مروری بر روش‌های سنتز اکسیدهای غیراستوکیومتری تیتانیوم (ایبونکس)

ناصر عابدینی، محمد شریفی، ناصر احسانی، کوروش جعفرزاده

دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران



مهندس ناصر عابدینی مولف اصلی این مقاله، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر می‌باشند.

abedini_nasser@yahoo.com

چکیده: اخیراً با توجه به پایداری شیمیایی ذاتی و رسانایی بالای اکسیدهای فرعی یا فازهای ماگنلی[1] تیتانیوم به ویژه فازهای Ti_4O_7 و Ti_5O_9، جهت کاربرد به عنوان مواد الکترودهای سرامیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. آن‌ها بصورت تجاری ایبونکس[2] نامیده می‌شوند و با آندهای پوشیده شده با فلزات گران‌بها و الکترودهای گرافیتی مورد استفاده در برخی الکترولیت‌های خورنده، رقابت کرده‌اند. سایر کاربردهای این مواد شامل الکترووینینگ[3]، آبکاری، مواد باتری‌ها، آندهای حفاظت کاتدیک جریان موثر، اکسیداسیون زباله‌های آلی، اصلاح خاک‌های الکتروشیمیایی، مواد کابل‌های انعطاف‌پذیر و الکتروفورسیس[4] می‌باشد. هدف از این مقاله توصیف روش‌های عمده عمومی سنتز پودرهای غیر استکیومتری اکسید تیتانیوم، به عنوان یک ماده با خصوصیات منحصر به فرد است، همچنین مزایا و معایب روش‌ها، در مقایسه با هم، توضیح داده شده است.

کلمات کلیدی: فازهای ماگنلی اکسید تیتانیوم، اکسیدهای غیراستوکیومتری تیتانیوم، ایبونکس

۱- مقدمه

امروزه اکسیدهای فرعی فلزات واسطه نظیر TiO_2، WO_3، SnO_2، RuO_2، MoO_3 و Ta_2O_5، بعنوان مواد مورد استفاده در پیل‌های سوختی، بهبود پایداری شیمیایی و رسانایی الکتریکی خوبی را از خود نشان می‌دهند. مهمترین اکسیدهای فرعی فلزات واسطه شامل WnO_{3n-1}، $MonO_{3n-1}$ و $TinO_{2n-1}$ هستند [۱]. در این میان اکسیدهای فرعی تیتانیوم با فرمول عمومی $TinO_{2n-1}$(که n یک عدد صحیح بین ۳ تا ۱۰ می‌باشد) توسط اندرسون[5] و همکارانش شناسایی و سپس به روش‌های مختلفی تولید شده‌اند [۴-۲]. مهمترین ویژگی این مواد در مقایسه با TiO_2، هدایت الکتریکی بالا بویژه در سه عضو ابتدایی($4 \leq n \leq 6$) این فازها می‌باشد [۴].

TiO_2 یک نیمه‌هادی با باند ممنوعه بزرگ است اما می‌تواند با عملیات حرارتی در حضور هیدروژن، کربن و یا یک عامل احیا کننده دیگر و تبدیل به اکسیدهای غیراستوکیومتری، رسانا شود [۵]. رسانایی الکتریکی بسته به نوع اکسید فرعی (مقدار n) متفاوت است [۳]. در دمای اتاق رسانایی تک‌کریستال Ti_4O_7($1580 S.cm^{-1}$) و مواد پلی‌کریستال Ti_4O_7($1035 S.cm^{-1}$) بیش از گرافیت پیرولیتی است(حدود $1000 S.cm^{-1}$) که این ماده را به عنوان مواد الکترود جایگزین تبدیل می‌کند. تک‌کریستال‌های Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} نیز رسانایی خوبی به ترتیب حدود $630 S.cm^{-1}$ و $63 S.cm^{-1}$ دارند [۴].

توسعه چنین موادی را می‌توان در کار اولیه صورت گرفته در سال ۱۹۸۰ توسط هایفیلد[6] و کلارک[7] ردیابی کرد. آن‌ها محصولات ساخته شده را مواد سرامیکی ایبونکس نامیدند که در حال حاضر این نام، یک نشان تجاری ثبت شده برای شرکت آتاراوردا[8] بصورت انحصاری است. این الکترودهای

[1] Magnéli phases
[2] Ebonex®
[3] Electrowinning
[4] Electrophoresis
[5] Andersson
[6] Hayfield
[7] Clarke
[8] Atraverda

