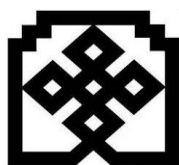


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه حکیم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی

سنتز و شناسایی پلی اکسومتال های ساندویچی  $[(SbW_9O_{33})_2M_3(H_2O)_3]^{12-}$   
( $M=Ni, Co, Zn, Cu, Cd$ ) و مشتقات استخلاف شده آن با فلزات واسطه  
 $[(SbW_9O_{33})_2Cd_{3-n}M_n(H_2O)_3]^{12-}$  ( $M=Zn, Cu, Co$ ) و بررسی ویژگی  
الکتروکاتالیتیکی آنها در واکنش کاهش با یون  $NO_2^-$

استاد راهنما:

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل رضایی سرشت

پژوهشگر:

مژگان گریوانی

بهمن ۱۳۹۲



دانشگاه حکیم سبزواری

بسمه تعالی

صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تلاوت آیاتی چند از کلام ... مجید جلسه دفاع از پایان نامه خانم مژگان گریوانی دانشجوی رشته شیمی معدنی با عنوان سنتز و شناسایی پلی اکسومتال های ساندویچی  $[(SbW_9O_{33})_2M_3(H_2O)_3]^{12-}$  (M=Ni, Co, Zn, Cu, Cd) و مشتقات استخلاف شده آن با فلزات واسطه  $[(SbW_9O_{33})_2Cd_{3-n}M_n(H_2O)_3]^{12-}$  (M=Zn, Cu, Co) و بررسی ویژگی الکتروکاتالیتیکی آن ها در واکنش کاهش با یون  $NO_2^-$ ، در ساعت ۱۲ مورخه ۱۳۹۲/۱۱/۲۰ در محل دانشکده علوم پایه تشکیل گردید.

پس از استماع گزارش ارائه شده توسط دانشجو و استاد راهنما هیات داوران و حاضران سئوالاتی را مطرح و خانم مژگان گریوانی به دفاع از موضوع پرداخت و به سئوالات آنها پاسخ گفت . سپس پایان نامه توسط هیات داوران مورد ارزشیابی قرار گرفت و نمره ۱۹.۵ برابر درجه عالی برای آن تعیین گردید .

به این ترتیب ضمن تصویب پایان نامه مزبور از این تاریخ خانم مژگان گریوانی به عنوان کارشناس ارشد در رشته شیمی معدنی شناخته می شود .

| ردیف | نام و نام خانوادگی      | سمت                    | امضا |
|------|-------------------------|------------------------|------|
|      | دکتر فرخزاد محمدی زنوز  | استاد راهنما           |      |
|      | دکتر اسماعیل رضایی سرشت | استاد مشاور            |      |
|      | دکتر محمد چهکندی        | استاد داور             |      |
|      | دکتر اصغر رهنما         | نماینده تحصیلات تکمیلی |      |

نام و نام خانوادگی و امضای مدیر گروه

۱- معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه جهت اطلاع

۲- معاونت پژوهشی دانشگاه جهت اطلاع

۳- آموزش دانشکده جهت درج در پرونده دانشجو

۴- دانشجو



## سوگندنامه‌ی دانش‌آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

به نام خداوند جان و خرد                      کزین برتر اندیشه بر نگذرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک، کوشش خویش و بهره‌گیری از دانش استادان و سرمایه‌های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه‌ای از دانش و خرد گردآورده‌ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می‌کنم که در به‌کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می‌گیرم که از همه‌ی دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره‌گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی برای بهتر زیستن، دریغ نورزم. پیمان می‌بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و هم-نوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می‌خورم که در به‌کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به‌ویژه دین مبین اسلام، مابینت دارد دست نیازم. همچنین در سایه‌ی اصول جهان‌شمول انسانی و اسلامی، پیمان می‌بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم-میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم، تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

