

Mehanokemijska sinteza dvostrukih anorganskih soli

Stantić, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:473019>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Vedrana Stantić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, veljača 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Vedrana Stantić

Predala je izrađen završni rad dana: 18. veljače 2025.

Povjerenstvo u sastavu:

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
dr. sc. Ivan Halasz, Institut Ruđer Bošković, Zagreb
doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. veljače 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
PRIMIENJENJA KEMIJA

Vedrana Stantić

MEHANOKEMIJSKA SINTEZA DVOSTRUKIH ANORGANSKIH SOLI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Komentor: dr. sc. Ivan Halasz, znan. savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. dr. sc. Lidija Furač, v. pred, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2. izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
3. dr. sc. Ivan Halasz, znan. savjetnik, Institut Ruđer Bošković

Zagreb, veljača 2025.

Hvala roditeljima koji su me podupirali kada je bilo najpotrebnije, koji su vjerovali u moju procjenu i omogućili mi da ovaj rad napišem svojim ritmom.

Hvala mentorima koji su me vodili i dopustili mi da istražujem sve što me zanimalo.

Hvala svima koji su pomogli kada sama nisam znala kako i kuda dalje.

Tigraj, tigraj!

Sadržaj

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Teorijski dio | 2 |
| 2.1 | Mehanokemija | 2 |
| 2.1.1 | Mljevenje potpomognuto tekućinom | 3 |
| 2.1.2 | Ostale metode mljevenja | 3 |
| 2.2 | Dvostruke soli | 4 |
| 2.2.1 | Dobivanje dvosoli | 5 |
| 2.2.2 | Odabir dvosoli | 6 |
| 2.2.3 | Strukture dvosoli | 7 |
| 2.3 | Mlinovi | 9 |
| 2.3.1 | Vibracijski kuglični mlin | 9 |
| 2.4 | Rendgenska difrakcija | 11 |
| 2.4.1 | Princip rada difraktometra | 13 |
| 2.5 | Mehanistički aspekti mehanokemije | 13 |
| 2.5.1 | Teorija vrućih mjesta | 14 |
| 2.5.2 | Magmatsko-plazmatski model | 14 |
| 2.6 | Ionska provodnost i impedancijska spektroskopija | 15 |
| 3 | Eksperimentalni dio | 17 |
| 3.1 | Materijali i metode za sintezu spojeva | 17 |
| 3.2 | Provođenje sinteza | 18 |
| 3.2.1 | Otopinska sinteza bakrova(I) klorida | 19 |
| 3.2.2 | Mehanokemijska sinteza dvosoli | 20 |
| 3.2.3 | Mljevenje potpomognuto tekućinom | 21 |
| 3.3 | Karakterizacija produkata | 22 |
| 3.3.1 | Difrakcijska analiza | 22 |
| 3.3.2 | Impedancijska spektroskopija | 23 |
| 4 | Rezultati i rasprava | 26 |
| 4.1 | Kalijev bakrov(I) bromid (K_2CuBr_3) | 26 |
| 4.1.1 | Difrakcija K_2CuBr_3 na prahu | 27 |
| 4.1.2 | Impedancijska spektroskopija K_2CuBr_3 | 28 |
| 4.2 | Kalijev bakrov(I) klorid (K_2CuCl_3) | 30 |
| 4.2.1 | Difrakcija K_2CuCl_3 na prahu | 31 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2.2 | Impedancijska spektroskopija K_2CuCl_3 | 33 |
| 4.3 | Kalijevi bakrovi(I) jodidi (K_2CuI_3 , KCu_4I_5) | 35 |
| 4.3.1 | Difrakcija K_2CuI_3 i KCu_4I_5 na prahu | 36 |
| 5 | Zaključak | 41 |
| | Literatura | 42 |

Sažetak

Mehanokemijska sinteza je sinteza inducirana vanjskom mehaničkom energijom, primjerice mljevenjem dviju ili više tvari u čvrstom stanju. Mehanička energija koja je primijenjena na krutinu uzrokuje kidanje jakih veza, što omogućuje tvorbu novih veza. Mehanokemijska sinteza omogućava sintezu bez otapala ili uz znatno smanjenu količinu otapala, čineći ju ekološki prihvatljivijom alternativom naspram klasičnih metoda sinteze.

U ovom radu provedene su preliminarne sinteze kalijevih bakrovih(I) halidnih dvostrukih soli. Kalijeve bakrove(I) halidne dvostruke soli imaju raširenu primjenu u optoelektronici. Sinteze su provedene u vibracijskom kugličnom mlinu IST500. Dobiveni spojevi identificirani su difrakcijom na prahu te im je ispitana ionska provodnost.

Ključne riječi: mehanokemijska sinteza, dvostruke soli (dvosoli), vibracijski kuglični mlin, difrakcija na prahu, ionska provodnost

Abstract

Mechanochemical synthesis is synthesis induced by external mechanical energy, for example by grinding two or more substances in a solid state. Mechanical energy applied to a solid causes strong bonds to break, allowing new bonds to form. Mechanochemical synthesis enables synthesis without solvents or with a significantly reduced amount of solvents, making it a more environmentally friendly alternative to classical synthesis methods.

In this paper, preliminary syntheses of potassium copper(I) halide double salts were carried out. Potassium copper(I) halide double salts are widely used in optoelectronics. The syntheses were carried out in a vibrating ball mill IST500. The obtained compounds were identified by powder diffraction and their ionic conductivity was tested.

Key words: mechanochemical synthesis, double salts (disalts), vibrating ball mill, powder diffraction, ionic conductivity

Uvod

Dvostruke soli ili dvosoli su spojevi dvaju ili više različitih kationa ili aniona u određenom stehiometrijskom omjeru [1]. Najčešće je riječ o spojevima dva kationa i jednog aniona ili o spojevima jednog kationa i dva aniona. Karakteristično je svojstvo dvosoli da u potpunosti disociraju na svoje sastavne ione u vodenoj otopini, ukoliko sastavne soli nisu netopljive u vodi. Shodno tomu, dvosoli su postojane isključivo u čvrstom stanju [2]. Sintezu dvosoli moguće je provesti upotrebom različitih metoda, no najčešće se sintetiziraju iz otopina dviju soli ili mehanokemijskom sintezom. Dvosoli nalaze svoju primjenu u optoelektronici, pri izradi tanko-filmnih solarnih ćelija te kao materijali koji emitiraju svjetlost [3].

Mehanokemijska sinteza odnosi se na reakcije čvrstih tvari inducirane vanjskom mehaničkom energijom, kao što je primjerice mljevenje u vibracijskom mlinu. Takve se metode smatraju dijelom zelene kemije i stoga, unatoč manjoj istraženosti, imaju određenu prednost nad klasičnim metodama sinteze [4].

U ovom je radu dan teorijski pregled mehanokemijske sinteze, njezine prednosti pred klasičnim metodama sinteze u otopini te opis korištenih metoda za karakterizaciju spojeva. S ciljem sinteze sljedećih anorganskih dvostrukih soli: K_2CuBr_3 , K_2CuCl_3 , K_2CuI_3 te KCu_4I_5 , provedeni su mehanokemijski postupci pomoću vibracijskog kugličnog mlina. Difrakcijom na prahu karakterizirani su dobiveni uzorci, a impedancijskom spektroskopijom ispitana je ionska provodnost odabranih uzoraka.

2 Teorijski dio

2.1 Mehanokemija

Mehanokemija se temelji na reakcijama potaknutima mehaničkom silom poput kompresije i trenja, te silom do koje dolazi prilikom mljevenja. Tradicionalno se mljevenje provodilo ručno, pomoću tarionika i tučka, no kako bi se čim više osigurala reproducibilnost te omogućio rad s većom masom uzoraka, s vremenom se uvode nove tehnologije mljevenja [4].

Mehanokemijska se sinteza smatra inovativnom i održivom alternativom naspram tradicionalnih ili klasičnih metoda sinteze u otopinama. Potreba za tzv. „čišćim“ i sigurnijim kemijskim procesima pokretač je za iskorake prema novim i zelenijim metodama poput mehanokemijske sinteze, a ključan korak prema zelenijim i sigurnijim procesima je eliminacija otapala iz procesa ili pak njihovo smanjenje na minimum. Ipak, otapala su se dugi niz godina smatrala neophodnima za provođenje kemijskih reakcija zato što su omogućavala veću mobilnost reaktanata naspram što ju imaju reaktanti u čvrstom stanju. Osim toga, otapala se mogu smatrati medijem koji omogućuje interakciju među reaktantima [5]. Unatoč navedenom, korištenje otapala prilikom sinteze dovodi do pojave mnogih neželjenih posljedica. Mnogim klasičnim kemijskim reakcijama potrebna je toplinska energija kako bi dostigle svoju energiju aktivacije, no problem leži u tome što se većina primijenjene toplinske energije troši na grijanje samog otapala, dok se samo vrlo malen dio te energije zapravo prenosi na reaktante. Uz to, prilikom mnogih klasičnih načina sinteze potrebno je ispariti otapalo nakon dobivanja ciljanog produkta. Isparivanje otapala često se mora provoditi barem 60 minuta, ovisno o količini reakcijske smjese, što uzrokuje veliku potrošnju energije. Samim time, mehanokemijske reakcije – koje se odvijaju bez prisutnosti otapala i time eliminiraju navedene probleme – energetski su znatno povoljnije od klasičnih postupaka. Uz to, eliminacija korištenja velikih količina otapala mehanokemijske postupke čini zelenijima od klasičnih metoda. Jednom od glavnih prednosti mehanokemije smatra se njen minimalni utjecaj na okoliš. Generiranje kemijskog otpada također je znatno smanjeno ukoliko se implementiraju mehanokemijske metode i maksimalno smanji korištenje otapala. Povrh toga, vrijeme trajanja mehanokemijske reakcije često je kraće naspram vremena trajanja klasičnih postupaka, što također dovodi do smanjenog otroška energije [6].

2.1.1 Mljevenje potpomognuto tekućinom

Unatoč tome što se mehanokemiju smatra bezotopinskom granom kemije, mehanokemijske reakcije često su potpomognute dodatkom male količine tekućine te se tada mehanokemijski postupak naziva tekućinom potpomognuto mljevenje (LAG, od eng. *liquid-assisted grinding*). Kod takvih se reakcija mljevenje odvija uz dodatak male količine otapala kako bi se stvorio tanak sloj otapala na površini čestica reaktanata, što olakšava difuziju molekula reaktanata. Tekuća faza prilikom primjene LAG metode poboljšava pokretljivost reaktanata te može izazvati reaktivnost u sustavima koji nisu aktivni nakon finog mljevenja (NG, od eng. *neat grinding*). Uz to, korištenje male količine otapala u nekim slučajevima može usmjeriti reakciju ka formiranju određenog produkta, odnosno omogućiti veću selektivnost reakcije [14]. Količina tekuće faze uvijek je dovoljno mala da se izbjegnu učinci relativne topljivosti reaktanata i produkata [15]. LAG reakcije se često karakteriziraju parametrom η - određenim jednadžbom (1) - koji odgovara omjeru volumena tekuće faze naspram mase čvrstih reaktanata; interval vrijednosti koji odgovara LAG reakcijama je između 0,1 i 2,0 $\mu\text{L mg}^{-1}$ [16].

$$\eta = \frac{V(\text{tekuća faza})}{m(\text{kokristal})} \quad (1)$$

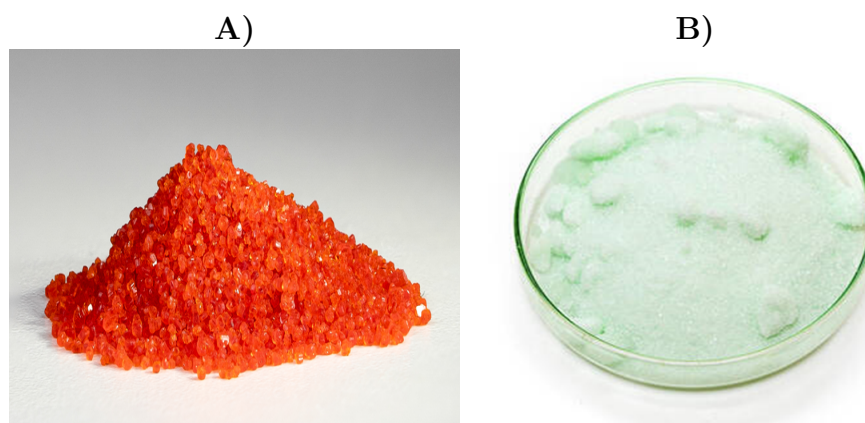
2.1.2 Ostale metode mljevenja

Osim mljevenja bez prisutnosti kapljevine (NG) i mljevenja potpomognutog kapljevinom (LAG), mljevenje se često provodi i drugim metodama. Prva takva metoda je mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (ILAG, od eng. *ion- and liquid-assisted grinding*) prilikom kojeg se, u svrhu ubrzavanje reakcije, dodaje mala količina tekućine i mala količina ionskih spojeva koji djeluju kao katalizatori (primjerice, NaCl, Na₂SO₄, NaNO₂) [14]. Uz to, postoji i klicama potpomognuto mljevenje (SEAG, od eng. *seeding-assisted grinding*) prilikom kojeg se u reakcijsku smjesu dodaje klica određenog polimorfa koji omogućuje usmjeravanje reakcije prema željenom polimorfnom produktu [17]. Osim navedenog, izdvaja se i mljevenje potpomognuto polimerom (POLAG, od eng. *polymer-assisted grinding*) prilikom kojeg polimer dodan u reakcijsku smjesu djeluje kao katalizator [18].

2.2 Dvostruke soli

Dvostruke soli ili dvosoli su spojevi barem tri različita kationa ili aniona u određenom stehiometrijskom omjeru [1]. Često dolazi do nedoumica karakterizira li se određeni sustav kao dvosol ili kao koordinacijski kompleks, makar se osnovna svojstva tih dviju skupina uvelike razlikuju. Primjerice, dvosoli se u potpunosti disociraju na svoje individualne ione u vodenoj otopini, dok to nije nužno slučaj za koordinacijske komplekse. Koordinacijski se kompleksi u vodenoj otopini, ovisno o prirodi liganada i metalnog iona, mogu disocirati, ionizirati ili može doći do hidrolize liganada. To ih čini postojanim u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju, za razliku od dvosoli koje su postojane isključivo u čvrstom stanju [2]. Poznato je da koordinacijski kompleksi imaju tendenciju biti žarko obojani (Slika 1A), što je posljedica primarno elektronskih prijelaza iz d-orbitala niže energije u d-orbitale više energije; do tih prijelaza dolazi kada elektron apsorbira vidljivu svjetlost. Većina dvosoli ne sadrži metalne ione koji imaju djelomično popunjene d-orbitale, čineći prijelaze elektrona iz d-orbitala niže energije u d-orbitale više energije nemogućima, poradi čega većina dvosoli nije žarko obojena (Slika 1B).

