

## سنتز، شناسایی و بررسی ساختار بلوری کمپلکس جدید Sr (II) و Cu(II)، یک پیشساز جهت تهیه کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> با قابلیت کاربرد در تولید گاز هیدروژن

زهرة رزم آرا\*

استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زابل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۰/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۰۵

### چکیده

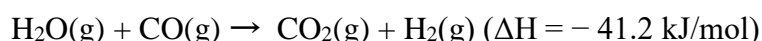
کمپلکس جدید ناجور هسته  $(CS) [(Sr(OH)_2)_6Cu(H_2O)_4 Sr_2 (dipic)_4(OH_2)_2]_n \cdot nH_2O$  که  $dipic^{2-}$  عبارتست از پیریدین ۲ و ۶-دی کربوکسیلاتو تحت امواج التراسونیک تهیه شد. ساختار کمپلکس CS به طور کامل توسط تجزیه عنصری، طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و پراش پرتو X تک بلور (SC-XRD) شناسایی شد. نتایج آنالیز کریستالوگرافی کمپلکس CS نشان داد که این کمپلکس در ساختار تری کلینیک با گروه فضایی P-1 متبلور شده است. همچنین این آنالیز وجود تعداد زیادی پیوند هیدروژنی O...H-O که نقش اساسی در ایجاد شبکه سه بعدی دارند را تایید می کند. سپس کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> از تجزیه حرارتی کمپلکس CS در دمای ۶۰۰°C و در حضور پایه سیلیکا تهیه شد. در ادامه کاتالیست های مرجع Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش های هم رسوبی و تلقیح نیز تهیه شدند و بوسیله روش های طیف سنجی زیر قرمز، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مساحت سطح ویژه (BET) شناسایی شدند. نتایج حاصل از این مطالعات نشان داد که کاتالیست حاصل از تجزیه حرارتی کمپلکس CS دارای اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح ویژه بزرگتری نسبت به دو کاتالیست مرجع است. به منظور تولید گاز هیدروژن، واکنش جابجایی آب-گاز (WGS) در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۲۰°C بر سطح کاتالیست های Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> انجام شد. بررسی اثر دما نشان داد که در ۳۸۰°C فعالیت کاتالیزوری هر سه کاتالیست در بالاترین مقدار خود قرار دارد. همچنین بالاترین عملکرد کاتالیزوری مربوط به کاتالیستی است که از کمپلکس CS مشتق شده است. این عملکرد کاتالیزوری بالا به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیست تهیه شده نظیر اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح ویژه بیشتر نسبت داده شد.

**کلمات کلیدی:** کمپلکس Cu-Sr، ساختار بلوری، کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub>، واکنش جابجایی آب-گاز، گاز هیدروژن.

### ۱- مقدمه

کمپلکس های معدنی بخش مهمی از فناوری مورد استفاده در ساخت کاتالیزورها و داروهای نظیر داروهای ضد سرطان و آنتی بیوتیک ها هستند. در تحقیقی که توسط Burdette و همکارانش ارائه شد [۱ تا ۳]، مشخص شد که تاثیر پذیری برخی از داروها پس از اتصال به یونهای فلزی افزایش می یابد. در یک مطالعه دیگر نتایج پژوهشها نشان داد که پس از اتصال مشتقات کومارین به لانتانیدها، کمپلکس های حاصل خواص ضد سرطانی بیشتری را از خود نشان می دهند [۴ و ۵].

همچنین مشخص شده است که کمپلکس‌های مس حاوی آسپرینها به عنوان عوامل ضد التهاب، ضد سرطان و ضد انعقاد دارای عملکرد بهتری نسبت به لیگاند آزاد آسپرین هستند [۶]. Zhang و همکارانش تعدادی از پلیمرهای معدنی حاوی مشتقات ایمیدازول و یونها  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  را تهیه کردند و نشان دادند که این پلیمرها می‌توانند در حذف مولکولهای آلی و یونهای فلزی سمی از آبهای آلوده بسیار گزینش پذیر عمل نمایند [۷]. کمپلکس‌های معدنی به روشهای متفاوتی مانند هیدروترمال، الکتروشیمیایی، امواج مایکروویو و مافوق صوت تهیه می‌شوند. یکی از کاربردهای مهم کمپلکس‌های معدنی استفاده از آنها به عنوان پیشساز در تهیه نانوذرات است. روش به کار رفته در تهیه نانو ذرات برای کاربردهای کاتالیستی آنها بسیار مهم است، زیرا اندازه، شکل و پایداری ذرات تهیه شده، میزان کارایی کاتالیستی این نانو ذرات را تعیین می‌کند [۸ تا ۱۱]. استفاده از پیش‌سازهای معدنی روش جدیدی است که اخیراً توسط عده‌ای از محققین برای تهیه نانو ذرات فلزی استفاده شده است [۱۲ تا ۱۴]. با استفاده از این روش می‌توان نانو اکسیدهای فلزی خالص با قابلیت کنترل اندازه، شکل و توزیع مناسب ذرات را بدست آورد. مواد نانو ساختار رفتارهای متفاوتی را در مغناطیس، کاتالیست، الکترونیک و بسیاری دیگر از حوزه‌ها نسبت به مواد توده از خود نشان می‌دهند [۱۵]. پژوهش در زمینه نانو کالیستها باعث تهیه کاتالیست‌های جدید و تواناتر برای صنایع شیمیایی، انرژی و زیست محیطی شده است. پیش از این تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از نانو ذرات اکسیدی به عنوان کاتالیست ناهمگن در فرایند جابجایی آب- گاز به منظور تهیه گاز هیدروژن صورت گرفته است [۱۶ تا ۱۹]. واکنش جابجایی آب- گاز همانطور که در معادله زیر نشان داده شده است یک واکنش شیمیایی است که طی آن کربن مونوکسید در واکنش با بخار آب، تولید کربن دی اکسید و گاز هیدروژن می‌کند.



این واکنش به دلیل تولید گاز هیدروژن که کاربردهای بسیار زیادی در صنعت دارد یک واکنش بسیار مهم به شمار می‌آید. مطالعات نشان می‌دهد که تهیه کاتالیست‌های جدید به روش تجزیه حرارتی کمپلکس‌های معدنی می‌تواند عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌ها را افزایش دهد و همچنین کاتالیست‌های دو فلزی نسبت به کاتالیست‌های تک فلزی دارای عملکرد کاتالیزوری بالاتری در فرایندهای نظیر جابجایی آب- گاز هستند [۲۰ تا ۲۳]. پیش از این ساحلی و همکاران با استفاده از روش تجزیه حرارتی کمپلکس معدنی، کاتالیست  $\text{Co-Zn/SiO}_2$  را تهیه کردند [۲۴]، نتایج حاصل از مطالعات آنها نشان داد که کاتالیست حاصل در فرایند فیشر- تراپش دارای کارایی کاتالیستی بالایی است. در این پژوهش، ابتدا پلیمر جدید معدنی  $[(\text{Sr}(\text{OH})_2)_6\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Sr}_2 (\text{dipic})_4(\text{OH}_2)_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  توسط امواج التراسونیک تهیه شد و سپس ساختار آن توسط طیف سنجی پراش پرتو X تک بلور مورد مطالعه و شناسایی قرار گرفت. در مرحله بعد کاتالیست دو فلزی  $\text{Cu-Sr/SiO}_2$  از تجزیه حرارتی کمپلکس CS در دمای  $600^\circ\text{C}$  تهیه شد و پس از شناسایی به عنوان کاتالیست اصلی در واکنش جابجایی آب- گاز مورد استفاده قرار گرفت. به منظور مقایسه عملکرد کاتالیست تهیه شده، دو کاتالیست مرجع  $\text{Cu-Sr/SiO}_2$  به روش تلقیح و

همرسوبی نیز تهیه شد. سپس عملکرد آنها در واکنش جابجایی آب- گاز به منظور تولید گاز هیدروژن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