مژگان گریوانی

## تاییدیه‌ی صحت و اصالت نتایج

بسمه تعالی

اینجانب مژگان گریوانی به شماره دانشجویی ۹۰۲۳۹۴۱۰۵۲ رشته شیمی مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تایید می‌نمایم که کلیه نتایج این پایان نامه حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف و موارد نسخه‌برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مولفان و مصنفان، قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی ضوابط و مقررات آموزشی پژوهشی و انضباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد. و حق هرگونه اعتراض درخصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

مژگان گریوانی

## مجوز بهره برداری از پایان نامه

بهره برداری از این پایان نامه در چارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می شود بلامانع است :

- بهره برداری از این پایان نامه برای همگان بلامانع است.
- بهره برداری از این پایان نامه با اخذ مجوز از استاد راهنما بلامانع است.
- بهره برداری از این پایان نامه تا تاریخ ..... ممنوع است.

استاد راهنما : دکتر فرخزاد محمدی زنوز

تاریخ :

امضاء:

ارزانی می‌دارم به

مهربان مادرم

و یگانه پدرم

و نیز

همه‌ی آنانی که می‌اندیشند

و

آگاهی می‌بخشد...



پس از سپاس از خدای خوبی‌ها و مهربانی‌ها،

پیش از همه از استاد گران‌قدر، دکتر فرخزاد محمدی زنوز که در سمت استادراهنما، همواره یاری‌گر اینجانب بوده‌اند، صمیمانه سپاس گزارم.

همچنین از استاد ارجمند، دکتر اسماعیل رضایی سرشت که مشاوره‌ی این رساله را برعهده داشتند و دکتر محمدچهکندی که داوری این رساله را قبول زحمت کردند کمال تشکر را می‌نمایم.



دانشگاه حکیم بسزوری

چکیده‌ی پایان‌نامه

|   |                                      |                        |
|---|--------------------------------------|------------------------|
| نام خانوادگی دانشجو: گریوانی  | نام: مژگان                           | ش دانشجویی: ۹۰۲۳۹۴۱۰۵۲ |
| استاد راهنما: دکتر فرخزاد محمدی زنوز  | استاد مشاور: دکتر اسماعیل رضایی سرشت |                        |
| دانشکده: علوم پایه  | رشته: شیمی                           | گرایش: معدنی           |
| مقطع: کارشناسی ارشد   | تاریخ دفاع: بهمن ۹۲                  | تعداد صفحات: ۱۲۹       |
| عنوان پایان‌نامه: سنتز و شناسایی پلی‌اکسومتال‌های ساندویچی $[(SbW_9O_{33})_2M_3(H_2O)_3]^{12-}$ ( $M=Ni, Co, Zn, Cu, Cd$ ) و مشتقات استخلاف شده آن با فلزات واسطه $[(SbW_9O_{33})_2Cd_{3-n}M_n(H_2O)_3]^{12-}$ ( $M=Zn, Cu, Co$ ) و بررسی خصلت الکتروکاتالیتیکی آن‌ها در واکنش کاهش با یون $NO_2^-$ . |                                      |                        |

چکیده

پلی‌اکسومتالات‌ها و مشتق‌های جانشین شده آن با فلزات واسطه دسته بزرگی از خوشه‌های آنیونی فلز-اکسیژن با تغییرپذیری بالا بوده که علاوه بر مطالعات کاربردی، بررسی‌های اساسی نظیر انتقال الکترون و واکنش‌های خودتجمعی را آسان می‌سازند. واکنش‌های پلی‌اکسومتالات‌های ناقص و پایدار با یون‌های فلزات واسطه به‌طور معمول منجر به فرآورده‌ای می‌شوند که چارچوب هتروپلی‌آنیون در آن‌ها تغییر نمی‌کند. با توجه به ساختار کوئوردیناسیونی و اندازه یون واسطه به‌کار رفته، آرایش هندسی فرآورده واکنش قابل پیش‌بینی خواهد بود. کاهش الکتروکاتالیزوری  $NO_2^-$  به‌وسیله‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها، نخستین بار در سال ۱۹۸۰ به‌طور مستقل توسط انسون، کوورکر و کیتا شرح داده شد. از آن پس این واکنش به‌عنوان یک آزمایش مرجع جهانی برای بررسی ویژگی‌های الکتروکاتالیزوری پلی‌اکسومتالات‌ها استفاده شد. در این پژوهش ما هتروپلی‌آنیون‌های ساندویچی  $[(SbW_9O_{33})_2M_3(H_2O)_3]^{12-}$  را از واکنش  $SbW_9O_{33}^-$  با فلزات واسطه متفاوت تهیه کردیم و فرآورده واکنش را با استفاده از تکنیک‌های IR و CV شناسایی کرده و سپس رفتار الکتروکاتالیزوری آن‌ها را در واکنش کاهش یون  $NO_2^-$  مورد بررسی قرار دادیم.