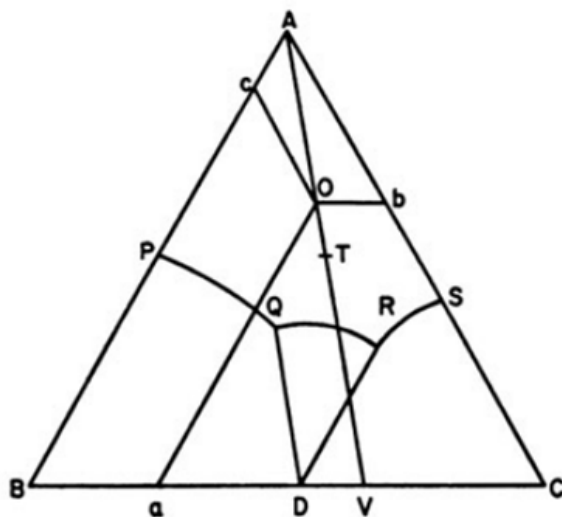
Svojstva individualnih soli zadržana su u dvosolima, dok se svojstva koordinacijskih kompleksa uvelike razlikuju u odnosu na svojstva njihovih individualnih soli. Razlog tomu leži u činjenici da su dvosoli ionski spojevi, dok su koordinacijski kompleksi spojevi koji nastaju kao rezultat jakih kovalentnih interakcija između liganada i metalnog iona. Takve kovalentne interakcije dovode do promjene svojstava resultantnog spoja u usporedbi sa svojstvima sastavnih komponenti.



Slika 1. A) kompleks - kalijev heksacijanoferat(III), $K_3[Fe(CN)_6]$, B) dvosol - Mohrova sol, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [7] [8]

2.2.1 Dobivanje dvosoli

Kao što je spomenuto, dvosoli se mogu dobiti na mnogo načina, no najčešće se dobivaju iz otopina dviju soli ili mehanokemijskom sintezom. Dvosoli se mogu dobiti otopinskom sintezom ukoliko su omjeri početnih soli unutar određenih granica (Slika 2); prvi spoj koji kristalizira pod tim uvjetima bit će ciljane dvosol [9]. Na slici 2 dan je prikaz ternarnog dijagrama dobivanja dvosoli iz otopine dviju soli; vrh A predstavlja vodu, vrh B predstavlja sol 1, a vrh C predstavlja sol 2. U točki O, udio vode (A) odgovara duljini dužine \overline{Oa} , udio soli 1 odgovara duljini dužine \overline{Ob} , a udio soli 2 odgovara duljini dužine \overline{Oc} . U točki O, koja se nalazi na dužini \overline{AOTV} , dan je sastav sustava. „Spuštanjem“ po dužini \overline{AOTV} prema točki T udio vode opada dok udio soli 1 i 2 ostaje konstantan, što opisuje isparavanje pri stalnoj temperaturi. Kada se dostigne do krivulje QR, daljnje isparavanje dovodi do kristaliziranja dvostruke soli. Daljnje isparavanje dovodi do daljnje kristalizacije dvosoli dok se sastav otopine koja je u kontaktu s dvosoli mijenja po krivulji QR prema točki R. Kada sastav otopine dostigne točku R, daljnje isparavanje dovodi do kristalizacije soli 2 i dvosoli. Ukoliko se otopina u potpunosti ispari, sastav dobivene suhe čvrste tvari dan je točkom V; udio soli 2 određen je duljinom dužine \overline{DV} , a udio nastale dvosoli određen je duljinom dužine \overline{VC} .



Slika 2. Ternarni dijagram dobivanja dvosoli; A - voda, B - sol 1, C - sol 2 [9]

Osim otopinskom sintezom, dvosoli se mogu dobiti mehanokemijskim putem, što je čest slučaj. Za sve reakcije u čvrstom stanju, pa tako i za mehanokemijsku sintezu dvosoli, nužno je dovesti što više čestica reaktanata u kontakt. To se postiže povećanjem aktivne površine reaktanata, što se provodi miješanjem i mljevenjem. Mljevenje se može provoditi pomoću tarionika i tučka, no u svrhu što veće reproducibilnosti rezultata, češće se provode reakcije u mlinovima; rezultati reakcija provedenih pomoću tarionika i tučka uvelike ovise o osobi koja

provodi mljevenje te je energija koja se prenosi na reaktante neujednačena. Mehanokemijska sinteza dvosoli temelji se na stavljanje stehiometrijskog omjera sastavnih soli u reakcijsku posudu koja se zatim postavlja u odgovarajući mlin, nakon čega se provodi mljevenje. Trenutno još ne postoji općeprihvaćena teorija o mehanizmu mehanokemijskih reakcija, no s obzirom na to da se očito temelje na utjecaju vanjske mehaničke energije koja je primijenjena na reakcijsku smjesu, pretpostavlja se da ta energija dovodi do kidanja intermolekulskih veza, što omogućuje stvaranje novih veza.

Kao što je navedeno, dvosoli je moguće dobiti putem otopinske sinteze – metodom klasične kemije - ili mehanokemijskim putem. Navedene metode imaju vrlo slične početne uvjete: prilikom otopinske sinteze postoji gradijent omjera unutar kojeg moraju biti početne soli kako bi prvi spoj koji kristalizira odgovarao ciljanoj dvosoli, dok je prilikom mehanokemijske sinteze nužno da se početne soli miješaju u odgovarajućem stehiometrijskom omjeru. Iako su početni uvjeti tih dviju metoda slični, ostatak se postupka itekako razlikuje. Primarno, vrijeme trajanja sinteza varira između nekoliko sati potrebnih za postupno isparavanje otopine prilikom otopinske sinteze i 30 do 60 minuta potrebnih za provođenje mehanokemijske sinteze. Uz to, utrošak energije prilikom mehanokemijske sinteze znatno je manji zato što se eliminacijom otapala i otopine eliminira i potreba za višesatnim isparavanjem ili zagrijanjem reakcijske smjese. Osim navedenog, mehanokemijska sinteza omogućuje znatno veću selektivnost od otopinske sinteze, što je posljedica izostanka, odnosno smanjene količine otapala te činjenice da se mehanokemijske reakcije ne temelje na toplinskoj energiji kao pokretačkoj sili. Polarnost otapala, tendencije prema stvaranju vodikovih veza i sl. mogu dovesti do neželjenih reakcija ili nusprodukata. Eliminacijom otapala smanjeni su ti konkurentni utjecaji, što reakcijski sustav čini jednostavnijim i lakšim za kontrolu. Prilikom mehanokemijskih reakcija, primijenjena mehanička energija znatno je lokalizirana i preciznija nego što je to slučaj kod toplinske energije prilikom klasičnih otopinskih reakcija.

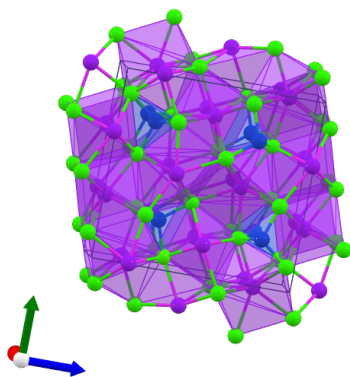
2.2.2 Odabir dvosoli

Odabir ciljanih dvosoli uvelike je ovisan o njihovoj mogućoj primjeni. U radu T.D. Creason i suradnika (2020.) izneseno je da bakrovi(I) halidi rastu u popularnosti kao visoko luminiscentne netoksične alternative olovovim(II) halidnim perovskitima [10]. Olovovi(II) halidni perovskiti imaju znatnu strukturnu raznolikost te mnoga optoelektronička svojstva. Unatoč tim svojstvima, olovovi(II) halidni perovskiti veoma su toksični, slabo su stabilni na zraku te su nestabilni pod utjecajem ultraljubičastog zračenja, što ih čini nepovoljnima za komercijalizaciju. S obzirom na navedene negativne aspekte ovih spojeva, istraženo je

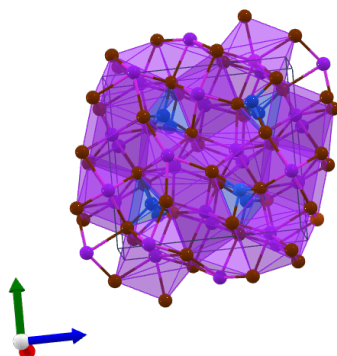
dobivanje alternativnih spojeva, među kojima su kalijev bakrov(I) klorid i kalijev bakrov(I) bromid, K_2CuX_3 ($X = Cl, Br$). Istraživanja pokazuju da su kalijev bakrov(I) klorid i kalijev bakrov(I) bromid znatno stabilniji na zraku i prilikom izlaganju ultraljubičastom zračenju u usporedbi s olovovim(II) halidnim perovskitima te u usporedbi s drugim analognim bakrovim(I) halidima, poput rubidijevih bakrovih(I) halida, Rb_2CuX_3 . Smatra se kako bi se takve dvosoli mogle primjenjivati u svrhu detekcije radijacijskog zračenja te da imaju moguću primjenu i u optičke svrhe. Uz to, za razliku od olovovih(II) halidnih perovskita, primjena navedenih kalijevih bakrovih(I) halida znatno je jeftinija, a i pristupačnija poradi većeg obilja danih elemenata. Prema literaturi, kalijev bakrov(I) jodid (K_2CuI_3) nije zamijećen kao postojan spoj. Međutim, primijećena je postojanost KCu_4I_5 za koji se smatra da je stabilan samo na temperaturama između $242^\circ C$ i $332^\circ C$, od kojih potonja odgovara temperaturi taljenja. Na nižim temperaturama dolazi do razlaganja na kalijev jodid i bakrov(I) jodid. Ta sol pripada skupini soli MA_4I_5 ($M = Rb, K, Cs$; $A = Ag, Cu$) koje pokazuju superionska svojstva. Glavni fokus istraživanja tih soli bila je upravo izuzetno visoka razina ionske provodnosti [11]. Smatra se kako bi ta skupina soli mogla imati primjenu pri izvedbi baterija koje koriste čvrsti elektrolit za ionsko provođenje među elektrodama.

2.2.3 Strukture dvosoli

Primijećeno je da spojevi stehiometrije M_2AX_3 , a shodno tome i K_2CuX_3 , kristaliziraju u kristalne strukture koje su blisko povezane s $Pnma$ prostornom grupom. $Pnma$ je centrisimetrična prostorna grupa s 8 točaka inverzije po jediničnoj ćeliji. Razlikuju se tri blisko povezana tipa strukture koji se označavaju kao tip I, tip II i tip III. Određivanje kojem tipu strukture spoj pripada temelji se na usporedbi s poznatim podacima o dimenzijama jediničnih ćelija za pripadajući tip strukture. Kalijev bakrov(I) klorid i kalijev bakrov(I) bromid kristaliziraju kao tip II strukture (Slika 3, Slika 4). U tom tipu strukture, bakrov(I) kation je tetraedralno okružen halidnim anionima dok kalijevi kationi leže u središtu prilično nepravilnih sedmerostrukih poliedara. Tetraedri CuX_4 tvore beskonačne nizove koji dijele kutove te su oba mjesta koja kalij zauzima okružena s tri tetraedra CuX_4 . Pretpostavlja se da spojevi koji kristaliziraju kao tip II strukture imaju malu vrijednost omjera ionskog radijusa aniona X u usporedbi s ionskim radijusom kationa M (r_x/r_M) [12]. Međutim, daljnja istraživanja pokazala su kako tip strukture u koju spoj kristalizira ovisi o omjeru ionskog radijusa kationa A i ionskog radijusa kationa M (r_A/r_M); ukoliko je vrijednost tog omjera mala, tip II strukture se preferira pred tipom I [13].



Slika 3. Prikaz strukture K_2CuCl_3 ; Cl - zeleno, Cu(I) - plavo, K - ljubičasto [19]



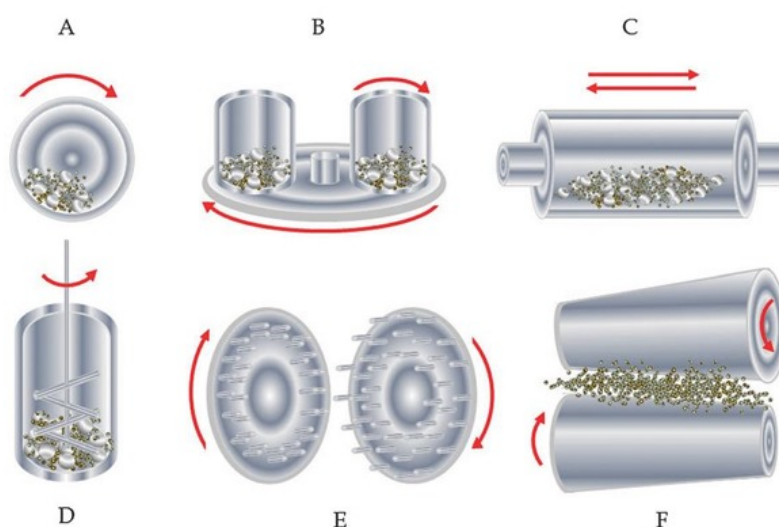
Slika 4. Prikaz strukture K_2CuBr_3 ; Br - smeđe, Cu(I) - plavo, K - ljubičasto [19]

Strukture prikazanih spojeva (Slika 3, Slika 4) preuzete su sa stranice The Materials Project [19]. Identifikacijski kodovi za prikazane strukture su mp-569952 za K_2CuCl_3 te mp-571440 za K_2CuBr_3 .

Spojevi stehiometrije MA_4X_5 , pa tako i KCu_4I_5 , kristaliziraju kao prostorna grupa $P4_132$ [10]. $P4_132$ je kubična kiralna prostorna grupa koja posjeduje trodimenzionalnu simetriju, ali ne posjeduje niti ravnine zrcaljenja niti centar inverzije. S obzirom na nestabilnost KCu_4I_5 pri standardnim uvjetima, daljnji podaci o strukturi nisu poznati.

2.3 Mlinovi

Prilikom provođenja mehanokemijskih reakcija, često se kao glavni instrumenti u provedbi reakcije koriste različite vrste mlinova. Različite vrste mlinova temelje se na različitim principima, od kojih se izdvajaju kompresija, smicanje i sudaranje. Svrha idealnog instrumenta za provođenje mehanokemijske sinteze je da u reakcijsku smjesu ubaci maksimalnu količinu energije kako bi se omogućila akumulacija ulazne energije. Osim vibracijskog kugličnog mlina, čiji je princip rada detaljno opisan kasnije u poglavlju 2.3.1, postoje kuglični (eng. *ball mill*), planetarni kuglični (eng. *planetary ball mill*), miješajući kuglični (eng. *attiritor (stirring ball mill)*), igličasti (eng. *pin mill*) te rotirajući mlinovi (eng. *rolling mill*) (Slika 5) [6].

