

صلى الله عليه وسلم

دانشگاه کاشان
پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان نامه
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته علوم و فناوری نانو
گرایش نانوشیمی

عنوان:

سنتز و شناسایی نانوساختارهای مس، روی و کادمیم مولیبدات با استفاده
از پیش ماده‌های مختلف به روش هم‌رسوبی

استاد راهنما:
دکتر مسعود صلواتی نیاسری

به وسیله‌ی:

زهرا شهری

باسپاس از وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم...

مویشان سپید شد تا ما رو سفید شویم...

وعاشقانه سوختند تا کرامت بخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

تقدیم به پدر و مادرم

تقدیر و شکر

از نشانه‌های ایمان شکرگزاری به درگاه احدیت است، خدایی که بشر را آفرید و به او قدرت اندیشیدن بخشید و توانایی‌های بالقوه در وجود انسان قرار داد و او را امر به تلاش و کوشش نمود و راه‌نمایی را برای هدایت بشر فرستاد. در مرتبه دوم شکر از کسانی که راه رسیدن به نعمت الهی را هموار نموده و واسطه فیض شده‌اند:

پدر و مادر بزرگوارم، والدینی که بودندشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم چرا که این دو وجود پس از پروردگاریه هستی ام بوده‌اند ستم را که رفتند و راه رفتن در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب را به من آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند و موجب شدند در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

استاد گرانقدرم جناب آقای پروفیسور مسعود صلواتی نیاسری که در به پایان رساندن پایان نامه راه‌نمایی ام نمودند
استاد گرامیم جناب آقای دکتر احمد اکبری و دکتر مسعود بهرانیان که قبول زحمت نموده و پایان نامه اینجانب را مطالعه نمودند
دوستان گرامیم که همراه و بهمفکرم در این پروژه بودند سرکار خانم غزال کیاپور، نوشین میر، اعظم سبحانی، همناز دادخواه، فاطمه مهندس، سوسن غلام‌رضایی، طاهره غلامی، الهام نوری، مه‌کمان کوردزی و... جناب آقای دکتر قمبری، موسوی، ثاب، امیری، بازگانی پور و سایر عزیزان در آزمایشگاه دکتر صلواتی.

چکیده

این پژوهش بر پایه‌ی تهیه نانوساختارهای کادمیم، مس و روی مولیبدات با استفاده از روش هم رسوبی قرار گرفته است. کادمیم، مس و روی مولیبدات در گذشته به روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی از جمله: هیدروترمال، سل-ژل، کمپلکس سیترات و روش‌های مکانیکی تهیه شده‌اند. در تمامی این روش‌ها شرایط خاصی از جمله استفاده از فشار یا دماهای بالا مورد نیاز است. کنترل این روش‌ها بسیار دشوار و هزینه‌بر است. در این تحقیق سنتز ترکیبات مس، روی و کادمیم مولیبدات با روش هم‌رسوبی گزارش گردیده است. هم‌رسوبی روشی ساده و موثر برای سنتز این ترکیبات را در محلول آبی فراهم می‌کند، که مناسب برای سنتز ترکیبات معدنی است. اثر عوامل مختلف مانند دمای واکنش، زمان واکنش، حلال، انواع سورفاکتانت ضمن انجام واکنش بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات بررسی شد. نانوساختارهای سنتز شده با الگوی پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اسپکتروسکوپی فتولومینسانس (PL)، طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و آنالیز توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) شناسایی شدند.

کلمات کلیدی: ۱- نانوساختارها ۲- کادمیم مولیبدات ۳- مس مولیبدات ۴- روی مولیبدات ۵- هم-

رسوبی.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱. عنصر مولیبدنیوم ۲
- ۱-۱-۱. خواص فیزیکی ۲
- ۱-۱-۲. ایزوتوپها ۳
- ۱-۱-۳. اکسوانیون ۳
- ۲-۱. مولیبدات ۳
- ۱-۲-۱. آنیونهای مولیبدات ۳
- ۲-۲-۱. ساختار آنیونهای مولیبدات ۵
- ۲-۲-۳. تعادل در محلولهای آبی ۶
- ۲-۲-۴. درجه سمیت مولیبدات ۷
- ۳-۱. فلز مولیبداتها ۸
- ۱-۳-۱. کادمیممولیبدات ۸
- ۲-۳-۱. مسمولیبدات ۹
- ۳-۳-۱. رویمولیبدات ۹
- ۴-۱. پیشینه تحقیق ۱۰
- ۵-۱. هم‌رسوبی ۱۳
- ۱-۵-۱. مقدمه‌ای بر نانوتکنولوژی ۱۳
- ۲-۵-۱. تئوری و ترمودینامیک روش هم‌رسوبی ۱۵
- ۳-۵-۱. عوامل مؤثر بر هم‌رسوبی ۱۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲. وسایل، مواد و دستگاه‌های مورد استفاده ۲۰
- ۱-۱-۲. وسایل آزمایشگاهی ۲۰