**کلیدواژه‌ها:** پلی‌اکسومتالات‌ها، پلی‌اکسومتالات‌های نوع ساندویچی، الکتروکاتالیزوری، کاهش نیتريت.

امضای استاد راهنما

فرمول‌های اختصاری ترکیب‌های به کاررفته در متن

| فرمول کامل ترکیب   | فرمول اختصاری                          |
|--|--|
| $\text{Na}_9[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]$   | $\text{SbW}_9$                         |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$          | $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_3$          |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$          | $(\text{SbW}_9)_2\text{Cu}_3$          |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$          | $(\text{SbW}_9)_2\text{Co}_3$          |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$          | $(\text{SbW}_9)_2\text{Zn}_3$          |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$          | $(\text{SbW}_9)_2\text{Ni}_3$          |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Zn}$ |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdZn}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$        | $(\text{SbW}_9)_2\text{CdZn}_2$        |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Cu}$ |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCu}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$        | $(\text{SbW}_9)_2\text{CdCu}_2$        |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$        | $(\text{SbW}_9)_2\text{CdCo}_2$        |
| $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$ | $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Co}$ |

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان   |
|------|---|
| ۱    | فصل اول: معرفی پلی اکسومتالات ها                |
| ۲    | ۱-۱- مقدمه                                      |
| ۳    | ۲-۱- تاریخچه                                    |
| ۵    | ۳-۱- اصول ساختاری پلی اکسومتالات ها (POMs)      |
| ۷    | ۴-۱- ایزوپلی آنیون ها                           |
| ۸    | ۵-۱- هتروپلی آنیون ها                           |
| ۱۰   | ۱-۵-۱- تقسیم بندی هترواتم ها                    |
| ۱۰   | ۲-۵-۱- ساختار متداول هتروپلی آنیون ها           |
| ۱۰   | ۱-۲-۵-۱- ساختار کگین                            |
| ۱۲   | ۱-۱-۲-۵-۱- ساختار ایزومرهای کگین                |
| ۱۳   | ۲-۲-۵-۱- ساختار ولز-داوسون                      |
| ۱۳   | ۱-۲-۲-۵-۱- ایزومری در ساختار داوسون             |
| ۱۴   | ۳-۲-۵-۱- ساختار آندرسون-اوانس                   |
| ۱۵   | ۴-۲-۵-۱- ساختار آنیون پرایسلر                   |
| ۱۷   | ۶-۱- روش های مطالعه و شناسایی پلی اکسومتالات ها |
| ۱۷   | ۱-۶-۱- پلاروگرافی و ولتامتری                    |
| ۱۷   | ۲-۶-۱- طیف سنجی NMR                             |
| ۱۸   | ۳-۶-۱- بلورشناختی پرتو X                        |
| ۱۸   | ۴-۶-۱- طیف سنجی زیرقرمز                         |
| ۱۹   | ۵-۶-۱- طیف سنجی الکترونی                        |
| ۱۹   | ۷-۱- کاربردهای هتروپلی آنیون ها                 |
| ۲۰   | ۸-۱- هتروپلی آنیون های ساندویچی                 |
| ۲۰   | ۱-۸-۱- هتروپلی آنیون های ناقص                   |
| ۲۱   | ۱-۱-۸-۱- گونه های ناقص تک حفره ای کگین          |