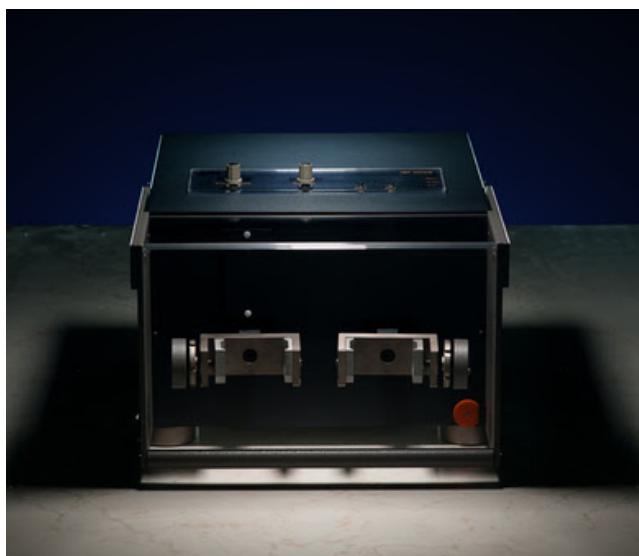


Slika 5. Prikaz različitih vrsta mlinova za visokoenergetsko mljevenje: A) kuglični mlin, B) planetarni mlin, C) vibracijski mlin, D) miješajući kuglični mlin, E) igličasti mlin, F) rotirajući mlin [6]

2.3.1 Vibracijski kuglični mlin

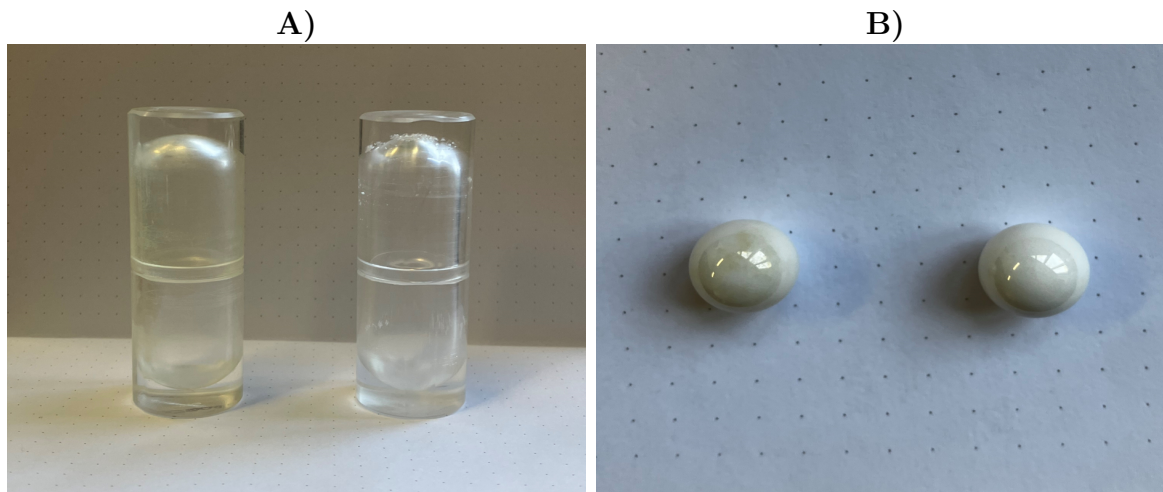
Kuglični mlin, koji se koristi za fino mljevenje reaktanata, uzrokuje visoke razine vibracije tijekom mljevenja. Vibracijski kuglični mlinovi rade na principu udara i trenja, a kretanje kuglica za mljevenje unutar mlina stvara kinetičku energiju koja se prenosi na materijal koji se melje. Brzo kretanje kuglica istodobno proizvodi i udarce visokog intenziteta i abraziju površine, što dovodi do smanjenja veličine čestica; smanjenje veličina čestica efektivno uzrokuje povećanje njihove aktivne površine. Vibracijsko gibanje djeluje na određenoj frekvenciji koja uzrokuje sudaranja medija za mljevenje (kuglica) i samog materijala (reaktanata); ta je frekvencija često blizu rezonantne frekvencije sustava, što pojačava prijenos energije. U slučaju vibracijskog kugličnog mlina sustav se sastoji od tijela mlina, medija za mljevenje i materijala koji se melje.

Ukoliko mlin vibrira na svojoj rezonantnoj frekvenciji ili blizu nje, prijenos energije između oscilirajućeg gibanja mlina i čestica unutar njega postaje učinkovitiji; rezonantna frekvencija je prirodna frekvencija pri kojoj sustav vibrira kada postoji minimalni gubitak energije poradi trenja ili drugih sila otpora. Pri rezonantnoj frekvenciji čak i mala periodična sila može proizvesti velike oscilacije jer je unos energije vanjske pokretačke sile u fazi s prirodnim oscilacijama sustava. U ovom je radu korišten vibracijski kuglični mlin IST500 (InSolido Technologies, Hrvatska) (Slika 6) pri frekvenciji vibracije od 30 Hz, što odgovara maksimalnoj frekvenciji vibracije za taj mlin [20].



Slika 6. Prikaz vibracijskog kugličnog mlina IST500 (InSolido Technologies, Hrvatska) [20]

Uz taj mlin, korištene su reakcijske posude od poli(metil-metakrilata) (PMMA) (Slika 7A). Reakcijske posude od PMMA koriste se zbog njegove prozirnosti i snage te činjenice da je taj materijal inertan prema kiselinama, alkoholima te nekim ugljikovodicima, što ga čini korisnim za široko područje primjene [21]. Uz to, zbog svoje prozirnosti, reakcijske posude rađene od PMMA omogućuju vizualno praćenje u stvarnom vremenu te *in-situ* praćenje Ramanovom spektroskopijom. Kao medij za mljevenje korištene su kuglice od cirkonijeva dioksida, ZrO_2 koje su vrlo otporne na koroziju, abraziju te stres od ponavljajućih udaraca (Slika 7B). Takve kuglice imaju razinu tvrdoće koja se po Mohsovoj skali tvrdoće rangira na 7.5 od 10 – između kvarca i topaza [22, 23].



Slika 7. Prikaz korištenih: A) reakcijskih posudica od PMMA, B) kuglica za mljevenje od ZrO₂

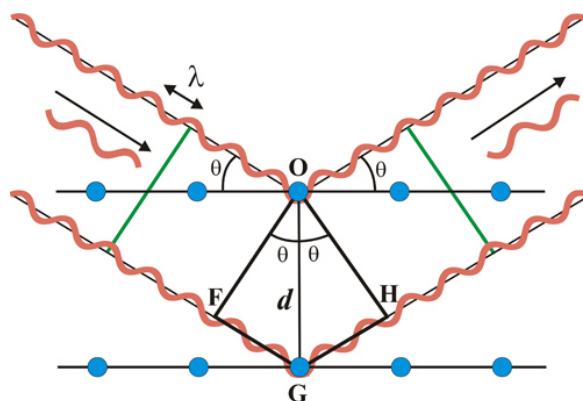
Kao što je već spomenuto, na proces mljevenja utječu mnoge varijable, uključujući vrstu mlina, materijal od kojega je načinjen medij za mljevenje (kuglice), omjer mase kuglica i praha (BPR, od eng. *ball-to-powder ratio*), frekvencija pri kojoj se provodi mljevenje te vrijeme trajanja mljevenja [24].

2.4 Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija (XRD, od eng. *X-ray diffraction*) je analitička tehnika koja se koristi u svrhu ispitivanja kristalne strukture materijala. Ta se tehnika temelji na principu difrakcije prilikom koje dolazi do interakcije rendgenskih zraka s atomima u kristalnoj rešetci te do raspršenja rendgenskih zraka. XRD radi na temelju Braggova zakona difrakcije, dan jednadžbom (2).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

U Braggovu zakonu n predstavlja red difrakcije, λ predstavlja valnu duljinu upadnog rendgenskog zračenja, d predstavlja udaljenost između ekvidistantnih ploha u kristalnoj rešetci, a θ predstavlja difrakcijski kut. Upadni snop rendgenskog zračenja reflektira se na skupu ravnina pri čemu je kut refleksije jednak kutu upadnog zračenja (Slika 8).

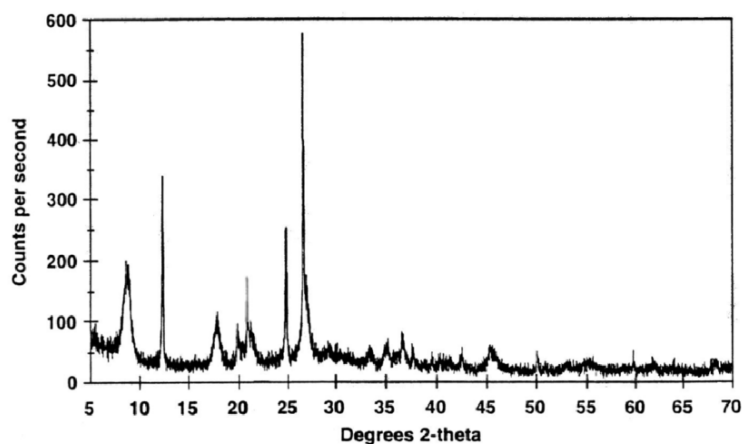


Slika 8. Prikaz Braggova zakona [25]

Za Braggovu difrakciju ključna je konstruktivna interferencija; svaki val koji se reflektira od različitih ravnina unutar kristalne rešetke mora putovati tako da se njegovi valovi preklapaju u fazi. Kako bi se postigla konstruktivna interferencija, duljina puta koju svaki val prolazi mora biti jednaka cijelom broju valnih duljina, odnosno umnošku $n \cdot \lambda$ [26].

Rendgenska difrakcija na prahu (PXRD, od eng. *Powder X-ray Diffraction*) može se smatrati podskupom XRD-a usmjerenim na praškaste ili polikristalne uzorke. Prilikom PXRD-a, uzorak se sastoji od velikog broja nasumično orijentiranih malih kristalita, što stvara karakteristični difrakcijski uzorak ili difraktogram. Velika je prednost PXRD-a što je riječ o nedestruktivnoj metodi te se uzorci za analizu vrlo lako pripremaju, a sama analiza vremenski ne traje dugo.

Difraktogrami su grafički prikazi odnosa intenziteta (ordinata) i kuta između upadne i difraktirane rendgenske zrake, odnosno difrakcijskog kuta (apscisa). Opći izgled difraktograma dan je slikom 9.

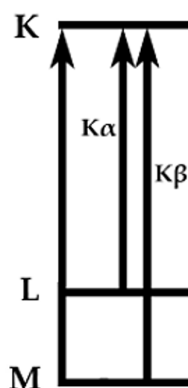


Slika 9. Prikaz difraktograma [27]

Difraktogrami omogućuju identifikaciju faze ispitivanog uzorka. Usporedbom pozicija i intenziteta pikova dobivenog difraktograma s podacima iz referentnih baza podataka poput ICSD-a (*Inorganic Crystal Structure Database*) ili COD-a (*Crystallography Open Database*) moguća je identifikacija ispitivanog uzorka [28, 29].

2.4.1 Princip rada difraktometra

Princip rada difraktometra temelji se na emisiji rendgenskih zraka, do čega dolazi prilikom sudara ubrzanih elektrona katode s anodom; anode su najčešće izrađene od bakra, kobalta ili molibdena. Ovisno o odabiru materijala anode mijenja se i vrijednost parametra $K\alpha$. $K\alpha$ je karakteristična energija/valna duljina emitiranog fotona prilikom popunjavanja elektronskog mjesta u K ljusci elektronom iz L ljuske (Slika 10).



Slika 10. Prikaz elektronskih prijelaza i karakterističnih veličina

Kvaliteta snopa rendgenskih zraka osigurava se pomoću monokromatora, optičkog elementa koji smanjuje energijsku širinu snopa koji upada na uzorak. Ključna komponenta difraktometra jest rendgenska cijev koja služi kao izvor rendgenskih zraka.

2.5 Mehanistički aspekti mehanokemije

U svrhu tumačenja mehanizma mehanokemijskih reakcija provedena su mnoga istraživanja, od kojih su neka rezultirala razvijanjem određenih modela ili teorija. S obzirom na to da svaki dosad razvijeni model ima ograničenu primjenu, za neke se reakcije ponekad može primijeniti i više modela. Za primjenu na anorganskim materijalima poput metala i metalnih oksida, najpoznatije su teorija vrućih mjesta i magmatsko–plazmatski model.

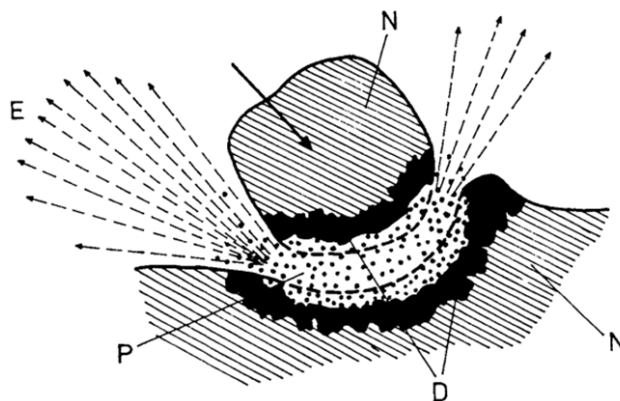
2.5.1 Teorija vrućih mjesta

Teoriju vrućih mjesta prvi su predstavili F. P. Bowden i A. D. Yoffe 1950-tih godina [33]. Ta teorija tvrdi da se kinetička energija rasipa u mediju za mljevenje (primjerice kuglicama) tijekom sudara te stoga dolazi do pojave vrlo visokih temperatura na mjestu sudara. Postavlja se hipoteza da temperature tih vrućih mjesta mogu doseći preko 727°C te da ti porasti u temperaturi pridonose energiji potrebnoj za nadvladavanje reakcijske aktivacijske barijere [30]. Daljnja istraživanja te teorije provedena uz *in-situ* praćenje temperature pokazala su da mehanički utjecaj koji se pojavljuje unutar reaktora može dovesti do porasta temperature, no ti porasti su bliži vrijednosti od 10°C nego ranije procijenjenoj vrijednosti od preko 727°C [31]. Međutim, postoji mogućnost da su ta ispitivanja bila nedovoljno osjetljiva na oštre poraste lokalne temperature na mjestima sudara medija za mljevenje s uzorkom. Kako bi se izmjerila temperatura medija za mljevenje, korištene su kalorimetrijske metode čijim je ispitivanjem procijenjeno da temperatura na površini može doseći čak 600°C [32].

S obzirom na navedena istraživanja, nije dobiven jasan odgovor na to kako lokalizirana vruća mjesta i prateći temperaturni skokovi utječu na kinetiku reakcije, no pretpostavlja se da povišena temperatura utječe na ubrzanje kemijske reakcije [33]. Teorija vrućih mjesta, s obzirom na to da se energije i strukture prijelaznog stanja ne bi razlikovale od onih koje nastaju pod tipičnom toplinskom aktivacijom, ne uzima u obzir promjene u selektivnosti koje se javljaju u mehanokemijskim reakcijama.

2.5.2 Magmatsko-plazmatski model

Prema Thiessenovu magmatsko-plazmatskom modelu, energetski utjecaj između dviju čestica stvara plazmatsko stanje koje nastaje oko točke sudara i postoji čak kraće od 10^{-7} s te rezultira trenutačnim kemijskim reakcijama [34]. Sudar također uzrokuje lokalizirano zagrijavanje te generira tzv. „aktivirano stanje“ s velikom gustoćom grešaka u blizini točke sudara. Neke greške u rešetci - uzrokovane sudarima - metastabilne su puno duže (do 10^{-4} s), što održava materijal u aktiviranom stanju. P. A. Thiessen (1984.) u svom istraživanju razlikuje reakcije koje se odvijaju na plazmatskom mjestu od reakcija koje se odvijaju na površini čestice tijekom ili neposredno nakon isteka značajno pobuđenog stanja. Na temelju toga se zaključuje kako sve mehanički aktivirane reakcije ne prate jedan te isti mehanizam.