۲۰	۲-۱-۲. مواد شیمیایی
۲۰	۳-۱-۲. دستگاه‌های مورد استفاده
۲۲	۲-۲. روش انجام آزمایش
۲۲	۱-۲-۲. تهیه نانوساختارهای $CdMoO_4$ با استفاده از کمپلکس $Cd(C_7H_5O_2)_2$ به روش هم‌رسوبی
۲۲	۱-۱-۲-۲. تهیه پیش‌ماده
۲۳	۲-۱-۲-۲. تهیه نانوساختارهای کادمیم مولیبدات $CdMoO_4$
۲۵	۲-۲-۲. تهیه نانوساختارهای $CuMoO_4$ با استفاده از کمپلکس $Cu(C_7H_5O_2)_2$ و روش هم‌رسوبی
۲۵	۱-۲-۲-۲. تهیه پیش‌ماده
۲۶	۲-۲-۲-۲. تهیه مس مولیبدات $CuMoO_4$
۲۸	۳-۲-۲. تهیه نانوساختارهای $ZnMoO_4$ با استفاده از کمپلکس $Zn(C_7H_5O_2)_2$ و روش هم‌رسوبی
۲۸	۱-۳-۲-۲. تهیه پیش‌ماده
۲۹	۲-۳-۲-۲. تهیه روی مولیبدات
۳۱	۳-۲. آماده سازی نمونه برای گرفتن SEM
۳۲	۴-۲. آماده سازی نمونه برای بررسی خواص نوری
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۳۴	۱-۳. معرفی
۳۴	۲-۳. تهیه نانوساختارهای $CdMoO_4$ با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی
۳۵	۱-۲-۳. واکنش‌های انجام شده در تهیه نانوساختارهای $CdMoO_4$ با استفاده از کمپلکس
۳۵	۱-۱-۲-۳. تهیه پیش‌ماده
۳۵	۲-۱-۲-۳. تهیه نانوساختارهای $CdMoO_4$
۳۵	۲-۲-۳. نتایج XRD
۳۹	۳-۲-۳. نتایج FT-IR
۴۰	۴-۲-۳. نتایج PL
۴۱	۵-۲-۳. نتایج EDX
۴۲	۶-۲-۳. نتایج SEM

۴۲ بررسی اثر دما. ۱-۶-۲-۳
۴۵ اثر زمان. ۲-۶-۲-۳
۴۷ $CdMoO_4$ مورفولوژی بر روی سورفاکتانت اثر سورفاکتانت. ۳-۶-۲-۳
۵۰ بررسی حلال‌های اتیلن گلیکول (EG) و پروپیلن گلیکول (PG). ۴-۶-۲-۳
۵۳ تأثیر منبع کادمیم. ۵-۶-۲-۳
۵۴ تأثیر منبع مولیبدات. ۶-۶-۲-۳
۵۶ TEM نتایج. ۷-۲-۳
۵۶ سنتز ساختارهای گل مانند $CuMoO_4$ با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی. ۳-۳
۵۷ واکنش‌های انجام شده در تهیه نانوساختارهای $CuMoO_4$ با استفاده از کمپلکس. ۱-۳-۳
۵۷ تهیه پیش‌ماده. ۱-۱-۳-۳
۵۷ تهیه نانوساختارهای $CuMoO_4$. ۲-۱-۳-۳
۵۷ XRD نتایج. ۲-۳-۳
۶۲ FT-IR نتایج. ۳-۳-۳
۶۴ PL نتایج. ۴-۳-۳
۶۵ EDX نتایج. ۵-۳-۳
۶۶ SEM نتایج. ۶-۳-۳
۶۶ بررسی اثر دما. ۱-۶-۳-۳
۷۰ اثر زمان بر تشکیل ساختارها. ۲-۶-۳-۳
۷۲ $CuMoO_4$ مورفولوژی بر روی سورفاکتانت اثر سورفاکتانت. ۳-۶-۳-۳
۷۶ بررسی حلال‌های اتیلن گلیکول (EG) و پروپیلن گلیکول (PG). ۴-۶-۳-۳
۷۸ تأثیر سرعت هم‌زدن محلول. ۵-۶-۳-۳
۷۹ اثر کلسینه کردن. ۶-۶-۳-۳
۷۹ pH بررسی اثر. ۷-۶-۳-۳
۸۰ بررسی اثر منبع مولیبدن. ۸-۶-۳-۳
۸۱ بررسی اثر منبع مس. ۹-۶-۳-۳