- ۲۲ ..... ۲-۱-۸-۱-گونه‌های ناقص دوحفره‌ای با ساختار کگین
- ۲۲ ..... ۳-۱-۸-۱-گونه‌های ناقص سه حفره‌ای کگین
- ۲۳ ..... ۲-۸-۱-مطالعه و بررسی ساختارهای متفاوت ساندویچی پلی‌اکسومتال‌ها
- ۲۴ ..... ۱-۲-۸-۱-ساختارهای ساندویچی سه تایی  $X_2W_{18}M_3$
- ۲۴ ..... ۲-۲-۸-۱-ساختار ساندویچی  $X_2W_{18}M_4$
- ۲۵ ..... ۳-۸-۱-مطالعه اثر کاتیون همراه در ساختار ترکیب ساندویچی
- ۲۶ ..... ۹-۱-شیمی ترکیب‌های ساندویچی تنگستوآنتیمونات
- ۲۷ ..... ۱۰-۱-خواص اکسایشی - کاهش‌ی پلی‌اکسومتالات‌ها
- ۲۹ ..... ۱۱-۱-الکتروکاتالیزور
- ۳۰ ..... فصل دوم: بخش تجربی
- ۳۱ ..... ۱-۲-مشخصات دستگاهی
- ۳۱ ..... ۱-۱-۲-دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز (IR)
- ۳۱ ..... ۲-۱-۲-دستگاه پلاروگرافی
- ۳۲ ..... ۲-۲-تهیه پیش‌ماده‌ها
- ۳۲ ..... ۱-۲-۲-تهیه گونه سه حفره‌ای  $Na_9[SbW_9O_{33}] \cdot 19.5H_2O$
- ۳۲ ..... ۲-۲-۲-تهیه هتروپلی‌آنیون ساندویچی  $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}] \cdot 21H_2O$
- ۳۳ ..... ۳-۲-۲-تهیه گونه  $(SbW_9)_2Cu_3$
- ۳۳ ..... ۴-۲-۲-تهیه گونه  $(SbW_9)_2Co_3$
- ۳۳ ..... ۵-۲-۲-تهیه گونه  $(SbW_9)_2Zn_3$
- ۳۴ ..... ۶-۲-۲-تهیه گونه  $(SbW_9)_2Ni_3$
- ۳۴ ..... ۷-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2Cd_2Zn$
- ۳۵ ..... ۸-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2CdZn_2$
- ۳۵ ..... ۹-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2Cd_2Cu$
- ۳۶ ..... ۱۰-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2CdCu_2$
- ۳۶ ..... ۱۱-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2CdCo_2$
- ۳۷ ..... ۱۲-۲-۲-تهیه گونه مخلوط  $(SbW_9)_2Cd_2Co$

|    |  |
|----|--|
| ۳۸ | فصل سوم: بحث و نتیجه گیری  |
| ۳۹ | ۱-۳- مقدمه   |
| ۴۰ | ۲-۳- بررسی طیف زیرقرمز (IR) هتروپلی آنیون ساندویچی $(SbW_9)_2Cd_3$   |
| ۴۶ | ۳-۳- طیف زیرقرمز $[Sb_2W_{18}Cd_{3-n}M_nO_{66}]^{12-}$ (M=Cd, Cu, Zn)                                      |
| ۴۷ | ۴-۳- مطالعه الکتروشیمی   |
| ۵۰ | ۵-۳- اثر الکتروکاتالیزوری پلی اکسومتالاتها (POMs) در کاهش یون $NO_2^-$                                     |
|    | ۶-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری هتروپلی آنیون های ساندویچی $Na_{12}[Sb_2W_{18}M_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ |
| ۵۲ | (M=Ni, Cu, Zn, Co, Cd)   |
| ۵۲ | ۱-۶-۳- داده های الکتروشیمیایی ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$   |
| ۵۲ | ۱-۱-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$                                      |
| ۵۳ | ۲-۱-۶-۳- بررسی اثر سرعت های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$                 |
| ۵۵ | ۳-۱-۶-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$ در کاهش یون $NO_2^-$              |
| ۵۸ | ۲-۶-۳- داده های الکتروشیمیایی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$                         |
| ۵۸ | ۱-۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$                    |
|    | ۲-۲-۶-۳- بررسی اثر سرعت های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  |
| ۶۰ | $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$   |
|    | ۳-۲-۶-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ در کاهش یون     |
| ۶۲ | $NO_2^-$   |
| ۶۴ | ۴-۲-۶-۳- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب های $SbW_9$ و $(SbW_9)_2Cd_3$                                |
| ۶۵ | ۳-۶-۳- داده های الکتروشیمیایی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$                         |
| ۶۵ | ۱-۳-۶-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$                    |
|    | ۲-۳-۶-۳- بررسی اثر سرعت های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  |
| ۶۷ | $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$   |
|    | ۳-۳-۶-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ در کاهش یون     |
| ۶۹ | $NO_2^-$   |
| ۷۲ | ۴-۳-۶-۳- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب های $SbW_9$ و $(SbW_9)_2Cu_3$                                |