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

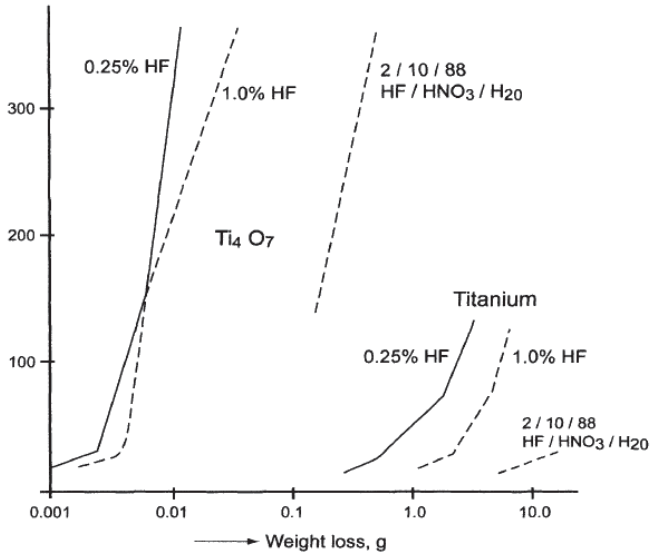
سرامیکی تجاری از مخلوط اکسیدهای Ti_4O_7، Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} غیراستوکیومتری ساخته می‌شوند. جدول(۱) برخی از انواع ویژگی‌های مواد الکترودهای تجاری متخلخل و غیرقابل نفوذ موجود را نشان می‌دهد [۲].

تست‌ها و سنجش‌های آزمایشگاهی انجام شده در یک دوره چند ساله نشان داده است که این مواد در برابر خوردگی در محلول های اسیدی مختلفی همچون HCl و H_2SO_4 مقاوم هستند. آن‌ها حتی پایداری خوردگی خوبی نسبت به برخی فلزات گرانبها در اسید HF از خود نشان دادند. شکل (۱) این امر را بخوبی نشان می‌دهد [۶].

هدایت الکتریکی عالی و مقاومت خوردگی خوب این مواد منجر شده تا این مواد برای محدوده وسیعی از کاربردهای الکتروشیمیایی نظیر الکترووینینگ، باتری‌ها، پیل‌های سوختی، حفاظت کاتدی، مواد کابل‌های انعطاف‌پذیر و الکتروفورسیس، سنتز و عملیات زیست محیطی همچون اکسیداسیون زباله‌های آلی و اصلاح خاک به صورت الکتروشیمیایی در نظر گرفته شوند [۵و۳و۷و۲]. با توجه به ویژگی های الکتریکی و شیمیایی منحصر به فرد این اکسیدها به عنوان یکی از مواد مفید در صنعت و محدوده کاربردی وسیع آنها، در این پژوهش به بررسی و مقایسه انواع روش‌های تولید و شناخت معایب و مزایای هر یک از این روش‌ها بویژه در جهت صنعتی شدن آنها پرداخته شده است.

جدول ۱- خواص فیزیکی دو نمونه از فازهای ماگنلی تجاری[۲]

Physical property	Porus grade	Non-pemeable grade
Chimical formula	Ti_4O_7/Ti_5O_9	Ti_4O_7/Ti_5O_9
Appearance	آبی-سیاه، جامد بی بو	آبی-سیاه، جامد بی بو
Boiling point(°C)	۳۰۰۰>	۳۰۰۰>
Melting point(°C)	۱۸۵۰	۱۸۵۰
Bulk resistivity(Ωcm^{-2})	$۱۰^{-۳}\times$(۲۰-۴۰)	$۱۰^{-۳}\times$(۱-۱۰)
Bulk density(gcm^{-2})	۳/۶-۳/۸	۳/۹-۴/۸
crystallographic density(gcm^{-2})	۴/۳۲-۴/۳۱ (Ti_5O_9-Ti_4O_7)	۴/۳۲-۴/۳۱ (Ti_5O_9-Ti_4O_7)
Porosity(%)	۲۰	۰/۱-۴
Flexural strength(Mpa)	۶۰-۱۸۰	۱۶۰-۳۰۰
Hardness(Vickres)	۲۳۰	Not applicable
Specific heat capacity($J\ kg^{-1}$)	۰/۷۵	-
Thermal conductivity($W\ m^{-1}\ k^{-1}$)	۱۰-۲۰	-



شکل ۱- مقایسه میان انحلال سرامیک یکپارچه Ti_4O_7 و تیتانیوم خالص در محلول استاندارد و محلول محتوی اسید هیدروفلوئوریک [۶]

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

۲- روش‌های تولید

پس از کشف این ماده در دهه ۱۹۵۰ روش‌های متعددی جهت تولید این فازها، گزارش شده است [۹و۸]. در این مقاله سعی شده تا روش‌های مهم تولید شرح داده شود. معمولاً در تمامی روش‌ها جهت تولید فازهای ماگنلی، از دی‌اکسیدتیتانیوم بعنوان یک ماده دردسترس و نسبتاً ارزان استفاده شده است [۲]. البته به دلیل وجود ساختار تری‌کلینیک در تمامی این فازها، بدست آوردن یک فاز جداگانه به شکل خالص دشوار است [۱۱و۱۰].