استرانسیوم نیترات  $Sr(NO_3)_3$ ، مس نیترات چهار آب  $Cu(NO_3)_6 \cdot 4H_2O$ ، پیریدین ۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید و سیلیکا ( $SiO_2$ ) از شرکت های مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند. برای شناسایی و مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی کمپلکس CS و کاتالیست های تهیه شده در این تحقیق از دستگاهها و روش های مختلفی استفاده شد. آنالیز عنصری CHN توسط دستگاه Perkin-Elmer 2400 انجام شد. طیف زیر قرمز توسط دستگاه طیف سنجی Jasco FT/IR-430 به صورت قرص KBr در محدوده فرکانسی ۴۰۰ تا  $cm^{-1}$  گرفته شد. آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTA در اتمسفر نیتروژن و در محدوده دمایی محیط تا  $700^\circ C$  با نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  با استفاده از دستگاه MIRA3TESCAN- XMU گرفته شد. الگوی پراش پرتو ایکس توسط دستگاه Philips X-Pert MPD و با استفاده از تابش Cu-K $\alpha$  و مونو کروماتور گرافیتی در طول موج  $1.54184 \text{ \AA}$  ثبت شد. تصاویر SEM جهت بررسی مورفولوژی کاتالیست های تهیه شده با استفاده از دستگاه VEGA\TESCAN-XMU گرفته شد. اندازه گیری مساحت سطح ویژه (BET) توسط دستگاه Quantachrome مدل NOVA 4200 گرفته شد.

### ۲-۲- تهیه کمپلکس CS

برای تهیه کمپلکس CS، مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۳ مولار استرانسیوم نیترات ( $10^{-3} \text{ mol/L}$ ) و ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار مس نیترات چهار آب ( $10^{-1} \text{ mol/L}$ )، تحت امواج التراسونیک با فرکانس ۲۰ KHz و حداکثر توان خروجی ۸۰ W قرار گرفت. به این محلول، ۲۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۴ مولار ( $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) پیریدین ۲ و ۶-دی کربوکسیلیک اسید که قبلاً توسط محلول سود ( $0.8 \text{ mol/L}$ ) دی پروتونه شده بود، اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت، سپس صاف شده و حلال آن در دمای اتاق تبخیر شد. پس از گذشت چندروز و تبخیر بخشی از حلال، بلورهای کمپلکس CS با بازده ۵۳ درصد حاصل شدند. نتایج تجزیه عنصری کمپلکس  $C_{28}H_{40}Cu_1N_4O_{33}Sr_3$  (وزن مولکولی ۱۲۷۳/۶۲): نئوری : C : ۲۸/۳۸ ، H : ۳/۱۴ ، N : ۴/۳۹. تجربی : C : ۲۸/۳۲ ، H : ۳/۱۳ ، N : ۴/۳۷.

### ۲-۳- تهیه کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS

برای تهیه کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> مقدار ۱ میلی مول (۰/۸۴۶ g) کمپلکس CS و ۱۰ میلی مول سیلیکا (۰/۶ g) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. مخلوط حاصل در دمای ۳۰۰°C هم زده شد تا حلال به طور کامل تبخیر شده و خشک گردد. سپس پیشساز بدست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰°C در یک کوره الکتریکی مخصوص تجزیه حرارتی کلسینه شد.

### ۲-۴- تهیه کاتالیست مرجع Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش تلقیح

برای مقایسه عملکرد کاتالیست دو فلزی Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، کاتالیست مرجع Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش تلقیح تر نیز تهیه شد. برای این منظور مقدار ۱۰ میلی مول (۰/۶ g) پودر سیلیکا به محلول آبی شامل ۱ میلی مول (۰/۲۱۱ g) استرانسیوم نترات و ۱ میلی مول (۰/۲۳۶ g) مس نترات چهار آبه اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۲ ساعت مخلوط شد و پس از خشک شدن در ۱۲۰°C به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰°C درجه تکلیس شد.

### ۲-۵- تهیه کاتالیست مرجع Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش همرسوبی

کاتالیست مرجع Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> به روش همرسوبی نیز تهیه شد. به منظور تهیه این کاتالیست، مقدار ۱۰ میلی مول پودر سیلیکا (۰/۶ g) به محلول آبی شامل ۱ میلی مول (۰/۴۰۴ g) استرانسیوم نترات و ۱ میلی مول (۰/۲۳۶ g) مس نترات چهار آبه اضافه شد و سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد تا یک مخلوط همگن بدست آید و سپس یک محلول سدیم بی کربنات به این مخلوط اضافه شد. pH سوسپانسیون توسط یک محلول سدیم هیدروکسید در دمای اتاق در مقداری برابر با ۹ کنترل شد. رسوب حاصل در دمای ۱۲۰°C خشک شد و سپس در دمای ۶۰۰°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

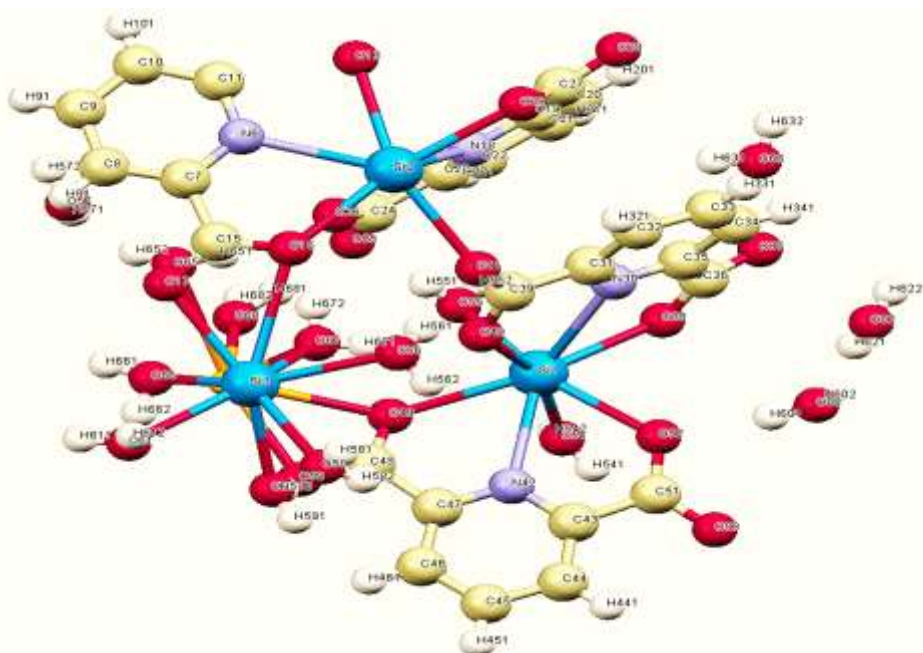
### ۲-۶- بلور شناسی با پراش پرتو ایکس

داده‌های پراش پرتو ایکس کمپلکس CS در دمای ۹۵ کلون با استفاده از پراش سنج four-circle KUMA KM4 مجهز به آشکارساز CCD دو بعدی و تکفام ساز گرافیتی ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) Mo K $\alpha$  جمع آوری شد. برای جمع آوری داده‌ها از برنامه CrysAlisPro و برای پالایش سلول، کاهش داده‌ها و تصحیح جذب تجربی از برنامه CrysAlis RED استفاده شد [۲۵]. ساختار بلور به روش مستقیم با استفاده از برنامه SHELXT-2014/7 حل شد و موقعیت همه اتمهای غیر هیدروژن مشخص شد، سپس توسط برنامه SHELXL-2018/3 پالایش شد [۲۷]. تمامی اتمهای هیدروژن در نقشه فوویه اختلافی واقع شده بودند. ساختار بلوری و انباشتگی این کمپلکس نیز با استفاده از نرم افزار مرکوری رسم شد.

