комнатной

температуре имеют орторомбическую структуру (Pmcn) [83, 103]. При увеличении температуры симметрия $LiNO_3$ остаётся неизменной, нитраты $NaNO_3$ и $KNO_3$ переходят в неупорядоченные фазы со структурой кальцита ($R\bar{3}m$) [83, 90, 104], а в соединениях $RbNO_3$ и $CsNO_3$ наблюдается фазовый переход в фазу с кубической структурой типа CsCl (Pm3m) [112-114]. Нитрат калия имеет один дополнительный переход, а нитрат рубидия имеет два дополнительных фазовых перехода [83, 104, 115].

Отличие структуры нитрата калия при комнатной температуре и наличие дополнительных фазовых переходов для нитратов калия и рубидия объясняются тем, что размеры катионов калия и рубидия являются промежуточным между размерами катионов лития и цезия. В низкотемпературных фазах нитратов нитрат-анионы обычно образуют плоскости, между которыми расположены катионы, и различные структурные и фазовые переходы в основном связаны с ориентационным разупорядочением нитрат-ионов в плоскости и/или позиционным сдвигом катионов [124, 125].

Стабильные при комнатной температуре фазы нитрата рубидия и цезия ($RbNO_3$–IV и $CsNO_3$–II) изоструктурны. Наличие двух дополнительных фазовых переходов при высоких температурах свидетельствует о том, что $RbNO_3$ имеет тенденцию кристаллизоваться в структуры, характерные для соединений с небольшими ионами, о чем свидетельствует его способность образовывать твёрдые растворы замещения $KNO_3$–$RbNO_3$ в относительно широкой области составов [126].

#### 1.2.2.2. Молярный объем

Физические свойства нитратов щелочных металлов приведены в таблице 3. Заметна общая тенденция к увеличению молярных объёмов при увеличении размера катиона от лития к цезию. Однако, это зависимость немонотонна: при переходе от $NaNO_3$ к $KNO_3$ изменение объёма составляет около 10 см$^3$/моль, в то время как при переходе от $KNO_3$ к $RbNO_3$ объем уменьшается, хотя радиус катиона рубидия больше, чем радиус катиона калия. Этот факт объясняется

изменением типа кристаллической структуры при переходе от $KNO_3$ к $RbNO_3$. На рисунке 5 представлены зависимости мольного объёма различных фаз нитратов от размера катиона. Видно, что для каждого типа кристаллической решётки наблюдается монотонное увеличение $V_\mu$ с ростом размера катиона.

Табл. 3. Физические свойства в ряду нитратов щелочных металлов

| $MNO_3$ | $V_\mu$ [127] (см$^3$/моль) | $T_m$[127] ($^o$C) | $\Delta S_m$ [128] (Дж/моль·К) | $\Delta H_m$ (кДж/моль) |
|---|---|---|---|---|
| $LiNO_3$ | 29.0 | 264 | 49.0 | 26.3 |
| $NaNO_3$ | 37.6 | 307 | 25.5 | 19.0 |
| $KNO_3$ | 47.9 | 334 | 19.2 | 11.7 |
| $RbNO_3$ | 47.5 | 310 | 9.2 | 5.4 |
| $CsNO_3$ | 52.9 | 414 | 19.7-20.9 | 14.2 |

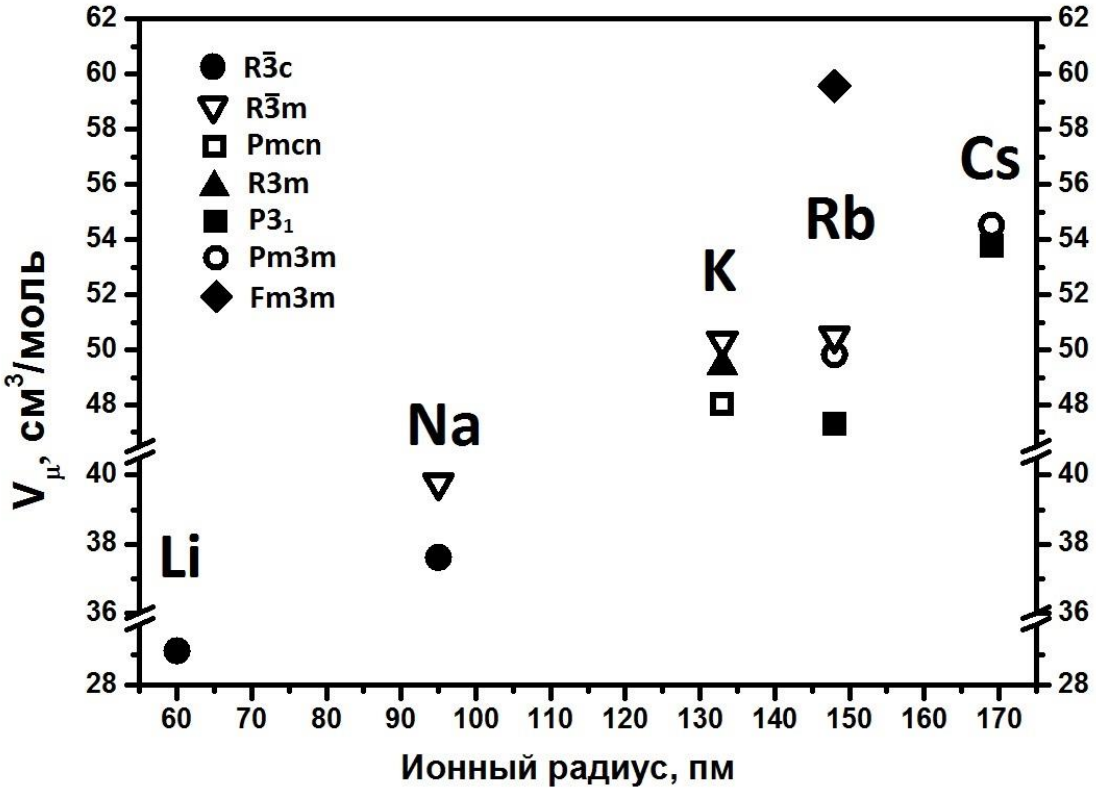


Рис. 5. Зависимость мольного объёмы различных фаз нитратов щелочных металлов в зависимости от радиуса катионов.

#### 1.2.2.3. Температура плавления

Изменение температуры плавления $T_m$ (табл. 3) также показывает на отклонение от общей тенденции для нитратов калия и рубидия. Температура плавления постепенно увеличивается от 264°С для нитрата лития до 334 °С для нитрата калия, затем она падает до 310 °С для нитрата рубидия и снова резко поднимается до 414 °С для нитрата цезия.

#### 1.2.2.4. Энтальпия плавления

Энтальпия плавления ($\Delta H_m$) может быть выражена как [128]:

$\Delta H_m = T_{mк} \Delta S_m$,

где $\Delta S_m$ – энтропия плавления, $T_{mк}$ – температура плавления (К). Процесс плавления связан с увеличением степени позиционного и ориентационного беспорядка. Для соединений с аналогичными структурами $\Delta S_m$ можем рассматриваться как мера разупорядочения кристалла перед плавлением. Нитрат рубидия имеет самые низкие значения энтальпии и энтропии плавления, следовательно, это соединение вблизи плавления является наиболее разупорядоченным в ряду нитратов щелочных металлов, и можно ожидать, что оно будет иметь наиболее высокую ионную проводимость.

#### 1.2.2.5. Ионная проводимость

Действительно, в ряду нитратов щелочных металлов нитрат рубидия, а именно фаза $RbNO_3$–III, обладает самой высокой ионной проводимостью, достигающей $10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при 200°С [53, 54, 84]. Переход фазы IV в фазу III сопровождается изменением проводимости на 3 порядка. При переходе фазы III в фазу II электропроводность падает на 1–1,5 порядка, а затем монотонно возрастает и при 291°С наблюдается ещё один скачек проводимости, связанный с переходом в высокотемпературную фазу $RbNO_3$–I. При температуре плавления происходит очень резкое увеличение проводимости [53].

На рисунке 6 представлены температурные зависимости удельной электропроводности нитратов калия, рубидия и цезия, измеренные на переменном электрическом токе [53].

На графиках отчётливо видны участки кривых, соответствующие различным фазам нитратов щелочных металлов. Видно, что нитрат рубидия обладает наибольшими значениями удельной проводимости. Проводимость фазы $RbNO_3$–III, которая стабильна в области температур от 164$^{o}$C до 219$^{o}$C, довольно высока. Можно было бы предположить, что последующий переход в высокотемпературную фазу II также будет сопровождаться ростом проводимости. Однако вместо этого проводимость резко уменьшается. Дальнейшее повышение температуры, вплоть до плавления, не приводит к существенному росту проводимости, в том числе и при фазовом переходе II→I. Электрические свойства нитрата рубидия будут рассмотрены более подробно в следующих главах.

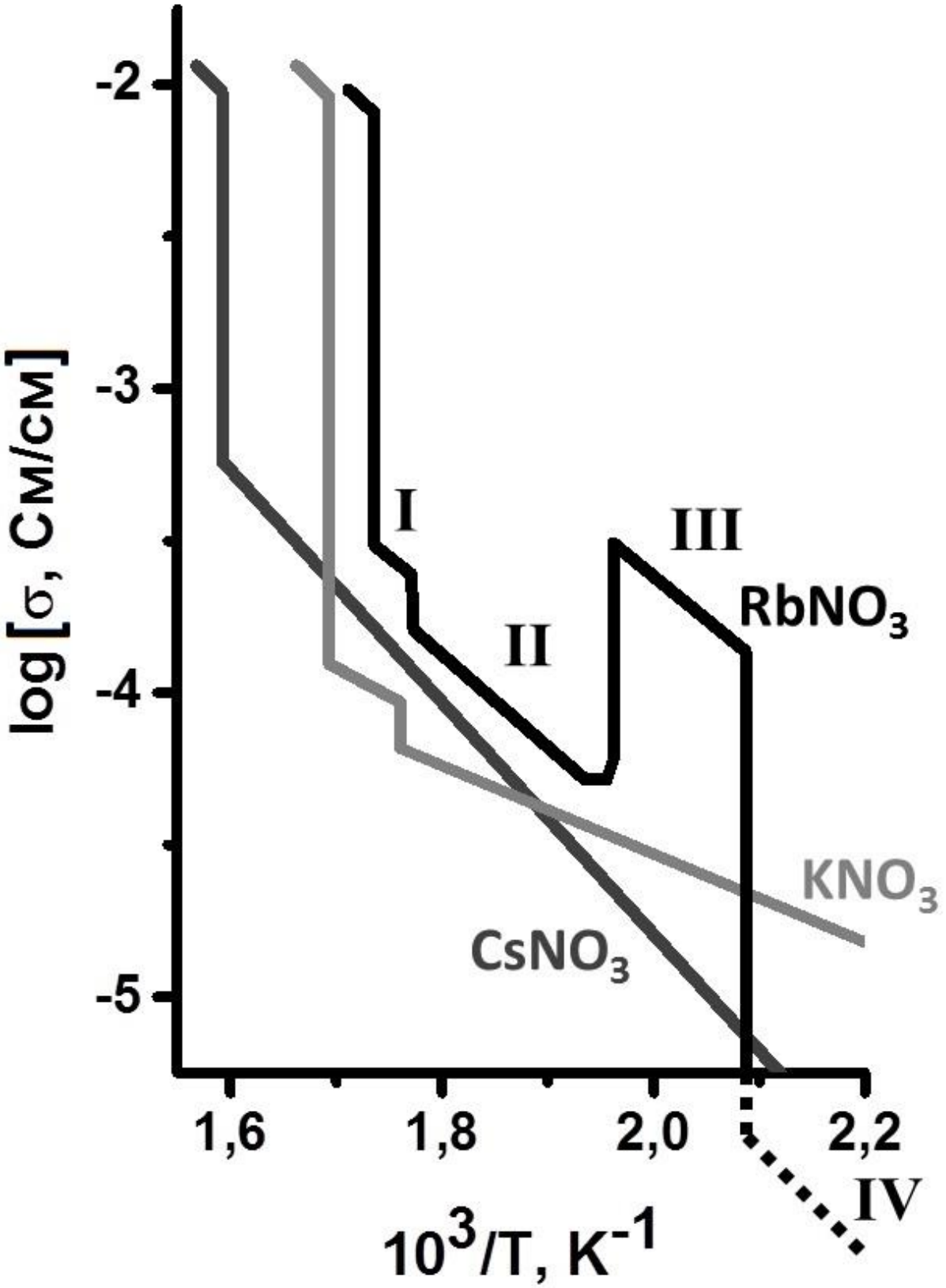


Рис. 6. Температурные зависимости удельной электропроводности нитратов щелочных металлов.

### 1.3. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам рубидия

Кроме нитрата рубидия известны и другие ионные проводники с рубидиевой проводимостью. Традиционно, наибольшее внимание уделяется материалам с проводимостью по малоразмерным катионам лития и натрия, что связано с практическим применением твёрдых электролитов этого типа в электрохимических устройствах. Обычно проводимость литиевых или натриевых ионных проводников выше, чем рубидиевых вследствие большего радиуса катиона $Rb^+$. Для обеспечения переноса таких катионов в решётке должны быть очень широкие каналы проводимости. Поэтому твёрдые электролиты с проводимостью по катионам рубидия обладают относительно низкой проводимостью и публикаций по этим системам относительно мало [2].

#### 1.3.1. Рубидиевый β–глинозём (Rb–β–$Al_2O_3$)

В качестве примера материалов, обладающих проводимостью по катионам рубидия можно привести рубидиевый β–глинозём (Rb–β–$Al_2O_3$, $Rb_2O{\cdot}11Al_2O_3$). Это соединение обладает структурой, аналогичной структуре натриевого глинозёма, катионы рубидия располагаются в каналах проводимости. Однако рубидиевый β–глинозём по характеристикам уступает натриевому аналогу. Удельная электропроводность Rb–β–$Al_2O_3$ при 350°С составляет примерно $3{\cdot}10^{-4}$ См/см [129, 130]. Коэффициенты диффузии при 300°С составляют $5{\cdot}10^{-8}$ см$^2$/с, что на два порядка меньше, чем у натриевого аналога, и на порядок меньше, чем у калиевого β–глинозёма [131]. Низкая подвижность катионов рубидия в структуре β–$Al_2O_3$ может быть объяснена недостаточной шириной каналов проводимости по сравнению с радиусом катионов. Следует отметить, что изучение и определение транспортных характеристик соединений на основе β–$Al_2O_3$ сильно осложняется трудностью контроля полноты замещения натриевых катионов, которые способны оказывать сильное влияние на транспортные свойства вследствие полищелочного эффекта.

### 1.3.2. Феррит рубидия Rb–β–$Fe_2O_3$

Rb–β–$Fe_2O_3$ состава $Rb_2O{\cdot}6Fe_2O_3$ со структурой Na–β”–$Al_2O_3$ имеет удельную электропроводимость порядка $10^{-3}$ См/см при 400°C [132], при этом вклад электронной проводимости превышает 50% [133, 134]. В ряду ферритов Me–β–$Fe_2O_3$ (Me = K, Rb, Cs) также заметна тенденция к снижению подвижности щелочных катионов, связанная с уменьшением их подвижности по каналам проводимости при увеличении радиуса катиона.

### 1.3.3. Системы типа $Rb_2O$–$AO_2$–$M_2O_3$ (A=Si, Ti, Ge; M=Al, Ga, Fe)

Среди твёрдых электролитов с рубидий–катионной проводимостью большое внимание уделялось системам типа $Rb_2O$–$M_2O_3$ (M = Al, Ga, Fe) [135-137]. Структура этих соединений представляет собой жёсткий каркас, основу которого составляют соединённые между собой тетраэдры [$MO_4$]. Такая структура содержит широкие пустоты, в которых размещаются катионы рубидия.

Высокие значения проводимости, больше $10^{-2}$ См/см при 300°C, достигались за счёт введения оксидов четырёхвалентных элементов $Rb_2O$–$AO_2$–$M_2O_3$ (A = Si, Ti, Ge). Введение добавок понижает электронную проводимость и увеличивает ионную. Позднее, было показано, что транспортные свойства фаз $Rb_2O$–$M_2O_3$ могут быть существенно изменены при замещении катионов $M^{3+}$ на пятизарядные катионы [138]. Введение добавки приводит ещё к большему снижению электронной составляющей проводимости, при этом ионная проводимость увеличивается и становится преобладающей.

### 1.3.4. Другие соединения с каркасными и слоистыми структурами

Проводимость пирофосфата рубидия $Rb_4P_2O_7$ составляет около $8{\cdot}10^{-5}$ См/см при 350°C [139] и возрастает почти на порядок при введении ионов $Ba^{2+}$ в структуру. В результате, проводимость электролита $Rb_{3.2}Ba_{0.4}P_2O_7$ при температуре 350°C достигает величины $6{\cdot}10^{-4}$ См/см [140].

Проводимость по катионам рубидия была обнаружена в материалах со структурой пирохлора, в частности $Rb(MoSb)O_6$ [141]. Структура представляет

собой жёсткий каркас из октаэдров [$(MoSb)O_6$], которые соединены между собой вершинами и образуют полости, в которых располагаются катионы рубидия. Проводимость этого соединения при температуре 300°С составляет $10^{-5}$ См/см.

Соединения $Rb_2VP_2O_8$, $RbAlSi_2O_6$, $Rb_3Sb_3P_2O_{14}$, $Rb_5Sb_5P_2O_{12}$, $RbZr_2(PO_4)_3$ также обладают низкой рубидий-катионной проводимостью [142-145].

### 1.3.5. Сульфат рубидия ($Rb_2SO_4$)

Одним из соединений, которые обладают проводимостью по катионам рубидия, является сульфат рубидия. При температуре 650°С сульфат рубидия претерпевает полиморфный переход в высокотемпературную модификацию, изоструктурную соединению $Na_2SO_4$. Этот переход сопровождается увеличением проводимости на порядок, но при этом проводимость остаётся небольшой (~$10^{-5}$ См/см). Значения проводимости, превышающие $10^{-2}$ См/см, достигаются только при температурах близким к температуре плавления. Если сравнивать транспортные характеристики сульфатов щелочных металлов, то заметна тенденция к снижению значений проводимости с увеличением радиуса катиона. Действительно, если анионный каркас считать жёстким, то с ростом размера катиона будет уменьшаться относительный размер канала проводимости, что затрудняет миграцию катионов [146, 147].

### 1.3.6. Факторы, влияющие на проводимость

Таким образом, проводимость по катионам рубидия зависит от двух основных факторов: концентрации носителей и их подвижности. Концентрацию носителей можно увеличить за счёт допирования гетеровалентными примесями. В структурно-разупорядоченных системах концентрация носителей высока и сравнима по величине к общему числу ионов, и проводимость лимитируется подвижностью ионов. В системах с жёстким каркасом подвижность ионов определяется относительным размером канала проводимости. Из литературы известно, что для достижения максимальной проводимости в ряду соединений со структурой $\beta$-$Al_2O_3$ отношение радиуса катиона к размеру канала проводимости

должно быть оптимальным (оно достигается для Na-β-$Al_2O_3$). Значение оптимального размера канала проводимости зависит от типа структуры и в случае рубидиевых проводников размер катиона рубидия относительно велик по сравнению с размером канала проводимости, что и обуславливает его низкую подвижность.

В нитратах щелочных металлов с ростом размера катиона меняется кристаллическая структура, поэтому определить оптимальный размер канала проводимости сложно. Другим фактором, осложняющим анализ данных, является ориентационная разупорядоченность различных фаз нитратов. В литературе нет данных о собственных дефектах и их концентрации в нитратах. Поэтому, исследование транспортных свойств нитратов, и в частности, нитрата рубидия, представляет собой интересную задачу.

### 1.4. Транспортные свойства нитрата рубидия

Как уже было сказано ранее, нитрат рубидия обладает наибольшими значениями проводимости в ряду нитратов щелочных металлов. В отличие от твёрдых электролитов, у которых проводимость осуществляется по катионам щелочных металлов, в ряду нитратов наибольшую подвижность проявляет катион среднего размера. Таким образом, проводимость нитратов не подчиняется монотонной зависимости от размера катионов.

Интересной особенностью является то, что наибольшей проводимостью обладает фаза $RbNO_3$–III, при повышении температуры происходит фазовое превращение в фазу $RbNO_3$–II, которое сопровождается падением проводимости на 1,5 порядка. Ранее механизм проводимости в нитрате рубидия не исследовался. Так как структура соединения оказывает большое влияние физико-химические и транспортные свойства, информация о структуре полиморфных модификаций кристалла, процессах разупорядочения в разных фазах позволит лучше понять, как именно происходит перенос заряда в нитрате рубидия.

### 1.4.1. Разупорядочение структуры $RbNO_3$

Как уже было указано ранее, с помощью методов рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа, дилатометрии, калориметрии, измерений электропроводности и оптических свойств было установлено, что $RbNO_3$ претерпевает три фазовых превращения [108-115]. Проанализируем структуры известных фаз нитрата рубидия.

#### 1.4.1.1. Фаза $RbNO_3$–IV

Низкотемпературная фаза $RbNO_3$–IV обладает тригональной решёткой с пространственной группой симметрии $P3_1$, Z=9, параметры решётки a = 1.055 нм, c = 0.747 нм при 25$^o$C, и a=1.061 нм, c=0.755 нм при 130 $^o$C [110]. По данным работы [110], структура этой фазы состоит из состыкованных гранями искажённых кубических блоков, образованных катионами рубидия, в центрах которых находятся ионы $NO_3^-$. Эту структуру можно представить как искажённую структуру типа CsCl, с увеличенными в 3 раза параметрами ячейки (*a*, 3*b*, 3*c*). Треугольные анионы $NO_3^-$ своими плоскостями строго ориентированы вдоль базовой плоскости, поэтому ориентационного беспорядка не наблюдается. Тем не менее, авторы работы [108] на основании результатов молекулярного моделирования пришли к выводу о том, что ионы $NO_3^-$ частично разупорядочены значительно ниже температуры фазового перехода IV-III. При температуре чуть выше комнатной некоторые нитрат-ионы совершают реориентационные движения на 120$^o$ вокруг оси симметрии третьего порядка, оказываясь в эквивалентных узлах кристаллической решётки, то есть вращения происходят в той же плоскости, в которой находится ион. Кроме того, зафиксированы редкие акты реориентации на 180$^o$ в направлении, перпендикулярном плоскости иона $NO_3^-$.

#### 1.4.1.2. Фаза $RbNO_3$–III

С повышением температуры происходит фазовый переход IV-III в фазу III с высокосимметричной структурой типа CsCl. Фаза $RbNO_3$–III, стабильная в

области температур 164 – 219 $^{o}$C, имеет кубическую структуру, пространственная группа симметрии Pm3m, с одной молекулой в элементарной ячейке (Z = 1), параметр решётки a = 0.437 нм. Восемь ионов $Rb^{+}$ образуют примитивную кубическую ячейку, в центре которой находится одиночный нитрат-анион способный ориентироваться вдоль нескольких эквивалентных осей [83, 112, 100]. Результаты молекулярного моделирования [108] свидетельствуют о том, что нитрат-ионы интенсивно реориентируются вдоль различных направлений, существует множество возможных ориентаций, что приводит к кажущемуся вращению аниона относительно центра масс, в роли которого выступает атом азота. Однако, судя по данным спектроскопических исследований, ориентации $NO_3^{-}$ ионов не являются случайными. Спектры расплавленного нитрата отличались от аналогичных спектров, полученных для фазы III [148]. Стрёмме [100] предложил модель, для которой окружение нитрат-ионов накладывает определённые ограничения на их ориентацию. Рассчитанные на основе такой модели значения изменения энтропии при переходе IV→III хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Связь между элементарными ячейками структур $RbNO_3$–IV и $RbNO_3$–III показана на рисунке 7. При фазовом переходе происходит незначительное искажение кристаллической решётки фазы IV, сопровождаемое небольшим изменением мольного объёма, и решётка становится более симметричной, при этом координационные числа катионов и анионов не изменяются.

#### 1.4.1.3. Фаза $RbNO_3$–II

При увеличении температуры выше 219$^{o}$C происходит фазовый переход III-II, сопровождаемый растяжением кубической структуры вдоль одной из диагоналей куба, образованного ионами рубидия, что приводит к образованию фазы $RbNO_3$–II, которая при 260$^{o}$C имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку с пространственной группой $R\bar{3}m$ с параметрами a = 0.48 нм и $\alpha$ = 70$^{o}$28’ [83, 100, 114]. Ахте, Хеват [114] и Ямамото [149] согласились с выбором

пространственной группы и показали возможность существования ориентационного разупорядочения в этой фазе.

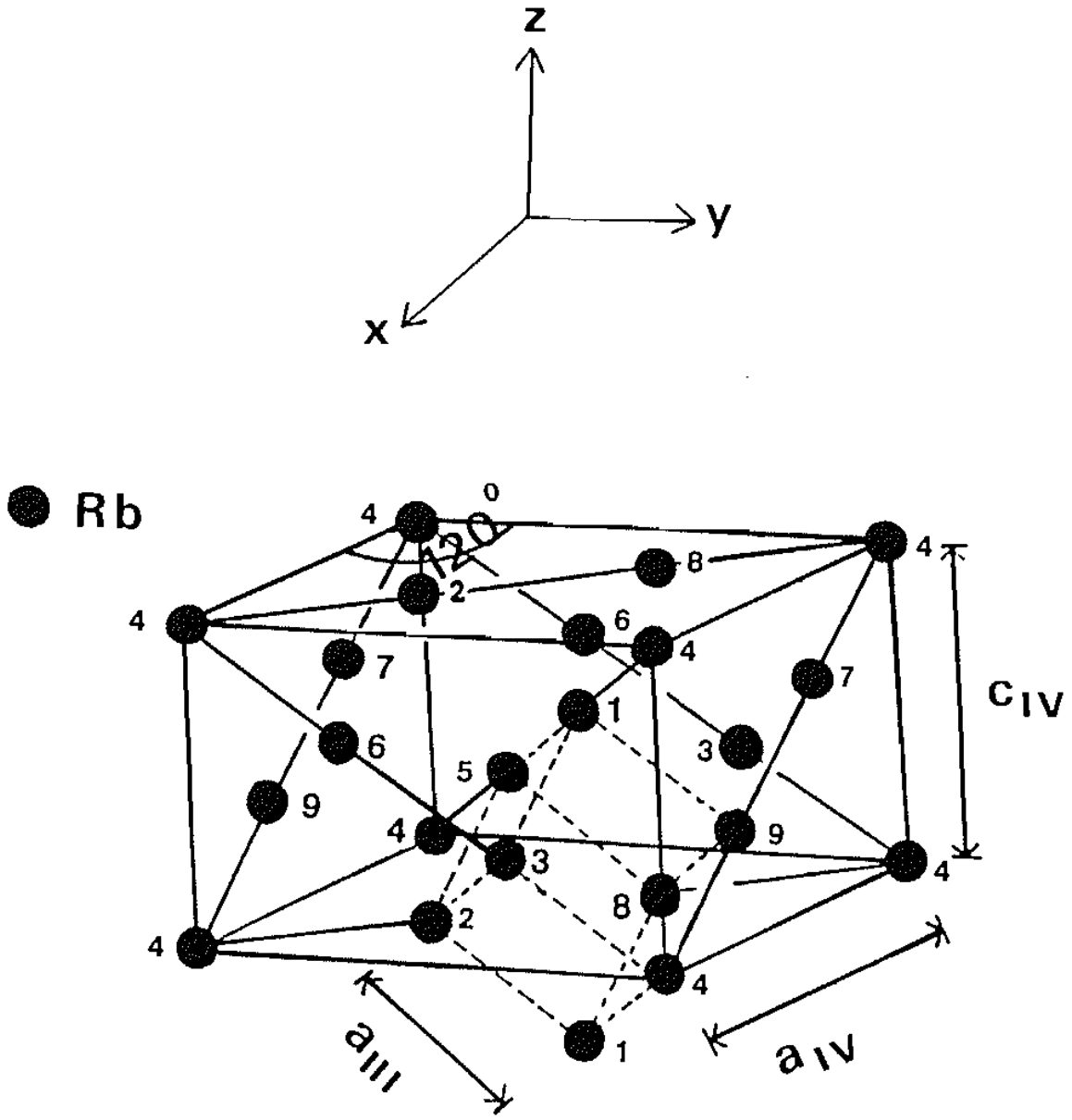


Рис. 7. Связь между элементарными ячейками фаз IV и III нитрата рубидия. Показаны только атомы Rb (группировки 1, 2, 3; 4, 5, 6; 7, 8, 9 представляют симметрично связанные атомы, образованные равноценными позициями пространственной группы $P3_1$) [112]

Согласно спектроскопическим данным [148], ионы $NO_3^-$ после перехода в фазу $RbNO_3$–II начинают свободно вращаться. Ньюнс и Стейвли [150], основываясь на значениях энтропий фазовых переходов, предположили, что ориентационное разупорядочение ионов $NO_3^-$ возможно по двум позициям.

Молекулярное моделирование [108] показывает, что нитрат-ионы ориентированы преимущественно в плоскости, перпендикулярной тригональной оси, причём вращательные движения в этой плоскости происходят значительно чаще, чем вращения вне плоскости. Такая модель согласуется с данными порошковой нейтронной дифракции [114].

Следует особо отметить, что фазовый переход III-II сопровождается большим изменением мольного объёма, характеризуется сильным гистерезисом.

#### 1.4.1.4. Фаза RbNO3-I

При повышении температуры выше 291$^{o}$C происходит ещё один фазовый переход, сопровождаемый дальнейшим растяжением элементарной ячейки вдоль оси симметрии третьего порядка до тех пор, пока ромбоэдрический угол не становится равным 60$^{o}$. В результате образуется фаза $RbNO_3$–I, со структурой типа NaCl. Эта фаза стабильна в области температур 291 – 310$^{o}$C, имеет кубическую гранецентрированную элементарную ячейку с пространственной группой Fm3m (Z = 4) и параметром a = 0.732 нм при 300$^{o}$C [83, 100, 125]. В этой фазе также наблюдается ориентационное разупорядочение. Возможно, ориентационное разупорядочение анионов происходит по двум позициям в плоскостях, перпендикулярных каждой из осей третьего порядка (четыре диагонали куба, проходящие через атом азота) [150]. Результаты молекулярного моделирования указывают на то, что в этой фазе нет предпочтительных ориентаций для вращения нитрат-ионов, то есть их вращение подобно тому, что было описано этой же группой авторов для фазы $RbNO_3$–III [108]. Известны и другие свидетельства сильного ориентационного разупорядочения ионов $NO_3^-$. В работе Кеннеди [118] кристаллы этой фазы характеризуются как очень пластичные и даже мягкие, а степень разупорядочения их структуры сравнивается с расплавом.