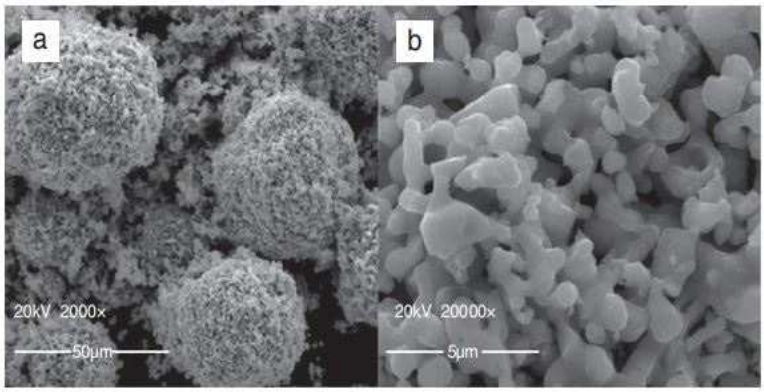
۲-۱- احیا توسط هیدروژن

یک روشی عمومی تولید فازهای ماگنلی، احیا توسط هیدروژن در دمای بالا می‌باشد [۳]:

$$nTiO_2 + H_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + H_2O$$

این فازها با اضافه کردن مستقیم Ti به پودر TiO_2 در اتمسفر هیدروژن بوسیله گوسف[1] و همکارانش سنتز شدند. در این روش مواد اولیه با استفاده از آسیاب سیاره‌ای در ظروف تیتانیومی همراه با گلوله‌های تیتانیوم کربونیترید آسیاب و با فشار اعمالی ۲۰۰ kg/cm^2 پرس شدند و در نهایت در شرایط گاز هیدروژن و آرگون احیا صورت گرفت و نتایج این دو شرایط را با یکدیگر مقایسه شد. نتایج تحقیقات آنان نشان داد که با افزایش دما تا ۱۰۰۰°C به مدت ۳ ساعت در اتمسفر آرگون فاز روتایل کاملاً به فاز نارسانای Ti_2O_3 تبدیل شده است و ایجاد فازهای مطلوب Ti_4O_7 و Ti_3O_5 نیاز به زمان و دماهای بالاتری داشت در صورتی که پس از آنیل نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در اتمسفر هیدروژن در دمای ۹۰۰°C، مقدار Ti_4O_7 بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته بود [۱۲].

در پژوهشی دیگر تانگ[2] و همکارانش جهت تامین گاز هیدروژن، با استفاده از تجزیه سریع گاز آمونیاک (NH_3) به گازهای N_2 و H_2 توسط کوره‌هایی خاص، در دمای مختلف و در زمان حدودی ۲/۵ ساعت، موفق به سنتز فازهای Ti_4O_7، Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} بوسیله احیای TiO_2 با ساختار روتایل شدند. در طول تجزیه NH_3 ممکن است هیدروژن‌های فعال نیز بوجود آیند که باعث افزایش سرعت احیا می‌شوند. لیکن در این پژوهش فازهای Ti_4O_7 و Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} در زمانی در حدود ۲ تا ۳ ساعت بوجود می‌آیند. همانطور که در شکل(۲) مشاهده می‌شود ذرات کروی و با توزیع یکنواختی پخش شده‌اند. الگوی پراش اشعه X در این پژوهش نشان داد بهترین دما جهت رسیدن به ترکیبات با هدایت الکتریکی بالایی چون Ti_4O_7، Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} دماهای بین ۱۲۷۳ تا ۱۳۷۳ °C می‌باشد [۱۱].



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فاز Ti_4O_7 بدست آمده بوسیله احیای دی‌اکسید تیتانیوم توسط گاز آمونیاک با توزیع مناسبی از ذرات کروی [۱۱]

۲-۲-روش کربوترمال

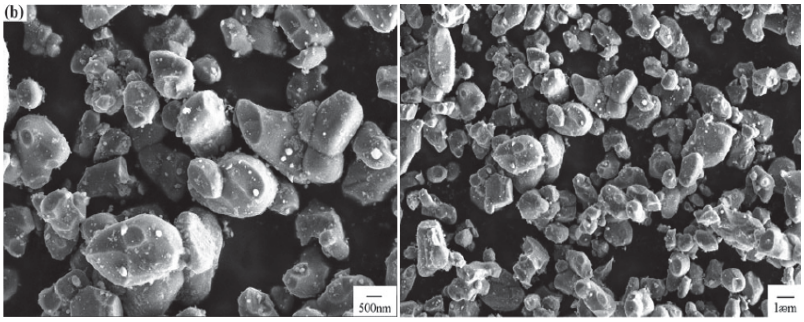
احیای نمونه‌های یکپارچه با کربن منجر به تولید فازهای $TinO_{2n-1}$ می‌شود که می‌توان این فرآیند را بصورت زیر بیان کرد [۵و۷]:

$$2nTiO_2+C \rightarrow 2Ti_nO_{2n-1}+CO_2$$

[1] Gusev
[2] Tang

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

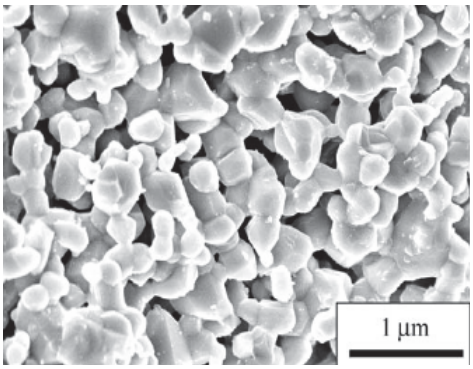
در پژوهشی رگونینی[1] و همکارانش، قرص‌های فاز ماگنلی را به روش احیای کربوترمال تحت اتمسفر آرگون تولید کردند. پودر TiO_2 با اضافه کردن ۲/۵ تا ۳ درصد وزنی پلی‌اتیلن‌گلیکول به مدت ۲۴ ساعت به صورت ترساب بالمیل گردید. قرص‌های خام بوسیله پرس تک محوره ۲۰۰ Mpa شکل‌دهی و تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد (۴ ساعت) در هوا زینتر شدند. در نهایت جهت تولید فازهای ماگنلی اکسیدهای تیتانیوم، زینتر TiO_2 تحت عملیات کربوترمال (بستر کربن بلک) تا دمای ۱۳۰۰°C تحت جریان گاز آرگون قرار داده شدند. نوع شیب حرارتی ۱۲۰ °C/hr و زمان نگهداری در درجه حرارت نهایی بین ۴ تا ۶ ساعت متنوع بود [۵]. در مطالعه‌ای دیگر زو[2] و همکارانش توانستند پودرهای ریز و همگن Ti_4O_7 با روش احیای کربوترمال پودرهای TiO_2 در خلاء سنتز کنند. آن‌ها از پودر TiO_2 نوع آناتاز بعنوان ماده خام و کربن بلک نانوسایز بعنوان احیاکننده آزمایش استفاده کردند. مخلوط TiO_2 و کربن بلک برای ۲۴ ساعت با استفاده از گلوله‌های کاربیدی آسیاب سپس در کوره خلاء در دمای ۱۱۰۰–۸۰۰°C درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. [۹].



شکل ۳- تصاویر SEM پودر تولیدی Ti_4O_7 در ۱۰۲۵ °C توسط زو و همکارانش، a: ۵۰۰۰ x و b: ۱۰۰۰۰۰x [۹]

پس از انجام XRD از محصولات تولید شده در هردو روش مذکور، حضور چندین فاز ماگنلی اثبات شد. فازهای اصلی موجود Ti_4O_7 Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} بودند. مقداری TiO_2 باقی مانده در نمونه‌های Ti_nO_{2n-1} احیا شده بویژه در تولید قرص‌های ماگنلی توسط رگونینی و همکارانش مشاهده گردید که در نتیجه مقدار هدایت الکتریکی نمونه‌های بدست آمده کمی پایین‌تر از مقدار فازهای ماگنلی خالص بود. همچنین با مطالعات میکروسکپ الکترونی روبشی در هر دو پژوهش، وجود دانه‌های نسبتاً بزرگ اثبات شد که نشان دهنده رشد دانه در طول عملیات احیای TiO_2 بوده است(شکل(۳)) [۵و۹].

پودر TiO_2 توسط مواد آلی کربن دار نیز در اتمسفر ساکن و یا تحت جریان احیا می‌شود [۱۳و۹]. تویودا[3] و همکارنش به تولید این مواد با عملیات حرارتی TiO_2 با پلی‌ونیل‌الکل (PVA) و بررسی اثر فوتوکاتالیستی آن تحت نور مرئی پرداخته‌اند. در این پژوهش TiO_2 تجاری نوع روتایل با نسبت‌های جرمی متفاوت با پلی‌ونیل‌الکل مخلوط شد. مواد اولیه با نسبت‌های مختلف تهیه و عملیات حرارتی در دماهای مختلف از ۷۰۰ تا ۱۱۰۰°C و در اتمسفر نیتروژن با سرعت ورود گاز ۵۰ ml/min و به مدت ۱ساعت صورت گرفت [۱۳].



شکل ۴- تصویر SEM پودر تولیدی در ۱۱۰۰ °C توسط تویودا و همکارانش و تغییر ابعاد پودر از نانو به میکرو [۱۳]

[1] Regonini
[2] Zhu
[3] Toyoda

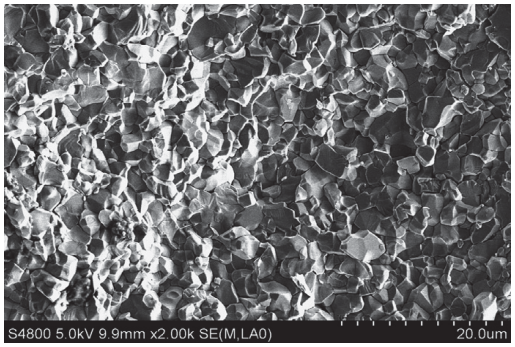
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

در این پژوهش، در دمای بالای ۱۱۰۰°C، هیچ پیکی از کربن ناشی از PVA، توسط تویودا و همکارنش مشاهده نگردید و تمام نمونه‌ها بعد از عملیات حرارتی مشکی بودند. بنابراین به منظور کامل کردن فرایند احیا، بایستی عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰°C و بالاتر انجام شود. البته با عملیات حرارتی در دمای بالاتر از ۷۰۰°C ذرات رشد می‌کنند و از ابعاد نانو به میکرو تغییر پیدا می‌کنند (شکل(۴)) [۱۳].