## ۳- بحث ونتیجه گیری

## ۳-۱- شناسایی کمپلکس CS

به منظور تعیین ساختار بلوری این کمپلکس از پراش پرتو X تک بلور استفاده شد. جدول ۱، داده‌های بلوری و پالایش ساختار، جدول ۲ طول و زوایای پیوندی انتخابی و جدول ۳ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی کمپلکس CS را نشان می‌دهد. کمپلکس CS دارای سیستم بلوری تری کلینیک و گروه فضایی P-1 است. واحد بی‌تقارن کمپلکس CS که شامل مراکز Sr و Cu است در شکل ۱ نشان داده شده است. یکی از این مراکز فلزی یون استرانسیوم (Sr1) هشت کوئوردینه است که به دو لیگاند آب و دو لیگاند دایپیک متصل شده است. از آنجاییکه هر لیگاند دایپیک به صورت سه دندان به این مرکز متصل شده است، در مجموع هشت موقعیت در اطراف این مرکز فلزی توسط دو لیگاند دایپیک اشغال شده است. مرکز استرانسیوم دومی (Sr2) نیز در ساختار این کمپلکس مشاهده شد که نه کوئوردینه است و به دو لیگاند دایپیک سه دندان، دو مولکول آب و یک اتم اکسیژن از گروه کربوکسیلات لیگاند دایپیک مجاور متصل شده است. این اتم اکسیژن به عنوان پل میان Sr1 و Sr2 عمل می‌کند. سومین مرکز استرانسیوم (Sr3) نه کوئوردینه است و به هفت مولکول آب و دو اتم اکسیژن گروه‌های دایپیک مجاور متصل شده است. همچنین در ساختار این کمپلکس یک مرکز  $Cu^{2+}$  حضور دارد که هفت کوئوردینه است و به چهار لیگاند آب و سه اتم اکسیژن از پلهای کربوکسیلاتی گروه‌های دایپیک متصل به استرانسیوم کوئوردینه شده است.



شکل ۱- واحد بی‌تقارن کمپلکس CS

جدول ۱- داده‌های بلوری و پارامترهای ساختاری کمپلکس CS

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>1</sub> N <sub>4</sub> O <sub>33</sub> Sr <sub>3</sub>
Formula weight/g mol <sup>-1</sup>	1273.62
Temperature/K	95
Wave length	1.54180
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
a(Å)	13.2578(2)
b(Å)	13.8670(3)
c(Å)	14.7315(3)
α (°)	111.8224(18)
β (°)	93.5733(14)
γ (°)	110.5563(16)
Cell volume/ Å <sup>3</sup>	2295.49(9)
Z	۲
Calc. Density/mg m <sup>-3</sup>	1.843
Absorption coefficient/mm <sup>-1</sup>	1.33
F(000)	960
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.۰۴۲ x 0.۰۸۶ x 0.۳۸۶
Theta range for data collection/°0.76	4 to 95
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	36777
Independent reflections	9310
Max. and min transmission	0.66 and 0.76
Refinement method	Full-matrix least squares on F <sup>2</sup>
Goodness -of -fit on F <sup>2</sup>	0.8698
Final R indices [I > 2sigma (I)]	R1=0.047 (wR2=0.122)
R indices (all data)	R1=0.05 (wR2=0.125)

CS

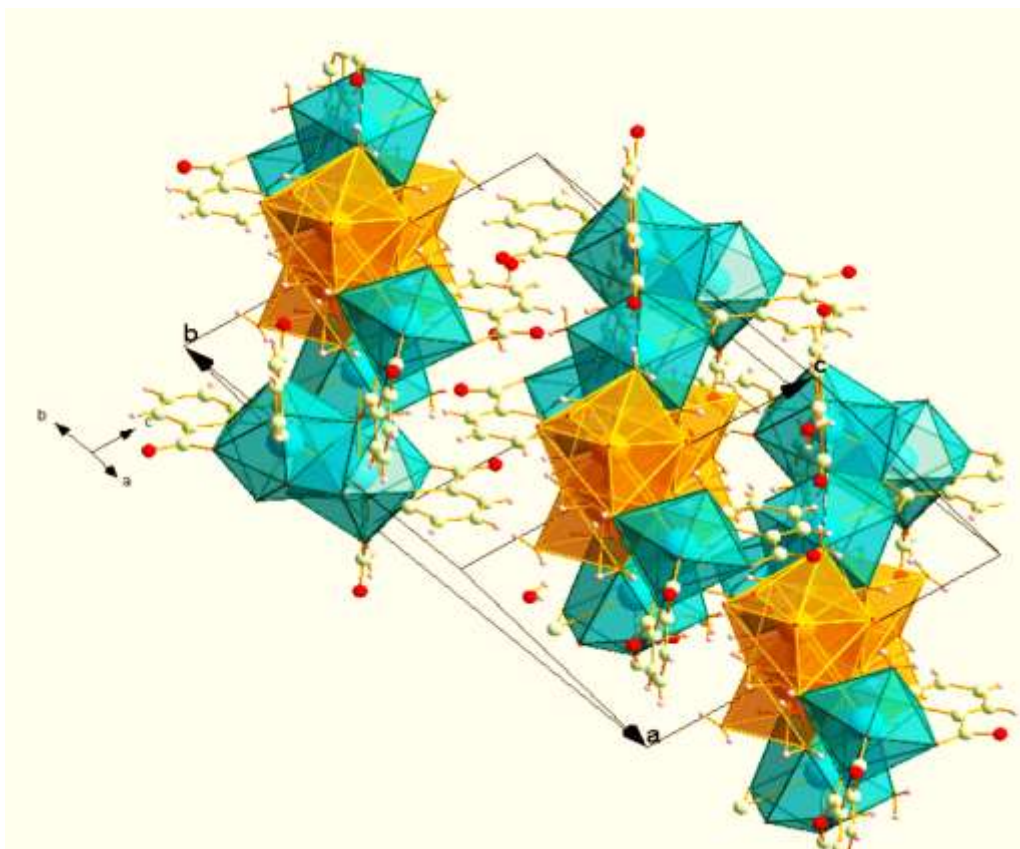
جدول ۲- طول و زوایای پیوندی انتخابی در کمپلکس

Cu - O50	2.439	O66 - Cu - O68	133.61
Cu - O66	2.481	O67 - Cu - O68	111.11
Cu - O67	2.504	O68 - Sr - O70	135.66
Cu - O68	2.257	O70 - Sr - O690	121.70
Sr-O68	2.603	C7 - N6 - C11	119.22
Sr - O70	2.580	N6 - C7 - C8	122.19
N6 - C7	1.339	N6 - C7 - C15	115.97
N6 - C11	1.331	C8 - C7 - C15	121.83
C7 - C8	1.389	C7 - C8 - C9	118.61
C7 - C15	1.522	C8 - C9 - C10	119.32
C8 - C9	1.387	C9 - C10 - C11	118.36
C10 - C11	1.397	C7 - C15 - O16	118.86
C11 - C12	1.522	C7 - C15 - O17	117.10
C12 - O13	1.250	O16 - C15 - O17	124.01
N18 - C19	1.339	N18 - C19 - C20	122.32
N18 - C23	1.329	N18 - C19 - C27	115.72
C19 - C20	1.394	N18 - C23 - C24	116.10
C20 - C21	1.389	C23 - C24 - O25	117.17
C16-C17	1.353	C19 - C27 - O28	117.44
C21 - C22	1.385	C19 - C27 - O29	117.83
N30 - C31	1.340	C34 - C35 - N30	122.86
N30 - C35	1.336	C34 - C35 - C36	122.32
C33 - C34	1.384	N30 - C35 - C36	114.82
C39 - O40	1.254	C35 - C36 - O37	116.61
N42 - C43	1.340	C35 - C36 - O38	117.30