Slika 11. Magmatsko-plazmatski model; E - egzoelektroni, N - nedeformirana krutina, D - visoko-deformirana površina, P - plazma [6]

2.6 Ionska provodnost i impedancijska spektroskopija

Bakrov(I) bromid je, uz srebrov(I) jodid i bakrov(I) jodid, jedan od najpoznatijih primjera superionskih vodiča pri povišenim temperaturama [35]. Pretpostavlja se da bi neki tercijarni derivati AgX i CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) formirani dodatkom monovalentnih kationa M^+ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) mogli pokazati slične ili čak više vrijednosti ionske provodnosti nego njihovi prethodnici ($\text{AgI}, \text{CuBr}, \text{CuI}$). Istraživanja su pokazala da, iako ionska provodnost spojeva stehiometrije M_2AX_3 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$) relativno brzo raste porastom temperature, prilično niske vrijednosti temperatura taljenja onemogućuju dostizanje vrijednosti koje se smatraju karakterističnima za superionske vodiče [13].

Ispitivanje ionske provodnosti spojeva u čvrstom stanju provodi se impedancijskom spektroskopijom (IS, od eng. *impedance spectroscopy*), metodom koja omogućuje istraživanje električnih svojstava materijala. Impedancijska spektroskopija temelji se na pobudi uzorka strujom ili naponom poznatog iznosa preko elektroda te mjerenju rezultirajućeg napona ili struje, odnosno svojevrsnog odgovora uzorka na pobudu [36].

Standardni način provedbe mjerenja je pobuda uzorka naponom određene frekvencije te mjerenje amplitude i faznog pomaka rezultatne struje na toj frekvenciji. Taj se proces najčešće ponavlja za što šire područje frekvencija, uz uvjet da iznos pobudnog napona bude dovoljno mali da odziv sustava bude linearan.

Impedancija, Z , je ukupan električni otpor u krugu izmjenične struje, a definira se kao vektorski zbroj omskog i jalovog električnog otpora [37]. Impedancija je kompleksna veličina zbog fazne razlike između napona i struje te se shodno tome sastoji od realne, Z_{re} , i imaginarne, Z_{im} , komponente; imaginarna se komponenta impedancije naziva i kapacitivnom komponentom.

Jednadžbom (3) prikazan je matematički opis apsolutne vrijednosti impedancije.

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (3)$$

Rezultati impedancijske spektroskopije najčešće se prikazuju kao spektri električne provodnosti, odnosno kao ovisnost ionske provodnosti o frekvenciji. Takvi se spektri općenito dijele na dva područja: područje niskih frekvencija i područje visokih frekvencija. Provodnost je frekvencijski neovisna u području niskih frekvencija, za koje se često koristi naziv zaravan istosmjerne provodnosti (eng. *direct current conductivity*, σ_{DC}). Provodnost je u tom području frekvencijski neovisna zato što to područje karakterizira nesmetani transport elektrona kroz granice prisutnosti blokirajućih efekata.

S druge strane, provodnost je frekvencijski ovisna u području visokih frekvencija te u tom području s porastom frekvencije dolazi do eksponencijalnog porasta provodnosti. Ovisnost provodnosti o frekvenciji u tom području tumači se primarno kao posljedica strukturalnih distorzija materijala zato što one stvaraju lokalne fluktuacije električnog polja, što omogućava svojevrsno zarobljivanje kratkodosežnih nosača naboja. To se područje naziva i disperzija, $\sigma(\omega)$ (eng. *alternating current conductivity (dispersion)*). Ovisnost provodnosti o frekvenciji - pri frekvencijama koje se koriste prilikom impedancijske spektroskopije - tumači se pomoću Jonscherova zakona, dan jednadžbom (4) [38]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (4)$$

Faktor A i frekvencijski eksponent s blago su temperaturno ovisni te je primijećeno kako vrijednost frekvencijskog eksponenta s generalno iznosi ≤ 1 .

Prilikom rada s čvrstim uzorcima, ti se uzorci za ispitivanje ionske provodnosti pripremaju tako da se pomoću manualne preše utiskuju u oblik pastile. Na napravljene pastile se zatim na najveće površine nanosi tanki sloj vodljiva metala. Naneseni slojevi vodljiva metala se pri impedancijskoj spektroskopiji ponašaju kao elektrode, stvarajući unutar pastile električno polje koje omogućuje kretanje nositelja naboja poput elektrona ili iona. Uz to, takvi tanki slojevi čine jednoliku vodljivu površinu koja osigurava homogenu raspodjelu struje ili napona po površini uzorka, što je ključno kako bi se ta metoda mogla smatrati pouzdanom te kako bi se mjerenja mogla smatrati ponovljivima.

3 Eksperimentalni dio

U ovom poglavlju detaljno se opisuje tijek provedenog eksperimentalnoga rada, uključujući opise korištenih materijala i metoda za provedbu sinteza te metoda za karakterizaciju produkata.

3.1 Materijali i metode za sintezu spojeva

Sinteza bakrova(I) klorida

- smjesa bakrova(II) klorida (CuCl_2) i bakrova(I) klorida (CuCl), *Kemika*, CAS-No: 7758-89-6, $w(\text{CuCl}_2) = 18\%$
- natrijev sulfit, Na_2SO_3 , *Kemika*, CAS-No: 7757-83-7
- klorovodična kiselina, HCl , *Kemika*, CAS-No: 7647-01-0, $w(\text{HCl}) = 37\%$
- 1M HCl
- 96%-tni etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *Kemika*, CAS-No: 64-17-5

Sinteza K_2CuBr_3

- bakrov(I) bromid, CuBr , *BLDpharm*, CAS-No: 7787-70-4
- kalijev bromid, KBr , *Kemika*, CAS-No: 7758-02-3

Sinteza K_2CuCl_3

- sintetizirani bakrov(I) klorid, CuCl
- kalijev klorid, KCl , *Kemika*, CAS-No: 7447-40-7

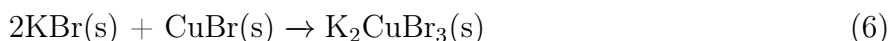
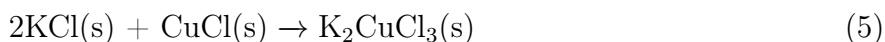
Sinteza K_2CuI_3 i KCu_4I_5

- bakrov(I) jodid, CuI , *BLDpharm*, CAS-No: 7681-65-4
- kalijev jodid, KI , *Kemika*, CAS-No: 7681-11-0

Sinteze kalijev bakrovih(I) halida, K_2CuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) izvode se prema stehiometrijskim omjerima jednadžbi kemijskih reakcija. Reakcijske smjese sastojale su se od odgovarajućeg kalijeva halida, KX , i bakrova(I) halida, CuX , u množinskom omjeru 2:1. Osim kalijev bakrovih(I) halida stehiometrije K_2CuX_3 , provedena je i preliminarna sinteza KCu_4I_5 , u kojem

se slučaju reakcijska smjesa sastojala od kalijeva jodida i bakrova(I) jodida u množinskom omjeru 1:4. Ciljana ukupna masa polaznih reaktanata u sva četiri slučaja iznosi 300 mg.

Jednadžbe kemijskih reakcija



3.2 Provođenje sinteza

Na temelju molarnih odnosa dobivenih iz jednadžbi kemijskih reakcija, izračunate su mase polaznih reaktanata, odnosno mase odgovarajućih kalijevih halida, KX, i bakrovih(I) halida, CuX, kao što je vidljivo u tablici 1.

Tablica 1. Prikaz stehiometrijskih omjera reaktanata te izračunatih masa pojedinih reaktanata

| | Molarni odnos polaznih reaktanata | $m(\text{KX})_{\text{teor}}$, mg | $m(\text{CuX})_{\text{teor}}$, mg | Ciljana ukupna masa reaktanata, mg |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| K_2CuCl_3 | KCl:CuCl = 2:1 | 180,29 | 119,71 | 300,00 |
| K_2CuBr_3 | KBr:CuBr = 2:1 | 187,18 | 112,82 | |
| K_2CuI_3 | KI:CuI = 2:1 | 190,64 | 109,36 | |
| KCu_4I_5 | KI:CuI = 1:4 | 53,68 | 246,32 | |

Primjer računa:

$$m(\text{KBr}) + m(\text{CuBr}) \approx 300 \text{ mg}$$

$$\frac{n(\text{KBr})}{n(\text{CuBr})} = \frac{2}{1} \Rightarrow \frac{m(\text{KBr})}{M(\text{KBr})} = 2 \cdot \frac{m(\text{CuBr})}{M(\text{CuBr})}$$

$$m(\text{KBr}) = 2 \cdot (300 \text{ mg} - m(\text{KBr})) \cdot \frac{M(\text{KBr})}{M(\text{CuBr})}$$

$$m(\text{KBr}) \cdot \left(1 + 2 \cdot \frac{M(\text{KBr})}{M(\text{CuBr})}\right) = 600 \text{ mg} \cdot \frac{M(\text{KBr})}{M(\text{CuBr})}$$

$$m(\text{KBr}) = \frac{600 \text{ mg} \cdot \frac{M(\text{KBr})}{M(\text{CuBr})}}{1 + 2 \cdot \frac{M(\text{KBr})}{M(\text{CuBr})}} = \frac{600 \text{ mg} \cdot \frac{119,002 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{143,450 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{1 + 2 \cdot \frac{119,002 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{143,450 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 187,181 \text{ mg}$$

$$m(\text{CuBr}) = 300 \text{ mg} - m(\text{KBr}) = 300,000 \text{ mg} - 187,181 \text{ mg} = 112,819 \text{ mg}$$

Tablicom 2 prikazane su stvarne vrijednosti izvaganih reaktanata te ukupna masa reaktanata za svaku sintezu.

Tablica 2. Prikaz izvaganih masa polaznih reaktanata

| | $m(\text{KX})_{\text{stv}}$ | $m(\text{CuX})_{\text{stv}}$ | Ukupna masa |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| | mg | mg | polaznih reaktanata, mg |
| K_2CuCl_3 | 180,30 | 119,74 | 300,04 |
| K_2CuBr_3 | 187,20 | 112,83 | 300,03 |
| K_2CuI_3 | 190,74 | 109,36 | 300,10 |
| KCu_4I_5 | 53,70 | 246,44 | 300,14 |

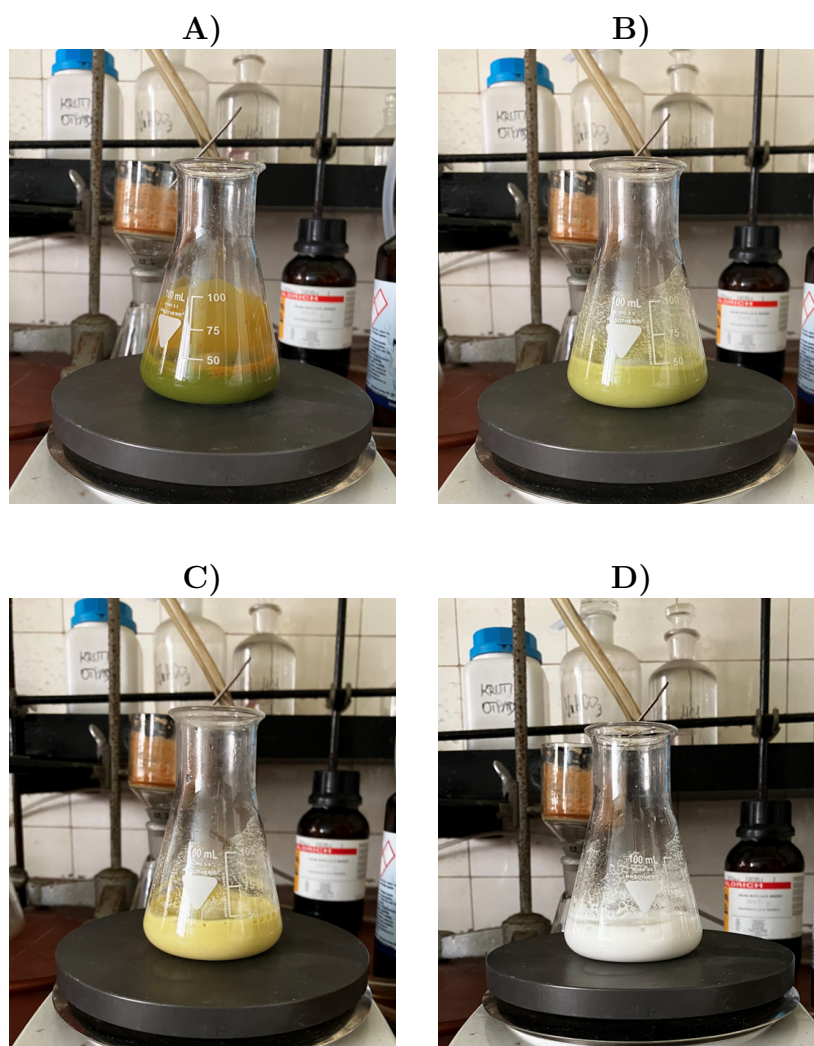
3.2.1 Otopinska sinteza bakrova(I) klorida

S obzirom na nestabilnost bakrova(I) klorida te njegovu tendenciju da oksidira u bakrov(II) klorid, preporučeno je sintetizirati bakrov(I) klorid neposredno prije korištenja istog u daljnjim sintezama. Bakrov(I) klorid koji je bio dostupan po sastavu je zapravo bio smjesa bakrova(I) klorida, hidroksiklorita te bakrova(II) klorida. Stoga je provedena otopinska sinteza bakrova(I) klorida u svrhu pročišćavanja smjese te dobivanja čistog i stabilnog bakrova(I) klorida. Korištena je prilagođena procedura [39].

Koraci sinteze:

1. Pripraviti otopinu CuCl_2 miješanjem 4 g CuCl_2 u 5 mL destilirane vode.
2. Pripraviti otopinu Na_2SO_3 miješanjem 4 g bezvodnog Na_2SO_3 u 10 mL destilirane vode.
3. Pripravljenu otopinu Na_2SO_3 postupno dodavati otopini CuCl_2 uz stalno miješanje.
4. Postupno dodavati 3,5 mL 37%-tne HCl te između 30 i 35 mL 1M HCl , do precipitacije bijelog taloga CuCl .
5. Pripremiti aparaturu za filtraciju preko Büchnerova lijevka te propuhati 96%-tni etanol argonom.
6. Filtrirati dobivenu otopinu uz redovito ispiranje propuhanim etanolom.
7. Dobiveni CuCl držati u zatvorenoj posudi prethodno napunjenoj argonom u eksikatoru napunjenom argonom.

Slijedom slika 12A - 12D prikazan je tijek reakcije otopinske sinteze bakrova(I) klorida.



Slika 12. Prikaz tijekom reakcije otopinske sinteze CuCl

3.2.2 Mehanokemijska sinteza dvosoli

Mehanokemijske sinteze provodile su se u vibracijskom kugličnom mlinu IST500 (InSolido Technologies, Hrvatska) pri frekvenciji vibracije od 30 Hz u trajanju od 30 minuta. Za jednu sintezu korištena je jedna kuglica ZrO_2 , mase 5,5 g te su korištene reakcijske posude od poli(metil-metakrilata), PMMA, volumena 10 mL.