۲-۳- روش زینتر به کمک قوس پلاسما (SPS)

فازهای ماگنلی توسط روش زینتر به کمک قوس پلاسما (SPS) با استفاده از پودر اولیه TiO_2 ساخته شده‌اند [۹و۱۴]. لو[1] و همکارنش محصولات فشرده فازهای ماگنلی را با استفاده روش مذکور تولید و ترکیب و فرم‌های کریستالی این فازها را مورد بررسی قرار دادند. در این روش پودر TiO_2 روتایل و Ti با خلوص بالا به صورت ترساب در حلال استون بوسیله یک آسیاب سیاره‌ای کاربید تنگستنی برای دو ساعت آسیاب و سپس خشک گردید. سپس پودر، داخل قالب گرافیتی و در سیستم SPS تحت فرایند مورد نظر قرار گرفت. دمای زینترینگ، فشار و زمان نگهداری به ترتیب ^{o}K ۱۳۷۳، ۲۷ Mpa و ۵ دقیقه بود [۱۵]. اخیراً نیز الکترودهای سرامیکی Ti4O7 با موفقیت توسط روش زینتر جرقه الکتریکی توسط ژانگ[2] و همکارانش تولید شده‌اند. در این کار، پودر Ti_4O_7 با مقدار کمی ناخالصی به روش احیا کربوترمال TiO_2 در شرایط خلا و در دمای ۱۰۲۵°C فراوری شد. سپس پودر Ti_4O_7 درون قالب استوانه‌ای کربنی تحت فرایند SPS در دمای ۹۰۰°C–۵۰۰ قرار گرفت. مدت زمان توقف ۱۵ دقیقه و فشار ۴۰ Mpa بود [۱۴].

طبق نتایج بدست آمده، در دماهای کمتر از ۶۰۰°C ، فاز اصلی Ti_4O_7 می‌باشد. زمانی که دمای زینتر به ۷۰۰°C می‌رسد فاز Ti_5O_9 شروع به شکل‌گیری می‌کند. در دمای ۸۰۰°C، فاز اصلی Ti_5O_9 می‌باشد. مطابق شکل(۵) مشاهده می‌شود که ساختار بدست آمده در این روش بسیار همگن است. در این تکنیک نیز با افزایش دما شاهد رشد دانه خواهیم بود اما مقدار رشد دانه نسبت به روش قبل کمتر است [۱۵و۱۴].



شکل ۵- تصویر FE-SEM از پودر تولیدی Ti_4O_7 در ۷۰۰ °C توسط ژانگ و همکارانش و ایجاد یک ساختار کاملاً همگن [۱۴]

۲-۴-تهیه فازهای ماگنلی متخلخل و نانو سایز به روش سل-ژل

در پژوهشی سنتز انتخابی یک سری از اکسیدهای تیتانیوم متخلخل رسانا با یک پذیرنده زیرکونیوم (Zr) توسط کیتادا[3] و همکارانش گزارش داده شد. آن‌ها جهت ساخت پیش‌شکل به روش سل-ژل از TiO_2 نوع آناتاز استفاده کردند. نمونه‌های TiO2 یکپارچه متخلخل برطبق روش سل-ژل آماده شدند. در این نوع آماده‌سازی، مواد $Ti(OnPr)_4$، PrOH و EtAcAc در یک ظرف شیشه‌ای همراه با پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) مخلوط شدند. سپس محلول NH_4NO_3 به آرامی و با سرعت همزدن زیاد اضافه شد. محلول همگن بدست آمده در دمای ۴۰°C برای ۲۴ ساعت نگه داشته شد. ژل بدست آمده با اتانول شسته شد، به دنبال آن حلال بصورت گام به گام از اتانول به آب تعویض شد. سپس ژل‌های خشک حاصل در دمای ۶۰۰ الی ۸۰۰°C برای ۲ ساعت کلسینه شدند که به تشکیل ساختار روتایل/آناتاز منجر شد. در نهایت ماده حاصله در مجاورت عنصر زیرکونیوم (یک قطعه فویل

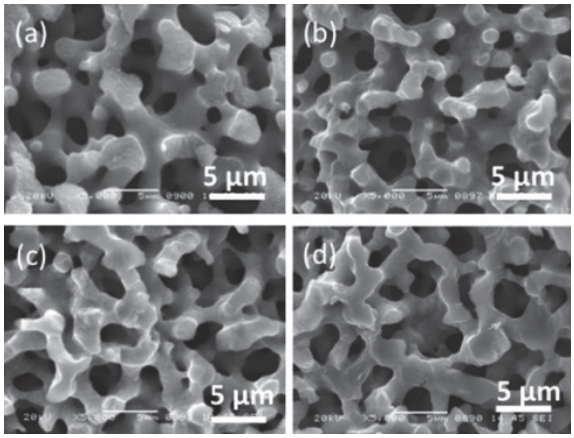
[1] Lu
[2] Zhang
[3] Kitada

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

Zr) در دمایی بین ۱۰۰۰ تا ۱۱۸۰°C احیا گردید [۱۶]:

$$2nTiO_2+Zr\rightarrow 2Ti_nO_{2n-1}+ZrO_2$$

مطالعات کیتادا و همکارانش نشان داد که بسته به میزان عنصر زیرکونیوم و دمای واکنش، TiO_2 یکپارچه با حفظ ویژگی‌های حفرات(اعم از اندازه و توزیع حفرات) به تک فازهای Ti_6O_{11}، Ti_4O_7، Ti_3O_5 و Ti_2O_3 تبدیل می‌شود (شکل(۶)). در این روش فازهای ماگنلی متخلخل با اندازه حفرات مختلف می‌تواند بدست بیاید. زیرا تخلخل‌های موجود در پیش‌شکل TiO_2 به راحتی و با استفاده از روش جدایش فازی قابل کنترل‌اند [۱۶].



شکل ۶- تصاویر SEM از ساختار دارای حفرات به هم پیوسته با توزیع یکنواخت TiO_2 آناتاز :a و Ti_6O_{11} :b و Ti_4O_7 :c و Ti_3O_5 :d [۱۶]

۲-۵-حرارت دادن TiO_2 با تیتانیوم فلزی در اتمسفر خنثی

فازهای ماگنلی می‌توانند از طریق حرارت دادن TiO_2 با تیتانیوم فلزی تحت یک اتمسفر خنثی آماده شوند [۳].

$$(1/2)Ti + (n-(1/2))TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1}$$

این فازها را می‌توان با درصدهای متفاوت از اکسیژن با آگلومره کردن Ti و TiO_2 در شرایط خلاء یا خنثی بدست آورد [۶]. معمولاً آنیل کردن ترکیب TiO_2 و Ti در مخزنی از جنس سیلیکا و در دمای ۱۴۲۳ °K به مدت طولانی (یک هفته) اشاره کرد که با توجه به این زمان طولانی، هزینه تولید را بالا می‌برد و در نتیجه کاربردهای این مواد را کاهش می‌دهد [۱۱].

۲-۶-تهیه فازهای ماگنلی مرتبه پایین با احیای TiO_2 توسط دیگر احیا کننده‌ها

به وسیله واکنش حالت جامد پودرهای TiO_2 و عوامل احیا کننده در محیط خنثی و در دمای پایین‌تر از ۱۰۰۰°C و در حین فرایند احیا پودرهای مختلفی از اکسیدهای مرتبه پایین تیتانیوم همانند Ti_2O_3، Ti_3O_5، Ti_4O_7، Ti_7O_{13}، Ti_8O_{15} و Ti_9O_{17} تولید می‌شوند. در پژوهشی هاف[1] و همکارانش از پودر دی‌اکسیدتیتانیوم و پودرهای سیلیسیم و کلسیم کلراید به عوامل احیا کننده استفاده کردند. پس از مخلوط پودرها در یک محیط خشک، عملیات حرارتی در اتمسفر خنثی (گازهای نیتروژن و آرگون) به مدت دو تا دوازده ساعت انجام شد. پارامتر های متغیر زمان، دما،گاز مصرفی (نیتروژن یا آرگون)، عامل احیا کننده (سیلیسیم یا مخلوطی از سیلیسیم و کلرید کلسیم) و اندازه ذرات بودند که استفاده از کلسیم کلراید بعنوان افزودنی، اتمسفر احیایی و همچنین دمای فرآیند احیا بر ترکیب شیمیایی و رنگ اکسیدهای تشکیل شده اهمیت فراوانی داشت [۱۷].

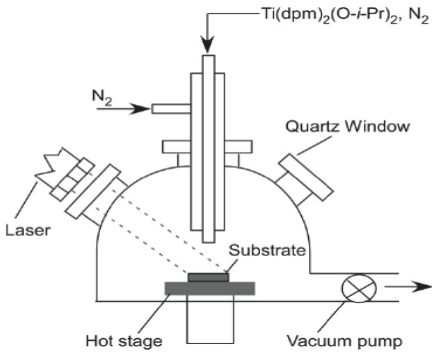
۲-۷- تهیه فیلم‌های ماگنلی به روش رسوب بخار شیمیایی

رسوب بخار شیمیایی (CVD) عموماً در آماده کردن TiO_2 روتایل و آناتاز به کار گرفته می‌شود [۱۸]. اما به طور عمده، می‌توان فازهای ماگنلی را بوسیله رسوب بخار شمیایی رشد داد که در اینجا واکنش‌های همگن در فاز بخار در فرایند CVD نقش مهمی را

[1] Hauf

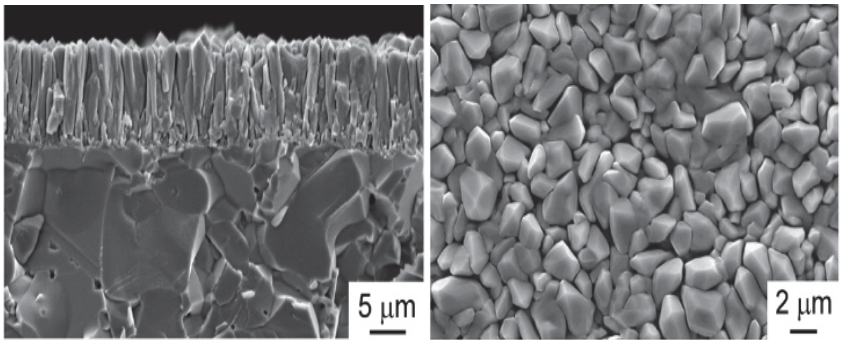
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