Связь между структурами высокотемпературных фаз нитрата рубидия изображена на рисунке 8.

В целом, литературные данные свидетельствуют о наличии ориентационного беспорядка в различных фазах нитрата рубидия. В этой связи представляет особый интерес сравнить эти данные с транспортными свойствами нитрата рубидия.

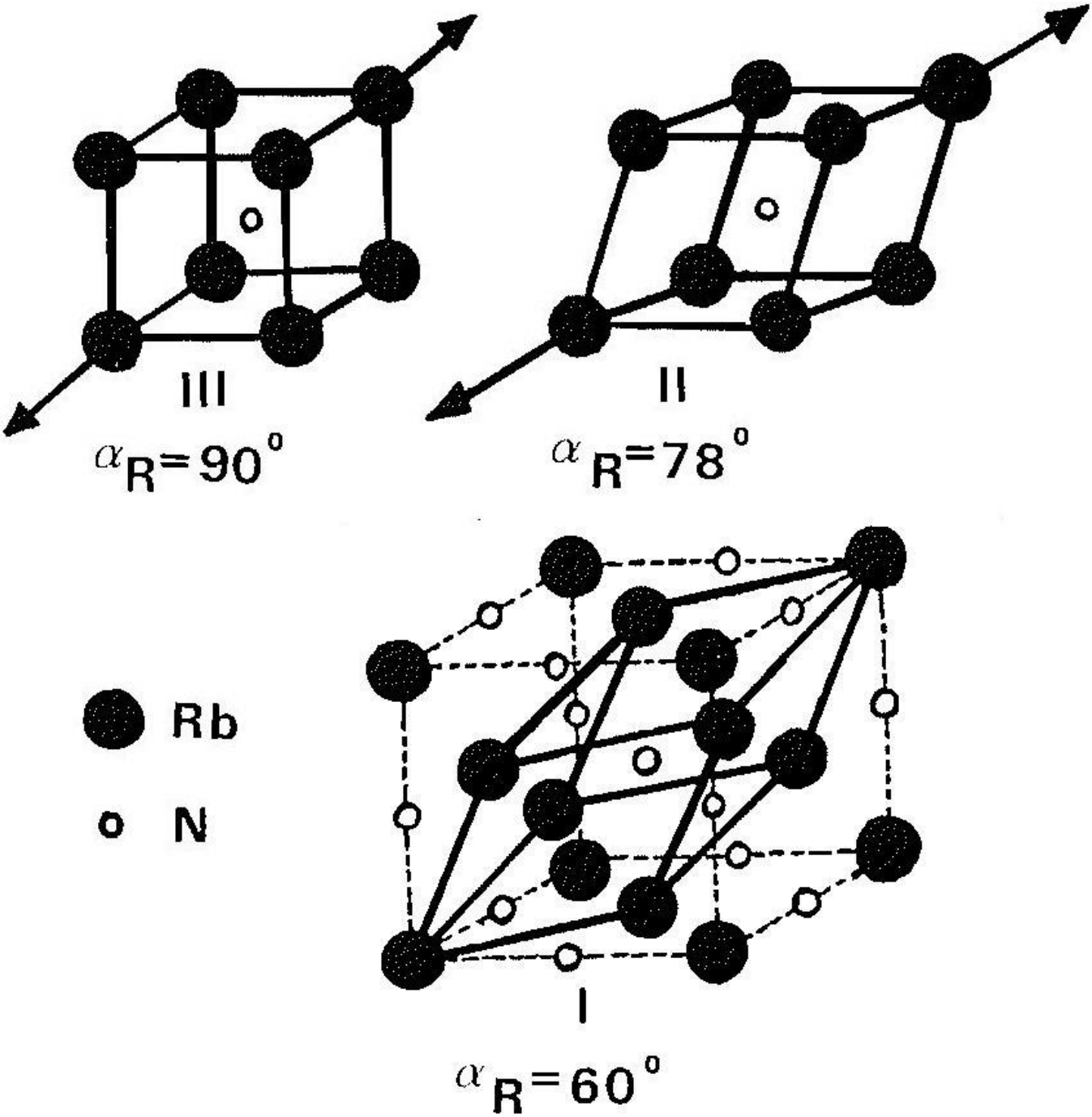


Рис. 8. Сравнение структур фазы III (типа CsCl), фазы II (ромбоэдрическая) и фазы I (типа NaCl) соли $RbNO_3$ [81].

### 1.4.2. Проводимость нитрата рубидия и ориентационное разупорядочение

Используя информацию по ориентационному разупорядочению для анализа поведения проводимости в ходе фазовых переходов, можно найти несколько закономерностей.

#### 1.4.2.1. Изменение проводимости при переходе IV→III

По некоторым данным в фазе $RbNO_3$–IV нитрат-ионы либо совсем не совершают ориентационных движений в кристаллической структуре [128], либо если реориентации и происходят, то их частота значительно меньше, чем в фазе $RbNO_3$–III [108]. В любом случае, не вызывает сомнений тот факт, что фаза III обладает большим разупорядочением, чем фаза IV, а следовательно ориентационное разупорядочение оказывает большое влияние на процессы переноса заряда по объёму кристалла. Это согласуется с механизмом «гребного колеса», предложенным для увеличения проводимости сульфата лития при фазовом переходе в высокотемпературную фазу, согласно которому процесс реориентации сульфат-ионов приводит к повышению проводимости за счёт «захвата» катионов анионом и облегчённого их переноса из одной позиции в другую [51, 52].

#### 1.4.2.2. Изменение проводимости при переходе III→II

Исходя из радиусов ионов $Rb^+$, $N^{5+}$, $O^{2-}$ можно рассчитать объем, который занимают эти ионы в элементарной ячейке с заданными параметрами, а значит узнать степень её заполнения. Если $NO_3^-$ ион не обладает вращательными степенями свободы, то степень заполнения ячейки для фазы $RbNO_3$–III будет равняться 0.548, то есть в ячейке существует большой свободный объем. Если же нитрат-анион свободно вращается, то её эффективный объем увеличится, она будет занимать больше места, и степень заполнения ячейки возрастёт до 0.8. По мнению авторов работы [53], резкое понижение проводимости объясняется увеличением степени ориентационного разупорядочения в фазе $RbNO_3$–II по

сравнению с $RbNO_3$–III. То есть свободно вращающиеся анионы в фазе $RbNO_3$–II увеличивают степень заполнения ячейки, поэтому уменьшается доступный объем для движения заряженных частиц, что в свою очередь и приводит к снижению электропроводности при переходе $RbNO_3$–III→$RbNO_3$–II. Таким образом, увеличение степени ориентационного разупорядочения приводит к снижению проводимости.

Второе возможное объяснение падения проводимости может заключаться в том, что при фазовом переходе III→II уменьшается степень ориентационного разупорядочения нитрат-ионов.

Третьей возможной причиной падения проводимости может быть уменьшение координационного числа анионов $NO_3^-$ и катионов $Rb^+$ при изменении структуры, которое приводит к уменьшению расстояния между ионами $NO_3^-$ и $Rb^+$ [54]. В результате увеличивается энергия связи и высота энергетического барьера между позициями иона в кристаллической решётке.

#### 1.4.2.3. Изменение проводимости при переходе II→I

Фазовый переход $RbNO_3$–II→$RbNO_3$–I сопровождается ростом проводимости, что, вероятнее всего, обусловлено увеличением ориентационного беспорядка в структуре, аналогично переходу IV→III [108]. К такому же эффекту приводит увеличение расстояния иона $NO_3^-$ до ближайших ионов $Rb^+$, что приводит к увеличению канала проводимости [54].

Подобные рассуждения не дают однозначного понимания механизмов электропроводности, а значит, вопрос о соотношении структуры и транспортных свойств нитрата рубидия остаётся открытым.

### 1.4.3. Возможные способы модификации транспортных свойств нитрата рубидия

К сожалению, на данный момент в литературе отсутствуют сообщения о возможных путях модификации транспортных свойств нитрата рубидия. Одним из наиболее распространённых способом изменения свойств и температур

фазовых переходов различных материалов является создание твёрдых растворов с общим анионом или катионом. Можно ожидать, что твёрдые растворы замещения в широком интервале концентраций будут стабильны при растворении веществ, обладающих аналогичной структурой.

Для нитрата рубидия таким веществом является нитрит рубидия. У этого соединения при нормальном давлении существуют две полиморфные модификации. Низкотемпературная фаза $RbNO_2$–II имеет моноклинную структуру, при -62$^o$C параметры решётки a = 0.8904 нм, b = 0.4828 нм, c = 0,8189нм, β = 115.7$^o$. При температуре -12$^o$C наблюдается переход в фазу $RbNO_2$–I, которая имеет кубическую ГЦК структуру с пространственной группой симметрии Fm3m, параметры решётки a = 0.6932 нм при 25$^o$C. Таким образом, фазы $RbNO_2$–I и $RbNO_3$–I изоструктурны. Вплоть до плавления (385$^o$C) нитрит рубидия не претерпевает никаких изменений. Важную информацию о полиморфизме нитрита рубидия можно получить из фазовой диаграммы, полученной при повышенных давлениях (рис. 9). Как следует из диаграммы, в нитрите рубидия кроме описанных выше фаз II и I существуют ещё две фазы:

- фаза $RbNO_2$–III, стабильная при повышенных давлениях и температурах, которая имеет кубическую структуру с пространственной группа симметрии Pm3m (такой же, как и у $RbNO_3$–III);

- фаза $RbNO_2$–IV, структура которой (ромбоэдрическая элементарная ячейка с пространственной группой $R\bar{3}m$) аналогична структуре фазы $RbNO_3$–IV.

Как видно из фазовой диаграммы, в широкой области давлений наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую, полностью аналогичный фазовому переходу $RbNO_3$–IV ↔ $RbNO_3$–III.

Таким образом, среди полиморфных модификаций $RbNO_3$ и $RbNO_2$ существует три изоструктурные фазы, а так как исходные компоненты обладают решёткой одного типа, то велика вероятность образования твёрдых растворов замещения на основе этих двух веществ.

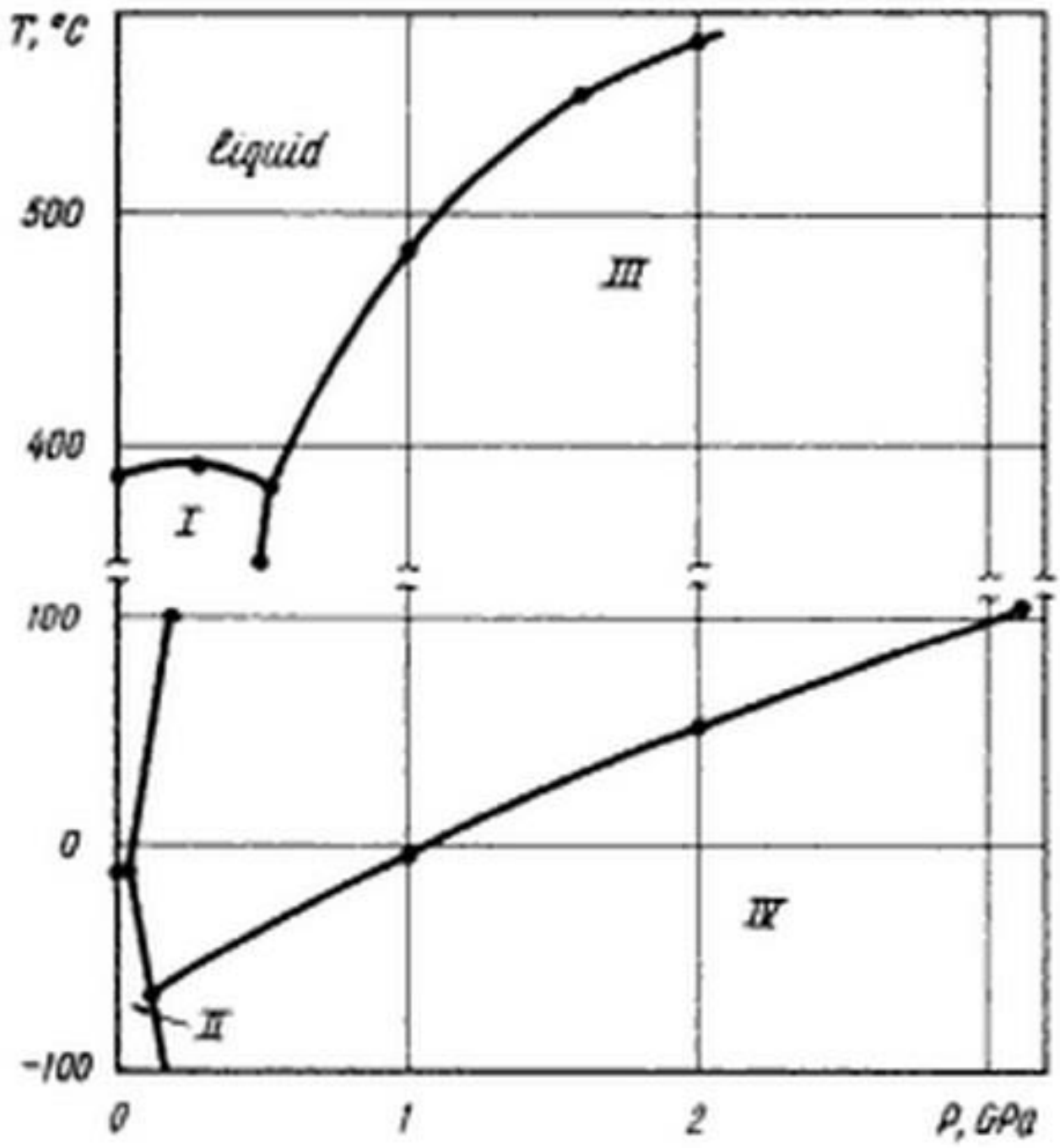


Рис. 9. Фазовая диаграмма соли $RbNO_2$ [151].

Как известно, проводимость зависит от подвижности носителей заряда и их концентрации. Для достижения высоких значений проводимости необходимо обеспечить повышенную концентрацию дефектов при их высокой подвижности. Так как подвижность зависит от природы иона, его окружения, и структуры вещества, то варьируя концентрацию нитрита рубидия, можно оказать влияние на подвижность катионов рубидия в твёрдых растворах $RbNO_3$–$RbNO_2$.

Другим часто используемым способом модификации твёрдых ионных проводников является гетеровалентное допирование. Оно приводит к появлению заряженных дефектов за счёт компенсации заряда. Выбор добавок определяется тем, какие именно носители заряда вносят наибольший вклад в проводимость нитрата рубидия.

### 1.5. Выводы из анализа литературы и постановка задачи

Согласно литературным данным, нитрат рубидия представляет собой интересную и удобную систему для изучения ионной проводимости ориентационно-разупорядоченных фаз, как в чистой соли, так и в твёрдых растворах на её основе. На момент начала настоящей работы, судя по литературным данным, ионная проводимость нитрата рубидия оставалась недостаточно изученной: не были приведены значения энергии активации проводимости, предэкспоненциальных множителей, оставались невыясненными, и даже не обсуждались, механизмы образования дефектов и ионного переноса, не было представлено информации о типе носителей тока и их концентрации. Также в научной литературе не освещались моменты, касающиеся способов и путей модифицирования нитрата рубидия.

Исходя из вышесказанного, в работе были поставлены следующие задачи:

– исследование влияния кристаллохимических факторов на транспортные свойства и выяснение механизма проводимости различных фаз нитрата рубидия;

– исследование влияния гомовалентного и гетеровалентного допирования на транспортные свойства нитрата рубидия на примере бинарных систем $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$ и $(1-x)RbNO_3 – xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr;

– определение кристаллической структуры, фазового состава и областей существования твёрдых растворов в системе $(1-x)RbNO_3 – xRbNO_2$;

– анализ транспортных свойств полученных соединений в зависимости от состава и температуры.

# Глава 2. Экспериментальная часть

## 2.1. Синтез исследуемых соединений

Для синтеза исследуемых соединений был использован нитрат рубидия марки «ч.д.а.», перекристаллизованный несколько раз в дистиллированной воде. После рекристаллизации нитрат рубидия сушили на воздухе при постепенном повышении температуры до 140$^{o}$C до постоянной массы. Полученный нитрат рубидия был охарактеризован с помощью термического и рентгенофазового анализа (РФА), структура соединения соответствует литературным данным [152].

Для синтеза бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$, (1-x)$RbNO_3$–x$Ba(NO_3)_2$, (1-x)$RbNO_3$–x$Sr(NO_3)_2$ были использованы следующие исходные реактивы:

– $RbNO_3$ (полученный по методике, описанной выше)

– $RbNO_2$ (марки «х.ч.»)

– $Ba(NO_3)_2$ (марки «х.ч.»)

– $Sr(NO_3)_2$ (марки «ч.д.а.»)

Вещества в необходимых пропорциях перемешивались, затем нагревались до температур выше температуры плавления, то есть примерно до 320–400$^{o}$C. После этого полученные соединения медленно охлаждались.

Образцы (1-x)$RbNO_3$–x$Ba(NO_3)_2$, (1-x)$RbNO_3$–x$Sr(NO_3)_2$ содержали малые концентрации нитратов бария и стронция (от 0.01 до 0.3 мол. %). Для получения таких образцов использовался метод многократного разбавления расплавов с заданной концентрацией $Ba(NO_3)_2$ или $Sr(NO_3)_2$. Для уточнения состава было проведено количественное определение содержания бария в образцах $RbNO_3$–$Ba(NO_3)_2$ с номинальным содержанием бария 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 и 1%.

Все полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и термического анализа.

## 2.2. Изготовление твердотельного суперконденсатора

Твердотельный суперконденсатор был изготовлен послойным прессованием пяти слоёв, представляющих собой два металлических

токоподвода, два электродных слоя и твердый электролит посередине. Толщина каждого слоя не превышала 100 мкм. Схематическое изображение суперконденсатора представлено на рисунке 10.

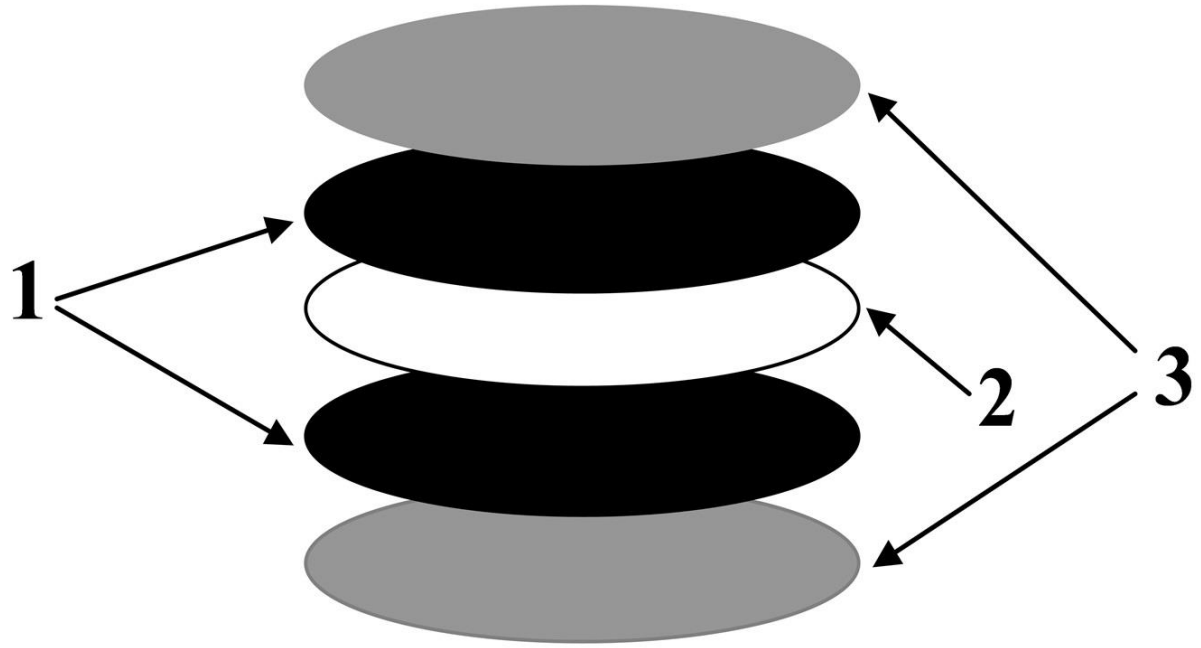


Рис. 10. Схема суперконденсатора с неорганическим твёрдым электролитом.

В качестве твердого электролита был выбран состав $0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$, обладающий наиболее высокой ионной проводимостью в широкой области температур от комнатной до 180°С. Твёрдый электролит был получен сплавлением исходных компонентов при 400°С и охарактеризован комплексом методов физико-химического анализа, описанным ниже.

Электродный материал был приготовлен смешиванием твёрдого электролита $0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$ и углеродного материала и содержал 70 - 90 вес. % твёрдого электролита. Смесь тщательно перемешивали и прогревали при температуре 180°С в течение 30 мин. в вакууме. Углеродный материал получали смешиванием аморфного углерода и графена, взятых в соотношении: аморфный углерод: 50 – 80 вес. %, графен – остальное, в этаноле при одновременном воздействии ультразвука в течение 10 мин.

В качестве материала для изготовления токоподводов использовали порошок алюминия.

### 2.3. Методы исследования свойств полученных соединений

#### 2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава синтезированных образцов и исследования структуры полученных соединений использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку проводили на поликристаллических образцах при комнатной температуре в кварцевой кювете с помощью дифрактометра ДРОН 4М (излучение Cu-Kα), в интервале углов $10^o < 2\Theta < 70^o$ с шагом $0.02^o$. Идентификацию соединений производили с использованием базы данных ICDD PDF–2. Параметры решётки были найдены с помощью программы U-Fit 1.3. (IMBN, 1992).

Исследования изменений структуры кристаллических фаз в зависимости от температуры проводили на приборе Bruker D8 Advance (Cu-Kα излучение) в изотермическом режиме, в вакууме, в интервале углов $10^o < 2\Theta < 70^o$ с шагом $0.02^o$, скорость нагрева $2^o$/мин, время выдержки при заданной температуре составляло 25 минут. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных PDF-2. Индицирование и уточнение параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием программы “TOPAS”.

#### 2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия и электронная микроскопия

Для термического анализа использовался дифференциальный термический анализ (ДТА). ДТА проводился с помощью дериватографа NETZSCH STA 449C в диапазоне температур 20-400$^o$C со скоростью нагрева и охлаждения от 1 до 10°C/мин.

Дилатометрические исследования проводились на дилатометре NETZSCH DIL 402 C в интервале температур 50-290$^o$C со скоростью нагрева $2^o$/мин.

Измерения проводились на цилиндрических таблетках толщиной 1 см и диаметром 5 мм.

Для исследования морфологии поверхности некоторых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, работающий при ускоряющем напряжении 30 кВ. На некоторые образцы для создания проводящего покрытия напылялась тонкая (меньше 10 нм) золотая плёнка. Элементный микроанализ проводили с помощью приставки Thermo Scientific (Noran System7) к электронному микроскопу, позволяющей проводить съемку электронного спектра с заданной площадки образца и его обработку.

### 2.3.3. Химический анализ

Содержание бария в образцах $RbNO_3$ – $Ba(NO_3)_2$ определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500A Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Прибор даёт возможность обнаруживать следовые количества микропримесей (на уровне до нг/л) и определять точный состав исследуемых образцов. Программное обеспечение Agilent 7500A Chem Station позволяет проводить автоматическое выполнение анализов и расшифровку полученных данных. В качестве эталонов для настройки масс-спектрометра использовались стандартные образцы 10 ppb Li, Y, Co, Ce, Tl фирмы Agilent Technologies (USA), в качестве эталонов для определения Ba, Rb, Cs и др. применялись стандартные образцы Multi-Element Calibration Standart 2A, 10 ppm, разбавленные в 10201, 5151 и 606 раз, что соответствует определяемым концентрациям 0.0009802, 0.00194, 0.0165 ppm.

### 2.3.4. Удельная электропроводность

Исследования удельной электропроводности проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 11. Постоянную ячейки определяли с помощью стандартных растворов с точностью ±10%. Все электрохимические измерения проводились в вакууме $3\cdot10^{-2}$–$5\cdot10^{-2}$

торр на приборе Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц – 1 МГц. Рабочий интервал температур: от 20 до 350ºС.

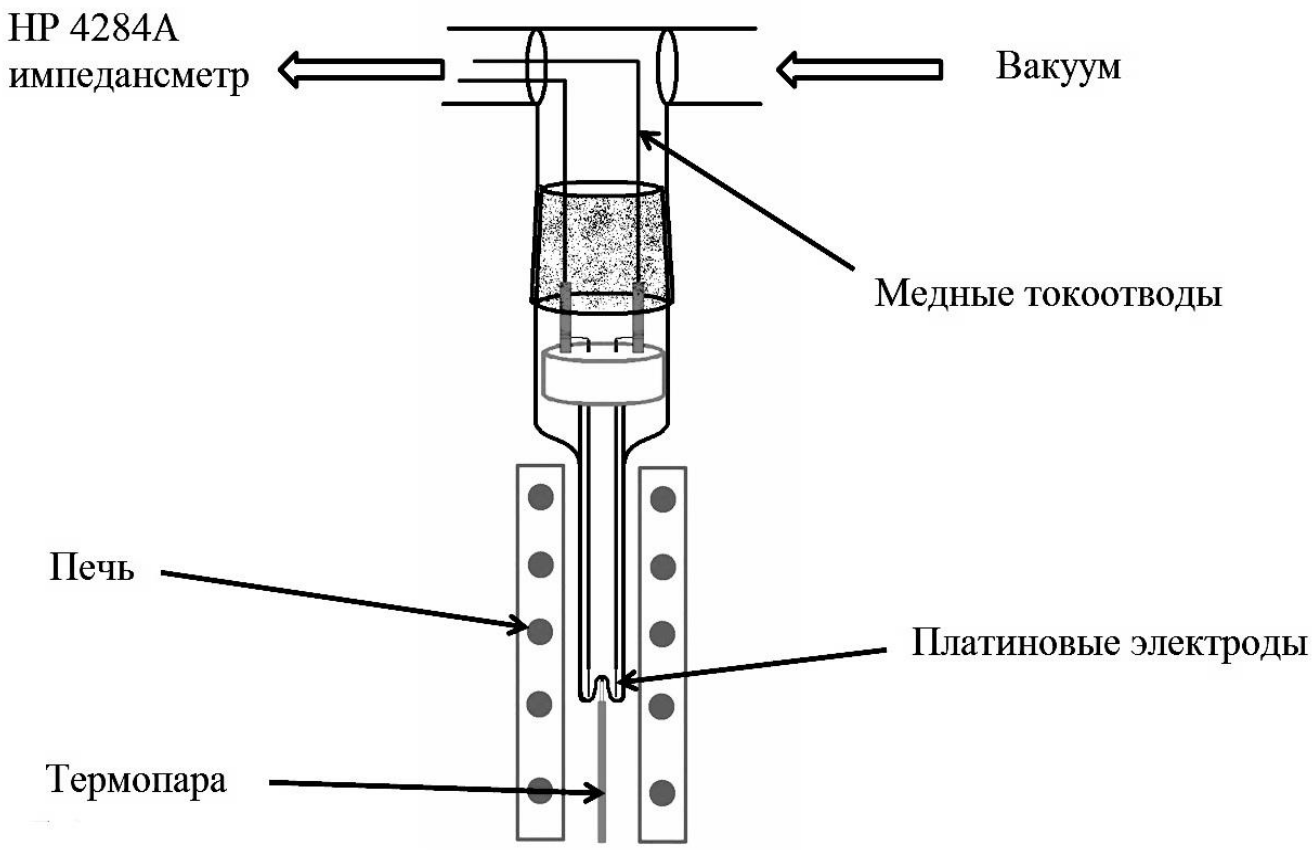


Рис. 11. Схема экспериментальной установки для исследования удельной электропроводности.

При исследовании электрохимических свойств твёрдых электролитов обычно используется метод импедансной спектроскопии на переменном токе [2]. Этот метод даёт обширную информацию о процессах, протекающих на поверхности и в объёме образца. Суть метода заключается в вычислении объёмных значений проводимости и ёмкости образца. Полное комплексное сопротивление (импеданс) образца (Z*) можно представить в виде суммы активной (Z’) и реактивной (Z’’) составляющей импеданса Z* = Z’ – jZ’’, где j – мнимая единица. Импеданс образца в ячейке определяется последовательным соединением трёх элементов, обусловленных вкладами токоподводов, электродов и исследуемого материала электролита. Вклад каждого из элементов описывается

электрическими эквивалентными схемами (ЭЭС), включающими индуктивность (для токоподводов), ёмкость и сопротивление (для электрода и электролита). Обычно для анализа экспериментальных данных данные представляют в виде годографа импеданса, т.е. зависимости Z” = f (Z’), на которой каждый последовательно соединённый импеданс образует отдельную полуокружность, из параметров которой можно рассчитать параметры этого импеданса. Расчёт производят методом минимизации отклонения расчётных и экспериментальных значений.

На рисунке 12 представлены типичные экспериментальные годографы импеданса Z′ = f(Z″) и эквивалентная электрическая схема, используемая для интерпретации полученных результатов. Она включает в себя два последовательно соединённых элемента: объёмный импеданс (параллельно соединённые активное сопротивление $R_p$, реактивная составляющая $C_p$) и диффузионное сопротивление Варбурга (W). Значение сопротивления электролита определяли подгонкой теоретической зависимости Z’ = f (Z”) под экспериментальные годографы импеданса.

Значения проводимости при каждой температуре рассчитывались как $\sigma=1/(R_p \cdot k)$, (где $R_p$ – измеренное значение сопротивления образца, k – постоянная ячейки, которая была получена путём калибровки ячейки по стандартным водным растворам KCl).