۸۲تهیه نانوساختارهای ZnMoO ₄ با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی
۸۲۱-۴-۳ واکنش‌های انجام شده در تهیه نانوساختارهای ZnMoO ₄ با استفاده از کمپلکس
۸۲۱-۴-۳-۱ تهیه پیش‌ماد
۸۲۲-۴-۳ تهیه نانوساختارهای ZnMoO ₄
۸۲۲-۴-۳ نتایج XRD
۸۵۳-۴-۳ نتایج FT-IR
۸۶۴-۴-۳ نتایج SEM
۸۶۱-۴-۴-۳ اثر دمای واکنش
۹۰۲-۴-۴-۳ اثر مدت زمان رسوب‌گیری
۹۲۳-۴-۴-۳ اثر سورفاکتانت
۹۵۴-۴-۴-۳ اثر منبع مولیبدات
۹۶۵-۴-۴-۳ اثر منبع روی
۹۷۵-۴-۳ نتایج TEM
۹۸۵-۳ نتیجه‌گیری
۹۸۶-۳ پیشنهادات
۹۹فهرست منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. یون مولیبدات..... ۵
- شکل ۱-۲. آمونیوم هیتامولیبدات..... ۵
- شکل ۱-۳. الف) ساختار ولفرامیت ب) ساختار شلیت..... ۸
- شکل ۱-۴. SEM ساختارهای $CdMoO_4$ در pHهای مختلف..... ۱۰
- شکل ۱-۵. تصاویر SEM و TEM نمونه سنتز شده در $120^\circ C$ و ۱۰ ساعت..... ۱۱
- شکل ۱-۶. تصویر SEM ساختارهای سنتز شده در زمان‌ها و pHهای مختلف..... ۱۲
- شکل ۱-۷. تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های مختلف..... ۱۲
- شکل ۱-۸. تصویر SEM نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف..... ۱۳
- شکل ۲-۱. طیف FT-IR پیش‌ماده $Cd(Sal)_2$ تهیه شده..... ۲۲
- شکل ۲-۲. نتایج آنالیزی کادمیم‌مولیبدات سنتز شده:..... ۲۵
- شکل ۲-۳. طیف FT-IR پیش‌ماده $[Cu(sal)_2]$ تهیه شده..... ۲۶
- شکل ۲-۴. نتایج آنالیزی مس‌مولیبدات سنتز شده:..... ۲۸
- شکل ۲-۵. طیف FT-IR پیش‌ماده $[Zn(sal)_2]$ تهیه شده..... ۲۹
- شکل ۲-۶. نتایج آنالیزی روی‌مولیبدات سنتز شده:..... ۳۱
- شکل ۳-۱. الگوی XRD ساختارهای اکتاهدرال سنتز شده کادمیم‌مولیبدات..... ۳۶
- شکل ۳-۲. طیف FT-IR کادمیم‌مولیبدات سنتز شده..... ۳۹
- شکل ۳-۳. طیف نشری PL کادمیم‌مولیبدات سنتز شده..... ۴۱
- شکل ۳-۴. طیف EDX کادمیم‌مولیبدات..... ۴۲
- شکل ۳-۵. تصویر SEM کادمیم‌مولیبدات سنتز شده در دماهای مختلف..... ۴۳
- شکل ۳-۶. تصویر SEM کادمیم‌مولیبدات سنتز شده در زمان‌های مختلف..... ۴۶
- شکل ۳-۷. تصویر نانومتری SEM کادمیم‌مولیبدات سنتز شده در حضور سورفاکتانت‌های مختلف..... ۴۸
- شکل ۳-۸. تصویر SEM کادمیم‌مولیبدات سنتز شده در حلال‌های مختلف..... ۵۱
- شکل ۳-۹. تصویر SEM کادمیم‌مولیبدات سنتز شده با استفاده از $Cd(OAC)_2$ ۵۴