Koraci sinteze:

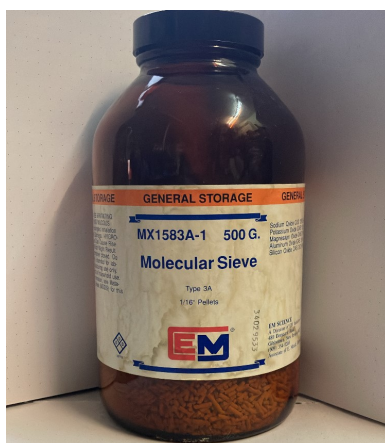
1. Prema stehiometrijskim omjerima izvagati odgovarajuće mase KX i CuX .
2. Napuniti reakcijske posude argonom.
3. Reaktante prenijeti u reakcijsku posudu zajedno s kuglicom ZrO_2 te reaktor postaviti u vibracijski kuglični mlin.

4. Smjesu mljeti na 30 Hz u trajanju od 30 minuta.
5. Prilikom vađenja dobivena spoja iz reakcijske posude, propuhivati smjesu argonom te ju spremiti u argonom napunjenu posudu.

3.2.3 Mljevenje potpomognuto tekućinom

S obzirom da K_2CuI_3 nije poznat kao spoj koji je uspješno dobiven mehanokemijskom sintezom, provedena je preliminarna sinteza istog uz pomoć male količine otapala. Kao otapalo je izabaran acetonitril zbog svojeg širokog područja primjene kao otapala.

Sinteza K_2CuI_3 provedena je, osim finim mljevenjem, mljevenjem uz 10 μL acetonitrila te mljevenjem uz 10 μL suhog acetonitrila. Suhi acetonitril pripremljen je sušenjem acetonitrila s 3A molekularnim sitom (Slika 13).



Slika 13. Prikaz korištenog 3A molekularnog sita

Sušenje acetonitrila:

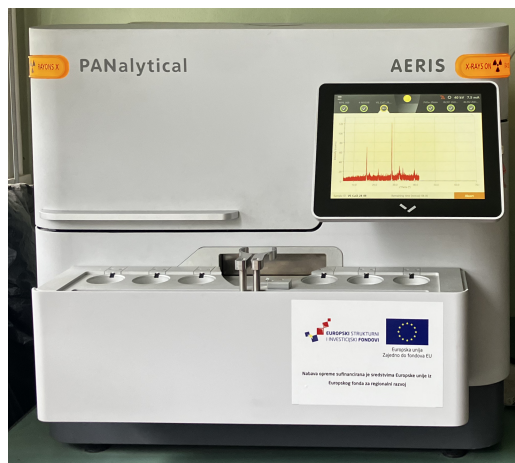
1. Aktivirati molekularno sito 3A zagrijavanjem istog na temperaturi $> 150^\circ\text{C}$ barem 60 minuta.
2. Nasuti aktivirano molekularno sito 3A u izdvojeni volumen acetonitrila; tipični omjer mase sita naspram volumena otapala iznosi 1:5.
3. Držati u zatvorenoj staklenoj bočici minimalno 24 sata prije korištenja.

Postupak mljevenja uz malu količinu otapala provodi se na isti način kao i fino mljevenje, s tim da se prilikom stavljanja reaktanata u reakcijsku posudu dodaje i 10 μL acetonitrila (poglavlje 3.2.2).

3.3 Karakterizacija produkata

3.3.1 Difrakcijska analiza

Dobiveni spojevi karakterizirani su rendgenskom difrakcijom pomoću AERIS PANalytical X-ray difraktometra (Slika 14).



Slika 14. Prikaz korištenog AERIS PANalytical X-ray difraktometra

Kristalne strukture produkata uspoređene su s podacima dobivenih iz referentnih baza podataka ICSD-a (*Inorganic Crystal Structure Database*) i COD-a (*Crystallography Open Database*). Za K_2CuCl_3 je korišten ICSD kod 150292 ([13]), a za K_2CuBr_3 je korišten COD kod 4003614 ([10]).

Osim s referentnim difrakcijskim podacima samih dvosoli, dobiveni difraktogrami uspoređeni su s referentnim difrakcijskim podacima pripadajućih reaktanata. Difrakcijski podaci reaktanata dobiveni su iz referentnih baza podataka ICSD i COD.

S obzirom na manjak stabilnosti spoja KCu_4I_5 pri temperaturama nižima od $242^\circ C$, ne postoje referentni difrakcijski podaci [11]. Isto tako, s obzirom na nepostojanost K_2CuI_3 , ne postoje referentni difrakcijski podaci. Stoga su difraktogrami K_2CuI_3 i KCu_4I_5 uspoređeni međusobno te s referentnim difrakcijskim podacima pripadajućih reaktanata. Tablicom 3 prikazani su kodovi referentnih difrakcijskih podataka.

Tablica 3. Prikaz korištenih kodova za referentne difrakcijske podatke

| | ICSD kod | COD kod |
|-------------|----------|---------|
| K_2CuBr_3 | | 4003614 |
| K_2CuCl_3 | 150292 | |
| K_2CuI_3 | | |
| KCu_4I_5 | | |
| KCl | | 1000050 |
| KBr | | 1010046 |
| KI | | 1529982 |
| CuBr | | 1010076 |
| CuCl | | 1010991 |
| CuI | | 1011239 |
| $CuCl_2$ | | 1539945 |
| I_2 | | 1010091 |

Difrakcijska mjerenja provedena su pri različitim rasponima difrakcijskog kuta, s tim da pri svim mjerenjima korak iznosi $0,02^\circ$. Za sva mjerenja su također korištene jednake vrijednosti napona (40 kV) te jačine struje (7,5 mA). Korištena je bakrova anoda, čija vrijednost $K\alpha_1$ iznosi $1,540598 \text{ \AA}$, a vrijednost $K\alpha_2$ iznosi $1,544426 \text{ \AA}$.

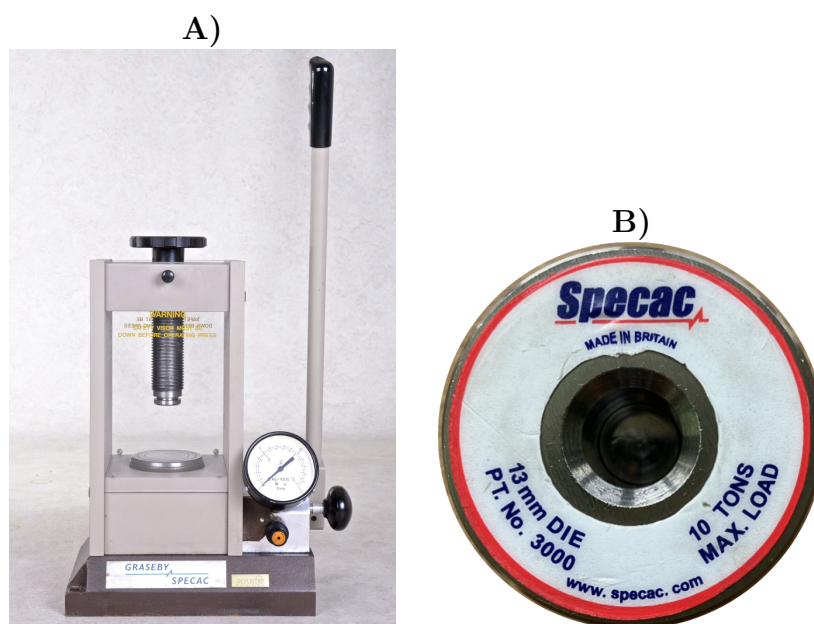
Priprema uzoraka za difrakcijsku analizu podrazumijevala je nanošenje uzorka u obliku finog praha na silicijev nosač te izravnavanje istog pomoću špatule ili malog utega (Slika 15). Po potrebi je bilo nužno dodatno usitniti ili homogenizirati uzorak pomoću tarionika i tučka prije nanošenja istog na silicijev nosač.



Slika 15. Prikaz uzoraka pripremljenih za difrakcijsku analizu: A) K_2CuCl_3 , B) K_2CuBr_3

3.3.2 Impedancijska spektroskopija

Kao što je već spomenuto u poglavlju 2.6, impedancijska se spektroskopija provodi na čvrstom uzorku u obliku pastile na čiju je površinu nanesen tanki sloj zlata. Shodno tome, uzorci se prvo pomoću manualne preše utiskuju u oblik pastile. U tu svrhu korištena je Specac 15 t manualna preša (Slika 16A) uz matricu za prešanje čiji promjer iznosi 13 mm (Slika 16B); korištene matrice izrađene su od 440C nehrđajućeg čelika [40].



Slika 16. Prikaz: A) manualne preše Specac 15 ton, B) matrice za prešanje promjera 13 mm

Uvjeti izrade pastila nalaze se u tablici 4, a niže je prikazan izračun primijenjenog pritiska na uzorke prilikom prešanja.

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{F_g}{A} \\
 &= \frac{m(\text{preša}) \cdot g}{r^2 \cdot \pi} \\
 &= \frac{3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot 9.81 \frac{\text{N}}{\text{kg}}}{(6.5 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot \pi} \\
 &= 2,217 \cdot 10^8 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

Tablica 4. Uvjeti za izradu pastila pomoću manualne preše Specac 15 ton

| $m(\text{uzorak}), \text{ mg}$ | $t(\text{prešanja}), \text{ min}$ | $2r, \text{ mm}$ | $m(\text{preša}), \text{ kg}$ | $p, \text{ Pa}$ |
|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|
| 300 | 5 | 13 | 3000 | 2,217E+08 |

Pastile od K_2CuCl_3 i K_2CuBr_3 izrađene su prema navedenim uvjetima. Slikom 17 prikazane su pastile izrađene od K_2CuCl_3 i K_2CuBr_3 .



Slika 17. Izrađene pastile od K_2CuCl_3 (lijevo) i K_2CuBr_3 (desno)

Nakon što su formirane pastile uzoraka, na obje strane je nanesen tanki sloj zlata pomoću SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, Engleska) (Slika 18), kompaktnog magnetronskog uređaja za raspršivanje i nanošenje premaza. Taj se uređaj koristi u svrhu nanošenja tankih vodljivih metalnih premaza na uzorke namijenjene za pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM, od eng. *scanning electron microscopy*) [41].



Slika 18. SC7620 Sputter Coater [42]

Nakon ovakve pripreme uzorka, isti su pričvršćeni na instrument za izvođenje impedancijske spektroskopije Novocontrol Alpha-AN Dielectric Spectrometer (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Njemačka). Primijenjen je pobudni napon od 1 V te je mjerena odzivna struja koja se pomoću programa WinDETA V6.02 pretvara u spektre ovisnosti provodnosti o frekvenciji. Svi su uzorci snimljeni u području frekvencija od 0.04 Hz do 10^6 Hz, pri rasponu temperatura od 0°C do 220°C uz korak od 20°C .

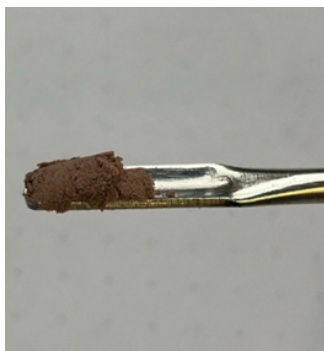
Ključna karakteristika ionske provodnosti je blagi pad u vrijednosti provodnosti pri višim temperaturama u nisko frekvencijskoj regiji. Do toga dolazi uslijed elektrodne polarizacije uzrokovane nakupljanjem mobilnih iona na elektrodi za blokiranje.

4 Rezultati i rasprava

Provedene su preliminarne sinteze anorganskih dvostrukih soli K_2CuBr_3 , K_2CuCl_3 , K_2CuI_3 te KCu_4I_5 . U ovom poglavlju dani su rezultati provedenih pokusa, uključujući fizički izgled dobivenih uzoraka, difrakcijsku analizu dobivenih prahova te rezultate impedancijske spektroskopije odabranih dobivenih spojeva.

4.1 Kalijev bakrov(I) bromid (K_2CuBr_3)

Slikom 19 prikazan je pripravljeni kalijev bakrov(I) bromid. Jedan od reaktanata korištenih za sintezu K_2CuBr_3 , kalijev bromid, bijele je boje, dok je drugi, bakrov(I) bromid, zelene boje (Slika 20). Bakrov(I) bromid očekivano je bijele boje kada je čist, no čak je i kupljeni bakrov(I) bromid blago zelene boje, vjerojatno uslijed djelomične oksidacije Cu^+ u Cu^{2+} .



Slika 19. Prikaz dobivena K_2CuBr_3

Crvenkasto-smeđa boja dobivenog K_2CuBr_3 slična je boji bakrova(I) oksida, Cu_2O , što bi značilo da dolazi do djelomične reakcije bakrova(I) kationa s kisikom iz zraka koji je zaostao nakon propuhivanja produkta argonom. S druge strane, moguće je da specifična struktura K_2CuBr_3 (Slika 4) omogućava prijelaze prijenosa naboja - kao što su prijenos naboja s liganda na metal (LMCT, od eng. *ligand-to-metal charge transfer*) ili s metala na ligand (MLCT, od eng. *metal-to-ligand charge transfer*) [44].

Takvi prijelazi prijenosa naboja ovise o energetskej razlici između orbitala uključenih u prijelaz, a ta energetska razlika određuje valnu duljinu svjetlosti koju uzorak apsorbira. Ukoliko je riječ o velikoj energetskej razlici - generalno > 3 eV - svjetlost koju uzorak apsorbira bit će iz ultraljubičastog dijela spektra, što znači da će spoj biti bezbojan ili bijeli. S obzirom na to da je bromidni anion relativno velik u usporedbi s drugim halidnim anionima - ionski radijus mu iznosi $1,96 \text{ \AA}$ - može se smatrati i relativno polarizirajućim ionom, što znači da izaziva značajne distorzije elektronskog oblaka metalnog iona [45]. To

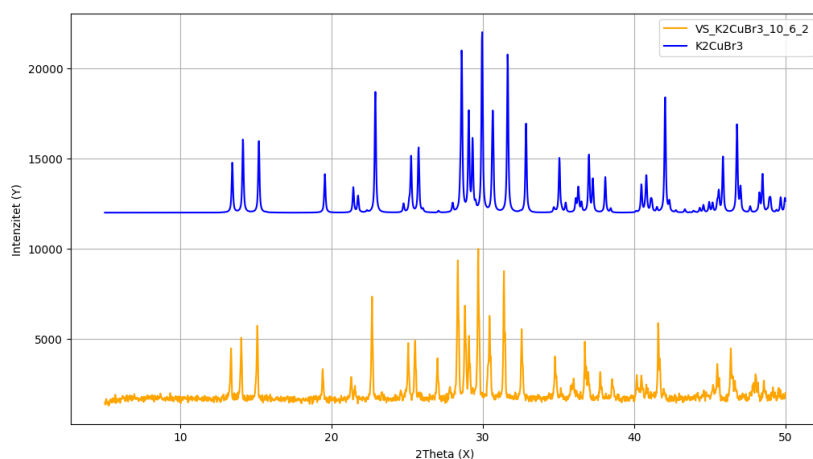
može prouzrokovati promjenu u energetskej razlici među rascijepanim d-orbitalama, što može dovesti do promjene boje prema crveno-narančastom dijelu spektra.