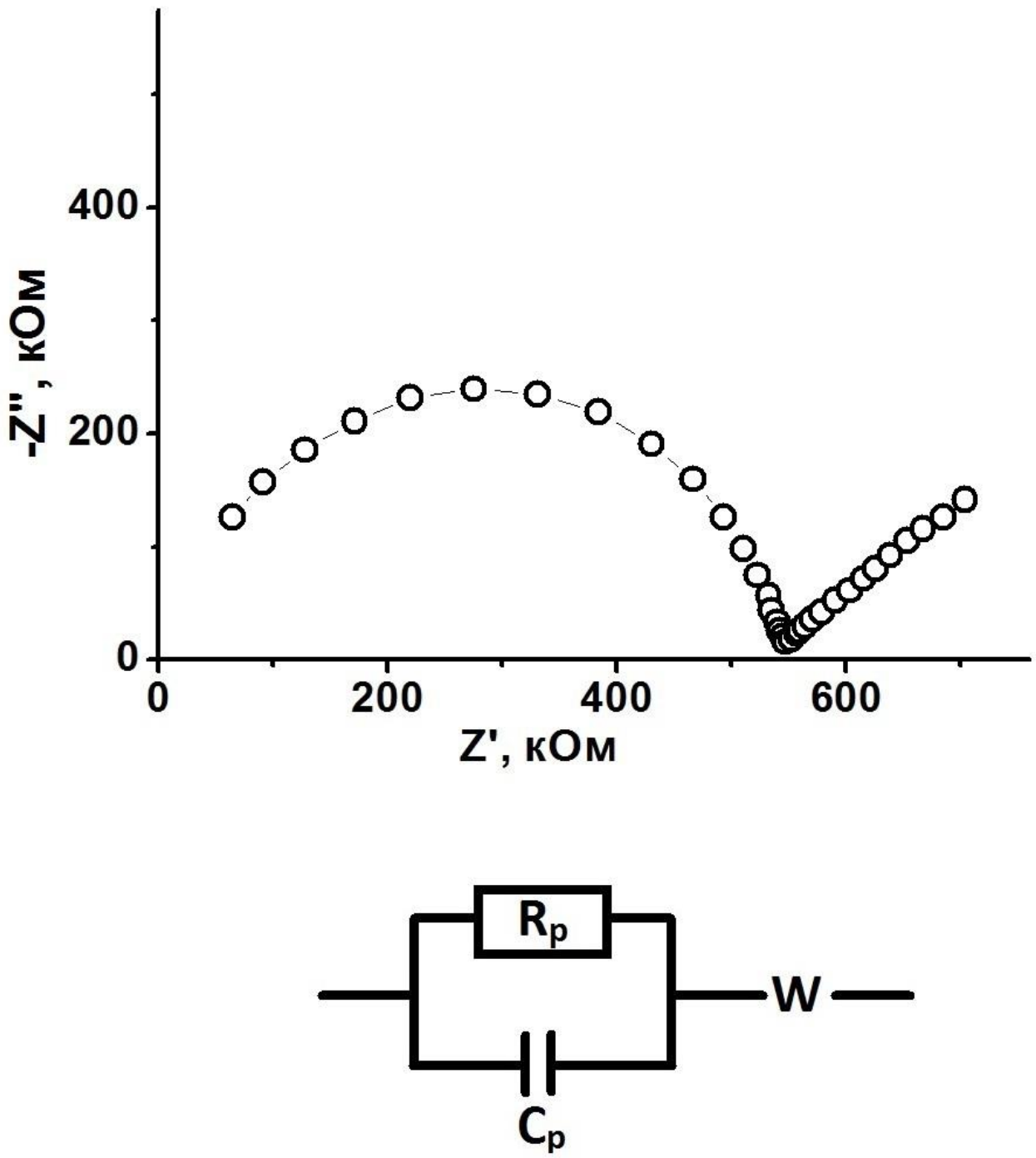


Рис. 12. Экспериментальные годографы Z’’=f(Z’) для состава 99%$RbNO_3$ – 1%$Ba(NO_3)_2$ и эквивалентная электрическая схема, использованная для анализа данных.

### 2.3.5. Исследование характеристик суперконденсатора

Для исследования характеристик твердотельного суперконденсатора использовался метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперные характеристики снимались с помощью прибора ИПУ-01 с компьютерным управлением в диапазоне напряжений от -3 до 3 В и скоростью развёртки 10 мВ/сек. Измерения проводились в вакууме ($5\cdot10^{-2}$ тор) в диапазоне температур от 150 до 190$^{o}$С на симметричной твердотельной электрохимической ячейке, изображённой на рисунке 10.

### 2.3.6. Моделирование методом молекулярной динамики

Компьютерное моделирование проводилось сотрудниками Лаборатории молекулярной динамики ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н. Аникеенко А.В., и д.ф.-м.н. Медведевым Н.Н.; соискатель оказывала поддержку в поиске необходимых для расчёта данных и участвовала в обсуждении и интерпретации результатов.

Для моделирования использовались известные пакеты программ классической молекулярной динамики DL_POLY 2.20 [153] и GROMACS4 [154]. Они широко применяются для исследования ионных систем. В качестве исходных моделей были взяты кристаллические структуры фазы IV (324 молекулы $RbNO_3$ в боксе состоящем из 3×3×4 элементарных ячеек), и фазы III (343 молекулы в боксе 7×7×7) с периодическими граничными условиями.

Расчёты проводились с использованием термостата Нозе–Гувера и баростата Парринелло–Рамана (в изотропном и анизотропном приближениях, что необходимо для моделирования фазовых переходов в кристаллической фазе). Межатомные взаимодействия рассчитывались с использованием потенциала Букингема (он учитывает экспоненциальное межатомное отталкивание и дисперсионное взаимодействие по закону $1/r^6$) и кулоновского взаимодействия. Положительный заряд был локализован на атоме рубидия, а отрицательный – на атомах кислорода аниона при этом на атоме азота также имеется положительный заряд. Для ускорения расчёта поляризационные эффекты не рассматривались. В литературе отсутствуют данные о параметрах межатомного потенциала для

$RbNO_3$ в твёрдой фазе, поэтому для иона рубидия были взяты параметры, используемые для моделирования галогенидов рубидия [155], а для иона – параметризацию для расплавов нитратов щелочных металлов [156]. При моделировании систем, в составе которых присутствовал нитрит рубидия, были использованы параметры межмолекулярного взаимодействия аниона $NO_2^-$, взятые из литературных источников [157, 158].

# Глава 3. Исследование свойств $RbNO_3$

## 3.1. Исследование структуры $RbNO_3$

Для исследования структурных свойств и идентификации кристаллических фаз применяли рентгенофазовый анализ. Анализ результатов, полученных методом рентгеновской дифракции, позволил уточнить структуры и параметры решёток для всех четырёх полиморфных модификаций нитрата рубидия, используемого в наших экспериментах. На рисунках 13 – 16 представлены высокотемпературные дифракционные данные для нитрата рубидия, полученные в изотермическом режиме, в сравнении с литературными данными [109, 116, 122].

Согласно дифракционным данным, с повышением температуры наблюдаются изменения структуры, характерные для фазовых переходов. Рентгенограммы соответствуют всем четырём известным фазам нитрата рубидия, в таблице 4 представлены значения параметров элементарных ячеек при разных температурах. Как видно из таблицы, параметры элементарной ячейки исследуемых образцов близки к литературным данным. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек представлены на рисунке 17. Рассчитанные на основании вышеприведённых дифрактограмм параметры элементарных ячеек монотонно увеличиваются с повышением температуры. При этом значения угла $\alpha$ для кристаллической решётки фазы $RbNO_3$–II уменьшается при нагреве, что свидетельствует о растяжении структуры вдоль оси симметрии третьего порядка.

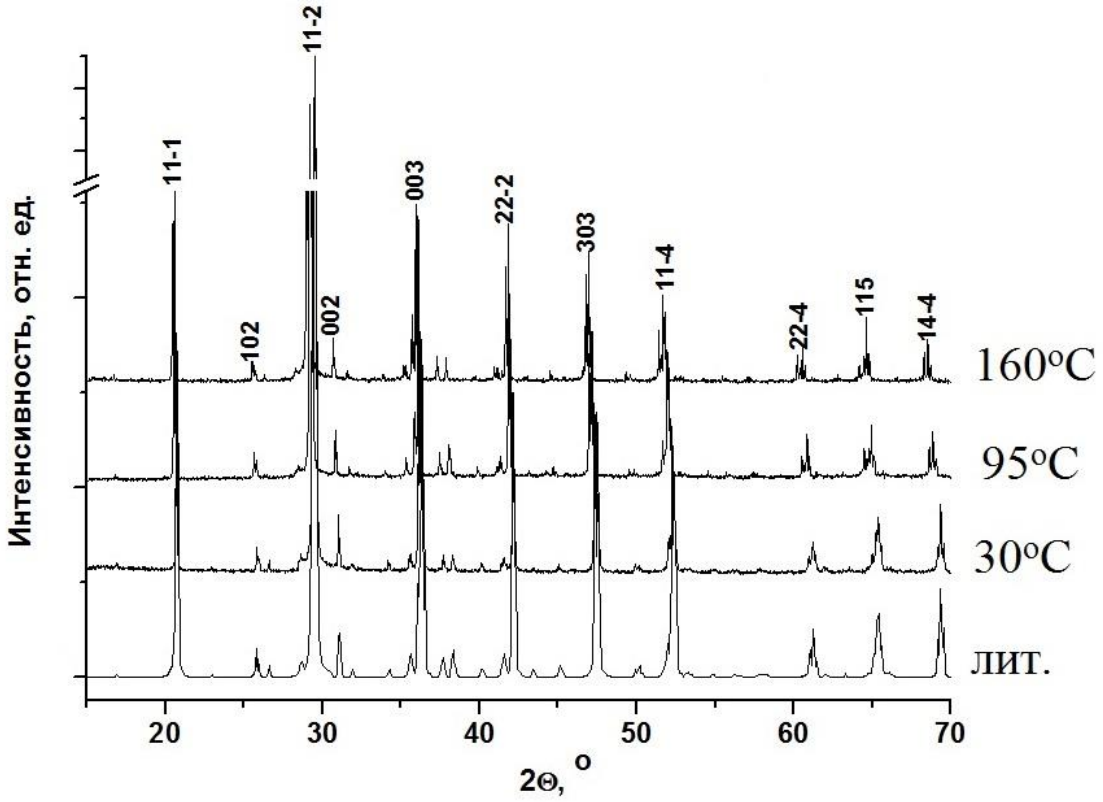


Рис. 13. Рентгенограммы фазы $RbNO_3$–IV при различных температурах в сравнении с литературными данными [109].

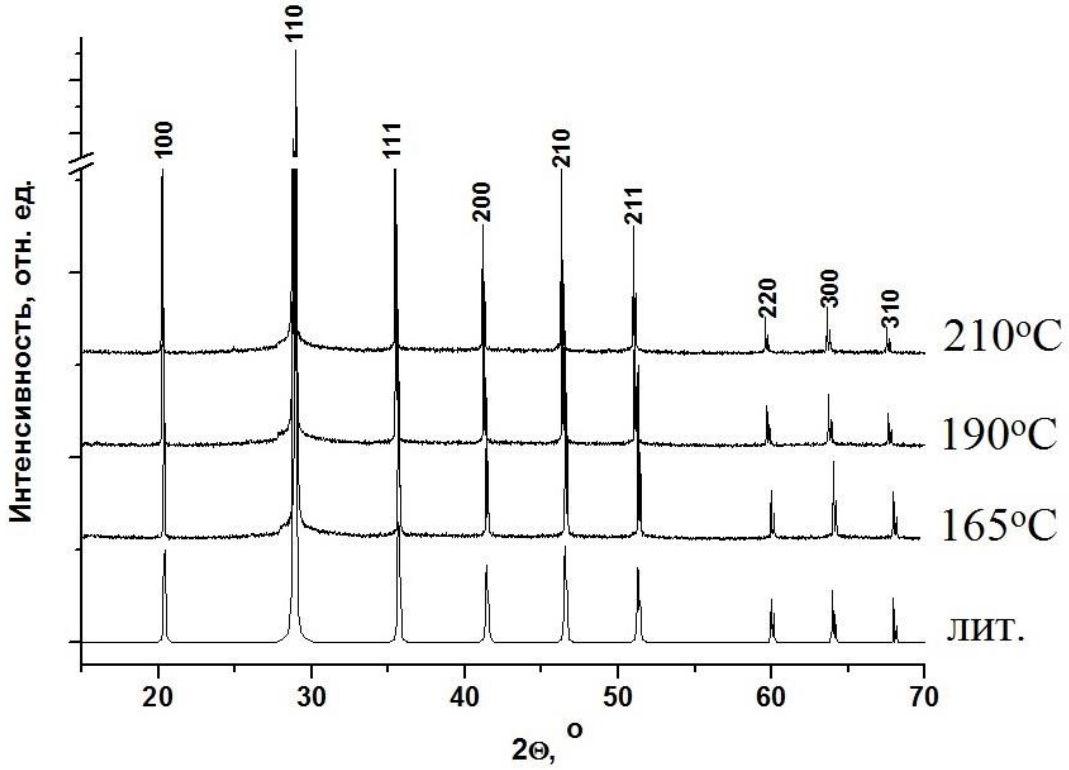


Рис. 14. Рентгенограммы фазы $RbNO_3$–III при различных температурах в сравнении с литературными данными [116].

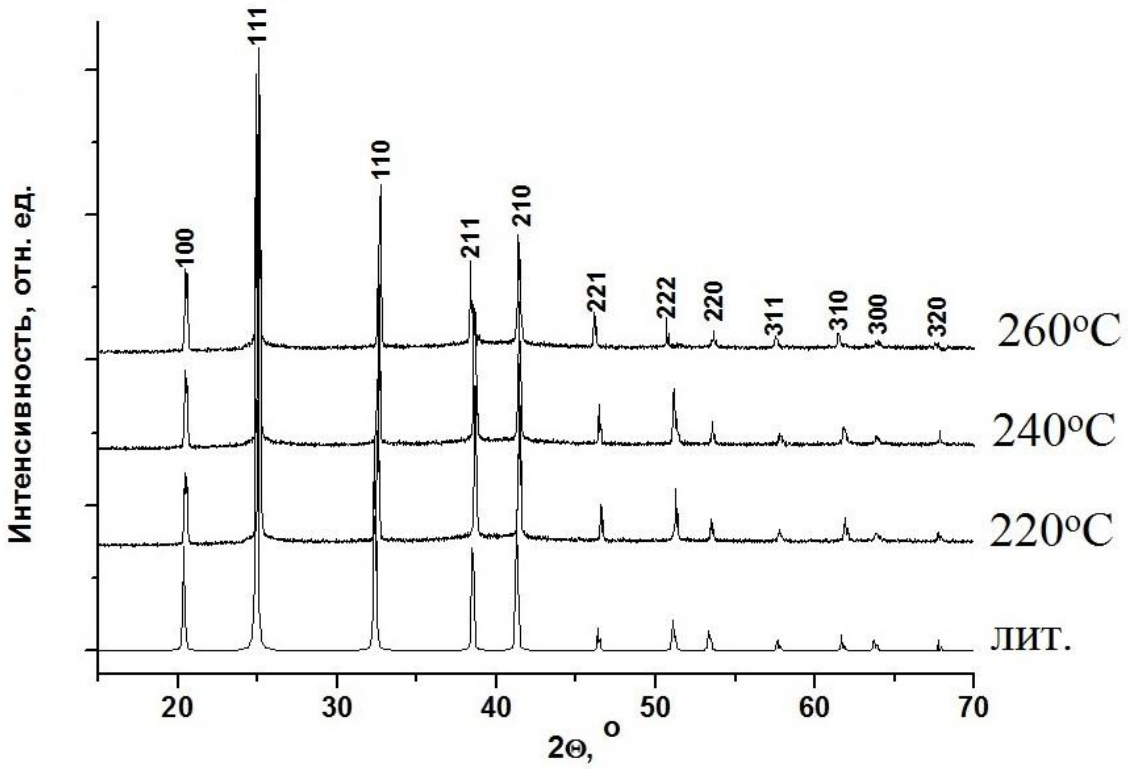


Рис. 15. Рентгенограммы фазы $RbNO_3$–II при различных температурах в сравнении с литературными данными [116].

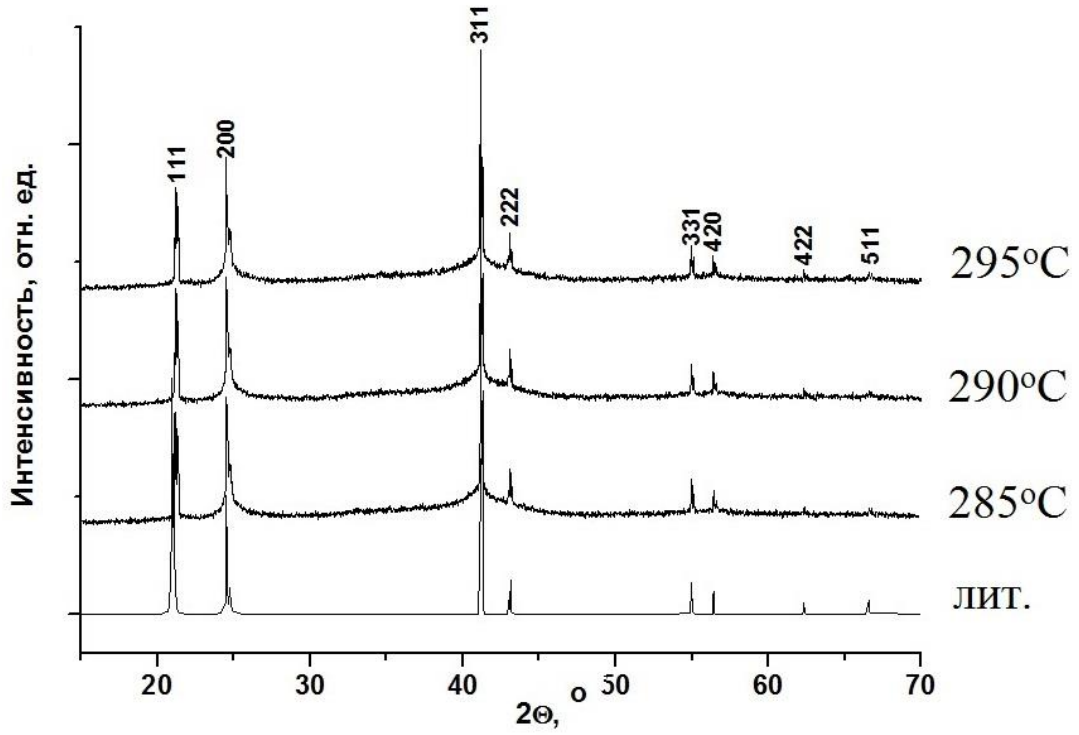


Рис. 16. Рентгенограммы фазы $RbNO_3$–I при различных температурах в сравнении с литературными данными [121].

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек фаз IV, III, II и I нитрата рубидия при разных температурах.

| Температура, $^{o}C$ | Фаза, пространственная группа, число формульных единиц | Параметры решётки | Литературные данные [109, 110, 116, 122] |
|---|---|---|---|
| 30 | $RbNO_3$–IV<br>$P3_1$<br>Z=9 | a=10.4845 (8) Å,<br>c=7.4595 (6) Å,<br>V=710.1266 (22) $Å^3$ | a=10.55 Å,<br>c=7.47 Å,<br>V=720.04 $Å^3$ при 25$^{o}$C<br><br>a=10.61 Å,<br>c=7.55 Å,<br>V=736.05 $Å^3$ при 130$^{o}$C |
| 95 | | a=10.546 (7) Å,<br>c=7.5103(4) Å,<br>V= 723.4435(18) $Å^3$ | |
| 160 | | a=10.5892(7),<br>c=7.5431(5),<br>V=732.4986(19) $Å^3$ | |
| 165 | $RbNO_3$–III<br>Pm3m<br>Z=1 | a=4.3606(4) Å,<br>V=82.9161(12) $Å^3$ | a=4.37 Å,<br>V=83.45 $Å^3$ при 170$^{o}$C |
| 190 | | a=4.3706(6) Å,<br>V=83.4878(18) $Å^3$ | |
| 210 | | a=4.3860(5) Å,<br>V=84.3735(25) $Å^3$ | |
| 220 | $RbNO_3$–II<br>$R\bar{3}m$<br>Z=1 | a=4.7792(9) Å,<br>$\alpha$=70.627(53)$^{o}$,<br>V=94.0854(29) $Å^3$ | a=4.8 Å,<br>$\alpha$=70.46$^{o}$,<br>V=95.09 $Å^3$ при 250$^{o}$C |
| 240 | | a=4.7859(8) Å,<br>$\alpha$=70.582(55) $^{o}$,<br>V=94.4199(26) $Å^3$ | |
| 260 | | a=4.7967(8) Å,<br>$\alpha$=70.531(62)$^{o}$,<br>V=94.9837(27) $Å^3$ | |
| 285 | $RbNO_3$–I<br>Fm3m<br>Z=4 | a=7.2901(7) Å,<br>V=387.436(21) $Å^3$ | a=7.32 Å,<br>V=392.22 $Å^3$ при 300$^{o}$C |
| 290 | | a=7.2947(8) Å,<br>V=388.1703(24) $Å^3$ | |
| 295 | | a=7.2982(7) Å,<br>V=388.7293(21) $Å^3$ | |

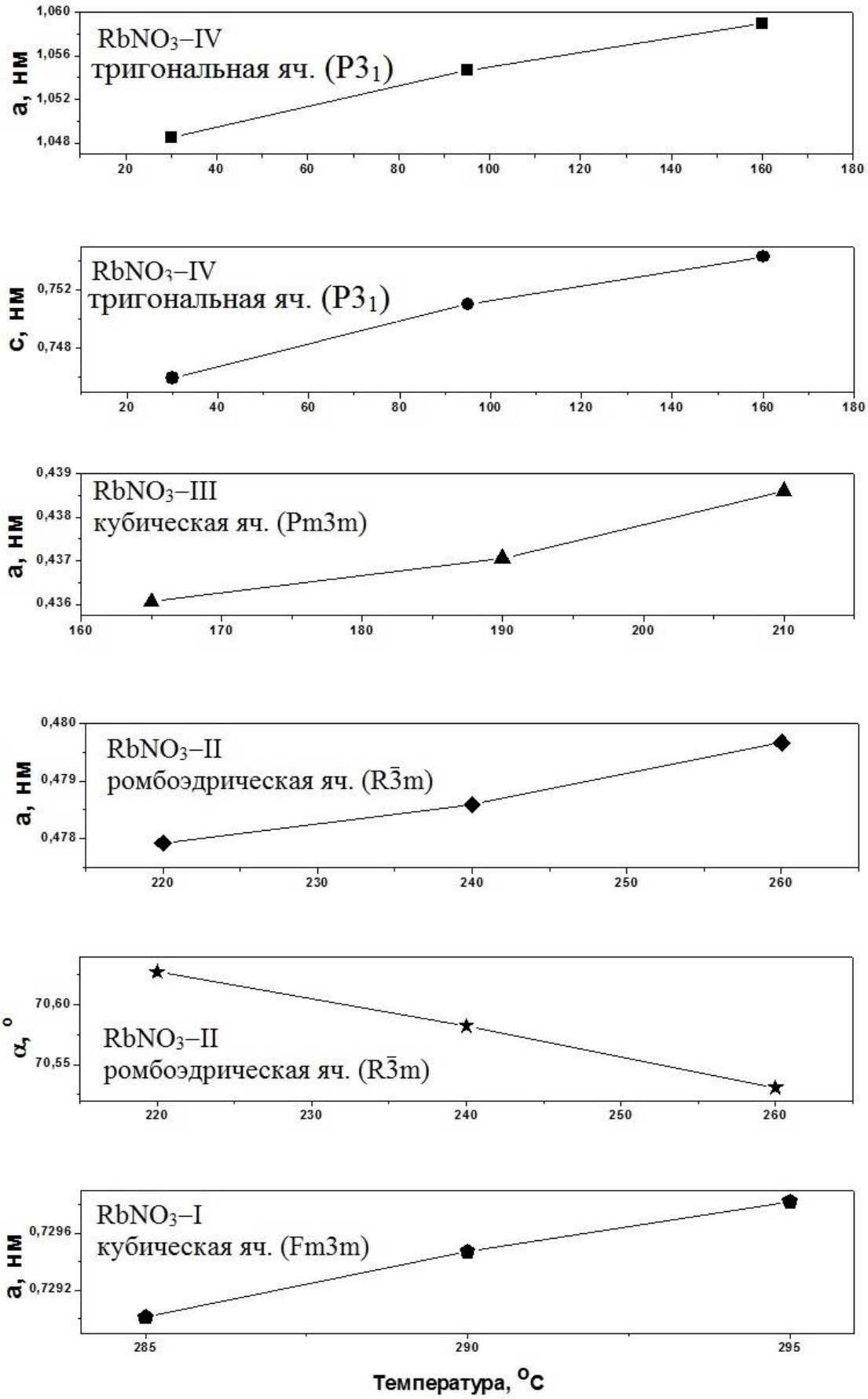


Рис. 17. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек различных фаз $RbNO_3$.

Так как исследуемая система представляют собой поликристаллический образец, то изменение линейных размеров происходит изотропно, то есть пропорционально изменению объёмов элементарных ячеек для всех фаз. Таким образом, исходя из полученных значений параметров решётки, были найдены изменения линейных размеров и коэффициенты теплового расширения образца при различных температурах. Полученные данные были сравнены с результатами дилатометрии (табл. 5, рис. 18). Следует отметить, что при дилатометрическом измерении размеров образца наблюдается сильная деформация таблеток, что приводит к невоспроизводимости данных, полученных на втором нагреве. Это свидетельствует о высокой пластичности высокотемпературных фаз нитрата рубидия. В связи с этим, для сравнительного анализа были использованы только данные, полученные на первом нагреве.

Из рисунка 18 видно, что экспериментальные результаты (чёрная линия) хорошо согласуются с результатами, полученными расчётным путём (серая линия). Значения коэффициентов термического расширения, полученные расчётным путём, также находятся в хорошем соответствии с результатами дилатометрии. Максимальное изменение линейных размеров образца наблюдалось при переходе III→II, фазовый переход IV→III не сопровождался столь резким изменением размеров.

Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения, рассчитанные из значений параметров элементарных ячеек ($\alpha_{расч}$) и полученные дилатометрическим методом ($\alpha_{дил}$).

| Фаза | $\alpha_{расч}$ | $\alpha_{дил}$ |
|---|---|---|
| IV | $8.07\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ | $7.64\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ |
| III | $1.27\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$ | $1.47\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$ |
| II | $6.59\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ | $5.90\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ |

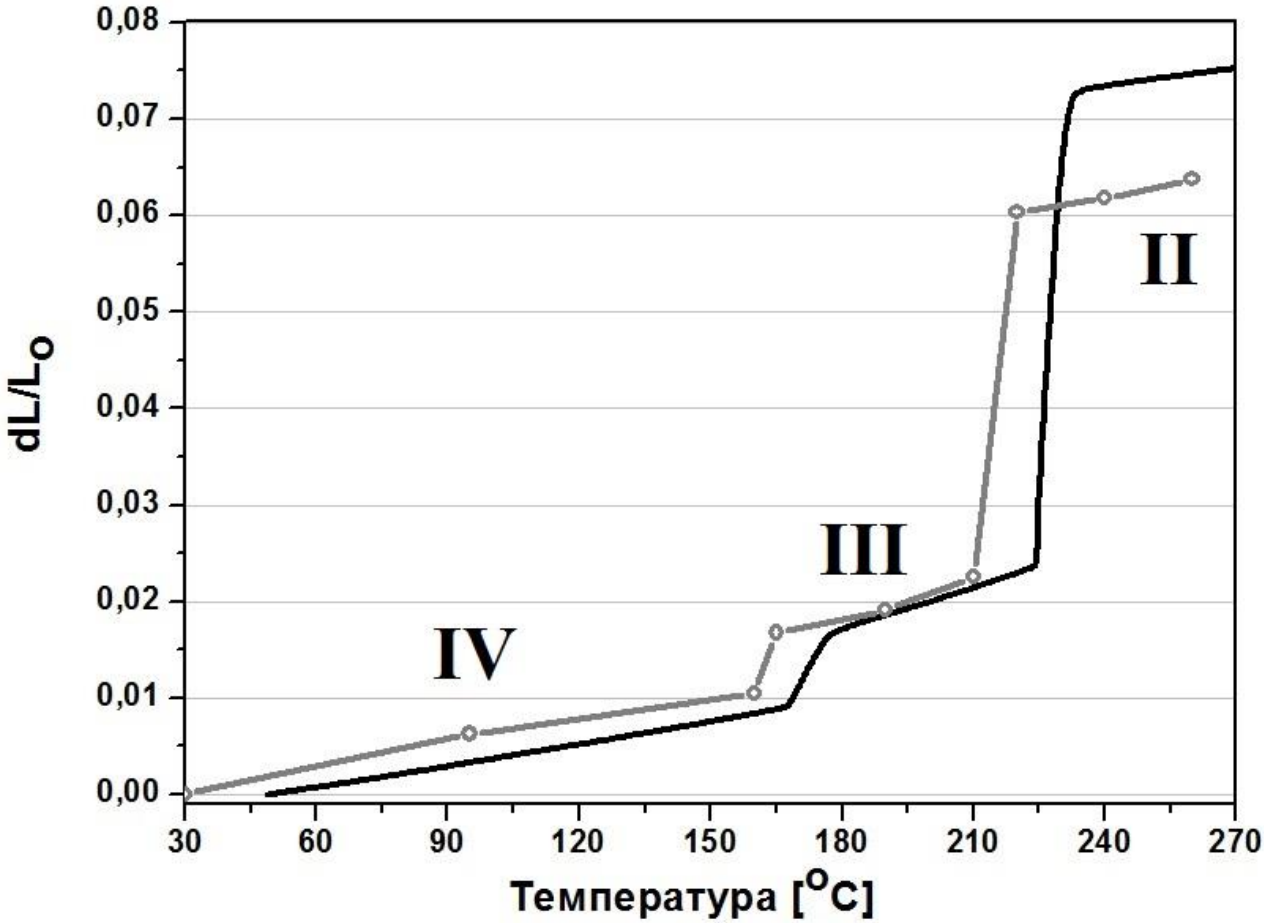


Рис. 18. Зависимость изменения линейных размеров образца от температуры. Чёрная линия представляет собой результаты, полученные с помощью метода дилатометрии на первом нагреве, а серая линия показывает расчётные значения изменения линейных размеров.

### 3.2. Термическое поведение $RbNO_3$

Значения температур, при которых существует та или иная фаза, полученные методом рентгеновской дифракции, соответствуют аналогичным значениям температур, полученным методом ДСК. Рассмотрим более подробно поведение нитрата рубидия при увеличении температуры, кривые ДСК которого представлены на рисунке 19.

