

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ $[(C_4H_9)_4N]BF_4$**

© А. А. Искакова, Л. И. Брежнева*, А. С. Улихин*,
А. Б. Слободюк, В. Я. Кавун**, Н. Ф. Уваров***, 2013

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
anastasiya.shev@gmail.com

**Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

***Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия, uvarov@solid.nsc.ru

Введение

В ряду эффектов разупорядочения, можно выделить ориентационный беспорядок, который характерен для высокотемпературных фаз молекулярных кристаллов органических веществ. В литературе такие состояния называют пластическими (plastic phases), ротационными (rotator phases) или ориентационно-разупорядоченными фазами. В структуре этих соединений молекулы или отдельные молекулярные фрагменты могут находиться в нескольких энергетически эквивалентных состояниях, отличающихся ориентацией в кристалле. Если высота энергетического барьера, разделяющего эти состояния невелика, то молекула может легко изменять свою конфигурацию в результате быстрой реориентации, что может оказать существенное влияние на протекание химических реакций с участием данного вещества. Несмотря на то, что ориентационные движения в органических соединениях изучаются достаточно интенсивно, ионная проводимость этих систем в твердом состоянии остается практически не исследованной. В настоящей работе представлены результаты исследования транспортных свойств пластической фазы тетрафторбората тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]BF_4$, - соли, относящейся к классу ионных жидкостей. Ионная проводимость этого соединения в твердом состоянии ранее не изучалась.

Методика эксперимента

Результаты термического анализа показали, что в этом соединении существует высокотемпературная фаза, стабильная в области температур от 65°C до температуры плавления 155°C. Нами исследована ионная проводимость этой соли. Измерения проводили на таблетках с впрессованными серебряными электродами или на образцах, полученных затвердеванием соли из расплава с вплавленными платиновыми электродами. Измерения проводили в вакууме (5×10^{-2} Тор) в интервале температур от 25 до 170 °C на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц - 1МГц. Значения проводимости рассчитывались из частотных зависимостей проводимости с помощью метода комплексного импеданса. Проводимость в области низких температур проводились на постоянном токе с помощью электрометрического вольтметра В7-30.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость проводимости $[(C_4H_9)_4N]BF_4$. На температурной зависимости имеются три участка, соответствующие проводимости расплавленной соли (область высоких температур), пластической фазы (среднетемпературная область) и упорядоченной фазы (область низких температур). Резкие изменения проводимости соответствуют фазовым переходам, причем твердофазное превращение характеризуется сильным гистерезисом. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются аррениусовой зависимостью $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$; энергия активации и предэкспоненциальный множитель проводимости равны 0.96 ± 0.03 эВ и $3 \cdot 10^8$ См·см⁻¹·К⁻¹, соответственно.

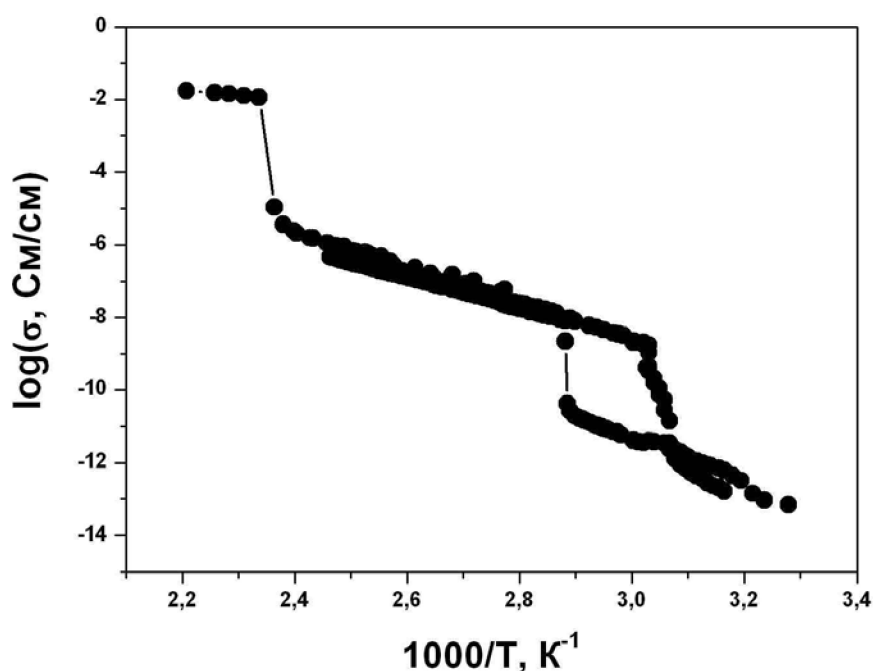


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $[(C_4H_9)_4N]BF_4$

Исследования подвижности молекулярных фрагментов в $[(C_4H_9)_4N]BF_4$ методом ЯМР на ядрах ^{19}F и 1H показали, что при переходе из низкотемпературную фазу в пластичное состояние наблюдается резкое сужение ЯМР линий, что указывает на размораживание движения молекулярных фрагментов. В настоящий момент нам не известен точный механизм проводимости исследуемой соли. Однако, несмотря на относительно большие размеры ионов $[(C_4H_9)_4N]^+$ и BF_4^- , величины проводимости в пластической фазе (10^{-9} - 10^{-6} См/см) достаточно велика, по-видимому, благодаря существенному влиянию ориентационного разупорядочения.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 80.