Slika 20. Prikaz reaktanata u reakcijskoj posudi; CuBr - lijevo, KBr - desno

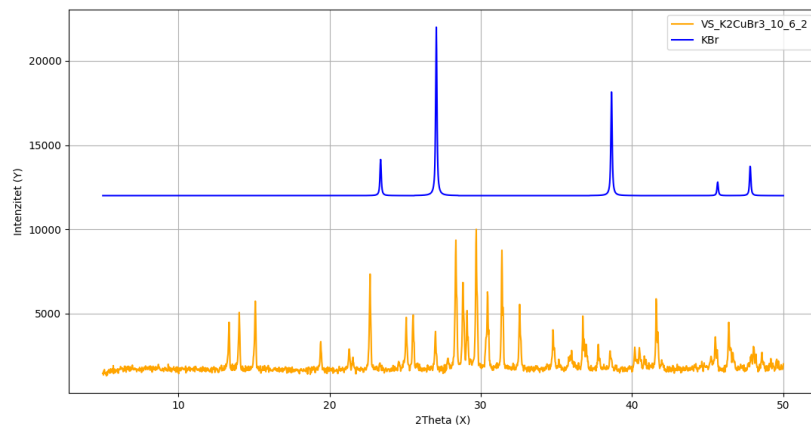
4.1.1 Difrakcija K_2CuBr_3 na prahu

Kao što je vidljivo na slici 21, dobiveni i referentni difraktogrami kalijev bakrova(I) bromida razlikuju se primarno pri vrijednosti $2\theta = 27^\circ$.



Slika 21. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) bromida (narančasto) s referentnim difraktogramom kalijev bakrova(I) bromida (plavo)

Usporedbom dobivenog difraktograma kalijev bakrova(I) bromida s referentnim difrakcijskim podacima kalijeva bromida (Slika 22), primijećeno je kako se taj pik preklapa s jednim od pikova difraktograma kalijeva bromida. To se tumači kao preostali reaktant u smjesi s dvosoli.



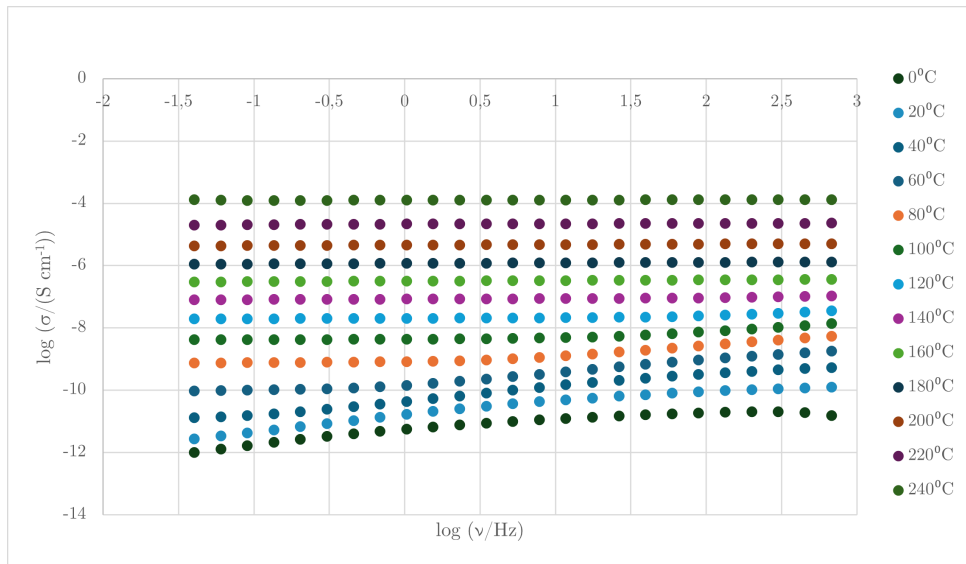
Slika 22. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) bromida (narančasto) s referentnim difraktogramom kalijeva bromida (plavo)

4.1.2 Impedancijska spektroskopija K_2CuBr_3

Prilikom izrade pastile od K_2CuBr_3 primijećeno je kako dolazi do promjena obojenja spoja: na dijelovima pastile primijećeno je crno obojenje (Slika 23). S obzirom na da primijećeno obojenje nestaje ukoliko se pastila ponovno samelje pomoću tarionika i tučka, malo je vjerojatno da dolazi do kemijske reakcije - poput primjerice oksidacije - prilikom prešanja. Diskoloracija se pojavljuje bez obzira na to je li primijenjena sila od 5 tona ili od 3 tone te se pojavljuje isključivo na površini.



Slika 23. Prikaz diskoloracije pastile K_2CuBr_3



Slika 24. Spektar provodnosti za K_2CuBr_3

Kao što je spomenuto (u poglavlju 3.3.2), ispitana je provodnost K_2CuBr_3 pri rasponu frekvencija od 0,04 Hz do 10^6 Hz te pri rasponu temperatura od $0^\circ C$ do $240^\circ C$. Slika 24 prikazuje spektar provodnosti pri danim temperaturama. Svaka izoterma provodnosti trebala bi pokazivati dvije ključne značajke: zaravan istosmjerne provodnosti u području niskih frekvencija i frekvencijski ovisnu disperziju u području visokih frekvencija. Porastom temperature dolazi do pomaka disperzijskog dijela na područje viših frekvencija te van područja frekvencija impedancijske spektroskopije. Pri temperaturama ispod $60^\circ C$ nije postignuta frekvencijski neovisna provodnost, što onemogućuje određivanje vrijednosti istosmjerne provodnosti (σ_{DC}). Vrijednosti istosmjerne provodnosti za K_2CuBr_3 pri temperaturama višim od $60^\circ C$ prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti istosmjerne provodnosti za K_2CuBr_3 pri različitim temperaturama

| $t, ^\circ C$ | $\sigma_{DC}, S\ cm^{-1}$ |
|---------------|---------------------------|
| 60 | 9,529E-11 |
| 80 | 7,535E-10 |
| 100 | 4,230E-09 |
| 120 | 2,003E-08 |
| 140 | 8,422E-08 |
| 160 | 3,230E-07 |
| 180 | 1,204E-06 |
| 200 | 4,709E-06 |
| 220 | 2,222E-05 |
| 240 | 1,294E-04 |

U usporedbi s referentnom vrijednosti istosmjerne provodnosti pri 127°C koja iznosi $9,5 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹, vrijednost istosmjerne provodnosti dobivenog K₂CuBr₃ pri 140°C iznosi $8,4 \times 10^{-8}$ S cm⁻¹. Energija aktivacije određena je iz nagiba ovisnosti logaritma istosmjerne provodnosti prema tisuću puta uvećanoj recipročnoj vrijednosti temperature ($\log(\sigma_{DC})$ vs. $1000/T$). U usporedbi s referentnom vrijednosti energije aktivacije koja prema literaturi iznosi 0,37 eV, energija aktivacije dobivenog K₂CuBr₃ iznosi 1,11 eV.

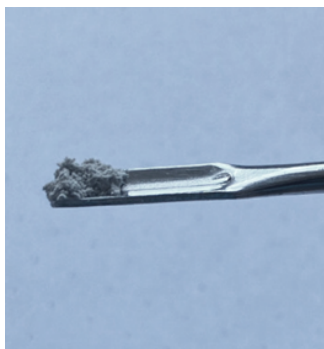
$$\text{relativna razlika} = \left| \frac{\sigma_{ref} - \sigma_{dob}}{\sigma_{ref}} \right| \cdot 100\% \quad (9)$$

$$\text{relativna razlika}_{K_2CuBr_3} = \left| \frac{(9,5 \times 10^{-8} - 8,4 \times 10^{-8}) \text{S cm}^{-1}}{9,5 \times 10^{-8} \text{S cm}^{-1}} \right| \cdot 100\% = 11,35\%$$

Kao što je navedeno u poglavlju 3.3.2, ključna karakteristika ionske provodnosti je blagi pad u vrijednosti provodnosti pri višim temperaturama u nisko frekvencijskoj regiji, što nije primijećeno u ovom slučaju. Uz to, promjena boje uzorka i vrijednost energije aktivacije ukazuju na to da je u ovom uzorku riječ o elektronskoj, a ne ionskoj provodnosti.

4.2 Kalijev bakrov(I) klorid (K₂CuCl₃)

Slikom 25 prikazan je izgled dobivena kalijev bakrova(I) klorida. Za razliku od kalijev bakrova(I) bromida kod kojeg dolazi do promjene boje s obzirom na boje reaktanata, kalijev bakrov(I) klorid dijeli istu boju kao i odgovarajući reaktanti - kalijev klorid i bakrov(I) klorid - te ostaje obojan bijelo (Slika 26).



Slika 25. Prikaz dobivena K₂CuCl₃

Iako bakrov(I) klorid ima iznimnu tendenciju oksidacije u bakrov(II) klorid - što se primjećuje prelaskom boje iz bijele u svijetlo zelenu - na produktu nije vidljivo da dolazi do parcijalne oksidacije Cu⁺ u Cu²⁺. Usporedbom veličine kloridnog aniona s bromidnim

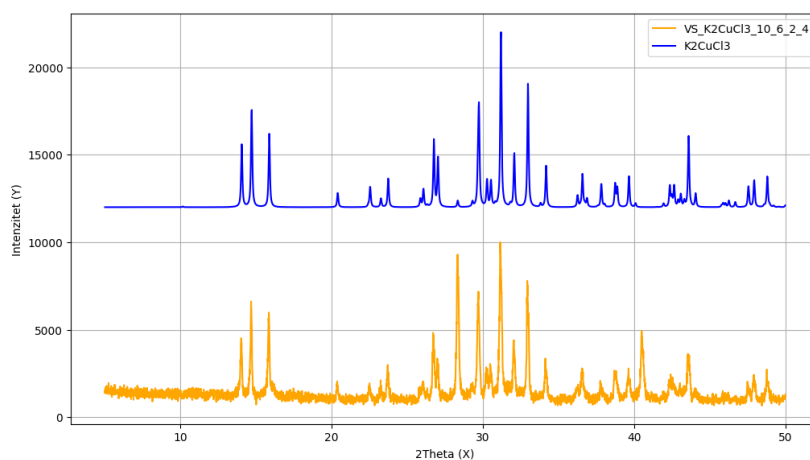
anionom vidljivo kako je kloridni anion znatno manji - ionski radijus mu iznosi $1,81 \text{ \AA}$ - čineći ga manje polarizirajućim [45]. Ova činjenica bi mogla biti razlog zbog kojeg je K_2CuCl_3 zadržao boju svojih reaktanata, dok je kod K_2CuBr_3 došlo do promjene boje u odnosu na reaktante (poglavlje 4.1).



Slika 26. Prikaz reaktanata u reakcijskoj posudi; KCl - lijevo, CuCl - desno

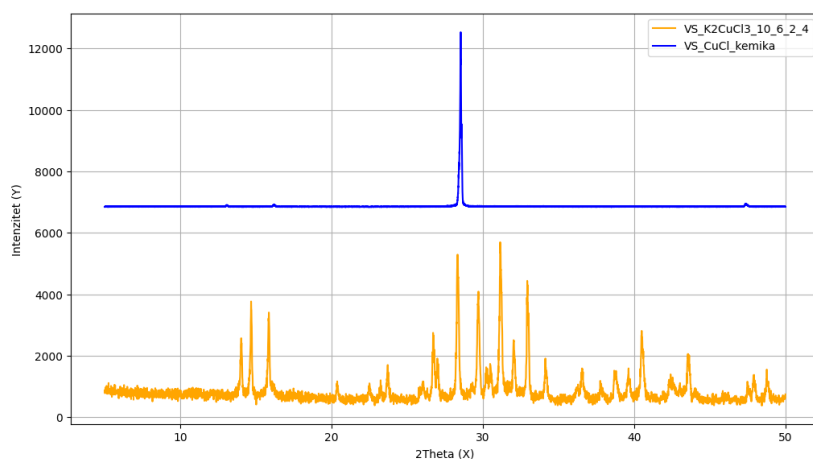
4.2.1 Difrakcija K_2CuCl_3 na prahu

Kao što je vidljivo na slici 27, dobiveni i referentni difraktogrami kalijev bakrova(I) klorida razlikuju se primarno pri vrijednostima $2\theta = 28^\circ$ te $2\theta = 41^\circ$.

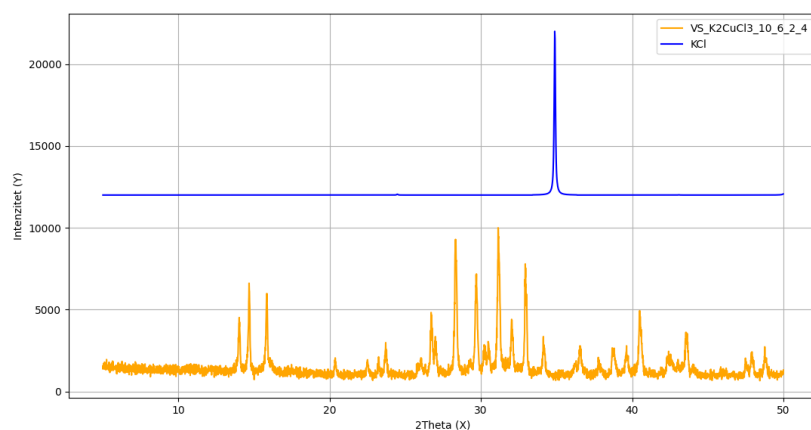


Slika 27. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) klorida (narančasto) s referentnim difraktogramom kalijev bakrova(I) klorida (plavo)

Usporedbom dobivenog difraktograma kalijev bakrova(I) klorida s referentnim difrakcijskim podacima bakrova(I) klorida primijećeno je kako se pik pri vrijednosti $2\theta = 28^\circ$ preklapa s pikom difraktograma bakrova(I) klorida.

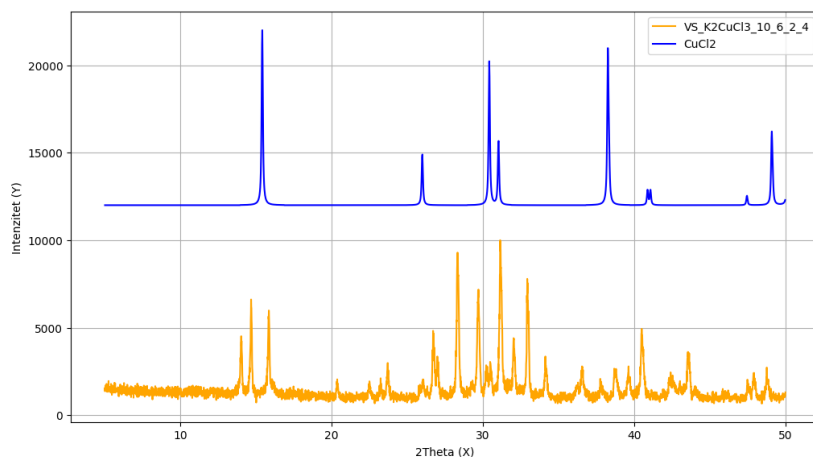


Slika 28. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) klorida (narančasto) s referentnim difraktogramom bakrova(I) klorida (plavo)



Slika 29. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) klorida (narančasto) s referentnim difraktogramom kalijeva klorida (plavo)

Pik pri vrijednosti $2\theta = 41^\circ$ ne može se primijetiti kao karakteristična vrijednost niti na referentnom difraktogramu bakrova(I) klorida niti na referentnom difraktogramu kalijeva klorida (Slika 29). Stoga se, s obzirom na iznimnu oksidacijsku tendenciju bakrova(I) klorida u bakrov(II) klorid pretpostavlja kako je riječ o malom postotku nečistoće u obliku bakrova(II) klorida.