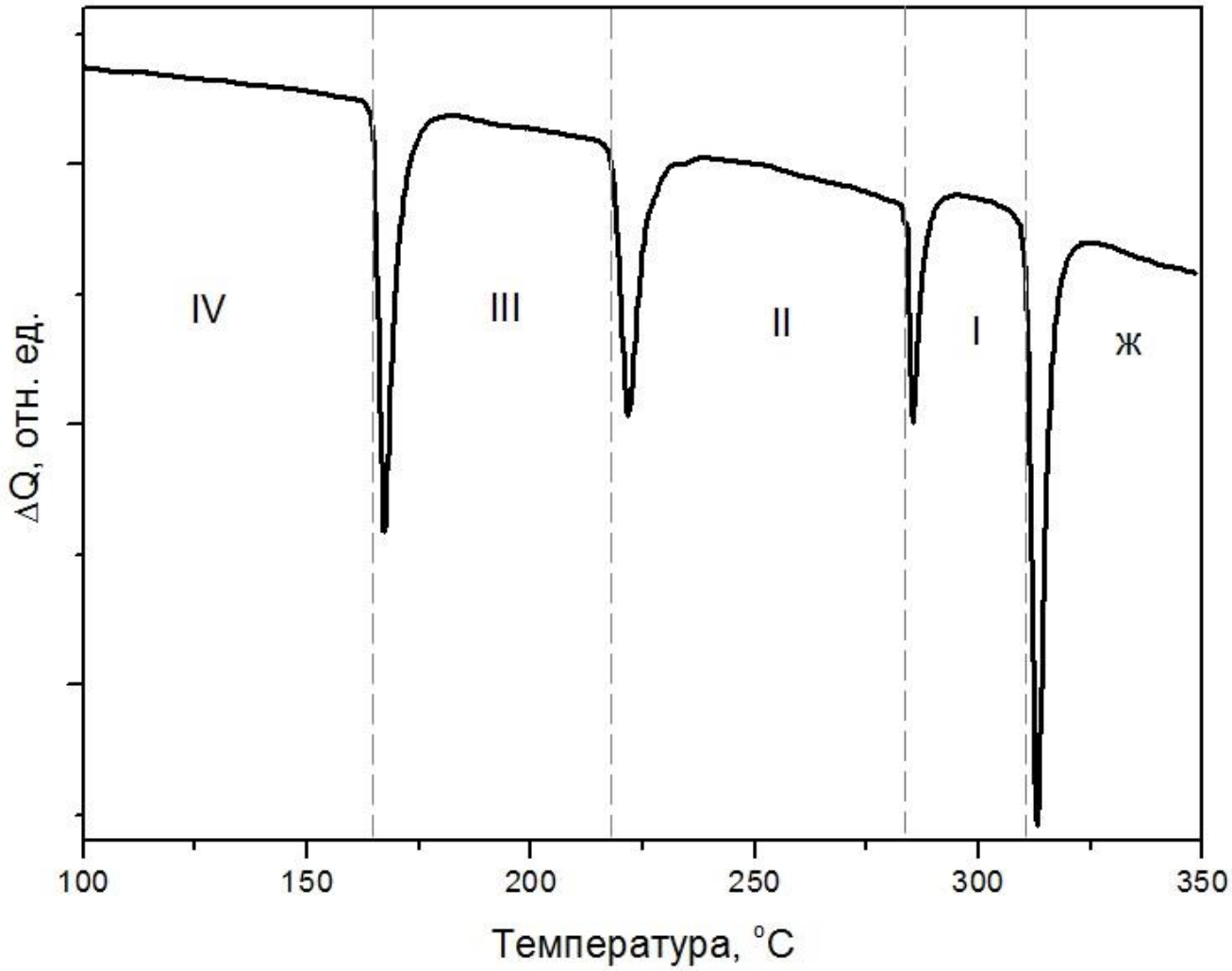


Рис. 19. Кривые ДСК для нитрата рубидия.

Процессы, протекающие с выделением или поглощением тепла, представляются в виде пиков на экспериментальной кривой ДСК, интегральная интенсивность пиков определяется изменением энтальпии при протекании этих процессов. Значения энтальпии перехода $\Delta H_t$ определяли интегрированием площади пика ДСК с учётом изменения базовой линии, температуру перехода $T_t$ определяли методом пересечения линии максимального наклона пика с базовой линией. Значения энтропии перехода рассчитывали из соотношения: $\Delta S_t = \Delta H_t / T_t$. На кривой ДСК для нитрата рубидия имеются четыре эндоэффекта, связанные с тремя фазовыми переходами и плавлением. Температуры фазовых переходов и плавления соли $RbNO_3$ соответствуют литературным данным [112, 122], для трёх фазовых переходов при 164, 219, 291°C и плавления при 310°C. Значения соответствующих параметров хорошо согласуются с литературными данными и

представлены в таблице 6. Наибольшие изменения энтальпии и энтропии наблюдаются при плавлении соли, т.е. при плавлении происходит максимальное разупорядочение структуры. Интересно, что изменение энтропии при фазовом переходе $RbNO_3$–IV→$RbNO_3$–III близко по величине к энтропии плавления. Это связано с ориентационным разупорядочением анионной подрешётки и формированием ориентационно-разупорядоченной фазы.

Таблица 6. Термодинамические параметры, характеризующие полиморфные превращения и плавление $RbNO_3$

| Термодинамические характеристики | $RbNO_3$–IV→ $RbNO_3$–III | $RbNO_3$–III→ $RbNO_3$–II | $RbNO_3$–II→ $RbNO_3$–I | $RbNO_3$–I→ расплав |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_t$ [кДж/моль] | 3.69 | 3.11 | 1.04 | 5.21 |
| $\Delta S_t$ [Дж/моль·К] | 8.44 | 6.32 | 1.86 | 8.94 |
| $\Delta S_t$ [Дж/моль·К] (литературные данные) [49] | 8.90 | 6.48 | 1.75 | 9.20 |

### 3.3. Изучение температурной зависимости проводимости $RbNO_3$

Полиморфный переход $RbNO_3$–IV→$RbNO_3$–III, сопровождаемый наибольшими изменениями значений энтальпии и энтропии, приводит к резкому увеличению ионной проводимости на 3 порядка. Вполне правомерно было бы ожидать, что при переходе в более высокотемпературные фазы проводимость будет возрастать. Тем не менее, экспериментальные данные свидетельствуют об обратной ситуации.

Зависимости удельной электропроводности нитрата рубидия от температуры представлены на рисунке 20. Для каждой фазы, экспериментально полученные данные по удельной электропроводности хорошо описываются аррениусовыми зависимостями $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$. Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей приведены в таблице 7.

Таблица 7. Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей проводимости фаз IV, III, II и I нитрата рубидия.

| $RbNO_3$–IV | | $RbNO_3$–III | | $RbNO_3$–II | | $RbNO_3$–I | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] |
| 1.49±0.07 | 10.23±0.12 | 0.76±0.04 | 6.65±0.10 | 1.49±0.07 | 10.23±0.12 | 0.76±0.04 | 6.65±0.10 |

Подобное поведение проводимости в зависимости от температуры не является тривиальным. Как отмечалось ранее, в обзоре литературных данных, на данный момент не существует чёткого представления о том, какие именно процессы обуславливают такую проводимость. Поэтому, для изучения ионной проводимости на атомарном уровне и установления взаимосвязи с ориентационными эффектами мы провели моделирование кристаллического нитрата рубидия в разных фазах методом классической молекулярной динамики, результаты которого представлены ниже.

Из графика видно, что на аррениусовых зависимостях наблюдаются резкие изменения проводимости, которые соответствуют фазовым переходам $RbNO_3$–IV ↔ $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–III ↔ $RbNO_3$–II. При фазовом переходе из фазы III в фазу II проводимость нитрата рубидия уменьшается более чем на один порядок и в дальнейшем слабо возрастает при фазовом переходе II → I (рис. 20).

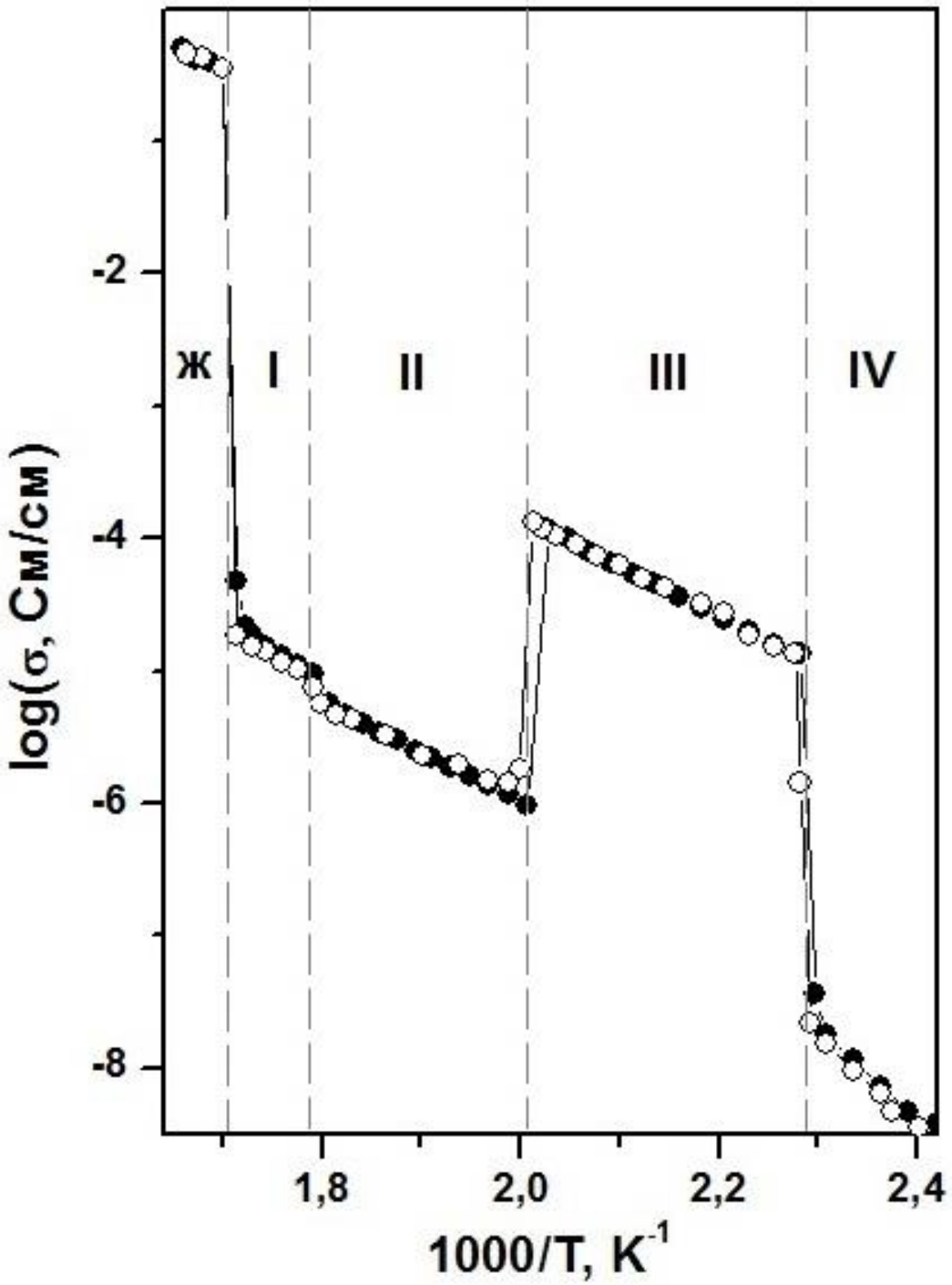


Рис. 20. Температурные зависимости проводимости нитрата рубидия. Черные символы получены при охлаждении, а белые - при нагревании.

### 3.4. Результаты моделирования кристаллического нитрата рубидия методом молекулярной динамики

#### 3.4.1. Моделирование начальной структуры и фазовых переходов.

В результате подбора необходимых параметров потенциалов взаимодействия удалось получить исходную структуру нитрата рубидия соответствующую фазе $RbNO_3$–IV. При постепенном увеличении температуры удалось воспроизвести известные фазовые переходы: при комнатной температуре модель кристаллизуется в структуре низкотемпературной фазы IV, а при нагревании модельный нитрат рубидия переходит в фазу III, а затем в фазу II и фазу I, при этом параметры кристаллических решёток оказались близкими к экспериментальным. Таким образом, полученная модель воспроизводит структуры известных фазовых переходов в правильной последовательности. Для того чтобы убедиться в том, что наши модели представляют собой предполагаемые фазы, были рассчитаны функции радиального распределения Rb–Rb и Rb–N для рассматриваемых моделей и обнаружено, что они хорошо согласуются с аналогичными функциями для соответствующих фаз, представленных в работе [108]. Особенности строения рассматриваемых фаз также хорошо прослеживаются при визуализации модельных положений атомов. Несмотря на правильную последовательность фазовых переходов, полученные численные значения температур фазовых переходов отличаются от экспериментальных. Известно, что расчётные температуры фазовых переходов очень чувствительны к тонким деталям межмолекулярного взаимодействия, в отличие от структурных и динамических свойств системы. Получение точных значений температур фазовых переходов представляется очень непростой задачей для компьютерного моделирования. Тем не менее, структурные и динамические свойства системы не столь чувствительны к межатомным параметрам взаимодействия, поэтому полученные модели обеспечивают достоверную информацию о динамике ионов.

На рисунке 21 представлена зависимость удельного объёма нитрата рубидия от температуры. Видно, что рассчитанные изменения удельного объёма при

фазовых переходах (серые символы) качественно коррелируют с экспериментальными значениями (черные символы). Максимальное изменение объёма наблюдалось при переходе между фазами III и II, что согласуется с экспериментальными данными. Другие фазовые переходы не демонстрируют подобных резких изменений удельного объёма, по всей видимости, это связано с тем, что локальное окружение при этих фазовых переходах не меняется столь значительно. Так, например кристаллическая структура фазы IV получается путём небольшой деформацией кубической решётки фазы III с малым изменением объёма. Принципиальное различие между ними лишь в том, что в низкотемпературной фазе IV анионы расположены упорядоченно.

Важно отметить, что наблюдаемые изменения удельных объёмов качественно коррелируют с результатами полученными методом дилатометрии (рис. 18).

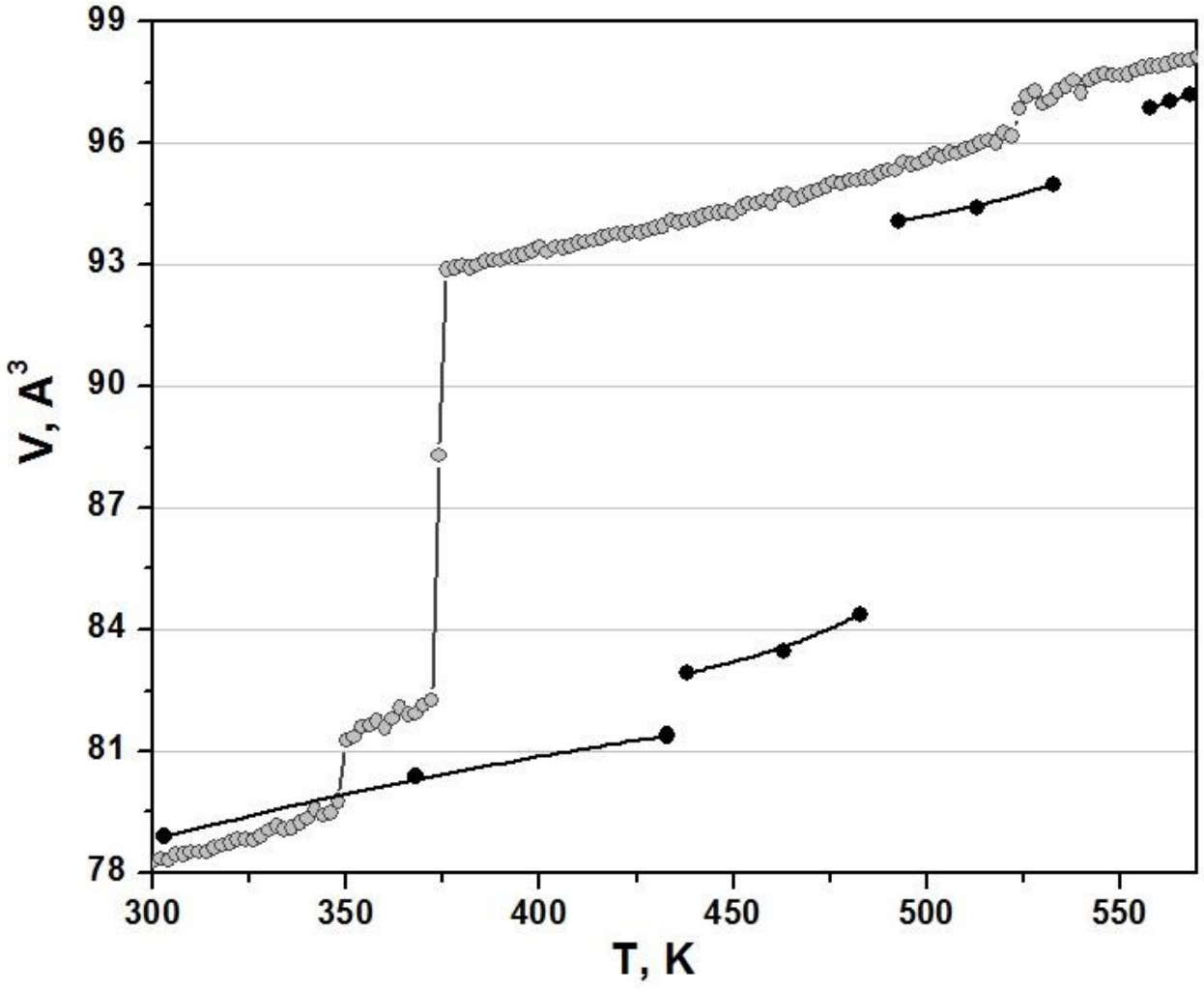


Рис. 21. Температурная зависимость удельного объема кристаллического нитрата рубидия. Серыми символами обозначены значения, полученные с помощью моделирования. Черными символами показаны экспериментальные значения удельных объемов при разных температурах, рассчитанные из параметров элементарных ячеек, полученных методом РФА.

### 3.4.2. Оценка энергий образования дефектов

В общем случае проводимость определяется формулой $\sigma = q \cdot n \cdot u$, где q – заряд, n – концентрация, u – подвижность носителей заряда. Метод молекулярной динамики (МД) позволяет оценить концентрации носителей тока и значения коэффициента их диффузии.

В результате моделирования фазы $RbNO_3$–III оказалось, что, несмотря на интенсивное реориентационное движение в анионной подрешётке, коэффициент

диффузии катионов в фазе $RbNO_3$–III слишком мал и процессы диффузии катионов визуализовать не удаётся. Это связано с тем, что равновесная концентрация дефектов в кристаллическом нитрате рубидия очень низка. Исходя из полученных ниже энергий образования дефекта Шоттки порядка $E_ш \approx 70$ кДж/моль, оценочное значение мольной доли дефектов в наиболее высоко проводящей фазе нитрата рубидия, $x \approx \exp(E_ш/2kT)$, составляет около $2 \cdot 10^{-4}$. Поэтому в рамках наших компьютерных моделей не наблюдалось ни одного случая спонтанного возникновения дефектов.

Таким образом, для оценки энергий образования дефектов и исследования процессов ионного переноса дефекты в модельный кристалл вводились искусственно. Чтобы получить дефект Френкеля катион удаляли из узла решётки и помещали его в междоузлие и пару катионная вакансия – междоузельный катион разносили друг от друга на максимально возможное расстояние (порядка половины диагонали модельного бокса). Через некоторое время они рекомбинировали с выделением энергии. Сравнивая энергию системы с дефектом и без дефекта, оценивали значение энергии образования дефекта Френкеля.

Для того чтобы получить дефект Шоттки, создавали пару вакансий, разносили их на максимальное расстояние друг от друга и значение энергии образования дефекта Шоттки рассчитывали по разности конечного, начального значений энергии системы и энергии кристаллической решётки. Значения энергий образования дефектов Шоттки ($E_ш$) и Френкеля ($E_ф$), рассчитанные методом МД с использованием программных пакетов GROMACS и DL_POLY (значения в скобках) представлены в таблице 8.

Таблица 8. Энергии образования дефектов Шоттки (***$E_ш$***) и Френкеля (***$E_ф$***) в разных фазах нитрата рубидия, полученные с использованием программы GROMACS и DL_POLY (в скобках).

| ***Фаза*** | ***Температура, К*** | ***$E_ш$, кДж/моль*** | ***$E_ф$, кДж/моль*** |
|---|---|---|---|
| IV | 300 | 146 (157) | 243 (240) |
| III | 345 | **77 (60)** | **96 (75)** |
| II | 400 | 174 (205) | 261 (245) |

Видно, что различия между значениями, полученными с использованием разных программных пакетов, не являются существенными. Важно то, что энергии образования обоих типов точечных дефектов меньше для фазы III, чем для фаз IV и II, что согласуется с данными по ионной проводимости. Для всех фаз нитрата рубидия значения $\boldsymbol{E_ш}$ меньше значений $\boldsymbol{E_ф}$, что указывает на то, что проводимость чистого нитрата рубидия обусловлена собственными дефектами Шоттки.

### 3.4.3. Моделирование процессов ориентационного разупорядочения

Методом МД были изучены процессы ориентационного разупорядочения анионной подрешётки нитрата рубидия. Для анализа процессов реориентации анализировалось два типа движения анионов, характеризуемых векторами двух типов. Один из векторов ($n_1$) ориентирован перпендикулярно плоскости, в которой лежит нитрат-ион, второй вектор ($n_2$) расположен в плоскости аниона и направлен от атома N к одному из атомов O (рис. 22а)

Изменение направления вектора $n_1$ (без изменения вектора $n_2$) соответствует вращению аниона вне плоскости, в которой расположен сам анион, то есть перевороту аниона на $180^0$ вдоль оси третьего порядка (рис. 22б). Изменение вектора $n_2$ (при фиксированном положении вектора $n_1$) соответствует вращению вокруг оси третьего порядка, то есть в плоскости аниона (рис. 22в).

Таким образом, все вращательные движения можно описать через относительные вклады двух указанных векторов. Молекулярно-динамическое моделирование даёт возможность рассчитать автокорреляционные функции таких векторов $A(t) = \langle V(0) \cdot V(t) \rangle$ . Скорость затухания функции $A(t)$ определяет время корреляции $\tau$, которое характеризует время “забывания” исходного направления данного вектора. То есть значение $\tau$ можно использовать как меру интенсивности (скорости) переориентации аниона.

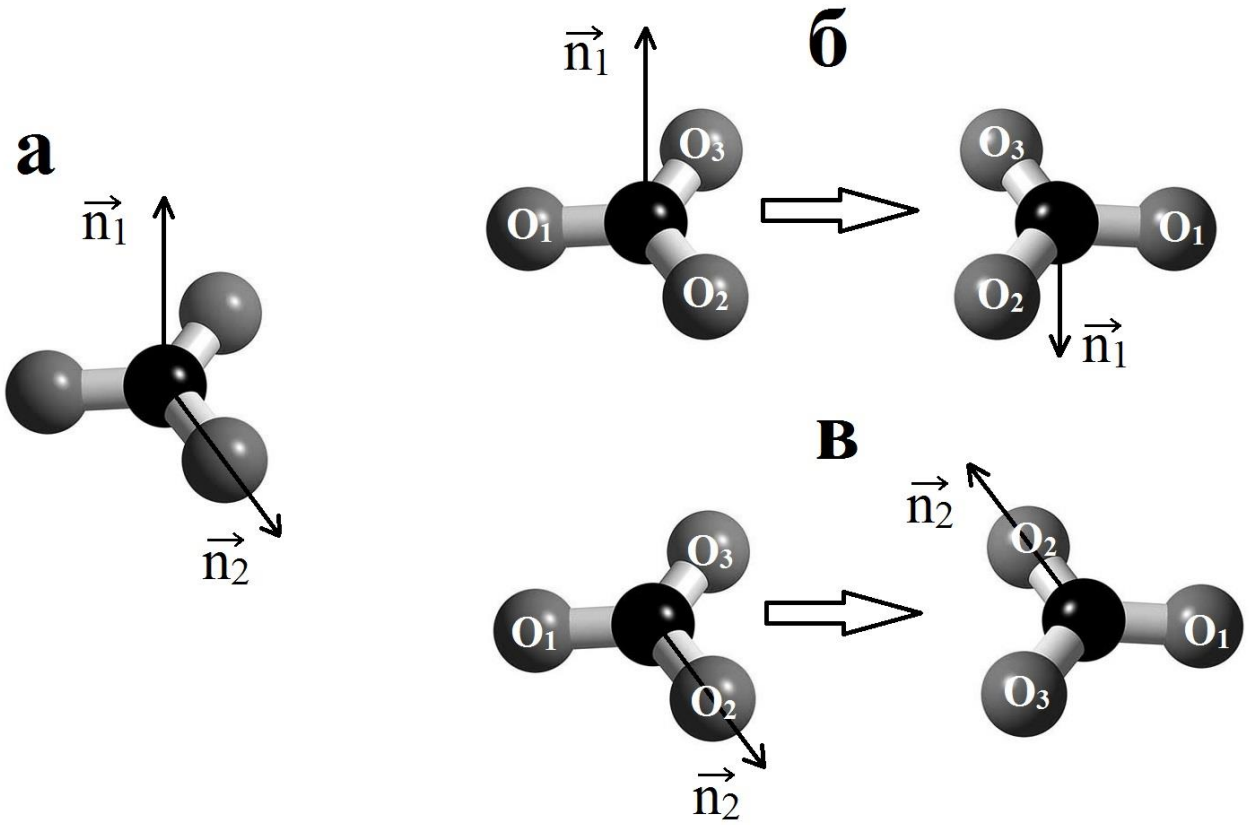


Рис. 22. (а) Расположение векторов $n_1$ и $n_2$ относительно нитрат-иона; (б), (в) направления реориентации аниона при изменении направлений векторов $n_1$ и $n_2$ соответственно.

На рисунке 23 показана зависимость времён корреляции двух векторов в рамках полученной модели от температуры. При нагревании заметна общая тенденция к уменьшению этих времён, другими словами происходит возрастание скорости переориентации анионов. При этом видно, что времена корреляции $\tau$ в фазах IV и II для вектора $n_1$ гораздо больше, чем для вектора $n_2$. Это говорит о том, что в этих фазах анион чаще совершает повороты вокруг оси третьего порядка, чем перевороты вне плоскости. Однако в фазах III и I значения величин $\tau$ вектора $n_1$ резко снижается, то есть в этих фазах наблюдаются более интенсивные перевороты анионов, чем в фазах IV и II. При этом значения $\tau$, для обоих векторов оказываются примерно одинаковыми, что может означать хаотическое вращательное движение анионов в фазах III и I, в отличие от фаз IV и II, где переориентация анионов является более редкой на фоне довольно интенсивных поворотов вокруг оси симметрии аниона.

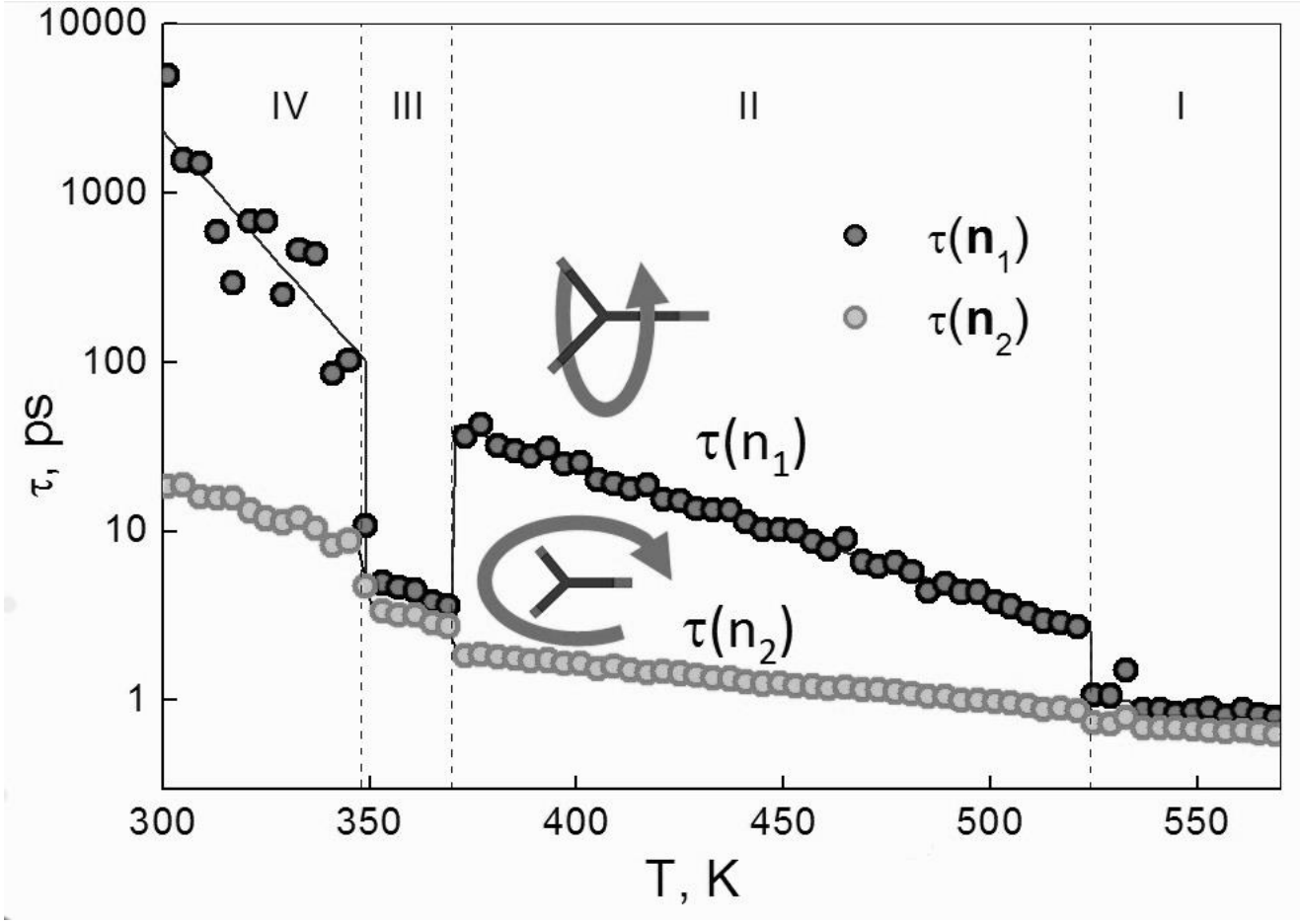


Рис. 23. Соотношение времён корреляции τ для вектора $n_1$ (тёмные символы) и для вектора $n_2$ (светлые символы) в зависимости от температуры для модельного нитрата рубидия.