- شکل ۳-۱۰. تصویر SEM کادمیم مولیبدات سنتز شده با استفاده از Na_2MoO_4 ۵۵
- شکل ۳-۱۱. تصویر TEM کادمیم مولیبدات ۵۶
- شکل ۳-۱۲. الگوی XRD ساختارهای گل مانند مس مولیبدات سنتز شده ۵۸
- شکل ۳-۱۳. طیف FT-IR مس مولیبدات سنتز شده ۶۲
- شکل ۳-۱۴. طیف نشری PL مس مولیبدات سنتز شده ۶۵
- شکل ۳-۱۵. طیف EDX مس مولیبدات ۶۶
- شکل ۳-۱۶. تصویر SEM ساختارهای گل مانند مس مولیبدات سنتز شده در دماهای مختلف ۶۷
- شکل ۳-۱۷. تصویر SEM مس مولیبدات سنتز شده در زمان‌های مختلف ۷۰
- شکل ۳-۱۸. تصویر SEM نانوساختارهای مس مولیبدات سنتز شده در حضور سورفاکتانت‌های مختلف ۷۳
- شکل ۳-۱۹. تصویر نانومتری SEM مس مولیبدات در حلال‌های مختلف ۷۶
- شکل ۳-۲۰. تصویر SEM مس مولیبدات تهیه شده در سرعت دو برابر هم‌زدن ۷۸
- شکل ۳-۲۱. تصویر SEM مس مولیبدات کلسینه شده ۷۹
- شکل ۳-۲۲. تصویر SEM نمونه سنتز شده در $\text{pH}=4$ ۸۰
- شکل ۳-۲۳. تصویر SEM مس مولیبدات سنتز شده با استفاده از نمک ۸۱
- شکل ۳-۲۴. الگوی XRD بدست آمده برای نانوساختارهای روی مولیبدات ۸۳
- شکل ۳-۲۵. طیف FT-IR نانوساختارهای روی مولیبدات سنتز شده ۸۵
- شکل ۳-۲۶. تصویر SEM نانوساختارهای روی مولیبدات در دماهای مختلف ۸۸
- شکل ۳-۲۷. تصویر نانومتری SEM روی مولیبدات سنتز شده در زمان‌های مختلف ۹۰
- شکل ۳-۲۸. تصویر نانومتری SEM نانوساختارهای روی مولیبدات در حضور سورفاکتانت‌های مختلف ۹۳
- شکل ۳-۲۹. تصویر SEM نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از نمک Na_2MoO_4 ۹۵
- شکل ۳-۳۰. تصویر SEM نانوساختارهای سنتز شده با استفاده از نمک Zn(OAC)_2 ۹۶
- شکل ۳-۳۱. تصویر TEM نانومیله‌های روی مولیبدات ۹۷

فهرست شماتیک‌ها

- شماتیک ۱-۱. طرح هسته‌زایی و رشد ذرات به‌روش رسوب‌گذاری ۱۷
- شماتیک ۱-۲. روند سنتز ساختارهای اکتاهدرال کادمیم‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی ۲۳
- شماتیک ۲-۲. روند سنتز ساختارهای گل‌مانند مس‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی ۲۶
- شماتیک ۳-۲. روند سنتز نانومیله‌های روی‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس و روش هم‌رسوبی ۳۱
- شماتیک ۱-۳. تأثیر زمان بر روند تشکیل ساختارهای اکتاهدرال ۴۶
- شماتیک ۲-۳. نحوه شکل‌گیری نانوذرات کادمیم‌مولیبدات در حضور پروپیلن‌گلیکول (PG) ۵۳
- شماتیک ۳-۳. نحوه شکل‌گیری نانوذرات کادمیم‌مولیبدات با استفاده از نمک $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۵۵
- شماتیک ۴-۳. نحوه عملکرد SDS به عنوان سورفاکتانت ۷۵
- شماتیک ۵-۳. نحوه شکل‌گیری نانوذرات مس‌مولیبدات در حضور EG ۷۶
- شماتیک ۶-۳. فرآیند شکل‌گیری نانومیله‌های روی‌مولیبدات ۹۲
- شماتیک ۷-۳. فرآیند شکل‌گیری ساختارهای روی‌مولیبدات در حضور SDS ۹۵