- ۷۲ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۴
- ۷۲ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۴-۱
- ۳-۶-۴-۲ بررسی اثر سرعت‌های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب
- ۷۴ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$
- ۳-۶-۴-۳ بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش یون
- ۷۶ ..... $\text{NO}_2^-$
- ۷۹ ..... مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Co}_3$  ۳-۶-۴-۴
- ۷۹ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۵
- ۷۹ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۵-۱
- ۳-۶-۵-۲ بررسی اثر سرعت‌های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب
- ۸۱ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$
- ۳-۶-۵-۳ بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش یون
- ۸۲ ..... $\text{NO}_2^-$
- ۸۵ ..... مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Zn}_3$  ۳-۶-۵-۴
- ۸۵ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۶
- ۸۵ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۶-۶-۱
- ۳-۶-۶-۲ بررسی اثر سرعت‌های روبش در ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب
- ۸۷ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$
- ۳-۶-۶-۳ بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش
- ۸۸ ..... $\text{NO}_2^-$  یون
- ۹۱ ..... مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Ni}_3$  ۳-۶-۶-۴
- ۹۱ ..... بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری هتروپلی‌آنیون‌های ساندویچی فلز مخلوط ۳-۷-۷
- ۹۱ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_{3-n}\text{M}_n(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  (M=Zn, Co, Cu)
- ۹۱ ..... داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ۳-۷-۱-۱
- ۹۱ ..... $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ترکیب بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب ۳-۷-۱-۱

- ۳-۷-۱-۲- بررسی اثر سرعت‌های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  
 ۹۳ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$
- ۳-۷-۱-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش یون  
 ۹۵ .....  
 ۳-۷-۱-۴- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Cu}$   
 ۹۷ .....  
 ۳-۷-۲- داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۹۸ .....  
 ۳-۷-۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۹۸ .....  
 ۳-۷-۲-۲- بررسی اثر سرعت‌های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  
 ۱۰۱ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۳-۷-۲-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش یون  
 ۱۰۳ .....  $\text{NO}_2^-$   
 ۳-۷-۲-۴- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Zn}$   
 ۱۰۵ .....  
 ۳-۷-۳- داده‌های الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۱۰۶ .....  
 ۳-۷-۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۱۰۶ .....  
 ۳-۷-۳-۲- بررسی اثر سرعت‌های روبش در رفتار الکتروشیمیایی ترکیب  
 ۱۰۸ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$   
 ۳-۷-۳-۳- بررسی رفتار الکتروکاتالیزوری ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  در کاهش یون  
 ۱۰۹ .....  $\text{NO}_2^-$   
 ۳-۷-۳-۴- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{CdCo}_2$   
 ۱۱۱ .....  
 ۳-۸- مقایسه فعالیت الکتروکاتالیزوری هتروپلی‌آنیون‌های ساندویچی (M=Cd, Cu, Zn, Co, Ni)  
 $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  و هتروپلی‌آنیون‌های ساندویچی فلز مخلوط  
 ۱۱۲ .....  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_{3-n}\text{M}_n(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  (M=Co, Cu, Zn)  
 ۳-۹- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای گونه  $\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_3$   
 ۱۱۳ .....  
 ۳-۱۰- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای گونه‌های (M=Co, Cu, Zn)  $[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_{3-n}\text{M}_n\text{O}_{66}]^{12-}$   
 ۱۱۵ .....  
 منابع و مآخذ .....  
 ۱۱۷ .....  
 پیوست .....  
 ۱۲۳ .....