Отметим, что температурная зависимость τ для вектора $n_1$ коррелирует с поведением ионной проводимости (рис. 20). Это явно указывает на тесную взаимосвязь ориентационной подвижности нитрат-анионов с ионной проводимостью, а точнее, с динамическими свойствами ионов.

### 3.4.4. Подвижность дефектов

С помощью метода молекулярной динамики легко визуализировать локальные, ориентационные и трансляционные перемещения катионов и анионов. Прежде всего, при моделировании дефекта Френкеля в фазах III и IV было выяснено, что междоузельный катион рубидия вытягивает соседний анион из нормального положения и образует с ним неподвижный комплекс, в результате чего подвижность междоузельных катионов очень низка. При моделировании

дефекта Шоттки оказалось, что в фазах III и IV подвижностью обладают только катионные вакансии, при этом анионные вакансии остаются неподвижными. Следовательно, ионная проводимость этих фаз нитрата рубидия обусловлена катионами рубидия, которые переносятся по кристаллу по катионным вакансиям.

Для перескока катиона из нормального узла кристаллической решётки в катионную вакансию ему нужно протиснуться через канал проводимости, – узкое «окошко» между анионами, размер которого постоянно флуктуирует и зависит от взаимной ориентации анионов (рис. 24).

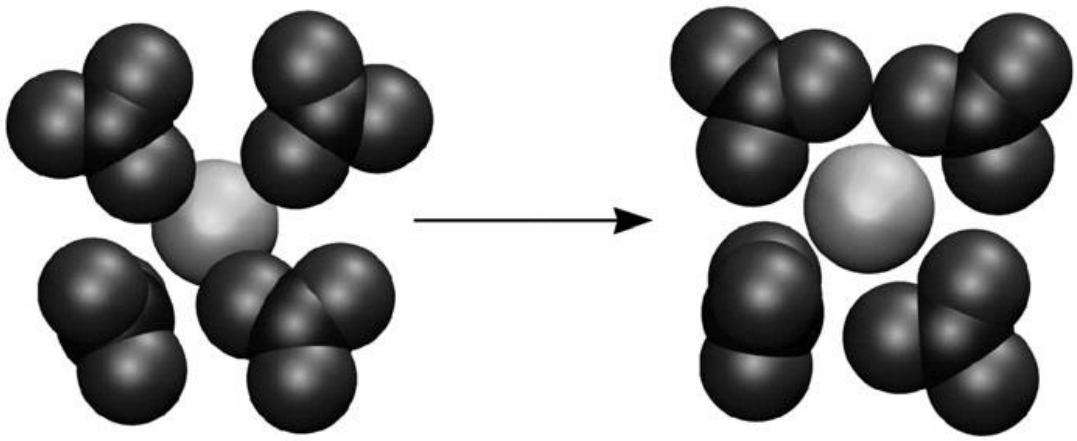

Рис. 24. Процесс перехода катиона рубидия из нормального положения (слева) в вакансию через «окошко», образованное анионами. Слева изображено исходное состояние («окошко» закрыто). Справа показано переходное состояние, реализующееся в момент удачной взаимной реориентации четырёх соседних анионов («окошко» открыто). Нитрат-анион изображён черным цветом, а катион рубидия – серым.

При одновременной удачной ориентации четырёх соседних анионов размер канала проводимости возрастает до размера, достаточного для миграции катиона («окошко» открывается) и катион перескакивает в вакансию. Чем больше частота реориентации анионов, тем чаще будет открываться «окошко» и тем выше будет подвижность катионов и ионная проводимость. Такой механизм катионного переноса отличается от механизма «гребного колеса» лишь тем, что при реориентации анионы не «захватывают» катионы, а лишь дают им возможность

облегчённого переноса, характеризующегося пониженными значениями энергии активации.

В результате моделирования были оценены значения энергии миграции дефектов ($E_м$) в фазах IV и III. Для нахождения значений $E_м$ подсчитывали количество перескоков в единицу времени и находили частоту перескоков катионов $\nu_h$ при различных температурах. Далее, с помощью уравнения Аррениуса $\nu_h=\nu_0 \cdot \exp(-E_M/RT)$ определяли значения энергии миграции и предэкспоненциального множителя $\nu_0$. Значения $\nu_0$ оказались на порядок ниже значений $\nu_0 \sim 10^{12}–10^{14}$ $c^{-1}$, характерных для классических ионных кристаллов типа NaCl, что связано с кооперативным механизмом переноса. Значения $E_м$ в фазах III и IV составляют 7,5 и 15 кДж/моль, соответственно. Эти значения существенно ниже энергии образования дефектов (табл. 8) и сравнимо со значениями энергии активации проводимости в ионных расплавах. Аномально низкая энергия миграции таких относительно крупноразмерных катионов, какими являются ионы рубидия, обусловлена особенностями механизма переноса катионов, сопряжённого с реориентацией анионов.

*Выводы по разделу*

Были исследованы структурные свойства нитрата рубидия в широком интервале температур. Показано, что исследуемые нами образцы претерпевают фазовые переходы, которые описаны в литературе, при этом параметры элементарных ячеек для каждой фазы сопоставимы с литературными значениями. Оценены значения коэффициентов термического расширения. Методом ДСК изучены тепловые эффекты, наблюдающиеся при фазовых переходах, и показано, что при фазовом переходе $RbNO_3$–IV → $RbNO_3$–III происходит наибольшее разупорядочение структуры нитрата рубидия. Представлены зависимости удельной электропроводности нитрата рубидия от температуры. Проведено моделирование кристаллического нитрата рубидия методом молекулярной динамики. Установлено, что нитрат рубидия характеризуется классическим типом разупорядочения с образованием точечных дефектов, причём энергия

образования дефектов Шоттки меньше энергии образования дефектов Френкеля. Энергия образования точечных дефектов в фазе III более чем в два раза меньше по сравнению с другими фазами, что может служить причиной высокой ионной проводимости фазы III. Был изучен механизм миграции дефектов. Показано, что в фазах IV и III наиболее подвижными являются катионные вакансии. Размер канала проводимости определяется случайными процессами реориентации анионов и при удачной взаимной ориентации анионов происходит перескок катионов в соседнюю вакансию с очень низкими значениями энергии миграции. Оценённые значения оказались значительно ниже значений энергии образования дефектов, что указывает на то, что процесс проводимости лимитируется не миграцией катионов, а низкой концентрацией дефектов – катионных вакансий.

## Глава 4. Исследование физико-химических свойств систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$

В качестве одного из способов модификации свойств нитрата рубидия в обзоре литературы рассматривался вариант создания твёрдых растворов на основе нитрата и нитрита рубидия. Для этого были синтезированы бинарные системы $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$ во всем диапазоне составов ($0 \leq x \leq 1$), исследованы их свойства, рассмотрены вопросы, связанные с влиянием концентрации компонентов на проводимость и структурные свойства.

### 4.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура образов бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$ были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре, соответствующие рентгенограммы приведены на рисунке 25а.

При введении в матрицу нитрата рубидия допирующей добавки, в количестве $x<0.2$, в системе $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$ образуются твёрдые растворы со структурой $RbNO_3$–IV. О чем свидетельствуют соответствующие пики на рентгенограммах. При $x=0.2$ в системе сосуществуют две фазы изоструктурные фазам $RbNO_3$–IV и $RbNO_3$–III. Это видно по наличию двух видов пиков, одна группа пиков соответствует тригональной структуре ($RbNO_3$–IV), оставшиеся пики относятся к кубической структуре ($RbNO_3$–III).

При дальнейшем увеличении концентрации нитрита образцы становятся однофазными со структурой кубической фазы $RbNO_3$–III. Соответствующие рентгенограммы представлены на рисунке 25а для систем с $x=0.4$ и 0.6 мольных долей. Пики, присутствующие на них относятся только к фазе $RbNO_3$–III, никаких сторонних пиков не было обнаружено.

При увеличении нитрита рубидия до $x=0.8$ система снова становится двухфазной: рентгенограмма образца состава $0.2RbNO_3–0.8RbNO_2$ представляет собой набор пиков отвечающим двум разным фазам со структурами $RbNO_3$–III и

$RbNO_2$–I, то есть в системе сосуществуют две фазы с различными кубическими кристаллическими решётками.

Дальнейшее повышение концентрации допанта приводит к состоянию, в котором присутствует только одна фаза изоструктурная $RbNO_3$–I или $RbNO_2$–I. Пики, относящиеся к фазе $RbNO_3$–III, на рентгенограммах не прослеживаются.

Пики, соответствующие фазе $RbNO_3$–II, не были обнаружены на дифракционных картинах бинарных систем во всех области концентраций компонентов.

Дифракционные рентгенограммы исследуемых соединений были проиндицированы, используя структурные данные для фаз $RbNO_3$–IV, $RbNO_3$–III и $RbNO_2$–I. Зависимости параметров элементарных ячеек в системе (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ от концентрации представлены на рисунке 25б.

На рисунке 25б видно, что все параметры решёток монотонно уменьшаются, что свидетельствует об образовании твёрдых растворов трёх разных структур. Такой эффект обусловлен образованием твёрдых растворов замещения, при котором происходит замещение нитрат-ионов на нитрит-ионы, обладающие меньшим размером. При этом уменьшаются параметры элементарной ячейки и плотность твёрдых растворов (рис. 25б). Области существования твёрдых растворов разделены двухфазными областями.

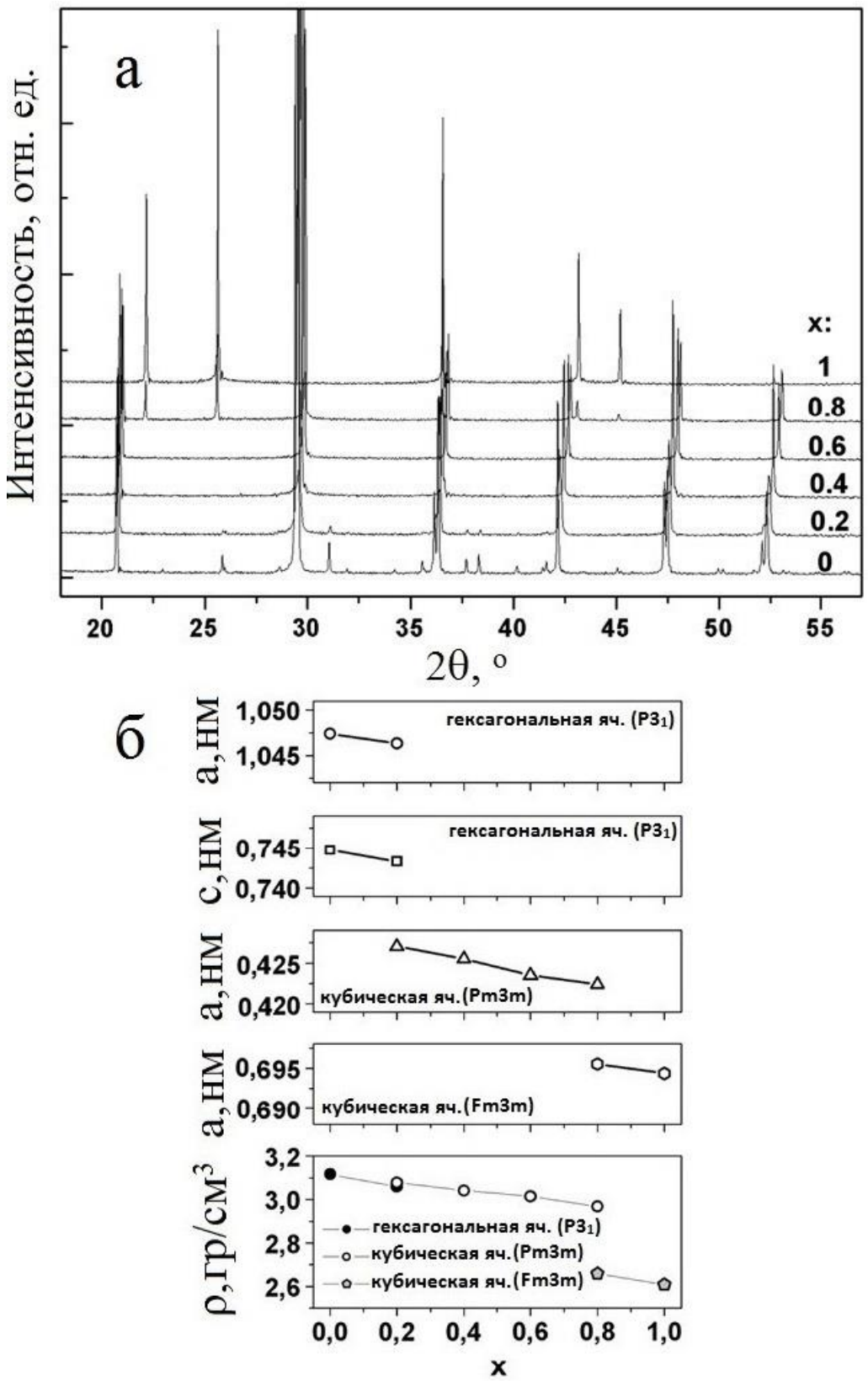


Рис. 25. (а) Рентгенограммы бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$; (б) изменение параметров решетки и плотности гексагональной и кубических фаз в зависимости от состава, рассчитанные по данным рентгеновской дифракции при комнатной температуре.

### 4.2. Изучение температурной зависимости проводимости систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$

На рисунке 26, 27 и 28 представлены температурные зависимости проводимости бинарных систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xRbNO_2$, где $0.00 \leq x \leq 1.00$, полученные при охлаждении систем из расплава до комнатной температуры.

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением концентрации добавки нитрита рубидия наблюдаются следующие изменения:

- изменяются температуры фазовых переходов в твёрдых растворах. Особенно заметно снижается температура перехода III↔IV, то есть фаза III стабилизируется в области более низких температур и при x=0.20 фаза III является стабильной при комнатной температуре (рис. 26). При этом проводимость фазы IV постепенно увеличивается, при x = 0.20 исчезает скачок проводимости, сопровождающий фазовый переход IV↔III. При x > 0.20 по данным измерений проводимости фаза IV полностью отсутствует в исследуемой области температур;

- при $x \leq 0.10$ температура перехода III↔II увеличивается с ростом x (рис. 26), дальнейшее увеличение содержания нитрита рубидия ($x \geq 0.20$) приводит к резкому снижению температуры этого перехода (рис. 26 и 27);

- в области концентраций добавки $0 \leq x \leq 0.10$ температура перехода II↔I постепенно снижается (рис. 28). В результате область существования фазы II сужается. На кривой проводимости для состава с x = 0.20 этот переход исчезает, то есть фаза II перестаёт существовать. Таким образом, при x > 0.20 резкий скачок в значениях проводимости соответствует переходу III↔I.

- в отличие от фазы IV, введение нитрита практически не влияет на абсолютные значения проводимости фаз I, II и III.

Наряду с температурами фазовых переходов происходит изменение параметров проводимости, таких как энергия активации и предэкспоненциальный множитель (табл. 9).

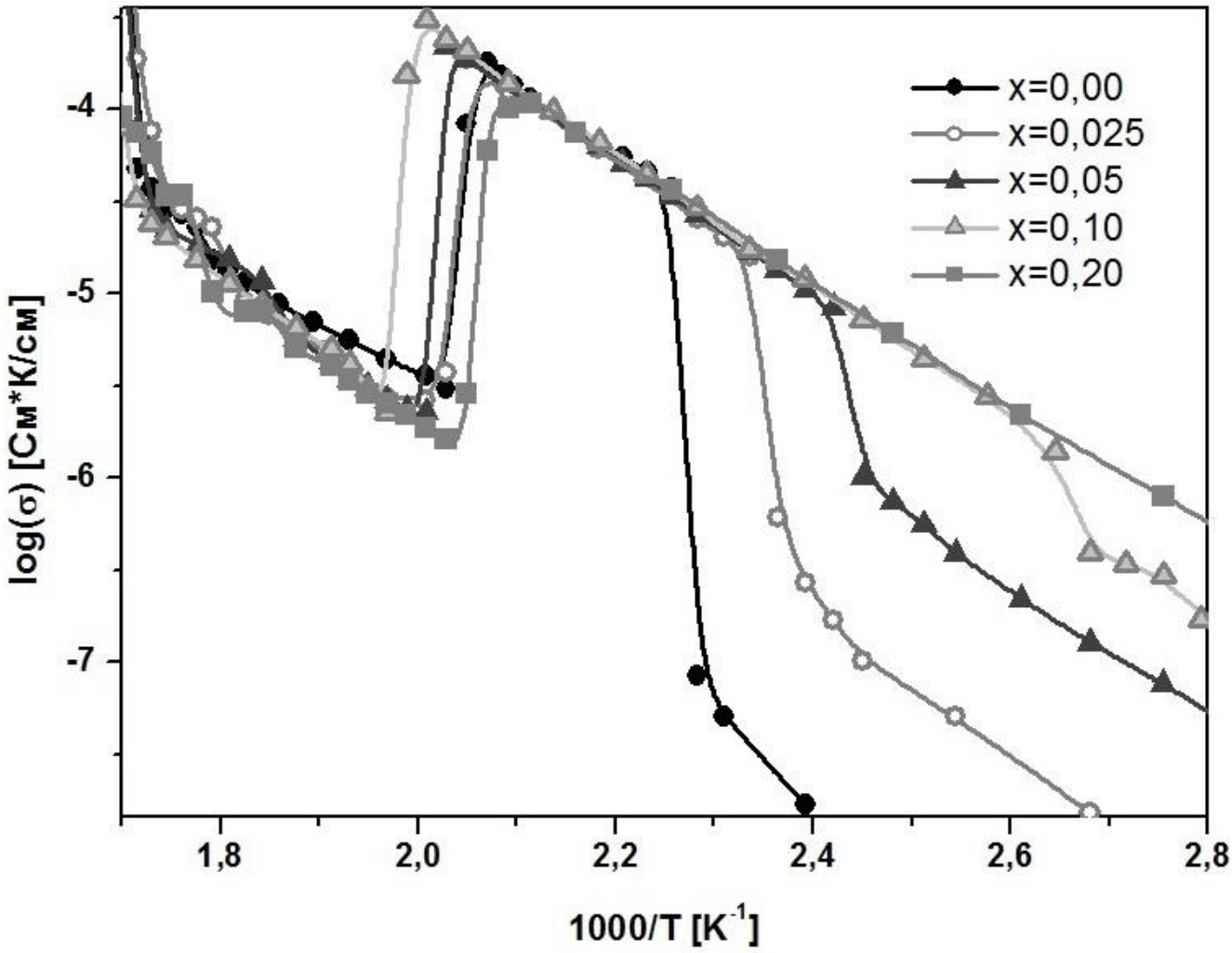


Рис. 26. Температурные зависимости проводимости бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$, при 0.00≤x≤0.20.

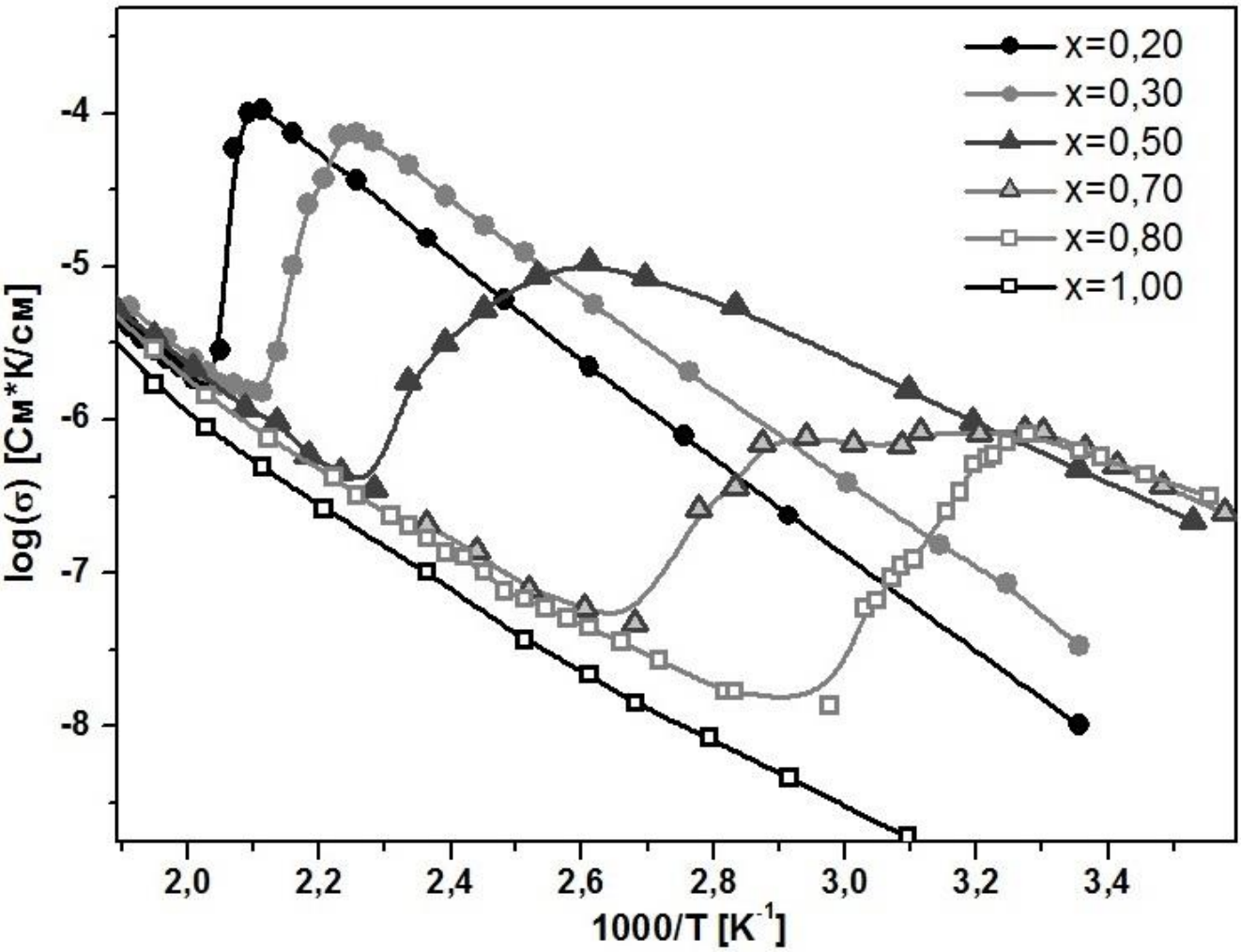


Рис. 27. Температурные зависимости проводимости бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$, при 0.20≤x≤1.00.

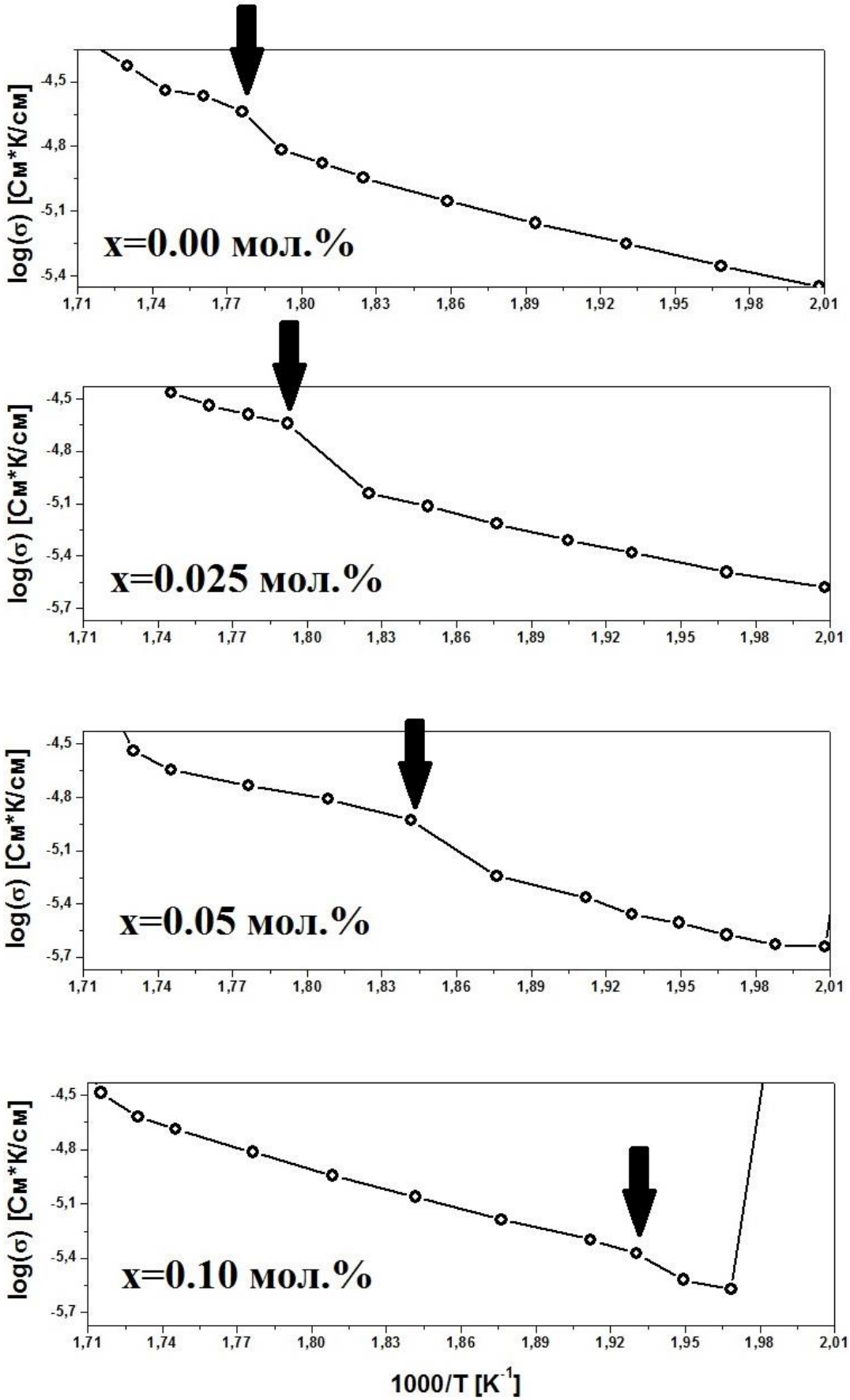


Рис. 28. Температурные зависимости проводимости в области фазового перехода I↔II для бинарных систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$, при 0.00≤x≤0.10.

Табл. 9. Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей проводимости фаз IV, III, II и I исходного нитрата рубидия и образцов $(1\text{-}x)RbNO_3 – xRbNO_2$, содержащих различную концентрацию примеси.

| Кол-во добавки, x | Фаза | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IV | | III | | II | | I | |
| | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] | $E_a$ [эВ] | log(A) [См·К/см] |
| 0 | 1.49±0.07 | 10.23±0.11 | 0.76±0.04 | 6.65±0.10 | 0.67±0.07 | 3.95±0.12 | 0.86±0.06 | 5.83±0.11 |
| 0.025 | 0.80±0.04 | 5.52±0.09 | 0.82±0.05 | 7.98±0.11 | 0.71±0.06 | 4.29±0.10 | 0.75±0.07 | 4.92±0.08 |
| 0.05 | 0.70±0.07 | 5.20±0.13 | 0.73±0.06 | 6.46±0.12 | 0.67±0.07 | 3.76±0.10 | 0.69±0.08 | 3.29±0.10 |
| 0.10 | 0.65±0.05 | 5.00±0.10 | 0.76±0.04 | 6.84±0.11 | 0.67±0.06 | 3.82±0.09 | 0.77±0.06 | 4.81±0.12 |
| 0.20 | – | – | 0.68±0.05 | 5.84±0.10 | – | – | 0.69±0.06 | 3.96±0.09 |
| 0.30 | – | – | 0.63±0.07 | 5.65±0.09 | – | – | 0.74±0.07 | 4.61±0.12 |
| 0.50 | – | – | 0.43±0.06 | 3.41±0.09 | – | – | 0.67±0.05 | 3.86±0.10 |
| 0.70 | – | – | 0.41±0.05 | 3.21±0.10 | – | – | 0.48±0.08 | 1.19±0.10 |
| 0.80 | – | – | 0.30±0.07 | 1.34±0.12 | – | – | 0.52±0.06 | 2.22±0.11 |
| 1.00 | – | – | – | – | – | – | 0.52±0.08 | 1.84±0.12 |

Из таблицы 9 видно, что с ростом x в фазах I, III и IV значения $E_a$ уменьшаются. Значения энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя для фазы II практически не изменяются. Исходя из того, что введение малоразмерного нитрит-иона в матрицу нитрата должно приводить к увеличению степени ориентационного беспорядка, по всей видимости, степень разупорядочения не оказывает большого влияния на проводимости фазы II. Остальные фазы напротив, очень активно откликаются

уменьшением значений энергии активации и предэкспоненциального множителя на введение добавки. То есть в этих трёх фазах ориентационный порядок оказывает сильное влияние на проводимость.

### 4.3. Моделирование систем (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ методом молекулярной динамики

Для выяснения механизма влияния добавки нитрита на транспортные свойства нитрата рубидия было проведено молекулярно-динамическое моделирование твёрдых растворов (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ при x=0.003, 0.025, 0.05, 0.10 в области фазового перехода III↔IV.

В качестве исходной системы для моделирования использовалась низкотемпературная фаза $RbNO_3$–IV, в которой часть ионов $NO_3^-$ (x=0.003, 0.025, 0.05, 0.10) заменялась ионами $NO_2^-$. Затем температура модели постепенно повышалась, при этом наблюдалось изменение времени переориентации анионов. Аналогичная процедура использовалась ранее для изучения процессов ориентационного разупорядочения анионной подрешётки чистого нитрата рубидия. В качестве показателя ориентационной подвижности были использованы значения характерного времени реориентации нитрат-анионов относительно вектора $n_2$, характеризующей переворот анионов относительно оси второго порядка.