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱. انواع گونه‌های آبی مولیبدات در محلول آبی ۷
- جدول ۱-۲. انواع مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۱
- جدول ۲-۲. شرایط واکنشی مختلف برای رسوب‌گیری نانوساختارهای کادمیم‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس ۲۴
- جدول ۳-۲. شرایط واکنشی مختلف برای رسوب‌گیری نانوساختارهای مس‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس ۲۷
- جدول ۴-۲. شرایط واکنشی مختلف برای رسوب‌گیری نانوساختارهای روی‌مولیبدات با استفاده از کمپلکس ۳۰

فهرست علائم و اختصارات

FT-IR	Fourier Transform Infra-Red
SEM	Scanning Electron Microscope
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies
XRD	X-ray diffraction pattern
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
CTAB	Cetyltrimethyl Ammonium Bromide
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PEG	Polyethylene glycol
AHM	Ammonium Hepta Molybdate

مقدمه

فصل اول

۱-۱. عنصر مولیبدنیوم^۱

۱-۱-۱. خواص فیزیکی

مولیبدنیوم جزو عناصر گروه ششم جدول تناوبی است که به صورت اختصاری با Mo نشان داده می‌شود و عدد اتمی آن ۴۲ است. این عنصر به عنوان یک فلز آزاد در زمین یافت نمی‌شود اما در اکسید نمک‌های معدنی وجود دارد. Mo در حالت خالص، یک فلز نقره‌ای متمایل به خاکستری و دارای نقطه ذوب 2623°C است. در بین عناصر Mo ششمین عنصری است که دارای بالاترین نقطه ذوب است و تنها عناصر تانتالیوم، اسمیم، تنگستن، رنیم و کربن دارای نقطه ذوب بیشتری از آن هستند. این عنصر به آسانی می‌تواند کاربیدهای سخت و پایدار را در آلیاژها تشکیل دهد به همین دلیل بیشتر تولید جهانی این عنصر در راستای تولید انواع آلیاژهای فولادی (۰/۸۰)، آلیاژهای با کشش بالا و سوپر آلیاژها قرار گرفته است. اکسایش ضعیف مولیبدنیوم در 300°C شروع می‌شود و دارای کمترین ضریب انبساط گرمایی در میان فلزات تجاری است. کشش انبساطی سیم‌های مولیبدن زمانی که قطر آنها از ۵۰-۱۰۰ نانومتر به ۱۰ نانومتر کاهش می‌یابد از ۱۰ به ۳۰ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد. بیشتر ترکیبات مولیبدنیوم دارای حلالیت کم در آب هستند اما یون مولیبدات، MoO_4^{2-} محلول است. این یون هنگامی که مواد معدنی شامل مولیبدنیوم، در تماس با اکسیژن و آب قرار داشته باشند، می‌تواند تشکیل شود [۱].

در صنعت ترکیبات مولیبدنیوم (تقریباً ۱۴٪ از تولید جهانی) در کاربردهای فشار بالا و دما بالا و همچنین به عنوان رنگدانه و کاتالیزور به کار می‌رود. آنزیم‌های شامل مولیبدنیوم به عنوان کاتالیست‌ها در شکستن پیوند شیمیایی باکتری‌ها تحت جو نیتروژن به کار برده می‌شوند [۲].

^۱ - Molybdenum

۱-۱-۲. ایزوتوپ‌ها

برای مولیبدنیوم در محدوده جرم اتمی ۸۳ تا ۱۱۷، تعداد ۳۵ ایزوتوپ شناسایی شده است. هم‌چنین مولیبدنیوم چهار ایزومر هسته‌ای پایدار دارد. ۷ ایزومر آن با جرم‌های اتمی ۹۲، ۹۴، ۹۵، ۹۶، ۹۷، ۹۸ و ۱۰۰ در حالت طبیعی وجود دارند. در بین این ایزومرهای طبیعی تنها ایزومر ۱۰۰ ناپایدار است. همه ایزوتوپ‌های ناپایدار مولیبدنیوم به ایزوتوپ‌هایی از نیوبیوم، تکنیتیوم و روتنیوم تجزیه می‌شوند. فراوان‌ترین ایزوتوپ Mo، ایزوتوپ ۹۸ آن است که ۲۴/۴٪ از کل مولیبدن را تشکیل می‌دهد. ایزوتوپ‌های مولیبدنیوم با عدد جرمی ۱۱۱ تا ۱۱۷ دارای نیمه عمر ۱۵۰ نانوثانیه هستند. ایزوتوپ ۹۹ مولیبدنیوم دارای بیشترین کاربرد است [۳].