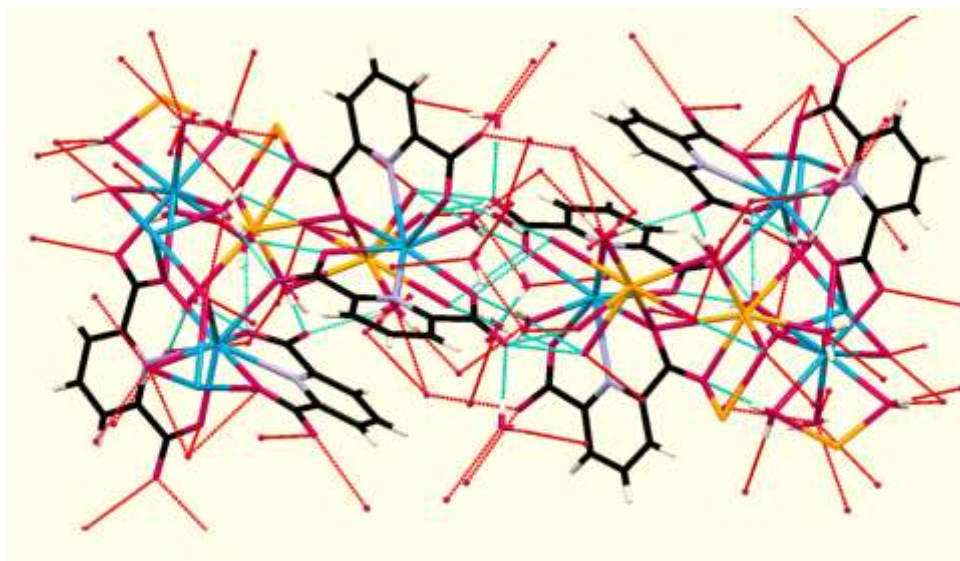
جدول ۳- داده‌های مربوط به پیوندهای هیدروژنی کمپلکس CS

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O58 - H581 ..... O13	0.82	2.00	2.769(6)	156
O60 - H602 ..... O64	0.82	2.23	2.940(6)	145
O63 - H631 ..... O17	0.82	1.98	2.787(6)	168
O57 - H571 ..... O62	0.81	2.00	2.792(6)	163
O56 - H561 ..... O41	0.82	1.89	2.710(6)	174
O56 - H562 ..... O53	0.81	1.94	2.716(6)	159
O67 - H672 ..... O26	0.81	2.07	2.866(6)	166
O68 - H681 ..... O25	0.95	1.77	2.716(6)	180
O68 - H682 ..... O69	0.99	2.50	3.424(6)	154
O63 - H632 ..... O37	0.82	1.99	2.812(6)	175

شکل ۲ چند وجهی‌های به وجود آمده توسط لیگاندها در اطراف مراکز فلزی استرانسیوم و مس را نشان می‌دهد. همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی، بین مولکول‌های آب کوئوردینه شده، آب تبلور و اتمهای اکسیژن گروههای کربوکسیلات منجر به ایجاد یک شبکه سه بعدی می‌شود.



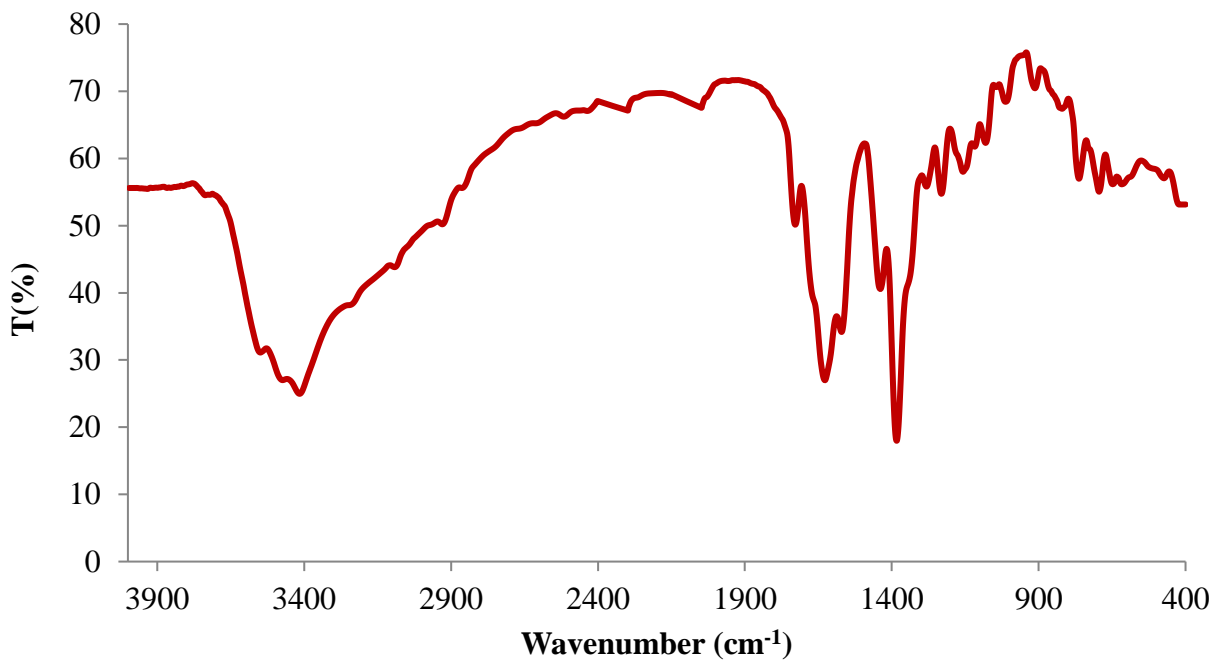
شکل ۲- نمایش کلی از چند وجهی‌های اطراف مراکز فلزی استرانسیوم و مس در کمپلکس CS.



شکل ۳- نمایشی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی کمپلکس CS

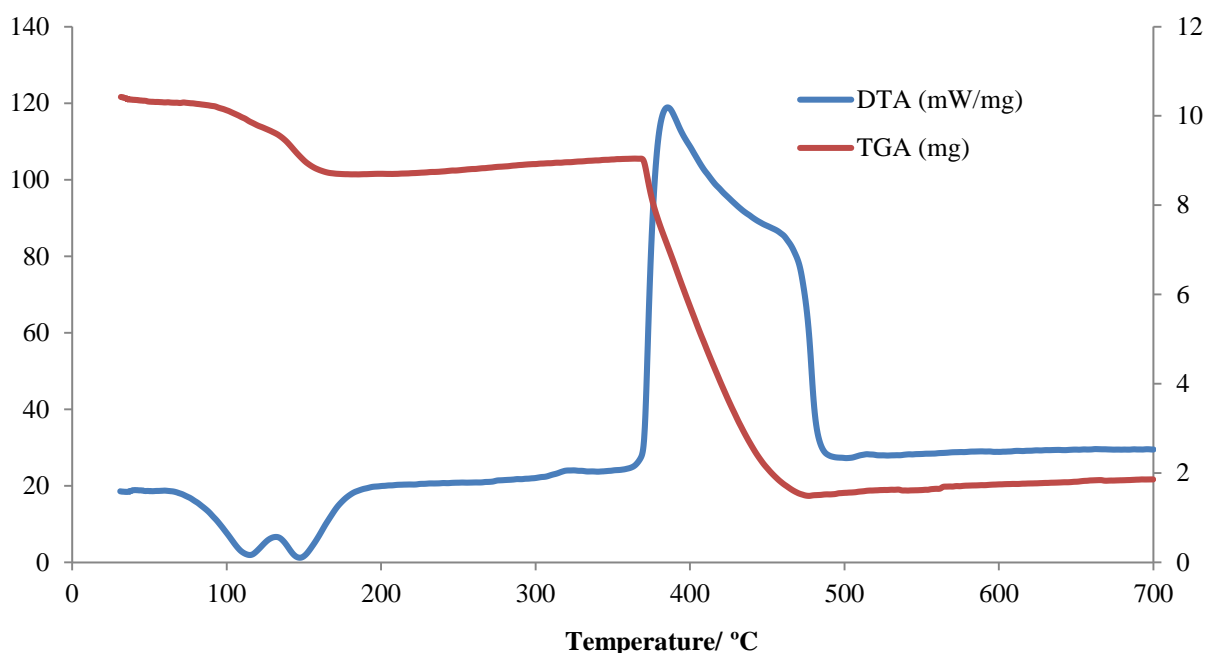
طیف زیر قرمز مربوط به کمپلکس CS در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف پهن مشاهده شده در ناحیه  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  به فرکانس کششی پیوند O-H مولکول‌های آب جذب سطحی شده، آب تبلور و آب کوئوردینه شده نسبت داده شد [۲۸ تا ۳۰]. همچنین لیگاند دایپیک پس از کوئوردینه شدن به مراکز فلزی در ناحیه  $1700-1600\text{ cm}^{-1}$  نوارهای شاخصی را از خود نشان می‌دهد که به پیوند C=O گروههای کربوکسیلات نسبت داده شد. نوارهای مشاهده شده در  $1147$  تا  $1297\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند C-O نسبت داده شد. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1627\text{ cm}^{-1}$  به فرکانس کششی نامتقارن گروه کربوکسیلات و نوار مشاهده شده در  $1383\text{ cm}^{-1}$  به فرکانس کششی متقارن این گروه نسبت داده شد. نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C و C=N حلقه‌های پیریدین نیز در همان محدوده  $1500$  تا  $1400\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. نوارهای مربوط به پیوندهای Sr-O، Sr-N و Cu-O نیز در ناحیه زیر  $600\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد [۳۱ تا ۳۲].