При моделировании системы в области температур 300 – 400 К были обнаружены следующие закономерности (рис. 29):

- введение нитрит-анионов приводит к заметному уменьшению температуры фазового перехода III↔IV. Уменьшение температуры перехода фиксируется для всех исследуемых составов, начиная с x = 0.003, при x = 0.10 значение $T_t$ уменьшается более чем на 50 К;

- при увеличении концентрации добавки происходит уменьшение времён переориентации анионов, а точнее переворотов анионов относительно вектора $n_2$, в низкотемпературной фазе IV. Этот эффект характерен только для фазы IV и не наблюдается в фазе III.

Эти результаты качественно согласуются с результатами измерений проводимости, описанными выше.

По-видимому, введение малоразмерных нитрит-анионов в анионную подрешётку нитрата рубидия приводит к увеличению свободного объёма в кристаллической решётке нитрата рубидия. Появление свободного объёма способствует интенсификации ориентационного движения в анионной подрешётке, что в свою очередь, приводит к увеличению подвижности катионов рубидия и ионной проводимости. Этот эффект наиболее ярко выражен в упорядоченной фазе IV и не столь заметен в фазе III, обладающей собственной ориентационной разупорядоченностью.

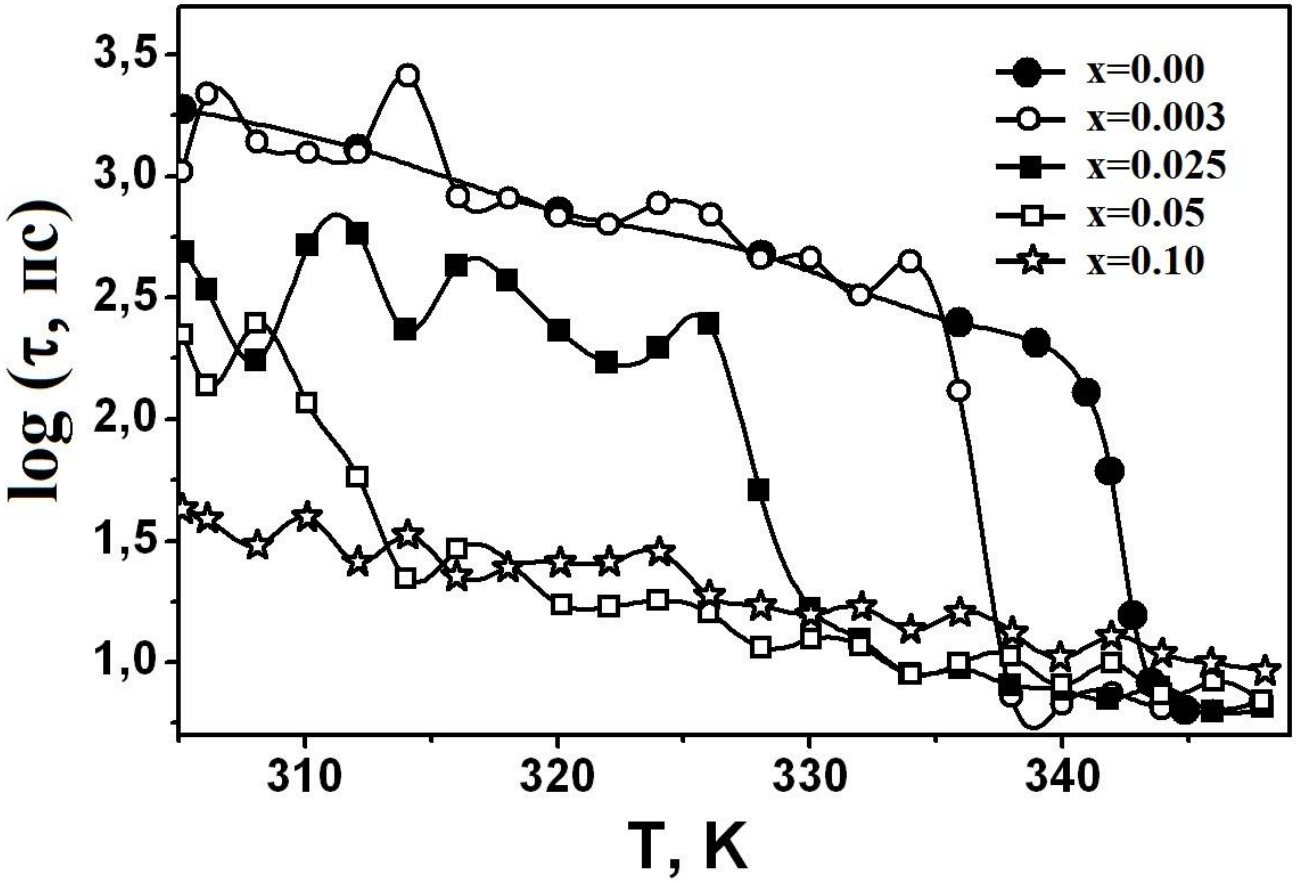


Рис. 29. Температурные зависимости времён переориентации анионов для твердых растворов $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ при различном количестве добавки.

При увеличении концентрации $NO_2^-$ переход между фазами IV и III размывается и постепенно исчезает, при этом уменьшается температура фазового

перехода III↔IV. Эти факты объясняются постепенным увеличением степени ориентационного разупорядочения в низкотемпературной фазе.

### 4.4. Фазовая диаграмма

На основании результатов, полученных при измерении проводимости, а также по результатам ДСК, была построена фазовая T-x-диаграмма двухкомпонентной системы $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$. Анализ подобных диаграмм позволяет определить области существования фаз и линии фазовых равновесий в двухкомпонентных системах.

T-x-диаграмма системы $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xRbNO_2$ представлена на рисунке 30. Каждое поле на диаграмме представляет собой область существования одной или двух фаз. Верхнюю часть диаграммы занимает однофазная область жидких растворов. При охлаждении их жидкости начинают кристаллизоваться твёрдые растворы фазы I. Область существования жидкости и твёрдой фазы ограничена двумя линиями. Со стороны жидкости её ограничивает линия первичной кристаллизации (ликвидус), а со стороны области, в которой существуют только твёрдая фаза, эта область отделена линией конца первичной кристаллизации (солидус).

Ниже температуры солидуса расположена область существования твёрдых растворов переменного состава со структурой $RbNO_3$–I. Из диаграммы видно, что твёрдые растворы с такой структурой существуют во всей концентрационной области. Этот факт объясняется тем, что $RbNO_2$ во всем температурном интервале наших исследований изоструктурен высокотемпературной фазе $RbNO_3$–I.

При понижении температуры в зависимости от состава системы из фазы I могут кристаллизоваться твёрдые растворы со структурой $RbNO_3$–II или со структурой $RbNO_3$–III, соответствующие области равновесных составов обозначены на фазовой диаграмме символами II и III. Процессы кристаллизации проходят через двухфазные области, в которых сосуществуют две фазы (I+III и I+II). При этом в области концентраций от $0.16 < x < 0.10$ в системе существует

линия трёхфазного равновесия, в которой в равновесии сосуществуют три фазы I, II и III. Изотерма трёхфазного равновесия находится при температуре 223$^{o}$C.

На рисунке 30 видно, что область фазовой диаграммы, соответствующая фазовым превращениям с участием трёх фаз, представляет собой горизонтальную прямую с попарно выходящими из неё 6 линиями, представляющими границы областей существования однофазных твёрдых растворов (I, II и III) и двухфазных систем (I+II, I+III и II+III).

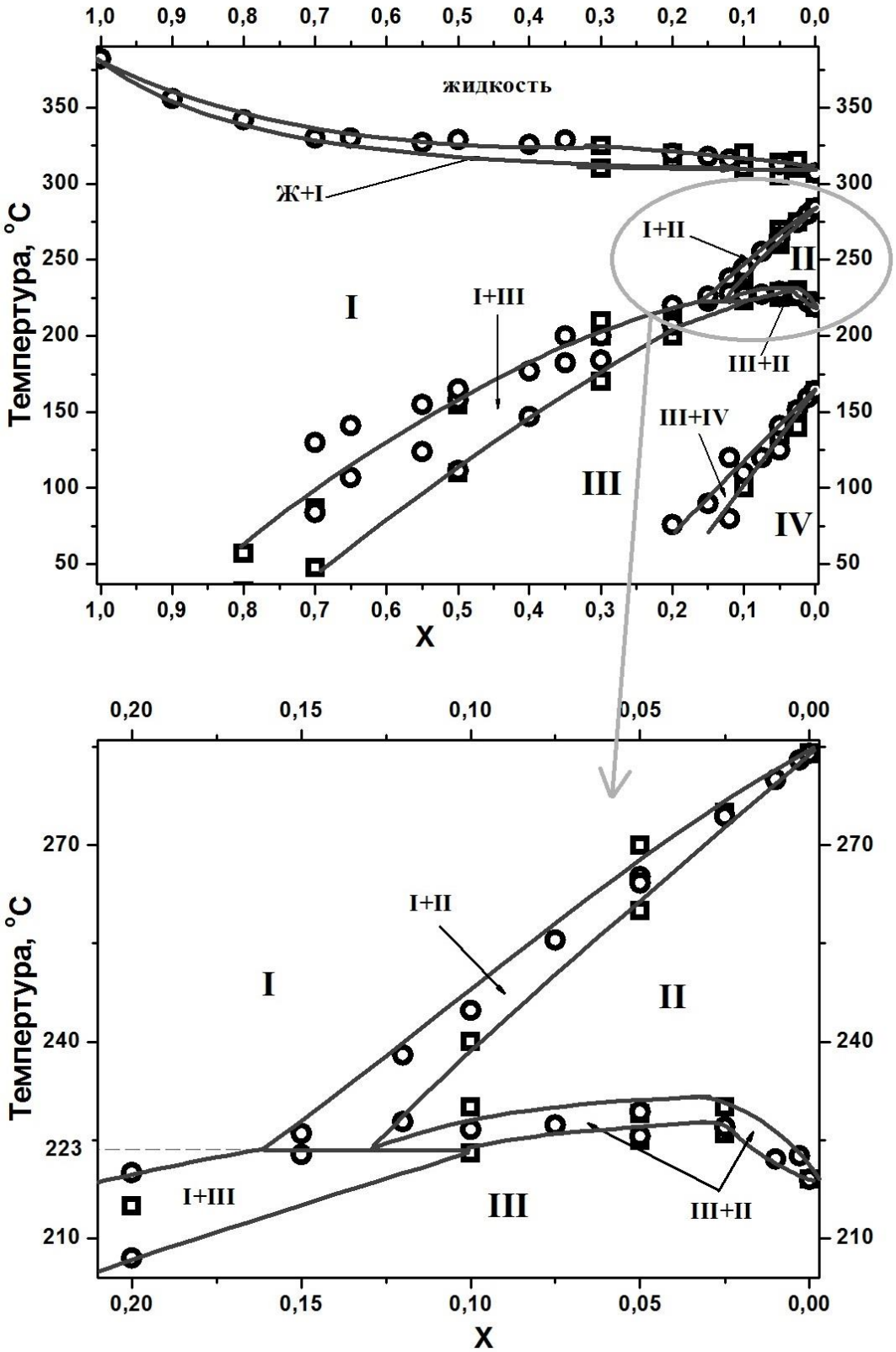


Рис. 30. Фазовая диаграмма системы (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ при атмосферном давлении. "o" обозначают точки, полученные по результатам ДСК, "□" обозначают точки, значения которых были определены по результатам исследования проводимости.

### 4.5. Подтверждение фазовой диаграммы методами структурных исследований

Предложенная выше фазовая диаграмма хорошо согласуется с результатами структурных исследований, полученных при комнатной температуре, и представленных на рисунке 25. Для подтверждения корректности предложенной фазовой диаграммы в области высоких температур были проведены рентгеноструктурные исследования отдельных составов системы (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$ с целью идентификации фаз, образующихся при различных температурах.

На рисунке 31 представлены рентгенограммы системы 0.5$RbNO_3$–0.5$RbNO_2$ в температурном интервале от 30 до 220$^o$C. Пики, относящиеся к фазе RbNO3-III, обозначены звёздочками, кружками отмечены пики фазы $RbNO_3$–I. Видно, что при повышении температуры от комнатной до 100$^o$C система сохраняет структуру, свойственную фазе $RbNO_3$–III. В диапазоне температур от 120 до 140$^o$C на рентгенограммах исследуемых образцов присутствует два набора пиков, отвечающих структурам фазы $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–I. При этом относительные интенсивности пиков, присущих разным фазам, зависят от температуры. Анализ данных показал, что при изменении температуры от 120 до 140$^o$C доля фазы III уменьшается, а фазы I – возрастает, и при температуре 160$^o$C в системе присутствует только одна фаза, изоструктурная $RbNO_3$–I. Таким образом, результаты исследования кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции хорошо согласуются с приведённой выше фазовой диаграммой бинарной системы (1-x)$RbNO_3$–x$RbNO_2$.

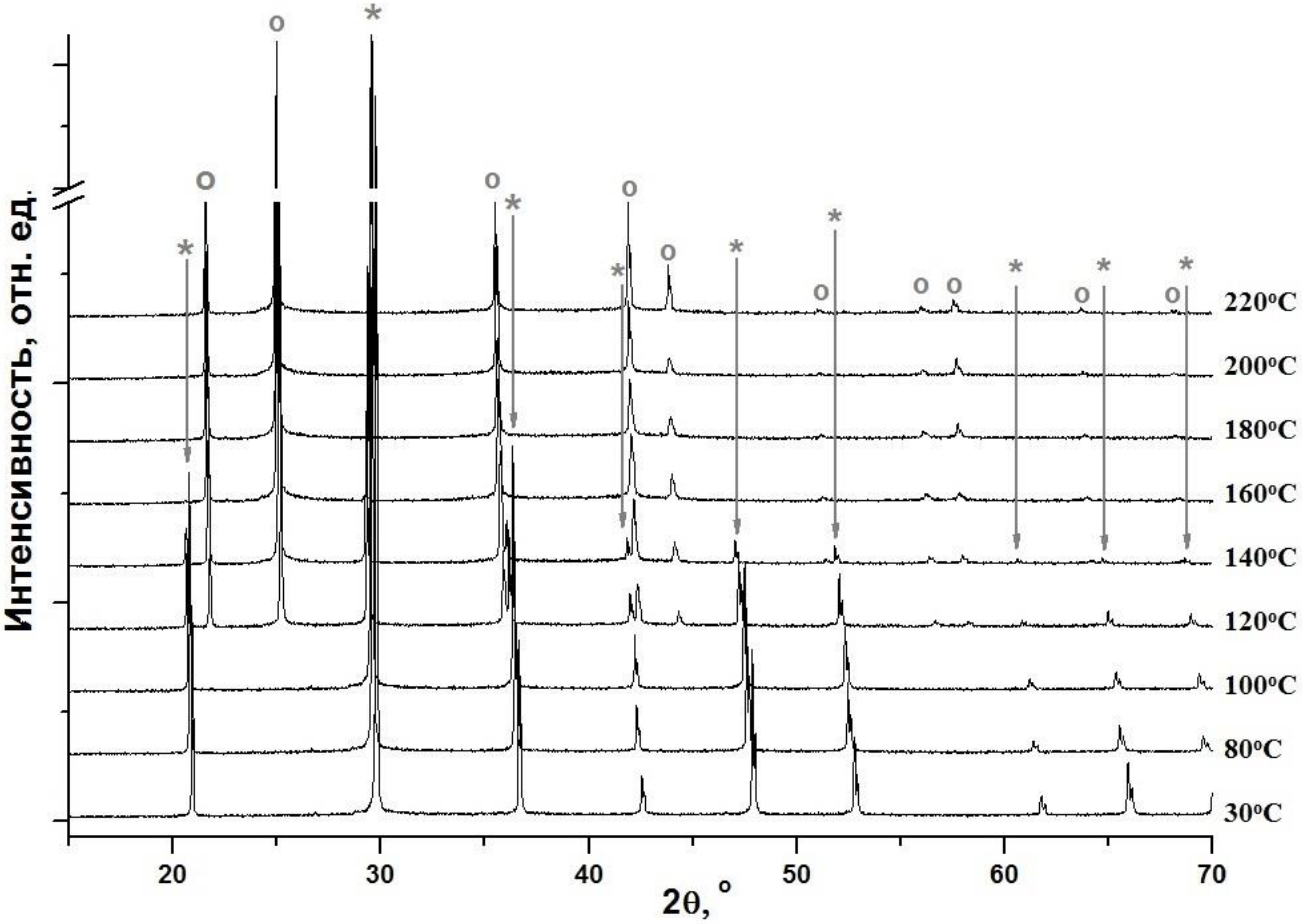


Рис. 31. Рентгенограммы системы $0.5RbNO_3$–$0.5RbNO_2$ при разных температурах. Символами "*" и "o" отмечены рефлексы, относящиеся к фазам $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–I, соответственно.

*Выводы по разделу*

Добавление нитрита рубидия в нитрат рубидия приводит к образованию твёрдых растворов на основе структур $RbNO_3$–IV, $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–I. Существование твёрдых растворов со структурой $RbNO_3$–II при комнатной температуре обнаружено не было. По мере увеличения концентрации допирующей добавки в областях переходов от одной структуре к другой, система проходит через двухфазные области, в которой сосуществуют две смежные фазы. При комнатной температуре двухфазные области находятся вблизи концентраций x=0.2, при которой в системе присутствуют твёрдые растворы изоморфные $RbNO_3$–IV и $RbNO_3$–III, и x=0.8, в которой бинарная система $(1\text{-}x)RbNO_3$ – $xRbNO_2$ состоит из твёрдых растворов со структурами $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–I. При

этом увеличение концентрации нитрита приводит к уменьшению параметров решётки.

Результаты измерений проводимости показали, что введение нитрит-ионов в матрицу нитрата рубидия приводит к изменениям абсолютных значений проводимости фаз III и IV, и почти не сказывается на значениях проводимости фаз II и I. При этом видно, что область существования самой высокопроводящей фазы III сдвигается в область низких температур, а температурные интервалы присутствия фазы II постепенно сужаются, а затем и вовсе пропадают. Энергии активации проводимости также монотонно уменьшаются для всех фаз кроме фазы II, то есть введение малоразмерных нитрит-ионов приводит к облегчению процессов переноса заряда по объёму твёрдых растворов на основе нитрата рубидия.

Проведено компьютерное моделирование фаз IV–III в бинарной системе $RbNO_3$–$RbNO_2$ методом молекулярной динамики. Показано, что увеличение концентрации нитрит-анионов приводит к уменьшению времени реориентации нитрат-анионов, при этом возрастает ионная проводимость. Эти факты можно объяснить кооперативным механизмом катионного переноса, включающим реориентацию анионов.

## Глава 5. Исследование физико-химических свойств систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr

Как описывалось ранее, с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики было установлено, что в чистом $RbNO_3$ наиболее предпочтительным типом точечных дефектов являются дефекты Шоттки, а ионный перенос осуществляется за счёт катионных вакансий. Рассчитанные значения энергии образования дефектов Шоттки для разных фаз нитрата рубидия отличаются, причём энергия образования дефектов, полученная с использованием разных программных пакетов, в самой высокопроводящей фазе $RbNO_3$–III (77(60) кДж/моль) ниже, чем для фаз $RbNO_3$–II и $RbNO_3$–IV (146(157) и 174(205) кДж/моль соответственно). Энергии миграции катионных вакансий в фазах III и IV относительно мала и составляет 7.5–15 кДж/моль, поэтому проводимость нитрата рубидия в основном лимитируется процессами образования дефектов, а не их миграции. Так как доминирующими дефектами в нитрате рубидия являются дефекты Шоттки, то введение двухвалентных катионов в матрицу нитрата рубидия должно привести к увеличению концентрации катионных вакансий и, следовательно, к росту ионной проводимости. Ранее подобные способы модификации нитрата рубидия и изменения его транспортных свойств в литературе не были обнародованы. В данном разделе представлены результаты по исследованию влияния допирования нитратами бария и стронция на проводимость $RbNO_3$.

Результаты химического анализа исследуемых образцов представлены в таблице 10. Из представленных данных видно, что экспериментально найденные значения мольных долей рубидия и бария хорошо согласуются номинальными значениями, используемыми для обозначения исследуемых систем.

Таблица 10. Значения мольных долей рубидия и бария с исследуемых системах, полученные с помощью химического анализа.

| Объект анализа | Содержание Rb в мольных долях | Содержание Ba в мольных долях |
|---|---|---|
| $RbNO_3$ | 0.999962 (5) | 0.000038 (5) |
| $0.9999RbNO_3 – 0.0001Ba(NO_3)_2$ | 0.99988 (3) | 0.00012 (3) |
| $0.9997RbNO_3 – 0.0003Ba(NO_3)_2$ | 0.99972 (4) | 0.00028 (4) |
| $0.999RbNO_3 – 0.001Ba(NO_3)_2$ | 0.9989 (2) | 0.0011 (2) |
| $0.997RbNO_3 – 0.003Ba(NO_3)_2$ | 0.9968 (3) | 0.0032 (3) |
| $0.99RbNO_3 – 0.01Ba(NO_3)_2$ | 0.9902 (2) | 0.0098 (2) |

### 5.1. Изучение температурной зависимости проводимости систем $(1\text{-}x)RbNO_3–xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr

Зависимости удельной электропроводности исследуемых систем от температуры представлены на рисунке 32. Из графика видно, что на аррениусовых зависимостях наблюдаются резкие изменения проводимости, которые соответствуют фазовым переходам $RbNO_3$–IV ↔ $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–III ↔ $RbNO_3$–II. Экспериментально полученные данные по удельной электропроводности каждой фазы хорошо описываются аррениусовыми зависимостями $\sigma T = A\cdot\exp(-E_a/kT)$. Значения энергии активации проводимости для фаз IV, II и II нитрата рубидия, $E_a$, и предэкспоненциального множителя $A$, рассчитанные по экспериментальным данным, приведены в таблицах 11 и 12.

В ходе измерений было показано, что значения проводимости систем, которые не образуют эвтектических составов, хорошо воспроизводятся в циклах «нагрев-охлаждение», а также стабильны при длительной выдержке в вакууме в изотермических условиях. Этот факт даёт основание предполагать, что проводимость высокотемпературных фаз определяется вкладом собственной объёмной проводимости, а не обусловлена метастабильными дефектами, вкладом поверхностной проводимости или влиянием адсорбированной влаги.

В целом, для проводимости допированных образцов характерны следующие закономерности:

– проводимость высокотемпературной фазы $RbNO_3$–II увеличивается с ростом концентрации примеси. При увеличении количества допанта до x=0.003 проводимость фазы II почти сравнивается с проводимостью высокопроводящей фазы III, а при дальнейшем увеличении концентрации нитратов бария и стронция превышает её. При этом энергия активации проводимости уменьшается с 0.72 эВ до значений порядка 0.47 эВ;

– добавка нитратов не оказывает влияния на проводимость фазы $RbNO_3$–III и $RbNO_3$–IV, то есть проводимость в этих фазах для допированных образцов практически не отличается от проводимости чистого $RbNO_3$.

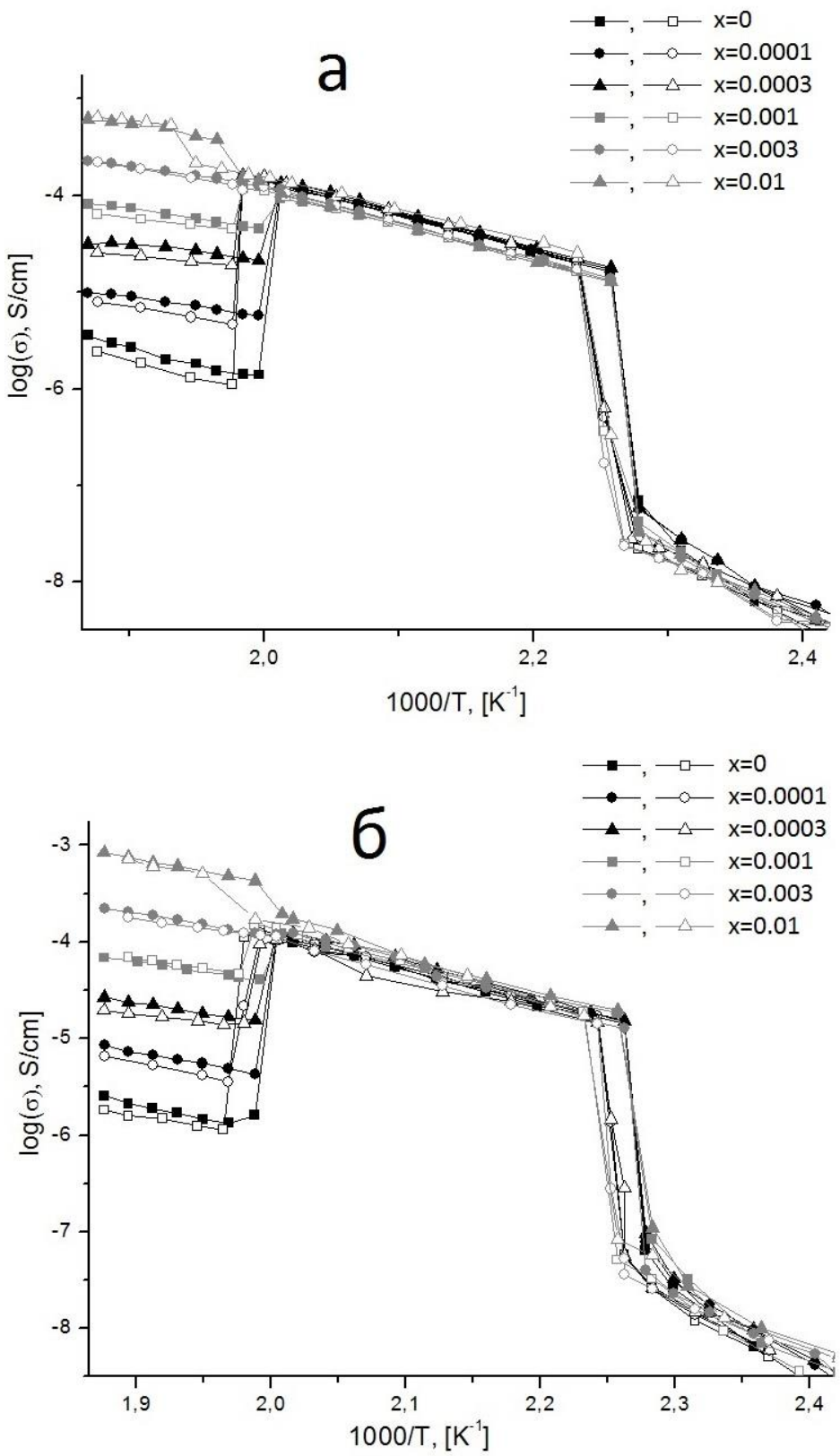


Рис. 32. Температурные зависимости проводимости двойных систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$ при различной концентрации x: (а) – M = Ba; (б) – M = Sr. Значения, полученные на нагревании и охлаждении, обозначены черными и белыми символами, соответственно.

Таблица 11. Значения проводимости при T = 150 $^{o}$C, 200 $^{o}$C и 250 $^{o}$C, энергии активации и предэкспоненциальных множителей проводимости фаз IV, III и II исходного нитрата рубидия и образцов (1-x)$RbNO_3$ – x$Ba(NO_3)_2$, содержащих различную концентрацию примеси.

| | | *Концентрация примеси* ***x*** *в (1-x)$RbNO_3$ – x$Ba(NO_3)_2$* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0.0001 | 0.0003 | 0.001 | 0.003 | 0.01 |
| **$RbNO_3$–IV** | *σ при 150$^{o}$C [См/см]* | $8.67\cdot10^{-9}$ | $9.75\cdot10^{-9}$ | $8.97\cdot10^{-9}$ | $7.55\cdot10^{-9}$ | $7.58\cdot10^{-9}$ | $8.22\cdot10^{-9}$ |
| | *$E_a$ 120 – 160$^{o}$C [эВ]* | 1.49±0.07 | 1.51±0.07 | 1.68±0.09 | 1.62±0.10 | 1.23±0.08 | 1.30±0.12 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 10.23±0.11 | 12.65±0.14 | 14.25±0.19 | 13.68±0.13 | 9.17±0.19 | 10.09±0.15 |
| **$RbNO_3$–III** | *σ при 200$^{o}$C [См/см]* | $5.37\cdot10^{-5}$ | $5.94\cdot10^{-5}$ | $6.14\cdot10^{-5}$ | $4.37\cdot10^{-5}$ | $4.65\cdot10^{-5}$ | $4.49\cdot10^{-5}$ |
| | *$E_a$ 170 – 220$^{o}$C [эВ]* | 0.76±0.04 | 0.77±0.05 | 0.78±0.04 | 0.5±0.05 | 0.79±0.03 | 0.78±0.06 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 6.65±0.10 | 6.63±0.13 | 6.76±0.09 | 6.27±0.13 | 6.71±0.15 | 6.58±0.10 |
| **$RbNO_3$–II** | *σ при 250$^{o}$C [См/см]* | $2.87\cdot10^{-6}$ | $8.45\cdot10^{-6}$ | $2.59\cdot10^{-5}$ | $6.97\cdot10^{-5}$ | $1.94\cdot10^{-4}$ | $5.27\cdot10^{-4}$ |
| | *$E_a$ 235 – 265$^{o}$C [эВ]* | 0.67±0.07 | 0.45±0.07 | 0.40±0.08 | 0.47±0.05 | 0.45±0.06 | 0.50±0.09 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 3.95±0.12 | 1.95±0.19 | 2.03±0.13 | 3.12±0.11 | 3.38±0.14 | 4.24±0.18 |

Таблица 12. Значения проводимости при T = 150 °C, 200 °C и 250 °C, энергии активации и предэкспоненциальных множителей проводимости фаз IV, III и II исходного нитрата рубидия и образцов $(1-x)RbNO_3 – xSr(NO_3)_2$, содержащих различную концентрацию примеси.

| | | *Концентрация примеси* ***x*** *в* $(1-x)RbNO_3 – xSr(NO_3)_2$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0.0001 | 0.0003 | 0.001 | 0.003 | 0.01 |
| **$RbNO_3$–IV** | *σ при 150°C [См/см]* | $8.67\cdot10^{-9}$ | $8.38\cdot10^{-9}$ | $8.75\cdot10^{-9}$ | $8.26\cdot10^{-9}$ | $8.51\cdot10^{-9}$ | $9.59\cdot10^{-9}$ |
| | *$E_a$ 120 – 160°C [эВ]* | 1.49±0.07 | 1.70±0.08 | 1.52±0.09 | 1.80±0.10 | 1.40±0.08 | 1.31±0.07 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 10.23±0.11 | 14.84±0.13 | 12.73±0.16 | 16.04±0.20 | 11.19±0.15 | 10.23±0.17 |
| **$RbNO_3$–III** | *σ при 200°C [См/см]* | $5.37\cdot10^{-5}$ | $4.70\cdot10^{-5}$ | $5.66\cdot10^{-5}$ | $5.31\cdot10^{-5}$ | $5.41\cdot10^{-5}$ | $6.74\cdot10^{-5}$ |
| | *$E_a$ 170 – 220°C [эВ]* | 0.76±0.04 | 0.73±0.07 | 0.77±0.05 | 0.69±0.06 | 0.84±0.03 | 0.83±0.07 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 6.65±0.10 | 6.13±0.18 | 6.64±0.11 | 5.79±0.15 | 7.30±0.13 | 7.41±0.16 |
| **$RbNO_3$–II** | *σ при 250°C [См/см]* | $2.87\cdot10^{-6}$ | $6.65\cdot10^{-6}$ | $2.18\cdot10^{-5}$ | $5.90\cdot10^{-5}$ | $1.89\cdot10^{-4}$ | $6.79\cdot10^{-4}$ |
| | *$E_a$ 235 – 265°C [эВ]* | 0.67±0.07 | 0.55±0.07 | 0.47±0.09 | 0.47±0.08 | 0.49±0.06 | 0.54±0.07 |
| | *lg(A) [См·К/см]* | 3.95±0.12 | 2.28±0.15 | 2.99±0.16 | 2.99±0.16 | 3.75±0.17 | 4.71±0.16 |

Указанные закономерности можно объяснить следующим образом: увеличение проводимости фазы II объясняется в рамках классической теории равновесия точечных дефектов и согласуется с результатами молекулярного моделирования. Растворение нитратов бария и стронция в решётке нитрата рубидия приводит к образованию дополнительных катионных вакансий согласно квазихимическому уравнению:

$$"0" + M(NO_3)_2 \rightarrow M_{Rb}^{\bullet} + 2(NO_3)_{NO_3}^{\times} + V_{Rb}',$$

где M = Ba, Sr. При этом увеличивается примесная проводимость за счёт катионных вакансий. Это означает, что проводимость должна возрастать прямо пропорционально концентрации добавки. Если дефекты сильно ассоциированы, то эффективность допирования будет снижаться, следовательно, зависимость проводимости от концентрации добавки не будет носить линейный характер. На рисунке 33 представлены зависимости проводимости от концентрации примеси. По данным химического анализа в чистом нитрате рубидия общая концентрация примесей двухзарядных катионов составляет около 0.0038 ± 0.0005 мол. %. Видно, что зависимость $\sigma(x)$ (при $x \leq 0.003$) удовлетворительно описывается линейным законом, что подтверждает предположение о высказанном выше механизме дефектообразования.