بازی خواهند کرد [۹]. در جدیدترین پژوهش به این سبک، توو[1] و همکارانش فیلم‌های فازهای ماگنلی را توسط روش CVD لیزری (LCVD) در اتمسفر N_2 را تولید کردند. در این پژوهش فیلم‌های Ti–O بوسیله دستگاه CVD لیزری دیواره سرد عمودی، که در شکل (۷) نشان داده شده است، آماده شدند [۱۸].



شکل ۷- شماتیک دستگاه CVD لیزری [۱۸]

این فیلم‌ها از ماده اولیه مولکولی $Ti(dpm)_2(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$ که در آن شش اتم اکسیژن اتم تیتانیوم را احاطه کرده است تهیه شدند. این ماده پس از تبخیر در دمای ۴۷۳°K و به اتاقی با گاز نیتروژن فرستاده شد. یک پرتو لیزری به روی بستر Al_2O_3 پیش‌گرم شده تابیده شد. دمای بستر پیش‌گرم شده و قدرت لیزر به ترتیب از ۶۷۳ تا ۹۷۳ °K و از ۰ تا ۲۰۰ وات تغییر داده شد. طبق آنالیزهای انجام شده توشط توو و همکارانش، در قدرت لیزر بالا فیلم‌های $Ti_{27}O_{52}$ با قدرت لیزر ۱۵۰ تا ۲۰۰ وات، و در دمای رسوب ۱۱۲۰ تا ۱۲۵۰ درجه کلوین همراه با فاز روتایل ایجاد شدند. فیلم تک فاز Ti_6O_{11} در قدرت لیزر ۲۰۰ وات در دمای ۱۲۷۰°K بدست آمد. فیلم‌های $Ti_{27}O_{52}$ و Ti_6O_{11} به صورت دانه‌های ستونی منظم عمود بر سطح مطابق شکل (۸) با اندازه دانه تقریبی ۲ میکرومتر رشد داده شدند. نرخ رسوب فیلم‌های $Ti_{27}O_{52}$ و Ti_6O_{11} به ترتیب ۹۰ و۷۰ میکرومتر بر ساعت بود [۱۸].



شکل ۸- تصاویر SEM از فیلم Ti_6O_{11} تولید شده در قدرت لیزر ۲۰۰ وات و ایجاد یک ساختاری ریزدانه و ستونی [۱۸]

۳- نتیجه‌گیری

تلاش ها و آزمایش ها متمرکز مستلزم به ارائه دادن موادی هستند که از نظر صنعتی قابل تولید و برای مدت طولانی کارکرد و انبارداری ارزانی تحت شرایط عملیاتی داشته باشند. با این حال توسعه تجاری فازهای ماگنلی تیتانیوم آهسته بوده است و هنوز هم انجام تحقیقات و آزمایشات در دراز مدت و شناسایی خصوصیات تحت شرایط عملیاتی به ویژه برای کاربردهای پیل‌های سوختی مورد نیاز است.

همه این فازها یک سیستم تری‌کلینیک را دارا هستند. بنابراین پارامترهای شبکه آن‌ها بسیار شبیه به هم است. بنابراین بدست آوردن یک فاز جداگانه به شکل خالص کار دشواری است. در حین تولید نیز همه اکسیدهای فرعی می‌توانند از یکسری مواد اولیه مشتق شده باشند. از این رو به منظور تولید قطعات تک‌فاز و رسیدن به استوکیومتری مورد نظر مواد نهایی در یک بازه زمانی

[1] Tu

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]

معقول و اقتصادی مقرون به صرفه، بایستی شرایط واکنش به دقت کنترل شود. فاکتورهای موثر به روی درجه احیا و نوع اکسید فرعی (مقدار n) عبارتند از ترکیب محیط واکنش، دیفوزیون عامل احیا کننده ماده اولیه، اندازه ذره، دانسیته ماده اولیه، مقدار دما در طول واکنش و زمان فرایند.

اگرچه در ابتدا برای تولید این مواد از روش احیای هیدروژن استفاده شد و هنوز هم به طور وسیعی استفاده می‌شود، اما استفاده از گاز هیدروژن بعنوان عامل احیا، نیاز به کوره‌های گازی ویژه و افراد متخصص دارد(خطر انفجار). فاز ماگنلی نانوکامپوزیت را می‌توان توسط روش سل–ژل و SPS تولید کرد. فیلم‌های نازک فازهای ماگنلی را نیز می‌توان به روش CVD با تکنیک‌های تابش اشعه لیزر تهیه نمود. در این روش‌ها می‌توان به ساختارهای همگن و ریزدانه دست یافت؛ لیکن در این تکنیک‌ها نیز علاوه بر لزوم دارا بودن تخصص در کنترل شرایط دستگاه، هزینه بیشتر تولید را در بر خواهد داشت.