شکل ۴- طیف زیر قرمز کمپلکس CS

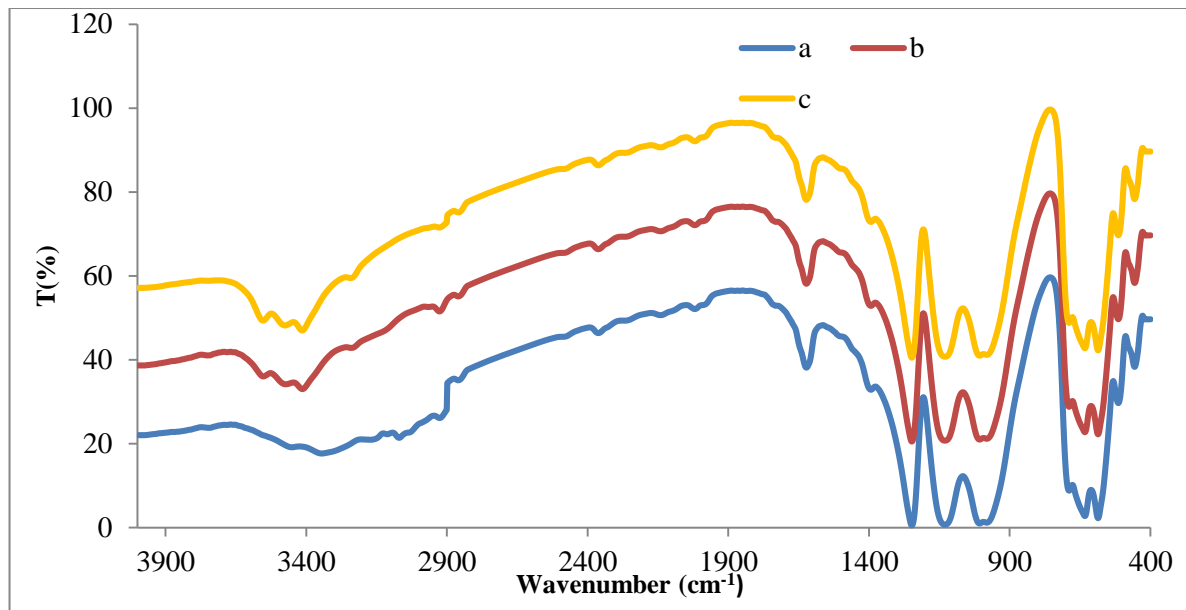
اثر افزایش دما بر تغییرات وزنی کمپلکس CS توسط تجزیه گرمایی (TGA/DTA) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی کمپلکس CS یک کاهش وزن سه مرحله‌ای را نشان می‌دهد. اولین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد که به از دست دادن مولکولهای آب تبلور نسبت داده شد. کاهش وزن بعدی در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد و به از دست دادن مولکولهای آب کوئوردینه شده در ساختار کمپلکس مربوط است. آخرین مرحله از کاهش وزن که از محدوده دمایی  $380^{\circ}\text{C}$  شروع شده و تا  $490^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد، به سوختن بخش‌های آلی کمپلکس نسبت داده شد. محصول نهایی این تجزیه حرارتی، اکسیدهای مس و استرانسیم هستند (تشکیل این اکسیدهای فلزی توسط داده‌های XRD تایید شده است). آنالیز حرارتی تفاضلی در توافق با نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی کمپلکس CS سه پیک را نشان می‌دهد. پیک اول، یک پیک گرماگیر در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  است که به جدا شدن مولکولهای آب تبلور نسبت داده شد. پیک دوم نیز یک پیک گرماگیر است که در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  واقع شده و به جدا شدن مولکولهای آب کوئوردینه شده نسبت داده شد. سومین مرحله مربوط به یک فرایند گرمازا است و محدوده دمایی بین  $380^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  را در بر می‌گیرد و به سوختن بخش‌های آلی کمپلکس و تشکیل فازهای اکسیدی نسبت داده شد.



شکل ۵- آنالیز حرارتی همزمان TGA/DTA کمپلکس CS در اتمسفر نیتروژن.

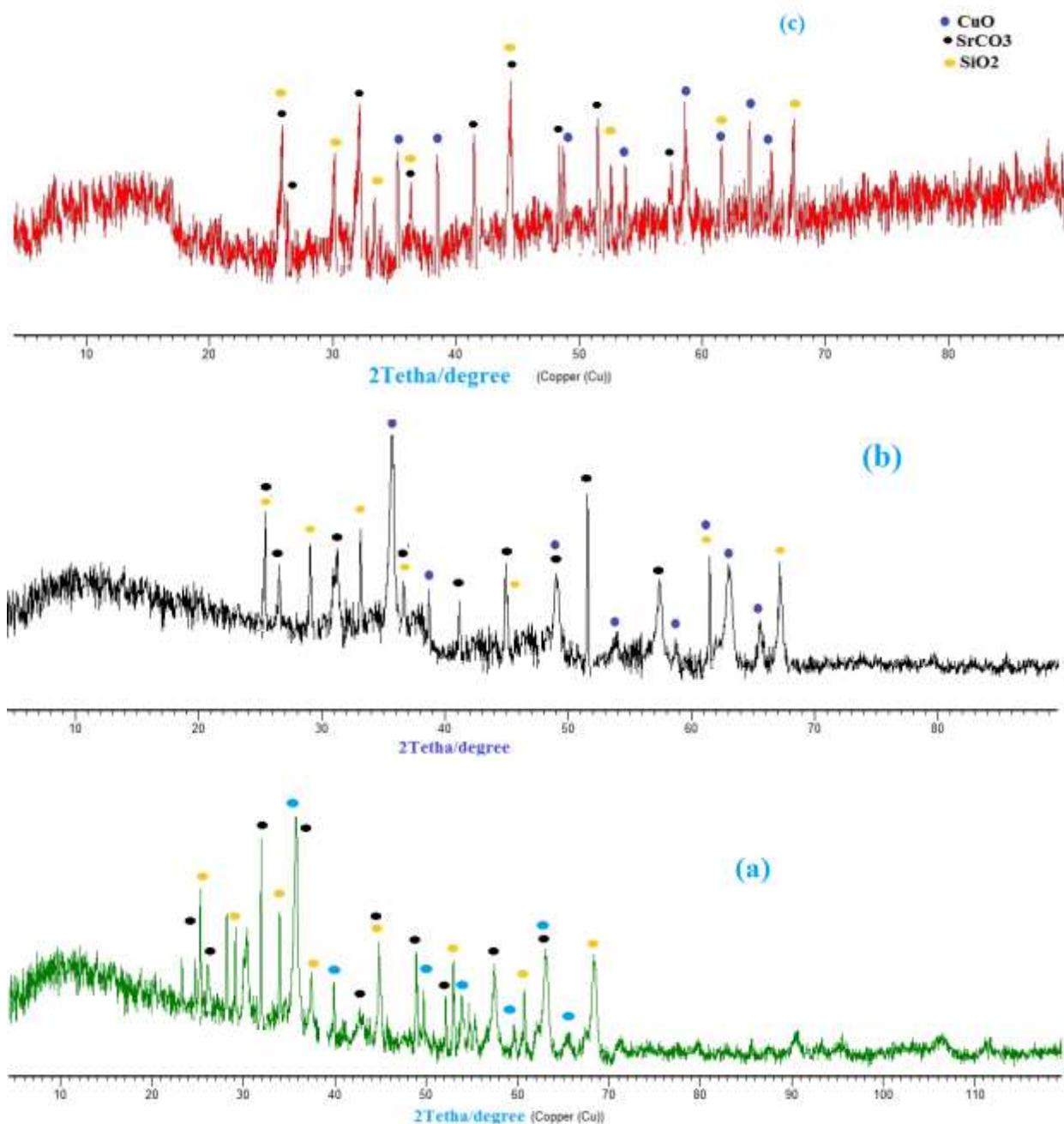
### ۳-۲- شناسایی کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub>