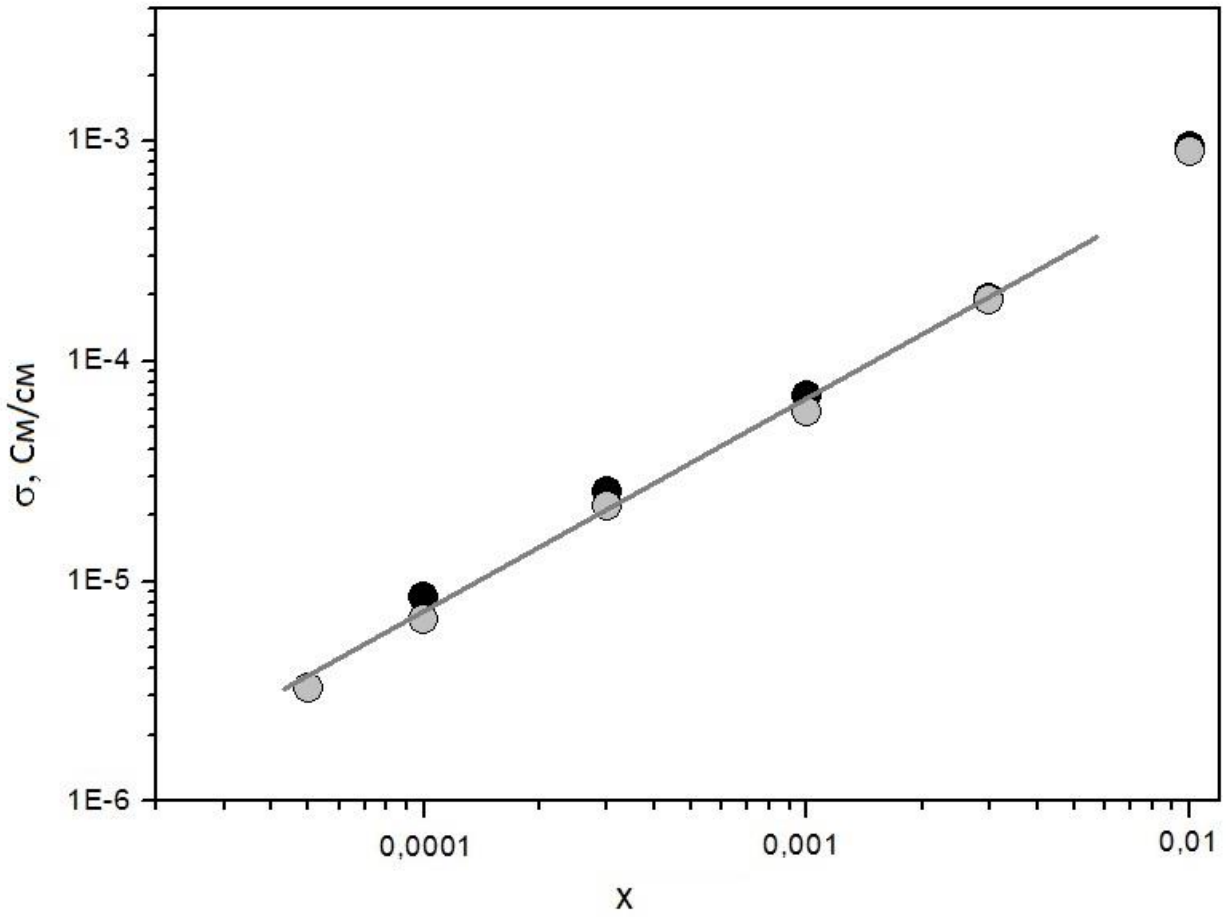


Рис. 33. Зависимость проводимости при 250 °С от концентрации примеси в фазе $RbNO_3$–II. Для чистого нитрата рубидия точка соответствует общей концентрации двухзарядных катионов, для остальных образцов допант – нитрат бария (черные символы) и нитрат стронция (серые символы). Прямая линия соответствует прямо пропорциональной зависимости σ ~ *x*.

### 5.2. Термическое поведение систем $(1\text{-}x)RbNO_3$–$xM(NO_3)_2$, где M = Ba, Sr

При увеличении концентрации допанта выше x=0.003 наблюдается более резкий рост проводимости вследствие образования эвтектических составов, температуры плавления которых составляют 237°С и 224°С для систем с нитратами бария и стронция соответственно. Растворимость примеси можно определить методом Таммана с помощью экстраполяции зависимости энтальпии плавления от концентрации эвтектики $H_e(x)$ на ось абсцисс. Точка пересечения

зависимости H-x с осью x соответствует предельной концентрации примеси, выше которой начинается образование эвтектики.

На рисунке 34 представлены графики Таммана для систем (1-x)$RbNO_3$–x$M(NO_3)_2$ (M = Ba, Sr). Видно, что в обеих системах эвтектики образуются при концентрации примесей x > 0.003, там, где начинается интенсивное увеличение проводимости. Таким образом, при меньших концентрациях примеси системы являются истинными твёрдыми растворами.

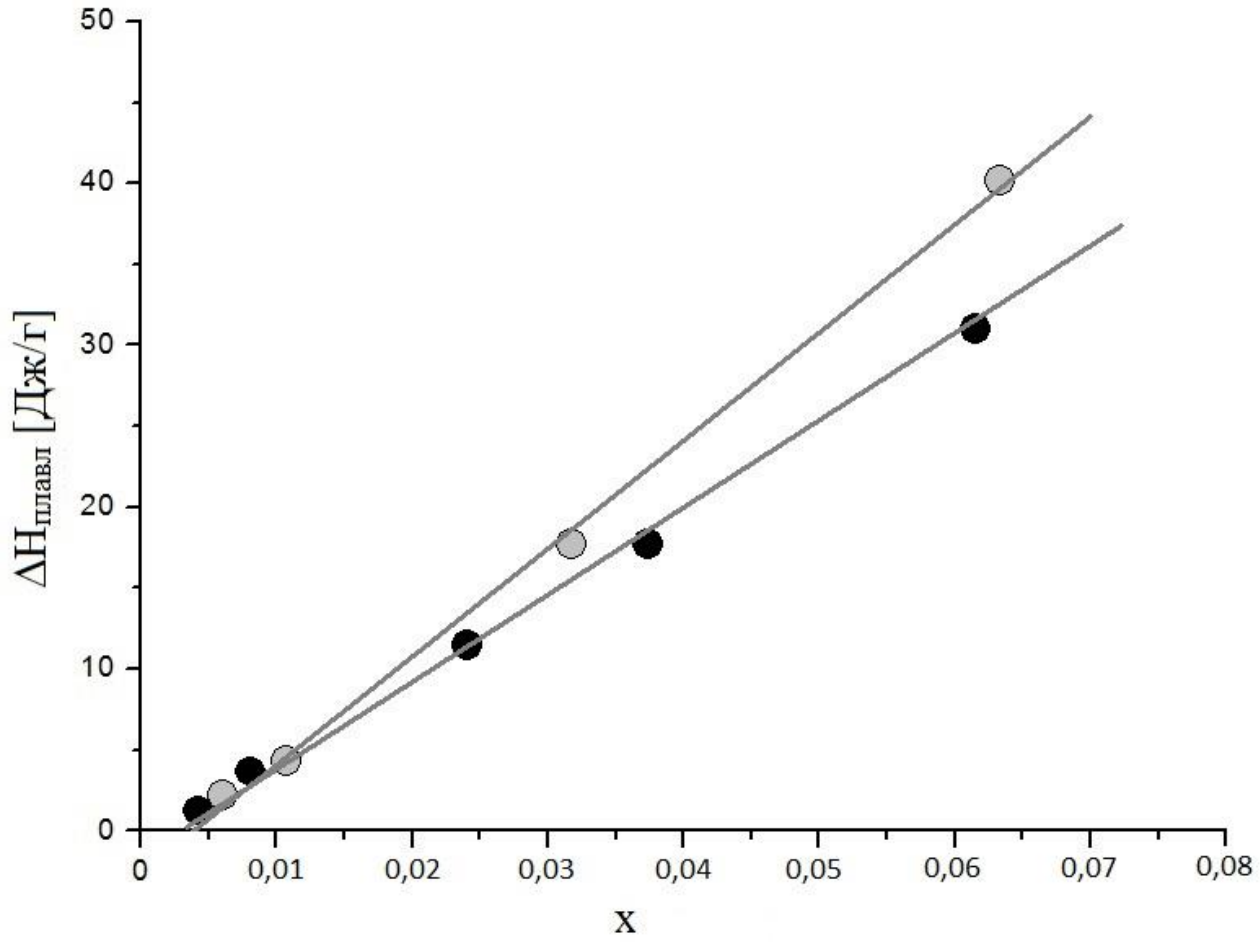


Рис. 34. Зависимость термодинамических эффектов, связанных с плавлением эвтектических систем в зависимости от концентрации добавки. Черные символы соответствуют системам с добавление нитрата бария, серые – с нитратом стронция.

Можно было бы ожидать, что при допировании возрастёт и проводимость фазы III. Действительно, приближенная оценка, сделанная на основе результатов молекулярно-динамического моделирования, показывает, что концентрация собственных дефектов в фазе $RbNO_3$–III составляет около 0.0001 мольных долей. Введение примеси $M(NO_3)_2$ (где M = Ba, Sr) в более высокой концентрации должно приводить к росту проводимости. Однако это не подтверждается экспериментально. Наиболее вероятной причиной того, что проводимость фазы $RbNO_3$–III не зависит от концентрации допанта, является низкий (менее 0.0001 мольных долей) предел растворимости солей $M(NO_3)_2$ в $RbNO_3$ при температурах стабильности фазы III. Аналогичный эффект наблюдается и для фазы $RbNO_3$-IV: растворимость примеси при этих температурах ещё ниже и в области малых концентраций примеси проводимость не зависит от *x*.

### 5.3. Морфология поверхности образцов

Результаты электронно-микроскопических исследований подтверждают высказанное выше предположение о низкой растворимости нитратов бария в нитрате рубидия. Как видно из рисунка 35, на поверхности образцов имеются небольшие вкрапления. Элементный анализ этих вкраплений показал наличие в них повышенного содержания бария. Очевидно, что при охлаждении растворимость бария во всех исследованных образцах мала и нитрат бария кристаллизуется в частицы отдельной фазы. По всей видимости, аналогичной растворимостью в нитрате рубидия обладает нитрат стронция.

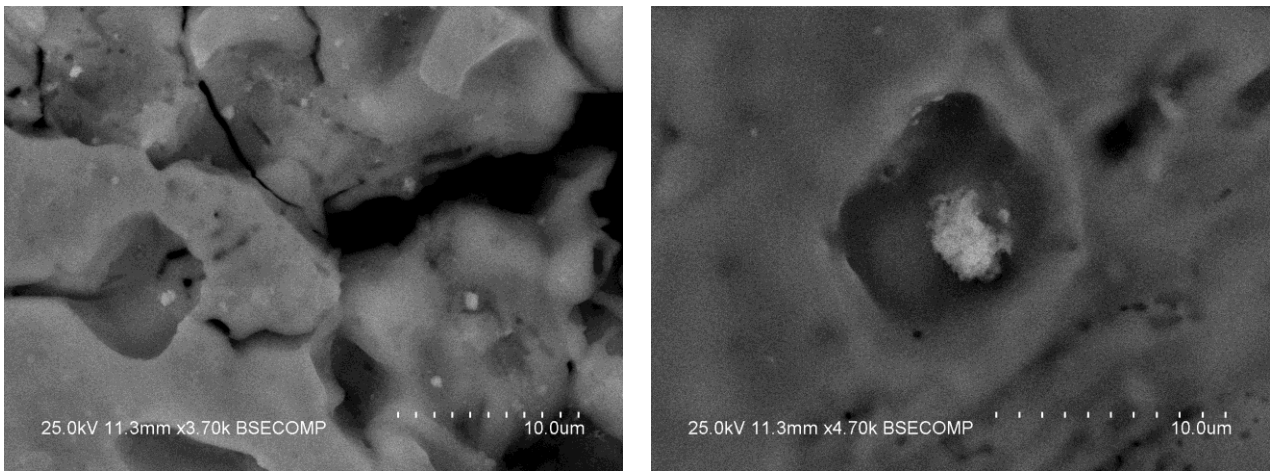


Рис. 35. Электронно-микроскопические снимки образца $0.99RbNO_3$ – $0.01Ba(NO_3)_2$

К сожалению, точные рентгенографические данные по исследованию систем $RbNO_3$-$M(NO_3)_2$ в области высоких температур, не представляется возможным получить, ввиду того, что столь малые количества добавок вносят незначительные изменения в параметры кристаллической решётки, по которым можно было бы судить о характере взаимодействия $RbNO_3$ с нитратами бария и стронция.

*Выводы по разделу*

Была сделана попытка применить стратегию допирования нитрата рубидия гетеровалентными примесями нитратов бария и стронция с целью введения в кристаллическую решётку $RbNO_3$ катионных вакансий. Действительно, в области существования высокотемпературной фазы II нитраты бария и стронция растворяется в нитрате рубидия, что приводит к образованию дополнительных катионных вакансий и пропорциональному росту ионной проводимости. Что касается фаз III и IV, то растворимость нитрата бария в этих фазах низка, поэтому проводимость этих фаз практически не зависит от содержания примеси. Факт низкой растворимости подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований и результатами анализа данных ДСК.

## Глава 6. Изучение возможности использования полученных систем в качестве твёрдых электролитов для твердотельных суперконденсаторов

Суперконденсаторы являются новым классом автономных источников или преобразователей электрической энергии и могут быть использованы в различных приборах мобильной связи, гибридных устройствах. Твердотельные электрохимические системы обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми системами на основе жидких и полимерных электролитов, так как они обладают высокой термической и механической стойкостью. В данной главе рассматривается возможность использования твёрдого раствора $0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$ в качестве электролита для твердотельных суперконденсаторов.

Известны твердотельные суперконденсаторы, в которых используются протон-проводящие полимерные электролиты [159, 160]. В указанных суперконденсаторах используются различные органические соединения, полимерные мембраны пропитывают кислотами, что является их недостатком, так как для изготовления таких устройств необходимо использовать коррозионно-стойкие материалы, а при их утилизации возникают проблемы с переработкой. Электролиты, используемые на данный момент для изготовления суперконденсаторов, подвержены разложению с возможным возгоранием при тепловом воздействии на них, что делает их неустойчивыми к высоким температурам. Вследствие использования органических полимерных мембран, пропитанных кислотами, обладающими низким значением напряжения электрохимического разложения, получаемые суперконденсаторы могут работать лишь при низких рабочих напряжениях, менее 1 В, что также можно отнести к их недостаткам.

Недавно был запатентован суперконденсатор с неорганическим композиционным твёрдым электролитом, включающий электроды, разделённые высокопроводящим твёрдым электролитом, положительный и отрицательный электроды выполнены из композита, содержащего наноразмерный оксид

$LiMn_{2-x}Me_xO_4$, где Me = $Ni^{2+}$, $Mn^{3+}$, композиционный твёрдый электролит и электропроводящую сажу, твёрдый электролит выполнен из композиционного твёрдого электролита на основе перхлората лития $0.4LiClO_4$ – $0.6Al_2O_3$, а токоподвод состоит из двух пластин металлического никеля, закреплённых на внешних сторонах электродов [161]. Недостатком указанного суперконденсатора является относительно низкие значения удельной электрической ёмкости от 3 до 25 Ф/г, рассчитанной на общую массу оксида переходного металла, содержащегося в электродном материале, в случае симметричных ячеек и на массу оксида переходного металла, содержащегося в катодном материале. Другим недостатком указанного суперконденсатора является высокие рабочие температур – выше 180 $^oC$.

Нами было предложено использовать в качестве электролита суперконденсатора твёрдый электролит состава $0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$, который обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди систем, исследованных в данной работе в области температур от комнатной до 180 $^oC$. Для изготовления суперконденсатора использовались два одинаковых электрода, изготовленных из смеси твёрдого электролита и углеродного материала, содержащей 70 - 90 вес. % твёрдого электролита, токоподводы были изготовлены из алюминиевого порошка. Стыковку слоёв и изготовление суперконденсатора проводили методом послойного прессования.

Вольтамперные кривые, полученные для твердотельного суперконденсатора при температуре 180 $^oC$, представлены на рис. 36. Значения удельной ёмкости C рассчитывались для симметричной ячейки по формуле $C = I_{ср}/(4v \cdot m)$, где $I_{ср}$ – абсолютное значение среднего значения тока при зарядке или разрядке; v – скорость развёртки напряжения; m – общая масса углеродного материала в составе электрода. Расчёт показывает, что значения удельной ёмкости в расчёте на грамм углеродного материала, составляют 45 Ф/г и 100 Ф/г при температуре 150 и 180$^oC$, соответственно. При уменьшении температуры ниже 150$^oC$ ёмкость уменьшается в связи с высоким сопротивлением электролита, при температурах выше 190$^oC$ характеристики суперконденсатора

становятся нестабильными в связи с фазовым переходом, происходящим в твёрдом растворе. При увеличении содержания аморфного углерода выше 80 вес. % ёмкость уменьшается вследствие высокого сопротивления электрода, при содержании аморфного углерода ниже 50% ёмкость падает в связи с агрегацией графена в плотные слои с низкой удельной поверхностью.

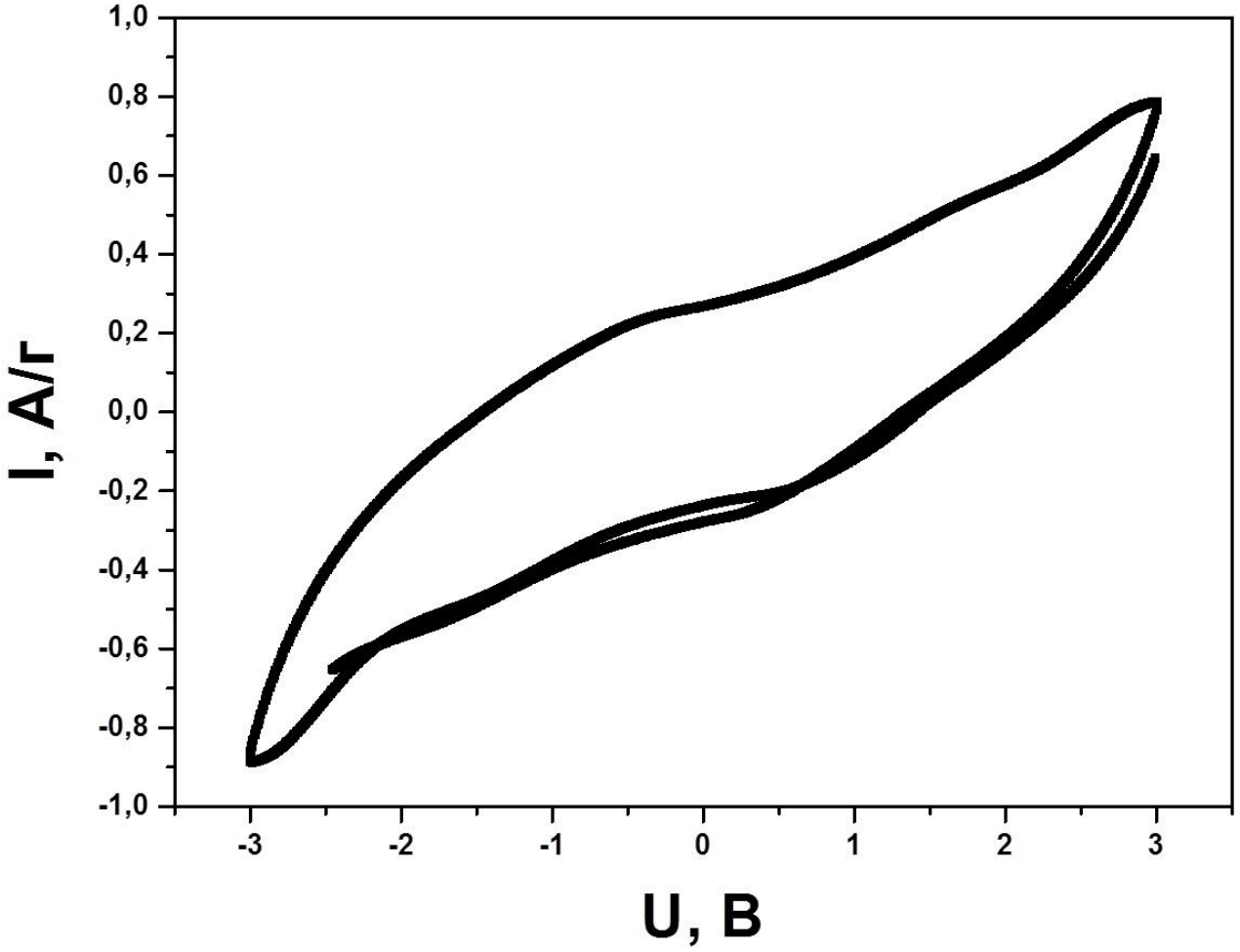


Рис. 36. Вольтамперные характеристики симметричной ячейки Al/0.7$RbNO_3$–0.3$RbNO_2$+C/0.7$RbNO_3$–0.3$RbNO_2$/0.7$RbNO_3$–0.3$RbNO_2$+C/Al

Твердотельный суперконденсатор с твёрдым электролитом 0.7$RbNO_3$–0.3$RbNO_2$ характеризуется относительно высоким значением потенциала электрохимического разложения (более 2.5 - 3 В) и более высокими значениями удельной ёмкости. В нем не содержится органических соединений, благодаря чему он устойчив к термическому воздействию (диапазон рабочих температур $T_{раб}$ = 150 - 180$^{o}$C).

*Выводы по разделу*

Показана возможность использования твёрдого электролита ($0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$) для создания твердотельного суперконденсатора с неорганическим твёрдым рубидий-проводящим электролитом, обеспечивающего высокие рабочие характеристики, а именно: термическую стабильность в диапазоне температур 150-180$^{o}$C, высокий потенциал рабочего напряжения $U_{раб}$ > 2.5 - 3В и высокую ёмкость 100 Ф/г, рассчитанную на массу активного углеродного материала, при 180$^{o}$C. На основании проведённых исследований была подана заявка на патент РФ № 2015114003.

## Общие результаты и выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование ионной проводимости фаз I-IV нитрата рубидия, существующих при нормальном давлении в диапазоне температур от комнатной температуры до температуры плавления, рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей проводимости. Подтверждён факт высокой ионной проводимости нитрата рубидия в фазе $RbNO_3$-III.

2. Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт точечных дефектов. Установлено, что энергия образования дефектов Шоттки меньше энергии образования дефектов Френкеля, а значения энергии образования дефектов в фазе III значительно меньше, чем в других фазах. Однако и в этой фазе концентрация дефектов не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мольных долей.

3. Методом молекулярной динамики установлено, что носителями тока в фазах IV и III являются катионы рубидия, которые мигрируют за счёт катионных вакансий. Показано, что значение ионной проводимости нитрата рубидия хорошо коррелирует с ориентационной подвижностью анионов, в частности с частотой реориентации аниона $NO_3^-$ относительно оси второго порядка (переворота аниона).

4. Впервые рассчитаны значения энергии миграции катионов, которая составляют 7.5-15 кДж/моль, что значительно ниже, чем значения энергии образования дефектов. Столь низкие значения миграции катионов рубидия объясняются кооперативным механизмом миграции, включающим ионный перескок и реориентацию анионов.

5. Впервые изучена двойная система $(1\text{-}x)RbNO_3$ –$xRbNO_2$ во всем концентрационном диапазоне. На основании анализа T-x диаграммы показано, что во всем концентрационном интервале в системе существует непрерывный ряд твёрдых растворов. При этом температура фазового перехода IV-III уменьшается и высокопроводящая фаза $RbNO_3$–III стабилизируется в области более низких температур. Показана возможность использования твёрдого

электролита ($0.7RbNO_3$–$0.3RbNO_2$) для создания твердотельного суперконденсатора.

6. Показано, что введение малоразмерных нитрит-ионов в нитрат рубидия приводит к уменьшению энергии активации и росту проводимости в фазе III. Методами молекулярной динамики установлено, что при этом уменьшается характерное время переориентации анионов, что также указывает на кооперативный механизм катионного переноса, включающий реориентацию анионов.

7. Показано, что ведение малых добавок нитратов стронция и бария приводит к образованию примесных катионных вакансий и пропорциональному росту проводимости фазы $RbNO_3$-II, и не сказывается на величине проводимости фаз III и IV, вследствие низкой растворимости добавок в этих фазах.

## Список литературы


1. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. // М.: Наука, 1992. - 264 с.
2. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела. В 2 т. Т.2. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. Ун.-та, 2010. – 1000 с.
3. Rubidium ion conducting $Rb_{2-2x}Al_{2-x}A_xO_4$ (A = Nb, Ta) solid electrolytes / G.Sh. Shekhtman, E.I. Volegova, E.I. Burmakin, B. D. Antonov // Inorganic Materials. – 2010. – V.46. – P. 534–539.
4. Faraday, M. Experimental Researches in Electricity. Twelfth Series / M. Faraday // Phil. Trans. R. Soc. Lond. – 1838. – V.128. – P. 83-123.
5. Tubandt, C. The molecular condition and electrical conductivity of crystallized salts / C. Tubandt, F. Lorenz // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1914. – V.87. – P.513-542.
6. Tubandt, C. Electrical conductivity as a method for the determination of the condition diagram of binary salt mixtures / C. Tubandt, F. Lorenz // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1914. – V.87. – P.543-561.
7. Frenkel, J. Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern / J. Frenkel // Zeitschrift für Physik. – 1926. – Vol. 35. – P. 652-669.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. // М.: Изд-во АН СССР, 1945. - 592 с.
9. Schottky, W. Über den Mechanismus der Ionenbewegung in festen Electrolyten / W. Schottky // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 1935. - V. 29. - P. 335-355.
10. Wagner, C. Theorie der geordneten Mischphasen / C. Wagner, W. Schottky // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1930. – V.11. – P. 163-210.
11. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М. : Мир, 1969. – 654 с.
12. Starbov, N. Surface ionic conductivity, lattice disorder, and space charge in thin silver bromide layers / N. Starbov, A. Buroff, J. Malinowski // Physica Status Solidi A. – 1976. – V.38. – P.161-170.

13. Study of ion transport behavior in a mechanochemically synthesized silver halide mixed composite system: [0.75AgI:0.25AgCl] / R.C. Agrawal, Y.K. Mahipal, D. Sahu, G. Shrivas // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V.357. – P. 3670-3674.
14. Agrawal, R.C. Estimation of energies of $Ag^+$ ion formation and migration using transient ionic current (TIC) technique / R.C. Agrawal, K. Kathal, R.K. Gupta // Solid State Ionics. – 1994. – V. 74. – P.1337-140.
15. Verma, M.N. Modeling of Ag+ mobility in AgI by space charge depolarization process / M.L. Verma, B.K. Rao // Ionics. – 2011. – V.17. – P.323-329.
16. Webb, J.H. The photographic reciprocity-law failure and the ionic conductivity of the silver halides / J.H. Webb // Journal of the Optical Society of America. – 1942. – V.32. – P.299-303.
17. Jost, W. Pressure dependence of the ionic conductivity of anomalous solid solutions of the silver halides / W. Jost, S. Mennenoh // The Journal of Physical Chemistry. – 1950. – V.196. – P.188-195.
18. Matejec, R. Ion and electron conductivity of silver halide crystals / R. Matejec // Photographische Korrespondez. – 1958. – V.94. – P.187-190.
19. Lidiard, A.B. Ionic conductivity of inpure polar crystals / A.B. Lidiard // Physical Review. – 1954. – V.94. – P.29-37.
20. Ionic conductivity of alkali halides / H. Peck, H. Kelting, H. Witt, K. Zuckler, K. Weber // Forschungen und Fortschritte. – 1950. – V.26. – P.5-6.
21. Connell, F. Ionic conductivity and X-ray coloration of alkali halides / F. Connell, E.E. Schneider // Physical Review. – 1954. – V.95. – P.598-561.
22. Jacobs, P.W.M. Polarization effect in the ionic conductivity of alkali halide crystals. I. Alternating-current capacity / P.W.M. Jacobs, J.N. Maycock // Journal of Chemical Physics. – 1963. – V.39. – P.757-762.
23. Sueptitz, P. Transport of matter in simple ionic crystals (cubic halides) / P. Sueptitz, J. Teltow // Physica Status Solidi. – 1967. – V.23. – P.9-56.
24. Skov, Ch.E. Nonlinear ionic conductivity in alkali halide crystals / Ch.E. Skov, E.A. Pearlstein // Physical Review. – 1965. – V.5A. – P.1483-1495.