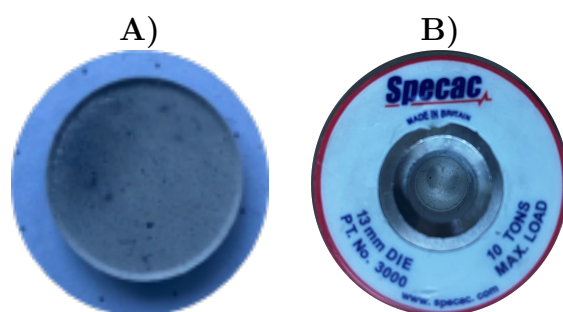


Slika 30. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog kalijev bakrova(I) klorida (narančasto) s referentnim difraktogramom bakrova(II) klorida (plavo)

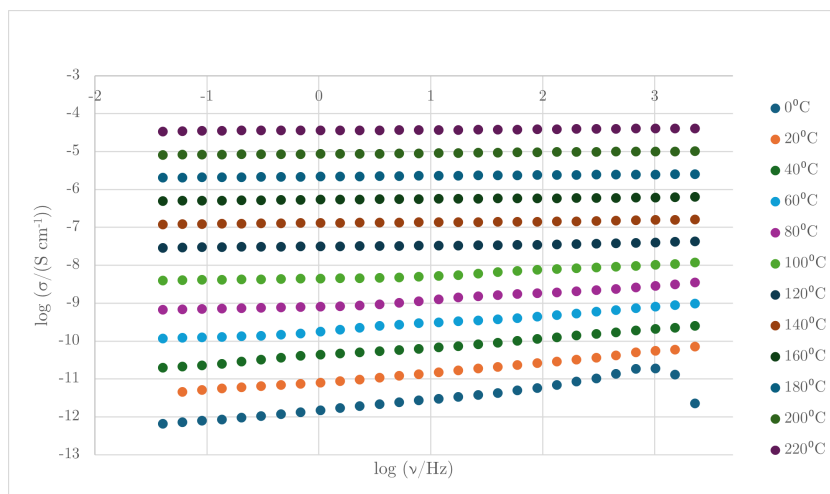
Usporedbom dobivenog difraktograma kalijev bakrova(I) klorida s referentnim difrakcijskim podacima bakrova(II) klorida primijećeno je kako se pik pri vrijednosti $2\theta = 41^\circ$ preklapa s jednim od pikova difraktograma bakrova(II) klorida (Slika 30).

4.2.2 Impedancijska spektroskopija K_2CuCl_3

Kao što je bio slučaj prilikom izrade pastile od K_2CuBr_3 (poglavlje 4.1.2), prilikom izrade pastile od K_2CuCl_3 također dolazi do pojave crne diskoloracije (Slika 31A). Primijećeno je kako i minimalna količina pritiska - kao što je postavljanje utega za prešanje na uzorak - uzrokuje pojavu crnih točaka (Slika 31B). Kao i kod K_2CuBr_3 , diskoloracija nestaje ukoliko se pastila ponovno samelje pomoću tarionika i tučka te se pojavljuje neovisno o jačini primijenjena pritiska.



Slika 31. Prikaz: A) diskoloracije pastile K_2CuCl_3 , B) diskoloracije uzorka prilikom korištenja utega



Slika 32. Spektar provodnosti za K_2CuCl_3

Provodnost K_2CuCl_3 ispitana je pri rasponu frekvencija od 0,04 Hz do 10^6 Hz te pri rasponu temperatura od $0^\circ C$ do $220^\circ C$. Ovaj uzorak nije ispitana pri $240^\circ C$ zato što je prilikom pokušaja mjerenja došlo do difundiranja zlata kroz pastilu te pojave kratkog spoja. Slikom 32 prikazan je spektar provodnosti za K_2CuCl_3 pri navedenim temperaturama. Pri temperaturama ispod $60^\circ C$, kao i kod K_2CuBr_3 , nije postignuta frekvencijski neovisna provodnost, što onemogućuje određivanje vrijednosti istosmjerne provodnosti. Vrijednosti istosmjerne provodnosti za K_2CuCl_3 pri temperaturama višim od $60^\circ C$ prikazane su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti istosmjerne provodnosti za K_2CuCl_3 pri različitim temperaturama

| $t, ^\circ C$ | $\sigma_{DC}, S\ cm^{-1}$ |
|---------------|---------------------------|
| 60 | 1,172E-10 |
| 80 | 6,763E-10 |
| 100 | 3,956E-09 |
| 120 | 2,901E-08 |
| 140 | 1,233E-07 |
| 160 | 5,312E-07 |
| 180 | 2,243E-06 |
| 200 | 9,171E-06 |
| 220 | 3,771E-05 |

Za razliku od referentne vrijednosti istosmjerne provodnosti pri 400K koja iznosi $1,1 \times 10^{-7}$ $S\ cm^{-1}$, vrijednost istosmjerne provodnosti dobivenog K_2CuCl_3 pri 413,15K ($140^\circ C$) iznosi $1,2 \times 10^{-7}$ $S\ cm^{-1}$.

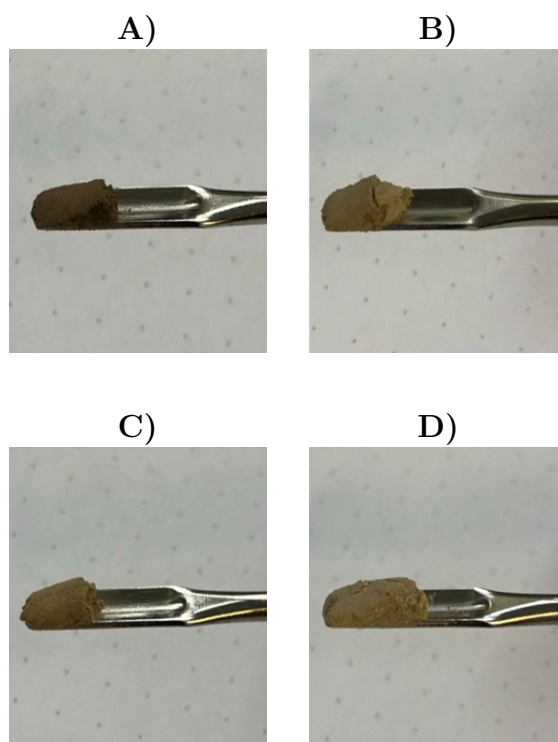
U usporedbi s referentom vrijednosti energije aktivacije koja prema literaturi iznosi 0,36 eV, energija aktivacije dobivenog K_2CuCl_3 iznosi 1,12 eV.

$$\text{relativna razlika}_{K_2CuCl_3} = \left| \frac{(1,1 \times 10^{-7} - 1,2 \times 10^{-7}) S \text{ cm}^{-1}}{1,1 \times 10^{-7} S \text{ cm}^{-1}} \right| \cdot 100\% = 12,09\%$$

Kao ni za K_2CuBr_3 (poglavlje 4.1.2), blagi pad u vrijednosti provodnosti pri višim temperaturama u nisko frekvencijskoj regiji nije primijećen ni za K_2CuCl_3 . Činjenica da navedeno nije primijećeno, promjena boje uzorka te vrijednost energije aktivacije ukazuju na to da je i kod ovog uzorka riječ o elektronskoj, a ne ionskoj provodnosti.

4.3 Kalijevi bakrovi(I) jodidi (K_2CuI_3 , KCu_4I_5)

Slikom 33 prikazane su preliminarne sinteze kalijevih bakrovih(I) jodida, K_2CuI_3 i KCu_4I_5 .



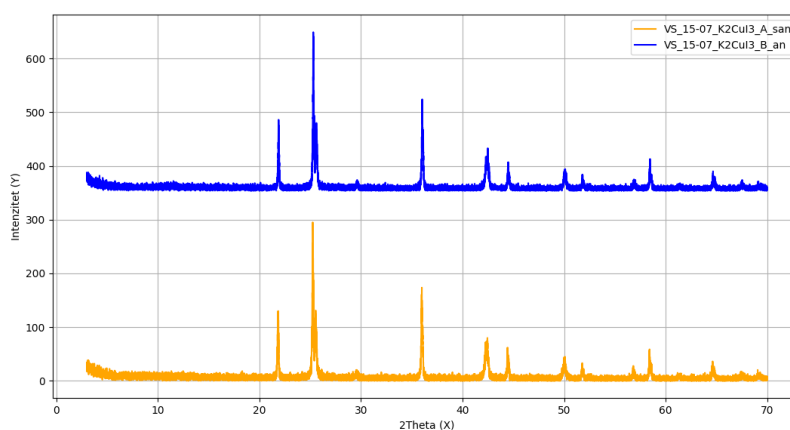
Slika 33. Prikaz dobivenog: A) KCu_4I_5 , B) K_2CuI_3 , C) K_2CuI_3 uz acetonitril, D) K_2CuI_3 uz suhi acetonitril

Sinteza K_2CuI_3 provedena je na tri načina: finim mljevenjem (Slika 33B), mljevenjem uz malu količinu acetonitrila (Slika 33C) te mljevenjem uz malu količinu suhog acetonitrila (Slika 33D). Potonja dva slučaja (Slika 33C, 33D) ne razlikuju se prema izgledu, dok je vidljivo kako je finim mljevenjem dobiven produkt malo intenzivnijeg obojenja. To se može

tumačiti kao neizreagirani bakrov(I) jodid koji je u teoriji bijele boje, no s vremenom ima tendenciju promjene boje preko sive u smeđu [43]. Također je moguće da jodidni anion, uslijed svoje veličine - ionski radijus mu iznosi 2,20 Å - ima slične interakcije s d-orbitalama bakrova(I) kationa kao što je slučaj kod bromidnog aniona [45]. Produkt preliminarne sinteze KCu_4I_5 (Slika 33A) vidno je tamniji od bilo kojeg produkta preliminarne sinteze K_2CuI_3 , što se također može tumačiti kao veći doprinos bakrova(I) jodida (Tablica 1).

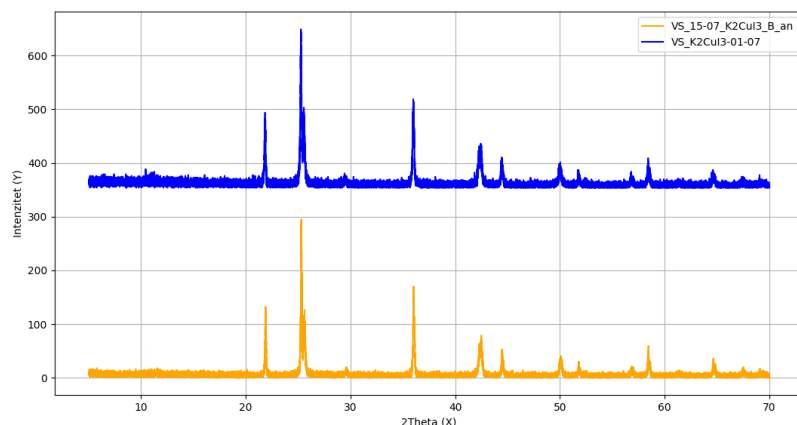
4.3.1 Difrakcija K_2CuI_3 i KCu_4I_5 na prahu

Slikom 34 prikazana je usporedba sinteze K_2CuI_3 uz acetonitril te uz suhi acetonitril. Kao što je vidljivo, nema znatnih razlika u prikazanim difraktogramima te se može zaključiti kako sušenje acetonitrila ne utječe na tu reakciju te se ovi difraktogrami za buduće usporedbe mogu smatrati ekvivalentnima.



Slika 34. Prikaz usporedbe difraktograma K_2CuI_3 uz acetonitril (narančasto) i K_2CuI_3 uz suhi acetonitril (plavo)

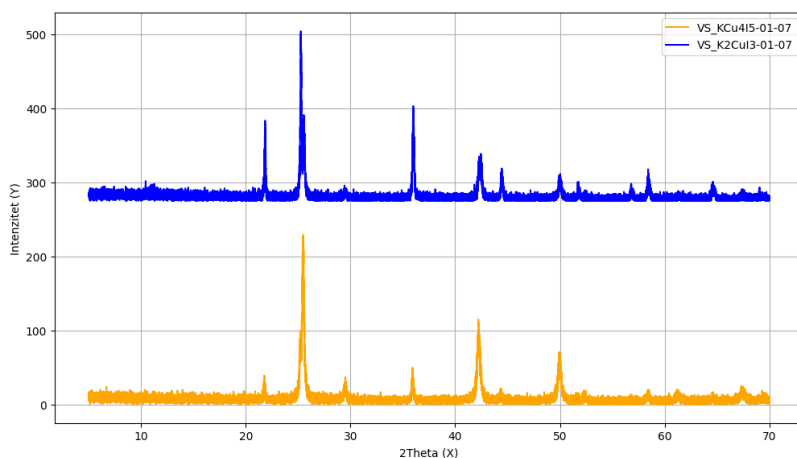
Slikom 35 prikazana je usporedba sinteza K_2CuI_3 finim mljevenjem te uz acetonitril. Kao što je bio slučaj i s prethodnom usporedbom (Slika 34), nisu vidljive nikakve signifikantne razlike u ova dva difraktograma, iz čega se zaključuje kako dodavanje acetonitrila ne utječe na stvaranje - ili nedostatak stvaranja - produkta.



Slika 35. Prikaz usporedbe difraktograma K_2CuI_3 dobivenog finim mljevenjem (plavo) i difraktograma K_2CuI_3 uz acetonitril (narančasto)

Kao što je vidljivo na slici 36, difraktogrami K_2CuI_3 i KCu_4I_5 bitno se ne razlikuju.

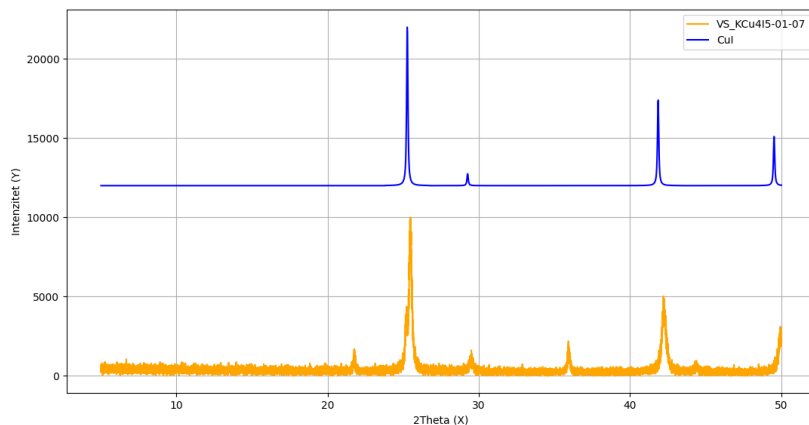
Difraktogram K_2CuI_3 pokazuje intenzivnije pikove pri vrijednostima $2\theta = 23^\circ, 36^\circ, 55^\circ, 57^\circ, 65^\circ$. Difraktogram KCu_4I_5 pokazuje intenzivnije pikove pri vrijednostima $2\theta = 42^\circ, 49^\circ, 68^\circ$.