شکل ۶ طیف زیر قرمز کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> که به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و هم‌رسوبی تهیه شده اند را نشان می‌دهد. همانطور که شکل نشان می‌دهد پس از کلاسیفیکاسیون کمپلکس CS در دمای ۶۰۰°C نوارهای ناشی از بخش‌های آلی به طور کامل حذف شده اند و همچنین مطابقت کاملی بین هر سه طیف نیز مشاهده می‌شود. در تمامی طیف‌ها، نوار جذبی پهن و قوی مشاهده شده در ناحیه ۳۰۰۰-۳۶۰۰ cm<sup>-1</sup> به ارتعاشات کششی پیوند O-H مولکول‌های آب جذب سطحی شده نسبت داده شد. همچنین در این طیف نواری در ناحیه ۱۶۲۸ cm<sup>-1</sup> مشاهده شد که به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب سطحی مربوط است. نوارهای مشاهده شده در ۱۲۴۷ و ۱۱۳۰، ۱۰۰۷ cm<sup>-1</sup> به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن، متقارن و خمشی پیوند Si-O-Si نسبت داده شد. نوارهای جذبی در ناحیه ۶۳۲، ۵۸۶ و ۵۱۴ cm<sup>-1</sup> به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای Sr-O، Sr-N و Cu-O نسبت داده شد.



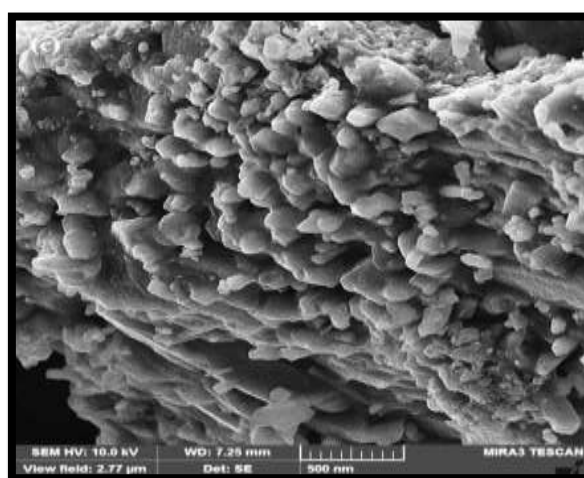
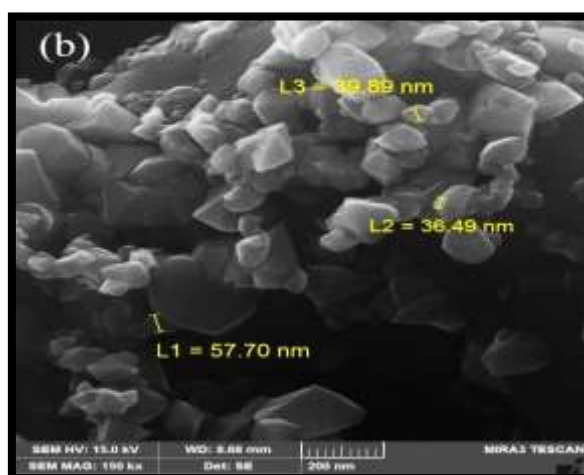
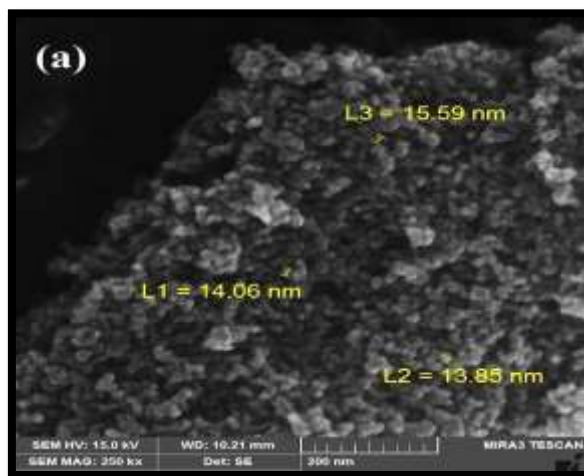
شکل ۶- طیف زیر قرمز کاتالیست Sr-Cu/SiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش (a): تجزیه حرارتی کمپلکس CS، (b): تلقیح (c) همرسوبی.

شکل ۷ نتایج حاصل از بررسی فازی (XRD) کاتالیست‌های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و همرسوبی را نشان می‌دهد. فاز اکسیدی CuO در ۶۵/۶، ۶۳/۵، ۶۱/۵، ۵۸/۴، ۵۳/۴، ۴۸/۷، ۳۸/۹۴، ۳۵/۴ =  $\theta$  مشاهده شد. این اکسید دارای سیستم تبلور مونوکلینیک و گروه فضایی C2/c است و با نمونه استاندارد (۸۹-۵۸۹۵) تطابق دارد. فاز کربناتی SrCO<sub>3</sub> دارای سیستم تبلور اورتورومبیک و گروه فضایی Pmcn است و با نمونه استاندارد ۲۳۹۳-۷۱ تطابق دارد و نوارهای متعلق به آن در ۵۷/۱، ۵۱/۲، ۴۸، ۴۴/۱، ۴۱/۲، ۳۶/۵، ۳۱/۵، ۲۶/۱، ۲۵/۲ =  $\theta$  مشاهده شد. نوارهای مشاهده شده در ۲۵/۵، ۲۹/۴، ۳۳/۱، ۳۶/۸، ۴۴/۹، ۵۲/۷، ۶۱/۲، ۶۷/۹ =  $\theta$  مربوط به فاز SiO<sub>2</sub> است که دارای سیستم تبلور تتراگونال است و با نمونه استاندارد ۰۶۹۵-۱۱ تطابق دارد. عدم حضور پیکی که بتوان آن را به سلیکات‌ها نسبت داد نشان‌دهنده این است که بین پایه و کاتالیست حاصل هیچ برهم‌کنشی صورت نمی‌گیرد. مقایسه الگوی XRD سه کاتالیست تهیه شده نشان‌دهنده تطابق کامل بین آنها است. برای سنجش اندازه ذرات بدست آمده از روش شرر استفاده شد.  $D = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$  که در آن  $\beta$  عرض پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر،  $D$  متوسط اندازه بلورک‌ها بر حسب نانومتر و  $\theta$  نصف زاویه تفرق بر حسب رادیان است. بر اساس رابطه شرر اندازه متوسط ذرات کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> که به روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی، تلقیح و همرسوبی تهیه شده‌اند به ترتیب برابر با ۲۱/۴، ۵۹/۸ و ۹۸nm است.



شکل ۷- پراش اشعه ایکس کاتالیست  $\text{Sr-Cu/SiO}_2$  تهیه شده به روش (a): تجزیه حرارتی کمپلکس CS، (b): تلقیح (c) همرسوبی. شکل ۸ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM کاتالیست های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و همرسوبی را نشان می دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، اطلاعات مربوط به شکل، توزیع و اندازه ذرات و همچنین ریخت نمونه را نشان می دهد. تصاویر SEM نشان می دهد که اولاً شکل ذرات با هم متفاوت است، ثانیاً اندازه ذرات کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS در مقایسه با دو کاتالیست مرجع دارای اندازه ذرات کوچکتر و کلوخه شدگی کمتر است. جدول (۴) مساحت سطح ویژه BET و حجم حفره را برای سه کاتالیست تهیه شده نشان می دهد. همانگونه که در جدول نشان داده شده است، نتایج مساحت سطح ویژه BET در توافق خوبی با مشاهدات SEM می باشد.