## فهرست جداول

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| جدول ۱-۱- کاتیون‌های متداول فلزی $M^{n+}$ شرکت کننده در ساختار POMs.....                               | ۶    |
| جدول ۱-۲- فهرست برخی هترواتم‌ها در هتروپلی‌انیون‌ها.....   | ۸    |
| جدول ۱-۳- فاصله اتم‌های M-M در هشت وجهی‌های لبه و گوشه مشترک در POMs.....                              | ۹    |
| جدول ۳-۱- داده‌های IR گونه‌هایی با ساختار کگین.....  | ۴۲   |
| جدول ۳-۲- داده‌های IR گونه $SbW_9O_{33}^{9-}$ .....  | ۴۴   |
| جدول ۳-۳- داده‌های IR گونه $(SbW_9)_2Cd_3$ .....   | ۴۵   |
| جدول ۳-۴- داده‌های IR گونه‌های فلز مخلوط.....  | ۴۶   |
| جدول ۳-۵- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$ .....                         | ۵۳   |
| جدول ۳-۶- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب $Na_9[\alpha-B-SbW_9O_{33}]$ .....                    | ۵۷   |
| جدول ۳-۷- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ .....       | ۵۸   |
| جدول ۳-۸- مقایسه داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای دو ترکیب $SbW_9$ و $(SbW_9)Cd_3$ .....                    | ۵۹   |
| جدول ۳-۹- مقایسه پتانسیل کاهش یون $Cd^{2+}$ در محیط آبی و در ساختار هتروپلی‌انیون.....                 | ۶۰   |
| جدول ۳-۱۰- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cd_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ ..... | ۶۴   |
| جدول ۳-۱۱- مقایسه CAT ترکیب‌های $SbW_9$ و $(SbW_9)_2Cd_3$ .....  | ۶۵   |
| جدول ۳-۱۲- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ .....      | ۶۶   |
| جدول ۳-۱۳- مقایسه پتانسیل کاهش یون $Cu^{2+}$ در محیط آبی و در ساختار هتروپلی‌انیون.....                | ۶۷   |
| جدول ۳-۱۴- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب $Na_{12}[Sb_2W_{18}Cu_3(H_2O)_3O_{66}].21H_2O$ ..... | ۷۱   |
| جدول ۳-۱۵- مقایسه CAT ترکیب‌های $SbW_9$ و $(SbW_9)_2Cu_3$ .....  | ۷۲   |

- جدول ۳-۱۶- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۷۳
- جدول ۳-۱۷- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۷۸
- جدول ۳-۱۸- مقایسه CAT ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Co}_3$  ..... ۷۹
- جدول ۳-۱۹- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۸۰
- جدول ۳-۲۰- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۸۴
- جدول ۳-۲۱- مقایسه CAT ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Zn}_3$  ..... ۸۵
- جدول ۳-۲۲- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۸۶
- جدول ۳-۲۳- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۹۰
- جدول ۳-۲۴- مقایسه CAT ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Ni}_3$  ..... ۹۱
- جدول ۳-۲۵- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۹۲
- جدول ۳-۲۶- مقایسه پتانسیل کاهش فلزات Cu و Cd در محیط آبی و در ساختار هتروپلی‌آنیون ..... ۹۳
- جدول ۳-۲۷- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۹۷
- جدول ۳-۲۸- مقایسه CAT بین ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Cu}$  ..... ۹۸
- جدول ۳-۲۹- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۹۹
- جدول ۳-۳۰- مقایسه پتانسیل کاهش یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cd}^{2+}$  در محیط آبی و در ساختار هتروپلی‌آنیون ..... ۱۰۱
- جدول ۳-۳۱- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۱۰۵
- جدول ۳-۳۲- مقایسه CAT ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{Cd}_2\text{Zn}$  ..... ۱۰۶
- جدول ۳-۳۳- داده‌های ولتاموگرام چرخه‌ای ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۱۰۷
- جدول ۳-۳۴- مقادارهای CAT برای موج‌های کاتدی ترکیب  $\text{Na}_{12}[\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{CdCo}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{66}].21\text{H}_2\text{O}$  ..... ۱۱۱
- جدول ۳-۳۵- مقایسه CAT ترکیب‌های  $\text{SbW}_9$  و  $(\text{SbW}_9)_2\text{CdCo}_2$  ..... ۱۱۲