25. Nadler, C. Measurement and interpretation of the ionic conduction in alkali halides / C. Nadler, J. Rossel // Physica Status Solidi A. – 1973. – V.17. – P.711-722.
26. Baetzold, R.C. Ionic conductivity of silver bromide films / R.C. Baetzold, J.F. Hamilton // Surface Science. – 1972. – V.33. – P.461-476.
27. Hund, F. The fluorite phase in the system $ZrO_2$-CaO. Its defect structure and electrical conductivity / F. Hund // The Journal of Physical Chemistry. – 1952. – V.199. – P.142-151.
28. Dudek, M. CaO-$ZrO_2$ system solid electrolytes as component of electrochemical oxygen probes applied is metallurgy / M. Dudek, W. Bogusz //Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Ceramika. – 2005. – V.91. – P.167-174.
29. Li, T. Frequency dependence of the grain-boundary conductivity in ($Y_2O_3$,CaO) - stabilized $ZrO_2$ / T. Li, W. Ju, J. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2011. – V.25. – P.131-142.
30. Electrical properties of YSZ and CaSZ single crystals / S. Kazlauskas, A. Kezionis, T. Salkus, A.F. Orliukas // Solid State Ionics. – 2013. – V.231. – P.37-42.
31. Hladik, J. Relation between surface states and impurity levels in solid electrolytes / J. Hladik // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques. – 1971. – V.273. – P.114-115.
32. A.G. Khachaturyan. Percolation mechanism of superionic conductivity in impurity solid electrolytes / A.G. Khachaturyan, B.I. Pokrovskii // Kristallografiya. – 1980. – V.25. – P.599-602.
33. Rickert H. General aspects of solid electrolytes // Fast ion transport in solids / Ed. W. Van Gool. Amsterdam; L: North Holland. – 1973. – P.3-17.
34. Funke, K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy – the Europen dimension / K. Funke //Science and Technology of Advanced Materials. – 2013. – V.14. – P.1-50.
35. Adamas, S. Structure – conductivity correlations in battery materials / S. Adamas // Solid State Ionics. – 2013. – P.641-650.

36. Biermann, W. Electric conductivity of solid electrolytes with structural disorder / W. Biermann, W. Jost // Zeitschrift fuer Physikalisch Chemie. – 1960. – V.25. – P.139-141.
37. Funke, K. Ionic conductivity and complex permittivity of α-copper (I) iodide at frequencies between 2 and 40 GHz / K. Funke, R. Hachenberg // Berichte der Bunsen-Gesellschaft. – 1972. – V.76. – P.885-888.
38. Kharkats, Yu.I. Thermodynamics of phase transitions in solid electrolytes with structural disordering / Yu.I. Kharkats // Electrokhimiya. – 1981. – V.7. – P.1746-1750.
39. Yoshiasa, A. Disorder-structure analysis by both the diffraction and XAFS methods. Superionic conduction mechanism in α-AgI type strucrure / A. Yoshiasa // Nippon Kessho Gakkaishi. – 2006. – V.48. – P.30-35.
40. Wood, B.C. Dynamic structure, bonding, and thermodynamics of the superionics sublattice in α-AgI / B.C. Wood, N. Marzari // Physical Review Letters. – 2006. – V.97. – P.1-4.
41. Nield, V.M. Fast-ion conduction in silver iodide / V.M. Nieid, W. Hayes // Defect and Diffusion Forum. – 1995. – V.125-125. – P.37-64.
42. Crystal structure and superionic conductivity of $PbF_2$ dopped with KF / S. Hull, P. Berastegui, S.G. Eriksson, N.J.G. Gardner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1998. – V.10. – P.8429-8446.
43. Polyakov, V.I. Interrelation between structural and dynamic characteristics of α-AgI during diffusion of ions / V.I. Polyakov // Zhurnal Fizicheskoy Khimii. – 1998. – V.72. – P.1996-2000.
44. Hull, S. Structural and superionic properties of $Ag^+$-rich ternary phases within the AgI-$MI_2$ system / S. Hull, D.A. Keen, P. Berastegu // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V.14. – P.13579-13596.
45. Ionic motion in materials with disordered structure: conductivity spectra and concept of mismatch and relaxation / K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brueckner, C. Cramer, C. Krieger, A. Mandanic, C. Martiny, I. Ross // Phesical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – V.4. – P.3155-3167.

46. Boundary phenomena in distributed structure with a solid electrolyte / A.E. Ukshe, A.M. Vakulenko, N.G. Bukun, L.O. Atovmyan // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1982. – V.265. – P.921-924.
47. Complex conductivity of the carbon-silver rubidium iodide ($Ag_4RbI_5$) solid electrolyte distributed structure / N.G. Bukun, A.E. Ukshe, A.M. Vakulenko, L.O. Atovmyan // Elektrohimiya. – 1981. – V.17. – P.606-609.
48. Electrical and thermal properties of polycrystalline Li2SO4 and Ag2SO4 / E. Abd, A. Afaf, M.M. El-Desoky, A. El-Wahab, A. El-Sharkawy // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1999. – V.60. – P.119-126.
49. Парсонидж, Н. Беспорядок в кристаллах / Н. Парсонидж, Л. Стейвли. – М. : Мир, 1982. – 434 с.
50. Уваров, Н.Ф. Композиционные твёрдые электролиты / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. - 258с.
51. Lunden, A. Sulfate based solid electrolytes and their applications in betteries, sensors and heat storage / A. Lunden // Mater. Solid State Batteries, Proc. Reg. Workshop. – 1986. – P.149-160.
52. Lunden, A. Evidence for and against the paddle-wheel mechanism of ion transport in superionic sulfate phases / A. Lunden // Solid State Communications. – 1988. – V.65. – P.1237-1240.
53. Уваров, Н.Ф. Электропроводность кристаллического нитрата рубидия / Н.Ф. Уваров, Э.Ф. Хайретдинов, В.В. Болдывер // Известия СО АН СССР. Серия Химических Наук. – 1981. – N.14. – С.27-31.
54. Мурин, А.М. Электропроводность нитрата рубидия и смешанных образцов RbNO3– Sr(NO3)2 / А.М. Мурин, И.В. Мурин, Б.Ф. Корнев // Журнал физической химии. – 1974. – Т.48, № 7. – С.1766-1768.
55. Meng, G. Electric conductivity in Zn2+-substituted lithium sulfate-alumina ceramics / G. Meng, Sh. Tao, D. Peng // Solid State Ionics. – 2000. – V.136-1337. – P.495-499.
56. The phase structure, chain diffusion motion and local reorientation motion: 13C Solid-state NMR study on the highly-crystalline solid polymer

electrolytes / Q. Liu, Ch. Li, L. Wei, M. Shen, Y. Yao, B. Hu, Q. Chen // Polymer. – 2014. – V.55. – P.5454-5459.

57. Boerjesson, L. Contrasting behavior of the sulfate ($SO_4^{2-}$) symmetric Raman mode in high and low conducting sulfates / L. Boerjesson, L.M. Torrell // Proceedings Electrochemical Society. – 1986. – V.86-1. – P.21-28.

58. Anion reorientation and cation dynamics in $Li_2SO_4$ / K. Funke, D. Wilmer, H. Feldmann, R.E. Lechner // Berichte des Hahn-Meitner-Instituts. – 1999. – V.559. – P.152.

59. Ion conductivity rotor phases – new insights from quasielastic neutron scattering / D. Wilmer, H. Feldmann, J. Combet, R.E. Lechner // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – V.301. – P.99-104.

60. Studies of ion dynamic in $\alpha$-$Na_0PO_4$: paddle-wheel mechanism better defined / R.D. Banhatti, M. Witschas, D. Wilmer, K. Funke // Solid State Ionics. – 1998. – P.103-107.

61. Ferrario, M. Cation transport in lithium sulfate based crystals / M. Ferrario, M.L. Klein, I.R. McDonald // Molecular Physics. – 1995. – V.86. – P.923-938.

62. Nilsson, L. The structure of the solid electrolyte lithium silver sulfate ($LiAgSO_4$) at 803K and lithium sodium sulfate ($LiNaSO_4$) at 848K / L. Nilsson, N.H. Andersen, A. Lunden // Solid State Ionics. – 1989. – V.34. – P.111-119.

63. Lunden, A. Enhancement of cation mobility in some sulfate phases due to a paddle-wheel mechanism / A. Lunden // Solid State Ionics. – 1988. – V.28-30. – p.163-167.

64. Impey, R.W. Structural and dynamic properties of lithium sulfate in its solid electrolyte form / R.W. Impey, M.L. Klein, I.R. McDonald // Journal of Chemical Physics. – 1985. – V.82. – P.4690-4698.

65. Lunden, A. Paddle-wheel versus percolation model, revisited / A. Lunden // Solid State Ionics. – 1994. – V.68. – P.77-80.

66. Lai, H.B. Electronic and ionic conduction in some simple lithium salts / H.B. Lai, K. Gauk, A.J. Pathak // Journal of Materials Science. – 1989. – V.24. – P.1159-1164.

67. Полищук, А.Ф. Твердые высокопроводящие электролиты с кинетическими затруднениями /А.Ф. Полищук, Т.М. Шурхал // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973. 4.2. С. 122-124.
68. Cowen, H.C. Electrical conductivity of the binary fused salt system $AgNO_3$ + $KNO_3$ and $AgNO_3$ + $LiNO_3$ / H.C. Cowen, H.J. Axon // Transactions of the Faraday Society. – 1956. – V.52. – P.242-246.
69. Benrath, A. Electrical conductivity of salts and mixtures salts / A. Benrath // The Journal of Physical Chemistry. – 1909. – V.64. –P.693-706.
70. Rao, M.V.M. DC ionic conductivity of $NaNO_3$: $\gamma$-$Al_2O_3$ composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – V.362. – P.193-198.
71. Anantha, P.S. Enhanced ionic conduction in NaNO3 by dispersed oxide inclusions / P.S. Anantha, K. Hariharan // Journal of Physics and Chemistry od Solids. – 2003. – V.67. – P.1131-1137.
72. Reddy, S.N. DC ionic conductivity studies on $NaNO_3$:$SiO_2$ composite solid electrolyte system / S.N. Reddy // Advances in Applied Science Research. – 2013. – V.4. – P.36-40.
73. Goethals, C.A. The mechanism of electrical conduction in solid salts / C.A. Goethals // Recuil des Travaux Chimiques des Peys-Bas et de la Belgique. – 1930. – V.49. – P.357-362.
74. Clesver, B. Structural influences on ion migration in crystals and melts / B. Clesver, E. Rhodes, A.R. Ubbelohde // Discussions of the Faraday Society. – 1961. – V.32. – P.210-217.
75. Cleaver, B. Transport properties in solid potassium nitrate. I. Electrical conductivity of pure and doped potassium nitrate at atmospheric pressure / B. Cleaver // Zeitschrift fuer Physikalische Chemie. – 1965. – V.45. – P.346-358.
76. Rao, M.V.M. Enhancement of d.c. ionic conductivity in KNO3-Al2O3 composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // Materials Science: An Indian Journal. – 2009. – V.5. – P.270-273.

77. Rao, M.V.M. Enhancement of d.c. ionic conductivity in dispersed solid electrolyte system $CsNO_3$:γ-$Al_2O_3$ / Physica B: Condensed Matter. – 2007. – V.389. – P.292-295.
78. Rao, M.V.M. AC impedance analysis of $CsNO_3$:$Al_2O_3$ composite solid electrolyte system / M.V.M. Rao, S.N. Reddy, A.S. Chary // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. –V.352. – P.155-159.
79. Murin, I.V. Electric conductivity of solid sodium and cesium nitrates at high pressure / I.V. Murin, B.F. Korev // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. – 1974. – V.48. – P.2517-2520.
80. Cerisier, P. Ionic disorder in solid nitrates of monovalent metals and melting / P. Cerisier // Revue Internationale des Hautes Temperature et des Refractaires. – 1971. – V.8. – P.133-141.
81. Salhotra, P.P. Phase transformations of rubidium nitrate and its solid sulutions with cesium and potassium nitrates / P.P. Salhotra, E.C. Subbarao, P. Venkateswarlu // Journal of the Physical of Japan. – 1969. – V.27. – P.621-629.
82. Bizouard, M. Melting point and electrical conductivity of solid and liquid cesium nitrate / M. Bizouard, P. Cerisier, J. Pantoloni // Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques. – 1967. – V.264. – P.144-147.
83. Rao, C.N.R. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates / C.N.R. Rao, B. Prakash, M. Natarajan. – Washington: National Standard Reference Data System-National Bureau of Standards, 1975. – 48 p.
84. McLaren, A.C. Thermal transformation in nitrates of univalent ions / A.A. McLaren // Reviews of Pure and Applied Chemistry. – 1962. – V.12. – P.54-68.
85. Wu, X. Structure of $LiNO_3$: point charge model and sign of the $^7Li$ quadrupole coupling constant / X. Wu, F.R. Fronczek, L.G. Butler // Inorganic Chemistry. – 1994. – V.33. – P.1363-1365.
86. Fermor, J.H. Lattice energies of some univalent nitrate phase / J.H. Fermor, A. Kjekshus // Acta Chemica Scandinavica. – 1973. – V.27. – P.1963-1970.

87. Fermor, J.H. On the Electrical Properties of $LiNO_3$ / J.H. Fermor, A. Kjekshus // Acta Chemica Scandinavica. – 1969. – V.23. – P.1581-1587.
88. Stromme, K.O. On the crystal structure of lithium nitrate above room temperature / K.O. Stromme // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – V.24. – P.1479-1481.
89. Rhodes, E. Melting and crystal structure: effects of thermal transformations of ionic crystals on their ultra-violet absorption / E. Rhodes, A.R. Ubbelohde // Proceedings of the Royal Society of London. – 1959. – V.A251. – P.156-171.
90. Gonschorek, G. The crystal structure of NaNO3 at 100 K, 120 K, and 563 K / G. Gonschorec, H. Weitzel, G. Miehe, W. Schmahl // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2000. – V.215. – P.752–756.
91. Paul, G.L. Study of sodium-nitrate by neutron diffraction / G.L. Paul, A.W. Pryor // Acta Crystallographica Section B. – 1972. – V.28. – P.2700–2702.
92. Gottlicher, S. Crystal-structure of sodium-nitrate / S. Gottlicher, C.D. Ossowsk// Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1978. – V.148. – P.101–105.
93. Reinsborough, V.C. Specific heat of sodium nitrate and silver nitrate by medium high temperature adiabatic calorimetry / V.C. Reinsborough, F.E.W. Wetmore // Australian Journal of Chemistry. – 1967. – V.20. – P.1-8.
94. Kracek, F. C. Gradual transition in sodium nitrate. II. The structure at various temperatures and its bearing on molecular rotation / F. C. Kracek, E. Posnjak, S. B. Hendricks // Journal of the American Chemical Society. – 1931. – V.53. – P.3339-3348.
95. Bijvoet, J. M. Molecular Rotation in Solid Sodium Nitrate / J. M. Bijvoet, J. A. A. Ketelaar // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – V.54. – P.625-628.
96. Ketelaar, J. A. A. The atomic arrangement in solid sodium nitrate at high temperatures / J. A. A. Ketelaar, B. Strijk // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1945. – V.64. – P.174–182.

97. Shinnaka, Y. Anion Rotational Disorder in Sodium Nitrate / Y. Shinnaka // Journal of the Physical Society of Japan. – 1964. – V.19. – P.1281-1289.
98. Siegel, L. A. Molecular Rotation in Sodium Cyanide and Sodium Nitrate / L.A. Siegel // The Journal of Chemical Physics. – 1949. – V.17. – P.1146-1150.
99. Cherin, P. Position and thermal parameters of oxygen atoms in sodium nitrate / P. Cherin, W. C. Hamilton, B. Post // Acta Crystallographica. – 1967. – V.23. – P.455-460.
100. Stromme, K.O. The Crystal Structure of Sodium Nitrate in the High-Temperature Phase / K.O. Stromme // Acta Chemica Scandinavica. – 1969. – V.23. – P.1616-1624.
101. Rao, K.V.K. Precision lattice parameters and thermal expansion of sodium nitrate / K.V.K. Rao, K.S. Murthy // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1970. – V.31. – P.887-890.
102. Paul, G. L. The study of sodium nitrate by neutron diffraction /G. L. Paul, A. W. Pryor // Acta Crystallographica. – 1971. – V.B27. – P.2700-2702.
103. Nimmo, J.K. A neutron diffraction determination of the crystal structure of α-phase potassium nitrate at 25◦C and 100◦C / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1973. – V.6. – P.201-211.
104. Nimmo, J.K. The crystal structures of γ- and β-KNO3 and the α-γ-β phase transformations / J.K. Nimmo, B.W. Lucas // Acta Crystallographica. – 1976. – V.B32. – P.1968–1971.
105. Fischmeister, H.F. X-ray measurements of the thermal expansion of trigonal potassium, lithium, and silver nitrates / H.F. Fischmeister // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1956. – V.3. – P.182-186.
106. Shinnaka, Y. X-ray Study on the Disordered Structure above the Ferroelectric Curie Point in Potassium Nitrate / Y. Shinnaka // Journal of the Physical Society of Japan. – 1962. – V.17. – P.820-828.
107. Stromme, K. O. On the Crystal Structure of Potassium Nitrate in the High Temperature Phases I and III / K.O. Stromme // Acta Chemica Scandinavica. – 1969. – V.23. – P.1625-1636.

108. Molecular dynamics simulation of structural phase transitions in RbNO3 and CsNO3 / J.J. Liu, C.G. Duan, M.M. Ossowski, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy // Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – V.160. – P.222–229.
109. Pohl, J. Phase-transition in rubidium nitrate at 346-K and structure at 296K, 372K, 413K and 437K / J. Pohl, D. Pohl, G. Adiwidjaja // Acta Crystallographica Section B. – 1992. – V.48. – P.160–166.
110. Shamsuzzoha, M. Structure (neutron) of phase-IV rubidium nitrate at 298K and 403 K / M. Shamsuzzoha, B.W. Lucas // Acta Crystallographica Section B. – 1982. – V.38. – P. 2353–2357.
111. Dean, C. Structures of phase-IV rubidium nitrate, $RbNO_3$, and phase-II cesium nitrate, $CsNO_3$ / C. Dean, T.W. Hambley, M.R. Snow // Acta Crystallographica Section C. – 1984. – V.40. – P.1512–1515.
112. Shamsuzzoha, M. Polymorphs of rubidium nitrate and their crystallographic relationships / M. Shamsuzzoha, B.W. Lucas // Canadian Journal of Chemistry. – 1988. – V. 66. – P.819–823.
113. Shamsuzzoha. M. Single-crystal (neutron) diffraction structure of III-rubidium nitrate / M. Shamsuzzoha, B.W. Lucas // Acta Crystallographica Section C. – 1987. – V.43. – P.385–388.
114. Ahtee, M. Structures of the high temperature phases of rubidium nitrate / M. Ahtee, A.W. Hewat // Physics of the Solid State. – 1980. – V.58. – P.525–531.
115. Shamsuzzoha, M. New crystal data (neutron) for phase-II rubidium nitrate at 513 K / M. Shamsuzzoha, B.W. Lucas // Journal of Applied Crystallography. – 1988. – V.21. – P.74-74.
116. Brown, R.N. The thermal transformations in solid rubidium nitrate / R.N. Brown, A.C. McLaren // Acta Crystallographica. – 1962. – V.15. – P.974-976.
117. Salhotra, P.P. Polymorphism of Rubidium Nitrate / P.P. Salhotra, E.C. Subbarao, P. Venkateswarlu // Physica Status Solidi (b). – 1968. – V.29. – P.859–864.
118. Kennedy, S.W. Rubidium nitrate near the melting point and its polymorphism / S.W. Kennedy // Physica Status Solidi (a). – 1970. – V.A2. – P.415-419.

119. Courtenay, E.W. Solution-growth, crystal system and transformation of crystals of phase II RbNO3 / E.W. Courtenay, S.W. Kennedy // Australian Journal of Chemistry. – 1974. – V.27. – P.209-211.
120. Lucas, B.W. The structure (neutron) of phase-II cesium nitrate at 298 K, CsNO3 / B.W. Lucas // Acta Crystallographica Section C. – 1983. – V.39. – P.1591-1594.
121. Delacy, T.P. Space group of the room temperature forms of cesium and rubidium nitrates / T.P. Delacy, C.H.L. Kennard // Australian Journal of Chemistry. – 1971. – V.24. – P.165-167.
122. Stromme, K.O. On the crystal structures of the high-temperature phases of rubidium nitrate, cesium nitrate, and thallium nitrate / K.O. Stromme // Acta Chemica Scandinavica. – 1971. – V.25. – P.211-218.
123. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1987. – 832 с.
124. Megaw, H.D. Crystal structure: a working approach. – London: Saunders, 1973. – 563 p.
125. Lucas, B.W. Phase transitions and disorder in rubidium nitrate / B.W. Lucas // Materials Science Forum. – 1989. – V. 27-28. – P. 95-98.
126. Xu, K. Application of Raman in phase equilibrium studies: the structure of substitutional solid solutions of KNO3 by RbNO3 /K. Xu // Journal of Materials Science. – 1999. – V.34. – P.3447–3453.
127. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 14th edition. – New York: McGraw-Hill. – 1992. – 51 p.
128. Ubbelohde, A. R. Molten state of matter: melting and crystal structure. - John Wiley & Sons Ltd. – 1978. – 470 p.
129. Far-infrared absorption and ionic conductivity of Na, Ag, Rb, and K β-alumina / S. J. Allen, A. S. Cooper, F. DeRosa, J. P. Remeika, S. K. Ulasi // Physical Review B. – 1978. – V.17. – P.4031-4042.

130. Raman scattering in Rb–Ba β– alumina / T. Hattori, H. Okamura, K. Komuro, A. Mitsushi, // Solid State Ionics. – 1990. – V.40-41. – P.99-102.

131. Kummer, J.T. β-alumina electrolytes / J.T. Kummer // Progress in Solid State Chemistry. – 1972. – V.7. – P.141-175.

132. Yao, Y.-F.Y. Ion exchange properties of and rates of ionic diffusion in beta-alumina / Y.-F.Y. Yao, J.T. Kummer // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – V.29. – P.2453-2475.

133. Белоус, А.Г. Рубидий содержащие полиферриты со структурой β-глинозёма / А.Г. Белоус, Е.Б. Новосадова, И.Р. Дидух // Украинский химический журнал. – 1987. – Т.53, № 10. – С. 1018-1021.

134. Белоус, А.Г. Полиферриты щелочных металлов как твёрдые электролиты / А.Г. Белоус, Е.Б. Новосадова, И.Р. Дидух, Е.В. Пашкова // Ионные расплавы и твёрдые электролиты; Киев: Наук.думка. – 1988. – Вып.3. – С.50-56.

135. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с рубидий-катионной проводимостью в системе $Ga_20_3$ — $TiO_2$ — $Rb_20$ / Е.И. Бурмакин, Г.Ш. Шехтман // Электрохимия. – 1988. – Т.24. – С.383-385.

136. Бурмакин, Е.И. Твёрдые электролиты с рубидий-катионной проводимостью в системах $Ga_20_3$ — $Si0_2$ — $Rb_20$ и $Ga_20_3$ — $Ge0_2$ — $Rb_20$ / Е.И. Бурмакин, В.В. Смольников, Г. Ш. Шехтман, Е.С. Коровенкова // Электрохимия. – 1990. – Т.26. – С.1528 -1530.

137. Бурмакин, Е.И. Твердые рубидий-проводящие электролиты в системах $Fe_20_3$ – $Э0_2$ – $Rb_20$ (Э = Si, Ti) / Е.И. Бурмакин, В.В. Смольников, Г. Ш. Шехтман, Е.С. Коровенкова // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – С.947-951.

138. Шехтман, Г.Ш. Рубидийпроводящие твёрдые электролиты в системе $Rb_{2-2x}Fe_{2-x}V_xO_4$ / Г.Ш. Шехтман, Е.И. Волегова, Е.И. Бурмакин // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – С. 495-498.

139. Шехтман, Г.Ш. Электропроводность пирофосфатов щелочных металлов / Г.Ш. Шехтман, М.А. Мещерякова, Е.И. Бурмакин, Н.О. Есина // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 11. – С.1414-1416.

140. Маркс, Е.А. Электропроводность пирофосфата рубидия, модифицированного катионами двухвалентных элементов / Е.А. Маркс, Е.И. Бурмакин, Б.Д. Антонов, Г.Ш. Шехтман // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 581—586.
141. Synthesis and ionic conductivity of Rb(MoSb)O6 / S. Garcia-Martin, M.L. Veiga, A. Jerez, C. Pico,J. Santamaria, G. Gonzalez-Diaz // European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry. – 1991. – V.28. – P.363-371.
142. Daidouh, A. New polymorphs of $A_2VP_2O_8$ (A=Na, Rb): structure determination and ionic conductivity / A. Daidouh, M.L. Veiga, C. Pico // Solid State Ionics. – 1998. – V.106. – P.103-112.
143. Ionic conductivity of $MAlSi_2O_6$(M=Li, Na, K, Rb and Cs) and Its application as a potentiometric $CO_2$ gas sensors / S. Nakayama, S. Kuwata, T. Ichimori, M. Okazaki, M. Okamasa, S. Imai, M. Sakamoto, Y. Sadaoka // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1998. – V.106. – P.715-718.
144. Wang, E. Ionic conductivities of ion-exchanged $A_3Sb_3P_2O_{14}$ (A = Na, K, Rb), $A_5Sb_5P_2O_{20}$ (A = Li, Na, K, Rb), and partially substituted $K_5Sb_{5-x}M_xP_2O_{20}$ (M = Nb, Ta) / E. Wang, M. Greenblatt // Chemistry of Materials. – 1991. – V.3. – P.703-709.
145. Петьков, В.И. Кристаллохимия и электропроводность двойных фосфатов $M_xZr_{2.25-0.25x}(PO_4)_3$ (M = Li,Na,K,Rb,Cs) NZP-структуры / В.И. Петьков, А.И. Орлова, Г.Ш. Шехтман // Электрохимия. – 1996. – Т.32. – С.621-626.
146. Полищук, А.Ф. Электропроводность сульфатов щелочных металлов в кристаллическом и расплавленном состояниях / А.Ф. Полищук, Т.М. Шухрал, Н.А. Ромащенко // Украинский Химический журнал. – 1973. – Т.39,№5. – С.760-768.
147. Полищук, А.Ф. Твёрдые высокопроводящие электролиты с кинетическими затруднениями / А.Ф. Полищук, Т.М. Шухрал // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов. Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1973. – Ч.1. – С.125-128.

148. Fernandes, J.R. Infrared spectroscopy study of the phase transitions in CsNO3, RbNO3 and NH4NO3 / J.R. Fernandes, S. Ganguly, C.N.R. Rao // Spectrochimica Acta. – 1979. – V.35A. – P.1013-1020.
149. Yamamoto, S. X-ray study of phase-transition in RbNO3 / S. Yamamoto, Y. Suematsu, Y. Shinnaka // Journal of the Physical Society of Japan. – 1977. – V.43. – P.1962-1967.
150. Newns, D. M. The significance of entropies of transition in salts, with special reference to nitrates / D.M. Newns, L.A.K. Staveley // Chemical Reviews. – 1966. – V.66. – P.267-278.
151. Richter, P.W. Phase diagrams to 40 kbar and crystallographic data for $RbNO_2$ and $CsNO_2$ / P.W. Richter, C.W.F.T. Pistorius // Journal of Solid State Chemistry. – 1972. – V.5. – P. 276-285.
152. Кристаллографическая база данных / PDF. - карточка N.17-1696.
153. Smith, W. DL_POLY code / W. Smith, T.R. Forester, I.T. Todorov. – STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4 AD, UK, 2002.
154. GROMACS: Fast, flexible, and free / D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen // Journal of Computational Chemistry. – 2005. – V.26. – P.1701-1718.
155. Tosi, M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—II: The generalized Huggins-Mayer form / M.P. Tosi, F.G. Fumi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1964. – V.25 – P.45-52.
156. Molecular simulation of the thermal and transport properties of three alkali nitrate salts / S. Jayaraman, A.P. Thompson, O.A. von Lilienfeld, E.J. Maginn // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V.49. – P.559-571.
157. Adya, A.K. Structural determination of molten NaNO3, NaNO2 and their eutectic mixture by molecular dynamics simulation and X-ray diffraction / A.K. Adya, R. Takagi, K. Kawamura, M. Mikami // Molecular Physics. – 1987. – V.62. – P.227–238.

158. Lynden-Bell, R.M. Investigation of the lattice vibrations of solid NaNO2 by means of molecular dynamics calculations / R.M. Lynden-Bell, R.W. Impey, M.L. Klein // Chemical Physics. – 1986. – V.109. – P.25–33.
159. Keryn, L. Solid asymmetric electrochemical capacitors using proton-conducting polymer electrolytes / L. Keryn, T. Qifeng // Electrochemistry Communications. – 2010. – V.12. – P.517–519.
160. Han, G. High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes / G. Han, L. Keryn // Journal of Power Sources. – 2011. – V.196. – P.8855– 8857.
161. Пат. № 2522947 C1 Российская Федерация, МПК H 01 M 6/18. Суперконденсатор с неорганическим композиционным твёрдым электролитом (варианты) / А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина, Н.Ф. Уваров (РФ); Патентообладатель – ИХТТМ СО РАН. – № 2012149307/07 ; заявл. 19.11.2011 ; опубл. 20.07.2014., Бюл. №20.