مساحت سطح ویژه برای کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس معدنی بالاتر از دو کاتالیست مرجع است که به کوچکتر بودن اندازه ذرات و کلوخه شدن کمتر آن نسبت داده می شود [۳۳ و ۳۴].



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM کاتالیست  $\text{Sr-Cu/SiO}_2$  تهیه شده به روش (a): تجزیه حرارتی کمپلکس CS، (b): تلقیح، (c):

همرسوبی.

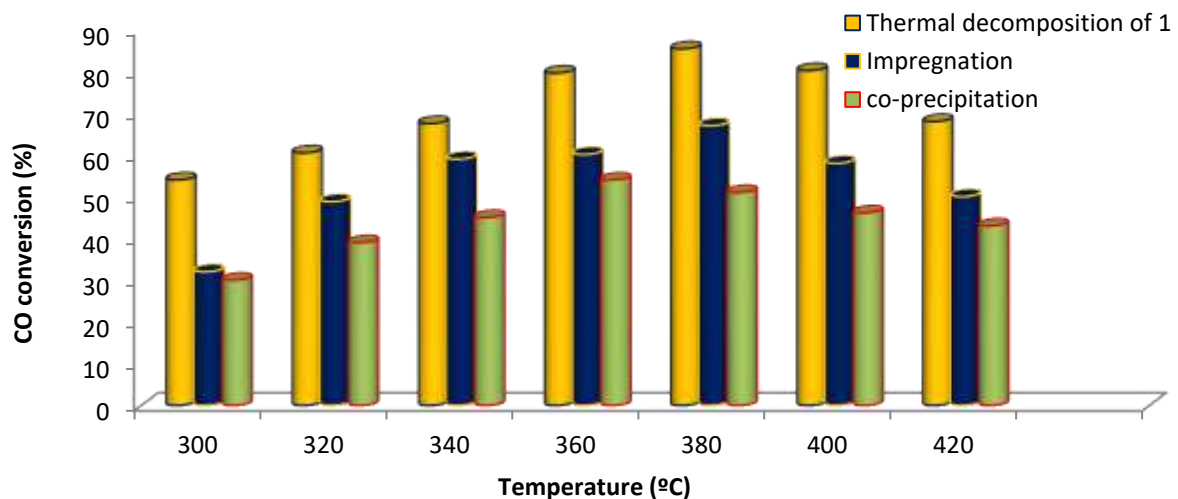
جدول ۴- مساحت سطح ویژه و حجم حفره کاتالیستهای تهیه شده

کاتالیست Sr-Cu/SiO <sub>2</sub> تهیه شده به روش	مساحت سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)
همرسوبی	۴۲	۰/۳۶
تلقیح	۵۷	۰/۴۵
تجزیه حرارتی کمپلکس CS	۹۷	۰/۶۷

### ۳-۳- بررسی عملکرد کاتالیزوری Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> در واکنش جابجایی آب- گاز

واکنش جابجایی آب-گاز بر سطح سه کاتالیست Cu-Sr/SiO<sub>2</sub> که به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و همرسوبی تهیه شده بودند در فشار ۱ اتمسفر و در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۲۰ °C در  $GHSV=3600\text{h}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفت. نسبت H<sub>2</sub>O/CO برای همه تست‌ها ۴:۱ نگه داشته شد. جهت انجام این تست کاتالیزوری ابتدا مقدار یک دهم گرم از کاتالیست تهیه شده وزن و داخل راکتور قرار داده شد. سپس کاتالیست به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس توسط گازهای هیدروژن و نیتروژن با دبی برابر ۳۰ میلی لیتر بر دقیقه احیا شد. پس از عمل احیا، بخار آب و گاز مونو اکسید کربن با سرعت فضایی  $3600\text{h}^{-1}$  وارد سیستم شد. آنالیز محصولات توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی دارای دکتور TCD حرارتی انجام شد. محدوده دمایی ۳۰۰-۴۲۰ °C بر اساس نوع فلزات به کار رفته در ساختار کاتالیست انتخاب شده است. نمودار ۷ به طور همزمان اثر دما و روش تهیه را بر عملکرد کاتالیزوری کاتالیست‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان دید که با افزایش دما از ۳۰۰ به ۳۸۰ °C، میزان درصد تبدیل مونوکسید کربن همه کاتالیست‌ها افزایش می‌یابد. در دمای ۳۸۰ °C، درصد تبدیل CO برای کاتالیست‌های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و همرسوبی به حداکثر مقدار خود یعنی مقدار ۸۵/۴، ۶۷ و ۵۲٪ افزایش می‌یابد. در توضیح این نحوه عملکرد کاتالیزوری نسبت به دما می‌توان گفت، با افزایش دما میزان تفکیک کربن مونوکسید افزایش می‌یابد [۳۵]. بنابراین، دمای بهینه برای واکنش جابجایی آب-گاز بر سطح این کاتالیست‌ها ۳۸۰ °C می‌باشد. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که در دماهای ۴۰۰ و ۴۲۰ °C درصد تبدیل CO برای هر سه کاتالیست کاهش می‌یابد. واکنش جابجایی آب-گاز، به طور قابل ملاحظه‌ای گرمازا است، و در دماهای بالا از نظر ترمودینامیکی نامساعد بوده و این منجر به درصد تبدیل CO کمتر می‌شود زیرا با توجه به اصل لوشاتولیه، در دماهای بالا واکنش به سمت چپ جابه‌جا می‌شود. از طرف دیگر مساعد بودن واکنش از نظر سینتیکی سبب می‌شود که با افزایش دما، گزینش پذیری کربن دی‌اکسید، به دلیل افزایش تولید متان، کاهش یابد. این نمودار نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیستی کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس معدنی از کاتالیست‌های مرجع تهیه شده به روش تلقیح و همرسوبی بالاتر است. همانطور که در بخش قبل اشاره شد، اندازه ذرات کاتالیست حاصل از روش تجزیه حرارتی پیشساز معدنی نسبت به اندازه ذرات کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح و همرسوبی کوچکترند و در نتیجه مساحت سطح ویژه این کاتالیست نسبت به دو کاتالیست دیگر افزایش می‌یابد. با توجه به

اینکه فرایندهای کاتالیستی در سطح کاتالیست انجام می شود افزایش مساحت سطح کاتالیست منجر به افزایش عملکرد کاتالیزوری می شود. از طرفی هنگامی که کمپلکس بر روی پایه کاتالیست ( $\text{SiO}_2$ ) قرار می گیرد و سپس کلسینه می شود، میزان کلوخه شدن کاهش می یابد. مطالعات نشان داده است که استفاده از کمپلکس معدنی سبب پراکنده گی بهتر فلزات به عنوان فاز فعال بر روی بستر کاتالیست می شود و برهم کنش های فلز-فلز یا فلز-اکسید افزایش می یابد. همچنین حضور فلز در ساختار کمپلکس سبب می شود که نسبت های معین و دقیقی از فلزات در ساختار کاتالیست قرار گیرد. اخیراً کمپلکس دو هسته ای با فرمول  $[\text{Co}_{0.613}\text{Ni}_{1.387}(\text{pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  که pydc عبارتست از پیریدین ۲ و ۶-دی کربوکسیلاتو، توسط ساحلی و همکاران تهیه شد [۳۶] و در ادامه، از تجزیه حرارتی کمپلکس فوق روی بسترهای سلیکا و آلومینا، کاتالیست های  $\text{Co-Ni/SiO}_2$  و  $\text{Co-Ni/Al}_2\text{O}_3$  را تهیه کردند. بررسی عملکرد این کاتالیست ها در فرایند فیشر- تراپش نشان داد که کاتالیست های تهیه شده از کمپلکس معدنی بدلیل دارا بودن اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح ویژه بزرگتر، دارای عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست های هستند که به روش هم رسوبی تهیه شده اند. در مطالعه دیگری، نانو کاتالیست Mn-  $\text{Cr/TiO}_2$  از تجزیه حرارتی کمپلکس دو هسته ای با فرمول  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O/TiO}_2$  توسط فرزانه فر و همکاران تهیه شد [۳۷]. آنها اثر روش تهیه کاتالیست را بر عملکرد کاتالیزوری آن در واکنش جابجایی آب- گاز بررسی کردند. نتایج حاصل از مطالعات آنها نشان داد که تجزیه حرارتی کمپلکس های معدنی نسبت به دو روش هم رسوبی و تلقیح روش مفیدتری برای تهیه کاتالیست های فرایند جابجایی آب- گاز است.