Slika 36. Prikaz usporedbe difraktograma dobivenog K_2CuI_3 (plavo) i difraktograma dobivenog KCu_4I_5 (narančasto)

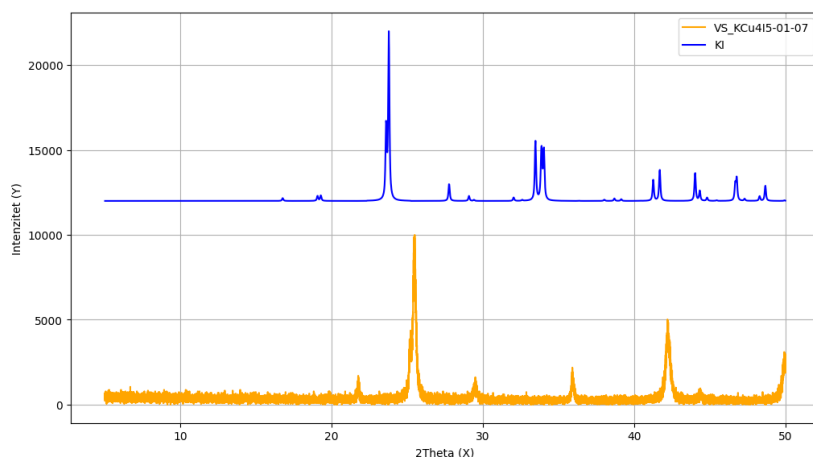
Te minimalne razlike u prikazanim difraktogramima mogu se tumačiti na nekoliko načina. Prva je mogućnost da je došlo do nastajanja jednog te istog spoja u oba slučaja, što bi značilo kako postoji svojevrsni "strop" u stehiometrijskim omjerima reakcije: pri pokušaju sinteze KCu_4I_5 , masa bakrova(I) jodida je znatno veća nego pri pokušaju sinteze K_2CuI_3 , što znači da se pikovi bakrova(I) jodida moraju vidjeti minimalno u difraktogramu KCu_4I_5 . Druga je mogućnost da uopće nije došlo do reakcije pri danim uvjetima te da su oba ova difraktograma zapravo spoj difraktograma reaktanata.

U svrhu eliminacije barem jedne od hipoteza uspoređeni su difraktogrami KCu_4I_5 i bakrova(I) jodida kako bi se zaključilo vide li se pikovi bakrova(I) jodida na difraktogramu KCu_4I_5 .



Slika 37. Prikaz usporedbe referentnog difraktograma bakrova(I) jodida (plavo) i difraktograma dobivenog KCu_4I_5 (narančasto)

Kao što je vidljivo na slici 37, referentni difraktogram bakrova(I) jodida se s dobivenim difraktogramom KCu_4I_5 preklapa pri vrijednostima od $2\theta = 26^\circ$, 29° , 42° , 49° . Preostali neidentificirani pikovi KCu_4I_5 nalaze se na vrijednostima $2\theta = 23^\circ$ te $2\theta = 36^\circ$. Usporedbom dobivenog difraktograma KCu_4I_5 s referentnim difraktogramom kalijeva jodida vidljivo je kako ne dolazi do preklapanja niti jednog od navedenih pikova (Slika 38).



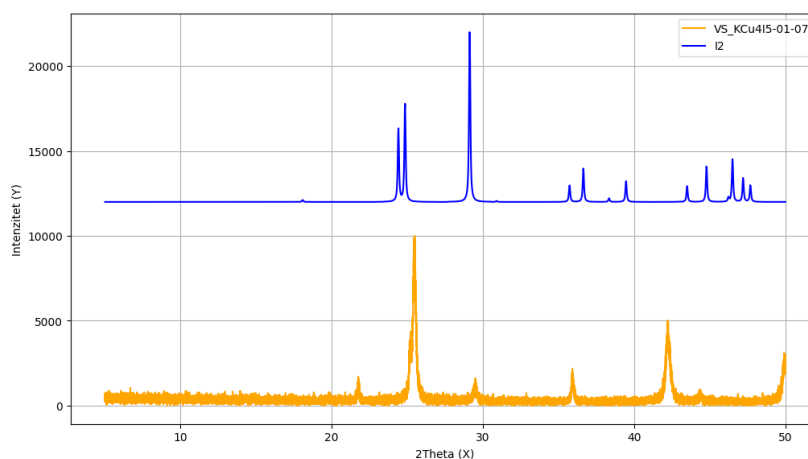
Slika 38. Prikaz usporedbe referentnog difraktograma kalijeva jodida (plavo) i difraktograma dobivenog KCu_4I_5 (narančasto)

Budući da postoje "nesvrstani" pikovi na difraktogramu KCu_4I_5 koji ne pripadaju niti kalijevu jodidu niti bakrovu(I) jodidu, eliminirana je hipoteza da su dobiveni difraktogrami (Slika 36) samo spoj difraktograma reaktanata. Stoga se postavlja pitanje kojem spoju pripadaju nesvrstani pikovi. Postavlja se hipoteza kako je riječ o jednoj od sljedeće tri mogućnosti: a) dolazi do nastajanja CuI_2 , b) dolazi do nastajanja poznatog, ali iznimno nestabilnog spoja, c) dolazi do nastajanja potpuno novog, nepoznatog spoja.

Iako nije nemoguće da dolazi do nastajanja CuI_2 , ta se hipoteza ni na koji način ne može dokazati niti opovrgnuti jer difrakcijski podaci za bakrov(II) jodid nisu poznati. Razlog tomu leži u izrazitoj nestabilnosti bakrova(II) kationa u pristunosti jodidnog aniona, što dovodi do redukcije bakrova(II) kationa u bakrov(I) kation; ta reakcija često rezultira formiranjem bakrova(I) jodida te elementarnog joda.



Ukoliko se pretpostavlja da dolazi do nastajanja već postojećeg spoja, javlja se pitanje o kojem je spoju riječ. S obzirom na to da je jedini poznati kalijev bakrov(I) jodid, KCu_4I_5 , izrazito nestabilan pri sobnoj temperaturi, može se zaključiti kako je jedna mogućnost da je došlo do nastajanja više spojeva, a ne jedne dvosoli. Tako se, primjerice, može postaviti pitanje dolazi li do stvaranja elementarnog joda kao jednog od produkata takve reakcije, kao što je slučaj u jednadžbi (11).



Slika 39. Prikaz usporedbe dobivenog difraktograma KCu_4I_5 (narančasto) s referentnim difraktogramom elementarnog joda (plavo)

Kao što je vidljivo na slici 39, na području od $2\theta = 23^\circ$ ne postoje pikovi koji odgovaraju pikovima elementarnog joda. U području $2\theta \in \langle 35^\circ, 37^\circ \rangle$ javljaju se dva pika na difraktogramu elementarnog joda koji vrlo vjerojatno nisu odgovorni za nesvrstani pik pri $2\theta = 36^\circ$ na difraktogramu KCu_4I_5 .

Zadnja opcija, da je došlo do nastajanja još nepoznatnog spoja, nije nemoguća, no najvjerojatnije je riječ o relativno nestabilnom spoju zato što su intenziteti neidentificiranih pikova relativno niski u usporedbi s intenzitetima identificiranih pikova bakrova(I) jodida. Svakako je moguće da je došlo do nastajanja novih kristalnih ravnina - u usporedbi s već poznatim kristalnim ravninama bakrova(I) jodida i kalijeva jodida - koje su rezultat interakcije između bakrovih i kalijevih iona unutar jodidne rešetke.

5 Zaključak

Istražena je mogućnost sinteze odabranih anorganskih dvostrukih soli stehiometrije K_2CuX_3 ($X = Br, Cl, I$) te KCu_4I_5 mehanokemijskim putem. Mljevenje je provedeno u trajanju od 30 minuta pri sobnoj temperaturi te su kalijev bakrov(I) klorid i kalijev bakrov(I) bromid uspješno dobiveni. Prijašnje sinteze kalijev bakrova(I) klorida provodile su se mljevenjem pri $125^\circ C$ u trajanju od četiri tjedna, dok se sinteza kalijev bakrova(I) bromida provodila otopinskom sintezom [13]. U ovom radu pokazano je kako se te dvije dvosoli mogu sintetizirati mehanokemijski u puno kraćem vremenskom periodu te pri energetski prihvatljivijim uvjetima.

Osim navedenih dvosoli, provedene su preliminarne sinteze kalijevih bakrovih(I) jodida K_2CuI_3 i KCu_4I_5 , no ove dvosoli nisu dobivene. Iako u slučaju kalijevih bakrovih(I) jodida nisu dobiveni željeni produkti, ovaj je rezultat očekivan s obzirom na to da ne postoji dokaz postojanja K_2CuI_3 te s obzirom na iznimnu nestabilnost KCu_4I_5 [11, 13]. Pokazano je kako niti preliminarna sinteza K_2CuI_3 uz malu količinu acetonitrila ($10 \mu L$) ne rezultira željenim produktom.

Ispitana je provodnost dobivenih spojeva, K_2CuBr_3 i K_2CuCl_3 . Dobivene vrijednosti provodnosti se od literaturnih podataka razlikuju za 12,09% (K_2CuCl_3) i 11,35% (K_2CuBr_3), a uz to se vrijednosti energija aktivacije uvelike razlikuju naspram literaturnih podataka. Na temelju ovih podataka može se zaključiti kako navedene dvosoli nemaju ionsku, već elektronsku provodnost.

U svrhu primjene dvostrukih anorganskih soli u optoelektroničkoj industriji te u srodnim industrijama, potrebno je provesti daljnja istraživanja o svojstvima istih.

Literatura

- [1] S. Lukin et al., Mechanochemical Metathesis between AgNO_3 and NaX ($X = \text{Cl, Br, I}$) and Ag_2XNO_3 Double-Salt Formation, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 12200-12208
- [2] I. Freund, *Science Progress in the Twentieth Century (1906-1916)*, Sage Publications, Ltd., 1907., str. 135-159
- [3] A.W. Schlueter, R.A. Jacobson, R.E. Rundle, A redetermination of the Crystal Structure of CsCuCl_3 , *Inorg. Chem.* **5** (1966) 277-280
- [4] J.F. Reynes, F. Leon, F. Garcia, Mechanochemistry for Organic and Inorganic Synthesis, *ACS Org. Inorg. Au* **4** (2024) 432-470
- [5] L.E. Wenger, T.P. Hanusa, Synthesis without solvent: consequences for mechanochemical reactivity, *Chem. Commun.* **59** (2023) 14210-14222
- [6] P. Baláž et al., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7571-7637
- [7] <https://www.sciencephoto.com/media/1162114/view/mohr-s-salt> (preuzeto 24. studenog 2024.)
- [8] https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_ferricyanide (preuzeto 24. studenog 2024.)
- [9] G. Pass, H. Sutcliffe, Double salts, u: G. Pass, H. Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, Dordrecht, Springer, (1974) 68-70
- [10] T.D. Creason et al., K_2CuX_3 ($X = \text{Cl, Br}$): All-Inorganic Lead-Free Blue Emitters with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield, *Chem. Mater.* **32** (2020) 6197-6205
- [11] S. Hull et al., Crystal Structures and Ionic Conductivities of Ternary Derivatives of the Silver and Copper Monohalides - I. Superionic Phases of Stoichiometry MA_4I_5 : RbAg_4I_5 , KAg_4I_5 , and KCu_4I_5 , *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 363-371
- [12] C.B. Shoemaker, Relationships Between Structures Derived from Complex Halogenides R_2MX_3 , *Z. Kristallogr.* **137** (1973) 225-239
- [13] S. Hull, P. Berastegui, Crystal structures and ionic conductivities of ternary derivatives of the silver and copper monohalides-II: ordered phases within the $(\text{AgX})_x-(\text{MX})_{1-x}$ and

- (CuX)_x-(MX)_{1-x} (*M* = K, Rb and Cs, *X* = Cl, Br and I) systems, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 3156-3173
- [14] T. Friščić, New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7599-7605
- [15] S. Karki et al., Powder X-ray Diffraction as an Emerging Method to Structurally Characterize Organic Solids, *Org. Lett.* **9** (2007) 3133
- [16] T. Friščić et al., The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: a solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome, *CrystEngComm* **11** (2009) 418-426
- [17] M. Zbačnik et al., Polymorphism control in the mechanochemical and solution-based synthesis of a thermochromic Schiff base, *CrystEngComm* **17** (2015) 7870-7877
- [18] D. Hasa et al., Cocrystal Formation through Mechanochemistry: from Neat and Liquid-Assisted Grinding to Polymer-Assisted Grinding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 7371-7375
- [19] <https://next-gen.materialsproject.org/materials> (pristup 13. studenog 2024.)
- [20] <http://www.insolidotech.org/ist500.html> (pristup 24. rujna 2024.)
- [21] <http://www.insolidotech.org/plastic-vessels.html> (pristup 24. rujna 2024.)
- [22] <https://www.retsch.com/files/5771/expert-guide-milling.pdf> (pristup 22. listopada 2024.)
- [23] <https://www.britannica.com/science/mineral-chemical-compound> (pristup 22. listopada 2024.)
- [24] P. Baláž, High-Energy Milling, u: P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, 2008., str. 103-119
- [25] https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html (pristup 24. rujna 2024.)
- [26] A. Rogina, Rendgenska difrakcija - priroda rendgenskih zraka, 6. predavanje iz kolegija *Struktura i svojstva materijala*, ak. god. 2023./2024.
- [27] <http://www.mindstreamacademy.org/general/can-xrd-analysis-reveal-lead-in-soil.htm> (preuzeto 10. listopada 2024.)

- [28] <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/> (pristup 24. rujna 2024.)
- [29] <https://www.crystallography.net/cod/> (pristup 24. rujna 2024.)
- [30] M. Petruschke, *Tribochemistry, Acta Polym.* **36** (1985) 400-401
- [31] H. Kulla et al., Warming up for mechanosynthesis – temperature development in ball mills during synthesis, *Chem. Commun.* **53** (2017) 1664–1667
- [32] Y. S. Kwon et al., Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *J. Alloys. Compd.* **346** (2002) 276-281
- [33] Y.S. Zholdassov et al., Kinetics of primary mechanochemical covalent-bond-forming reactions, *RSC Mechanochem.* **1** (2024) 11-32
- [34] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649-7659
- [35] S. Chandra, *Superionic Solids: Principles and Applications*, Amsterdam, 1981., str. 878-879
- [36] A. Žužić, Priprava stroncijem dopiranih manganita za višestruku primjenu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2024) (Doktorska disertacija)
- [37] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/impedancija> (pristup 22. studenog 2024.)
- [38] A. K. Jonscher, A new understanding of the dielectric relaxation of solids, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2037-2060
- [39] R.N. Keller, H.D. Wrcoff, L.E. Marchi, Copper(I) Chloride, u: W.C. Fernelius, *Inorganic Syntheses, Volume II*, New York, McGraw-Hill Book Company, 1946., str. 1-3
- [40] <https://specac.com/product/sample-preparation-equipment/pellet-dies/> (pristup 24. studenog 2024.)
- [41] Quorum Technologies Ltd korisnički priručnik za SC7620 Mini Sputter Coater (OM-SC7620)
- [42] <https://www.quasi-s.com.sg/product/quorum-sc7620-sem-sputter-coater/>(pristup 24. studenog 2024.)
- [43] BLD Pharmatech GmbH Safety Data Sheet, CAS-No: 7681-65-4

- [44] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Metal_to_Ligand_and_Ligand_to_Metal_Charge_Transfer_Bands](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Metal_to_Ligand_and_Ligand_to_Metal_Charge_Transfer_Bands) (pristup 2. prosinca 2024.)
- [45] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* **32** (1976) 751-767