هرچند در روش کربوترمال تا حدودی شاهد رشد دانه هستیم اما به دلیل حجم بالای تولید، ایمن بودن و هزینه پایین مسیر، یک روش مناسب جهت سنتز فازهای ماگنلی بصورت صنعتی می‌باشد. نتیجه اینکه در طول فرایند کربوترمال، تولید فاز جداگانه در یک فرم خالص دشوار است و معمولاً محصول، شامل مخلوطی از استوکیومتری‌ها با اندازه ذرات میکرون می‌باشد. لیکن فازهای اصلی ایجاد شده درگزارشات صورت گرفته به این روش Ti_4O_7، Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} می‌باشند که از سری فازهای دارای بیشترین هدایت الکتریکی هستند.

مراجع

[1] Y. W. Lee, D. H. Kwak, A. R. Park, B. Roh, I. Hwang, G. Cao, K. W. Park, Facile and Catalytic Synthesis of Conductive Titanium Suboxides for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Stability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Electrochemical Science, Vol. 8, pp. 9499-9507, 2013.

[2] J. R. Smith, F. C. Walsh, R. L. Clarke, Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 28, pp. 1021-1033, 1998.

[3] F. C. Walsh, R. G. A. Wills,The continuing development of Magneli phase titanium sub-oxides and Ebonex electrodes, Journal of Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 6342-6351, 2010.

[4] M. J. Styles, In Situ Studies of the Structure and Oxidation of Magnéli Phase Electrodes and Their Application in Molten Salt Electrolysis, Phd Thesis, Dept of Mechanical Engineering, The University of Melbourne, pp. 13-60, 2012.

[5] D. Regonini, A. C. E. Dent, C. R. Bowen, S. R. Pennock, J. Taylor, Impedance Spectroscopy analysis of Ti_nO_{2n-1} Magneli phases, Journal of Materials Letters: Mater Electron, Vol. 65, No. 23-24, pp. 3590-3592, 2011.

[6] P. C. S. Hayfield, Development of a New Material Monolithic Ti_4O_7 Ebonex Ceramic, UK, Royal Society of Chemistry Publishing, 2002.

[7] D. Regonini, V. Adamaki, C. R. Bowen, S. R. Pennock, J. Taylor, A. C. E. Dent, AC electrical properties of TiO_2 and Magneli phases, Ti_nO_{2n-1}, Journal of Solid State Ionics, Vol. 229, pp. 38-44, 2012.

[8] X. Zhang, Y. Liu, J. Ye, R. Zhu, Fabrication and characterisation of Magneli phase Ti_4O_7 nanoparticles, Journal of Micro and Nano Letters, Vol. 8, pp. 251-253, 2013.

[9] R. Zhu, Y. Liu, J. Ye, X. Zhang, Magneli phase Ti_4O_7 powder from carbothermal reduction method: formation, conductivity and optical properties, Journal of Materials Science, Vol. 24, pp. 4853-4856, 2013.

[10] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, A. Zh. Medvedev, A. I. Masliy, Ceramic Electrodes Based on Magneli Phases of Titanium Oxides, Journal of Science of Sintering, Vol. 39, pp. 51-57, 2007.

[11] CH. Tang, D. Zhou, Q. Zhang, Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere, Journal of Materials Letters, Vol. 79, pp. 42-44, 2012.

[12] A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, O. B.Vinokurova, Synthesis of Ti_4O_7 Magneli Phases Using Mechanical activation, Journal of Science of Sintering, Vol. 35, pp. 141-145, 2003.

[13] M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of carbon-coated Magneli phases Ti_nO_{2n-1} and their photocatalytic activity under visible light, Journal of Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 88, pp. 160-164, 2009.

[14] X. Zhang, Y. Liu, J. Ye, R. Zhu, Fabrication of Ti_4O_7 electrodes by spark plasma sintering, Journal of Materials Letters, Vol. 114, pp. 34-36, 2014.

[15] Y. Lu, Y. Matsuda, K. Sagara, L. Hao, T. Otomitsu, H. Yoshida, Fabrication and Thermoelectric Properties of Magneli Phases by Adding Ti into TiO_2, Journal of Advanced Materials Research, Vols. 415-417, pp. 1291-1296, 2012.

[16] A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Kageyama, Selective Preparation of Macroporous Monoliths of Conductive Titanium Oxides Ti_nO_{2n-1} (n = 2, 3, 4, 6), Journal of American Chemical Society, Vol. 134, pp. 10894-10898, 2012.

[17] G. Hauf, R. Kniep, G. Pfaff, Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of TiO_2 with silicon, Journal of Materials Science, Vol. 34, pp. 1287-1292, 1999.

[18] T. Rong, H. Guangsheng, K. Teiichi, G. Takashi, Preparation of Magnéli phases of $Ti_{27}O_{52}$ and Ti_6O_{11} films by laser chemical vapor deposition, Journal of Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 6927-6932, 2010.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.1.3.2]