شکل ۹- مقایسه درصد تبدیل مونوکسید کربن بر سطح کاتالیست  $\text{Sr-Cu/SiO}_2$  تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس CS، تلقیح و هم رسوبی.

## ۴- خلاصه

در این پژوهش، ابتدا کمپلکس  $[(\text{Sr}(\text{OH}_2)_6\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Sr}_2 (\text{dipic})_4 (\text{OH}_2)_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  توسط امواج التراسونیک تهیه شد و ساختار مولکولی آن توسط طیف سنجی زیر قرمز، آنالیز حرارتی همزمان و پراش پرتو X تک بلور مورد شناسایی و مطالعه قرار گرفت. کمپلکس **CS** به منظور افزایش مساحت سطح ویژه بر روی پایه  $\text{SiO}_2$  قرار گرفت. تجزیه حرارتی کمپلکس فوق در دمای  $600^\circ\text{C}$  منجر به تهیه کاتالیست  $\text{Cu-Sr/SiO}_2$  شد. عملکرد کاتالیزوری این کاتالیست در واکنش جابجایی آب-گاز در محدوده دمایی  $300^\circ\text{C}$  تا  $420^\circ\text{C}$  مورد مطالعه قرار گرفت و با عملکرد کاتالیستی کاتالیست های مرجع تهیه شده به روش تلقیح و هم رسوبی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست تهیه شده به روش تجزیه حرارتی کمپلکس معدنی دارای عملکرد بهتری در واکنش جابجایی آب-گاز است. فعالیت کاتالیتیکی بالاتر کاتالیست  $\text{Cu-Sr/SiO}_2$  که به روش تجزیه حرارتی کمپلکس **CS** تهیه شده است، به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این کاتالیست مرتبط است. اندازه ذرات کوچکتر و مساحت سطح ویژه بالاتر این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست های تهیه شده به روش تلقیح و هم رسوبی را می توان از جمله دلایل عملکرد بهتر این کاتالیست عنوان کرد.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسنده از حمایت های دانشگاه زابل در تمامی مراحل این کار پژوهشی سپاسگزاری می کند.

## ۵- مراجع

- [1] T. Kondori, N. Akbarzadeh-T, *J. Appl. Chem*, **13** (2019)29.
- [2] S. Motallebi Tala-Tapeh, N. Mahmoodi, A. Vaziri, *J. Appl. Chem*, **9** (2015) 53.
- [3] S. C. Burdette, S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev*, **216** (2001) 333.
- [4] I. Kostova, I. Manolov, I. Nicolova, S. Konstantinov, M. Karaivanova, *Eur. J. Med. Chem*, **36**(4) (2001) 339.
- [5] A. Scozzafava, C.T. Supuran, *J. Med. Chem*, **43** (20) (2000) 3677.
- [6] Z. Korolkiewicz, E. Hać, P. Gorczyca, *Agents .Actions*, **26** (3-4) (1989) 355.
- [7] I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J.S. Valentine, *Bioinorg. Chem* (University Science Books, Sausalito, (1994).
- [8] T. B. Herrmann, W. A. Schlogel, R. Wong(eds), C-H, *Catalysis from A to Z: Concise Encyclopedi*, 2 ed., Wiley, **2003**.
- [9] A.P. Tathod, N. Hayek, D. Shpasser, D.S. Simakov, O.M. Gazit, *Appl. Catal. B. Environ*, **249** (2019) 106.
- [10] K. Wang, X. Xu, L. Lu, A. Li, X. Han, Y. Wu, Y. Jiang. *Chem. Phys. Lett*, **715** (2019) 129.
- [11] A. Zafar, R. Rizvi, I. Mahmood, *Int. J. Environ. An. Ch.*, (2019) 1.



- [12] M. Goudarzi, M. Salavati-Niasar, F. Yazdian, M. Amiri, *J. Alloy. Compd.*, **788** (2019) 944.
- [13] R. Monsef, M. Ghiyasiyan-Arani, M. Salavati – Niasari, *J. Environ. Manage.*, **23**(2019) 266.
- [14] M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Mazaheri, M. Shaterian, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320** (2008) 575.
- [15] Z. Sofer, D. Sedmidubsky, S. Huber, J. Luxa, D. Bousa, C. Boothroyd, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **55**(10) (2016) 3382.
- [16] J. Dong, Q. Fu, Z. Jiang, B. Mei, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**(42) (2018) 13808.
- [17] J. R. Ross, *Catal. Today*, **100** (2005) 151.
- [18] P. Wolf, M. Logemann, M. Schörner, L. Keller, M. Haumann, M. Wessling, *RSC, advances*, **9**(47) (2019) 27732.
- [19] T. Tabakova, L. Ilieva, I. Ivanov, M. Manzoli, R. Zanella, P. Petrova, Z. Kaszkur, *Z. J. Rare Earths*, **37**(4) (2019) 383.
- [20] A.R.S. Rad, M.B. Khoshgouei, S. Rezvani, A.R. Rezvani, *Fuel. Process. Technol.*, **96** (2012) 9
- [21] J. Farzanfar, A.R. Rezvani, *Res. Chem. Int.* **41**(11) (2015) 8975.
- [22] S. Saheli, A.R. Rezvani, A. Malekzadeh, M. Dusek, V. Eigner, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **43** (2)(2018) 685.
- [23] Z. Razmara, A.R. Rezvani, H. Saravani, *J. Mol. Struct.*, **1171**(2018) 503.
- [24] S. Saheli, A. R. Rezvani, A. Izadpanah, M. Dusek, V Eigner, *J. Saudi. Chem. Soc.*, 2019.
- [25] CrysAlis CCD and CrysAlis Red, Version 1.171.38.43, Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
- [26] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv.* **71** (2015) 3.
- [27] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **71** (2015) 3.
- [28] H. Park, A. J. Lough, J. C. Kim, M. H. Jeong, Y. S. Kang, *Inorg. Chem. Act.*, **360** (8) (2007) 2819.
- [29] M.V. Kirillova, M. F. C. G. da Silva, A. M. Kirillov, J. J. F. da Silva, A. J. Pombeiro, *Inorg. Chim. Act.*, **360**(2) (2007) 506.
- [30] P. Buglyó, D. C. Crans, E. M. Nagy, R. L. Lindo. L. Yang, J. J. Smee, G. R. Willsky, *Inorg. Chem.*, **44**(15) (2005) 5416.
- [31] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B, 6th ed.*, Wiley, New York, 2008.
- [32] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, *Curr. Appl. Phys.*, **11**(2011) 101.
- [33] B. M. Reddy, G. M. Kumar, I. Ganesh, A. Khan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **24** (2006) 780.
- [34] Y. Yang, H. W. Xiang, Tian, H. Wang, C. H. Zhang, Z. C. Tao, Y. Yxu, B. Zhong, Y. W. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **284** (2005) 105.
- [35] L. Tian, C.F. Huo, D.B. Cao, Y. Yang, J. Xu, B.S. Wu, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, Y.W. Li, *J. Mol. Struct. (Thoechem)*, **941** (1–3) (2010) 30.
- [36] S. Saheli, A.R. Rezvani, V. Eigner, *Polyhedron*, (2020) 114337.

[37] J. Farzanfar, A. R. Rezvani, *C. R. Chim*, **18**(2) (2015) 178.