- جدول ۳-۳۶- مقایسه فعالیت کاتالیزوری هتروپلی آنیون‌های ساندویچی با فلزات متفاوت ..... ۱۱۳
- جدول ۳-۳۷- مقایسه پتانسیل کاتدی ترکیب‌های  $\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_3$  و  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_3$ ،  $\text{Sb}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_3$  ..... ۱۱۴
- جدول ۳-۳۸- داده‌های پتانسیل کاهش (V) ..... ۱۱۶
- جدول ۳-۳۹- داده‌های پتانسیل کاهش در ولتاموگرام چرخه‌ای (V) ..... ۱۱۶

## فهرست اشکال

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| شکل ۱-۱- ساختار آنیون $V_{10}O_{28}^{6-}$ .....  | ۷    |
| شکل ۲-۱- ساختار آنیون هپتامولیدات $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ .....                                  | ۸    |
| شکل ۳-۱- هشت وجهی های الف) گوشه مشترک ب) لبه مشترک ج) وجه مشترک.....                         | ۹    |
| شکل ۴-۱- ساختار آنیون کگین $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ .....                                      | ۱۱   |
| شکل ۵-۱- ساختار ایزومرهای کگین.....  | ۱۲   |
| شکل ۶-۱- ساختار آنیون ولز- داوسون.....   | ۱۳   |
| شکل ۷-۱- چهار ایزومر ساختار داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{-(16-2n)}$ .....                      | ۱۴   |
| شکل ۸-۱- ساختار آنیون آندرسون- اوانس.....  | ۱۵   |
| شکل ۹-۱- ساختار آنیون پرایسلر.....   | ۱۶   |
| شکل ۱۰-۱- ساختارهای ناقص تک حفره‌ای با ساختار کگین.....                                      | ۲۱   |
| شکل ۱۱-۱- تعادلات موجود میان گونه کامل کگین و گونه‌های ناقص تک حفره‌ای، دو و سه حفره‌ای..... | ۲۲   |
| شکل ۱۲-۱- گونه‌های ناقص سه حفره‌ای با ساختار کگین.....                                       | ۲۳   |
| شکل ۱۳-۱- ساختار ترکیب $[(Mn^{III}(H_2O))_3(SbW_9O_{33})_2]^{9-}$ .....                      | ۲۷   |
| شکل ۱-۳- نمایش انواع اتم‌های اکسیژن در ساختار کگین.....                                      | ۴۱   |
| شکل ۲-۳- طیف زیرقرمز گونه $(SbW_9)_2Cu_3$ .....  | ۴۲   |
| شکل ۳-۳- طیف زیرقرمز گونه ناقص $SbW_9O_{33}^{9-}$ .....                                      | ۴۳   |
| شکل ۴-۳- طیف زیرقرمز گونه ساندویچی $(SbW_9)_2Cd_3$ .....                                     | ۴۴   |
| شکل ۵-۳- مقایسه طیف زیرقرمز گونه‌های $(SbW_9)_2Cd_3$ و $SbW_9O_{33}^{9-}$ .....              | ۴۵   |