۱-۱-۳. اکسوانیون^۱

یک اکسی‌انیون یا اکسوانیون یک ترکیب شیمیایی به فرمول عمومی $A_xO_y^{z-}$ است که در آن A معرف یک عنصر شیمیایی و O اتم اکسیژن است. اکسوانیون‌ها توسط بیشتر عناصر شیمیایی تشکیل می‌شوند. فرمول اکسوانیون‌های ساده توسط قانون هشت‌تایی تعیین می‌شود. اکسوانیون‌ها در دو دسته مونواکسوانیون و پلی‌اکسوانیون قرار می‌گیرند. از مونواکسوانیون‌ها می‌توان به CO_3^{2-} ، NO_3^- ، PO_4^{3-} و ClO_4^- اشاره کرد و $Si_4O_{11}^{2-}$ و $Mo_7O_{24}^{6-}$ نیز مثال‌هایی از پلی‌اکسوانیون‌ها هستند [۴].

۱-۲. مولیدات

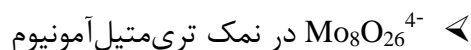
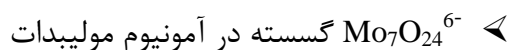
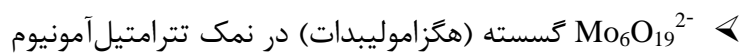
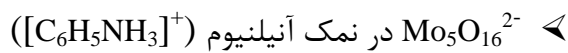
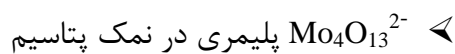
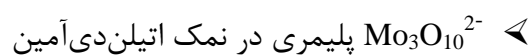
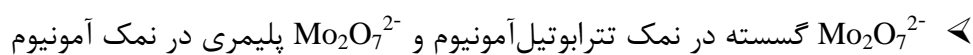
۱-۲-۱. آنیون‌های مولیدات

مولیدات اکسوانیونی از مولیبدنیوم است که در بالاترین عدد اکسایش خود یعنی مثبت شش قرار گرفته است. عنصر مولیبدنیوم گستره وسیعی از اکسوانیون‌ها را تشکیل می‌دهد که

¹- oxoanion

می‌توانند ساختارهای گسسته یا پلیمری داشته باشند که ساختار پلیمری آن تنها به حالت جامد یافت می‌شود. اکسوانیون‌های بزرگ‌تر عضو گروه ترکیباتی با نام پلی‌اکسومتالات^۱ هستند و چون تنها یک نوع فلز در ساختارشان دارند اغلب به نام ایزوپلی‌متالات^۲ شناخته می‌شوند. اکسوانیون‌های گسسته مولیبدنیوم محدوده اندازه بزرگی دارند. ساده‌ترین ساختار آن MoO_4^{2-} است که به‌طور مثال در پتاسیم مولیبدات یافت می‌شود و بزرگ‌ترین ساختار آن در ایزوپلی-مولیبدنیوم آبی^۳ به فرمول $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ وجود دارد که شامل ۱۵۴ اتم مولیبدن است [۵].

رفتار مولیبدنیوم از سایر عناصر در گروه ششم متفاوت است. کرومیوم تنها کرومات‌ها را تشکیل می‌دهد. یون‌های کرومات به صورت CrO_4^{2-} ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ و $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ هستند که همگی بر اساس کرومیوم تتراهدرال می‌باشند. تنگستات شبیه مولیبدنیوم است و شکل‌های زیادی از تنگستات که در آن‌ها تنگستن با عدد کثوردیناسیون شش وجود دارد، را تشکیل می‌دهند. مثال‌های از آنیون‌های مولیبدات به شرح زیر است:



¹ polyoxometalate

² isopolymetalate

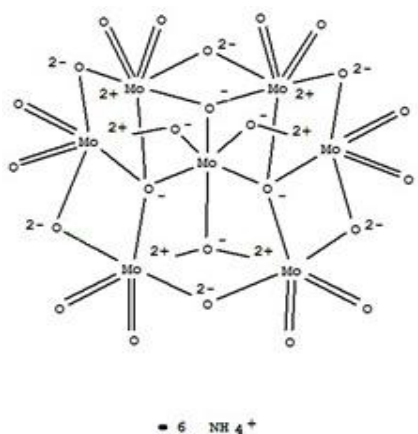
³ isopoly molybdenum blue

⁴ paolite

نام‌گذاری مولیبدات‌ها به صورت یک پیشوند که معرف تعداد اتم‌های مولیبدن است، به طور مثال دی‌مولیبدات، تری‌مولیبدات و غیره صورت می‌گیرد. برخی اوقات حالت اکسیداسیون به صورت یک پسوند اضافه می‌گردد مانند پنتامولیبدات (VI). یون هپتامولیبدات $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ اغلب با نام پارامولیبدات شناخته می‌شود [۶،۷].

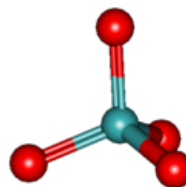
۱-۲-۲. ساختار آنیون‌های مولیبدات

کوچک‌ترین آنیون‌های مولیبدات، MoO_4^{2-} و $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ هستند که دارای عدد کئوردینه چهار می‌باشند. MoO_4^{2-} تتراهدرال است (شکل ۱-۱) و $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ از دو تتراهدرال که با یک پل از اتم اکسیژن به هم متصل شده‌اند، تشکیل شده است. در مولیبدنیوم‌های بزرگ‌تر به طور معمول، اما نه همیشه، عدد کئوردیناسیون شش با پل‌ها یا رؤوس MoO_6 اکتاهدرال که به اشتراک گذاشته شده‌اند، وجود دارد (شکل ۱-۲). این اکتاهدرال‌ها دچار واپیچیدگی هستند. طول معمولی باند $\text{M}-\text{O}$ در $\text{M}-\text{O}$ پایانه‌ای^۱ و غیر پل $1/7$ انگستروم و در $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ تقریباً $1/9$ انگستروم است.



شکل ۱-۲. آمونیوم‌هپتامولیبدات

= 4 H₂O



شکل ۱-۱. یون مولیبدات

¹Terminal

$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ از دو نوع مولیبدنیوم اکتاهدراال و تتراهدراال تشکیل شده است و به دو فرم ایزومری آلفا و بتا وجود دارد. شباهت زیادی بین ساختار مولیبدات و مولیبدنیوم اکسید ($\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$, Mo_9O_{26} , MoO_2 , MoO_3) وجود دارد [۸].

۱-۲-۳. تعادل در محلول‌های آبی

تعادل در محلول آبی برای Mo^{6+} بررسی شده است. در غلظت‌های بزرگ‌تر از $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ از مولیبدنیوم در $\text{pH} > 6$ گونه غالب یون چهارضلعی MoO_4^{2-} است. با کاهش pH پلیمریزاسیون رخ می‌دهد. در اسیدپته ۵-۶، یون هپتامولیبدات $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ و در اسیدپته ۵-۳ یون اکتامولیبدات $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ به وجود می‌آید. هر دو یون گفته شده از واحدهای MoO_6 اکتاهدراال تشکیل شده‌اند. در اسیدپته ۰/۹، MoO_3 رسوب می‌کند و در اسیدپته‌های بیشتر یون $[\text{MoO}_2]^{2+}$ تشکیل می‌شود.

منبع معمول مولیبدنیوم در کارهای فیزیولوژیکی، مولیبدات است اما به‌طور واضح در مقالات عنوان نشده که از کدام ترکیب مولیبدات استفاده شده است. به‌طور مثال آمونیوم مولیبدات ممکن است هر یک از ترکیبات $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ، $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (دی‌مولیبدات)، $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (هپتامولیبدات) باشد. تشابه شیمیایی گونه‌های مولیبدات و در تعادل بودن آن‌ها با هم در محیط‌های آبی نشان‌دهنده این حقیقت است که تفاوت اصلی این گونه‌ها مربوط به عدم تشابه در اثرات فیزیولوژیکی آن‌ها است. در جدول (۱-۱) خلاصه شیمی آبی مولیبدنیوم +۶ آورده شده است [۹،۱۰].

همان‌طور که در جدول (۱-۱) نشان داده شده است نوع مولیبدات در محلول آبی به غلظت مولیبدنیوم و pH بستگی دارد. در محلول‌های بازی و خنثی، مولیبدات به صورت مونومر یعنی یون $[\text{MoO}_4]^{2-}$ وجود دارد. وقتی pH کم می‌شود آنیون‌ها پروتونه می‌شوند. شروع فرآیند