مروری بر هدایت الکتریکی اکسیدهای غیراستوکیومتری تیتانیوم با فرمول عمومی Ti_nO_{2n-1}

محمد شریفی، ناصر عابدینی، ناصر احسانی، کوروش جعفرزاده

دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

hadelkhani@aeoi.org.ir

چکیده: امروزه اکسیدهای غیراستوکیومتری یا فازهای ماگنلی[1] تیتانیوم به دلیل ویژگی‌های الکتریکی، مغناطیسی و پایداری شیمیایی مناسب‌شان به طور وسیعی مورد بررسی و در کاربردهای زیادی بکار گرفته شده‌اند. این مواد که بصورت تجاری با نام ایبونکس[2] شناخته می‌شوند زیست سازگاری خوب، هزینه تولید کم، هدایت الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی مناسبی را از خود نشان می‌دهند. این اکسیدها ساختارهای کریستالی ویژه‌ای به نام ساختار برشی دارند. ساختار ویژه آنها منجر شده تا به یک سوژه در زمینه‌های متعدد تحقیقاتی به دلیل خواص منحصر به فردی همچون تغییر فلز-غیرفلز، خواص الکتریکی، حرارتی، ویژگی‌های نوری و... تبدیل شوند. درک کلی از خواص الکتریکی فازهای ماگنلی جهت توسعه زمینه‌های کاربردی آن‌ها، بسیار مهم است. از این رو هدف از این مقاله بررسی دقیق ساختار این مواد و یافتن ارتباط میان آن با رسانایی الکتریکی بالای ایجادشده در مقایسه با ساختار نیمه رسانای دی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

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

۱- مقدمه

اکسیدهای فرعی تیتانیوم با طیف وسیعی از اکسیدهای در سال ۱۹۵۰ بعنوان یک مجموعه متمایز از ترکیبات دارای هدایت الکتریکی با فرمول عمومی $TinO_{2n-1}$ که $3 < n < 10$ شناسایی و سپس به صورت رایج به روش‌های مختلف، از جمله احیای هیدروژن، کربوترمال[3]، زینتر جرقه الکتریکی (SPS) تولید شده‌اند [۲و۱] همچنین فیلم‌های فاز ماگنلی بوسیله روش سل-ژل[4] و رسوب فیزیکی بخار و پلاسما اسپری[5] تهیه شده‌اند [۳]. معمولاً با عملیات حرارتی دی‌اکسید تیتانیوم، اکسیژن از ساختار خارج شده و یک ساختار ناقص را با نام فازهای ماگنلی اکسیدتیتانیوم ایجاد می‌شود که این تغییر ساختار، فاکتور مهمی در بوجود آمدن ویژگی‌های جالب این ماده همچون رسانایی الکتریکی و پدیده فوتوکاتالیستی حساس به نور مرئی می‌باشد [۵و۴].

این مواد سرامیکی آبی/سیاه رنگ در مقایسه با گرافیت، رسانایی خوبی را از خود نشان می‌دهند [۶]. هنگامی که ساختارهای کریستالی فازهای ماگنلی $TinO_{2n-1}$ با ساختار روتایل دی‌اکسید تیتانیوم استوکیومتری سنجیده می‌شوند، بهبود برخی خواص فیزیکی جالب، از قبیل افزایش استحکام برشی، سختی ویکرز و همچنین خواص نوری و فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهند. با این حال برجسته‌ترین ویژگی، میزان بالای هدایت الکتریکی مشاهده شده از سه عضو ابتدایی ($4 \leq n \leq 6$) این فازهاست [۴]. این رسانایی الکتریکی بسته به نوع اکسید فرعی(مقدار n) متفاوت است [۲] . فازهای ماگنلی علاوه بر هدایت الکتریکی بالا، دارای مقاومت به خوردگی مطلوبی هستند. معمولاً این مواد در بسیاری از شرایط خورنده، نسبت به مواد الکترودی معمولی مورد استفاده در صنایع بزرگ فرآیندهای الکتروشیمیایی، مقاومت بیشتری در برابر خوردگی دارند. آن‌ها

---

[1] Magnéli phases
[2] Ebonex®
[3] Carbothermal
[4] Sol-gel
[5] Plasma Spray

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

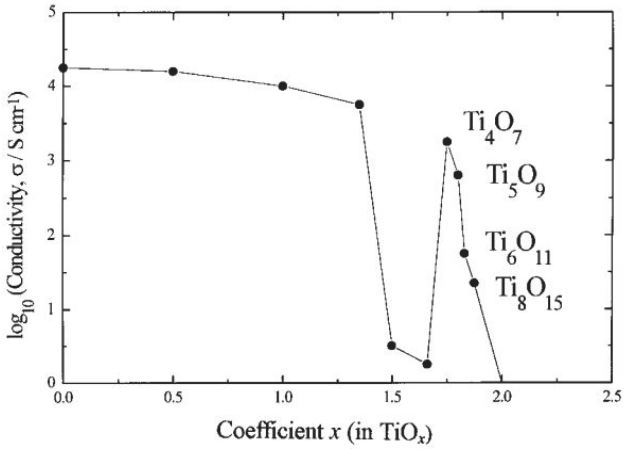
از نظر شیمیایی نسبت به فلز مادر تیتانیوم و حتی دی‌اکسید تیتانیوم، بویژه در ترکیبات اچ‌کننده و ترکیبات آبی خورنده، پایدارترند[۱].

ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد منجر شده تا در صنعت الکتروشیمیایی بصورت الکترودهای سرامیکی جایگزین الکترودهای فلزی و کربنی شوند و به عنوان مواد پشتیبان کاتالیستی بادوام استفاده شوند. سایر کاربردهای این مواد شامل الکتروویننینگ[۱]، آبکاری، مواد باتری‌ها، آندهای حفاظت کاتدیک جریان موثر، اکسیداسیون زباله‌های آلی، اصلاح خاک‌های الکتروشیمیایی، مواد کابل‌های انعطاف‌پذیر و الکتروفورسیس[۲] می‌باشد [۸و۷و۲و۱]. همچنین با توجه به دارا بودن خاصیت انتقال عایق به رسانایی این فازها، که توسط محرک‌های خارجی نظیر دما، نور و فشار قابل کنترلند، می‌توانند برای کاربردهای نظیر حافظه‌ها (ذخیره کننده داده)، سنسورهای الکتریکی و سوئیچینگ (تعویض کننده مسیر) دستگاه‌ها مفید باشند [۹و۷].

با توجه به ویژگی‌های الکتریکی منحصر به فرد این اکسیدها در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم نیمه رسانا در این پژوهش به بررسی و مقایسه ساختار این مواد و تشریح چگونگی ایجاد این رسانایی جهت توسعه زمینه‌های کاربردی آن‌ها، پرداخته شده است.

۲- خواص رسانایی فازهای ماگنلی

شکل(۱) مقادیر گزارش شده برای log10 از رسانایی نسبت به محتوای اکسیژن برای اکسیدهای فرعی مختلف را نشان می‌دهد [۶]. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود چند اکسید از سری‌های همسان، اصولاً Ti_4O_7 و Ti_5O_9 بالاترین رسانایی الکتریکی را در دمای اتاق دارند. با افزایش مقدار n، رسانایی الکتریکی کاهش می‌یابد [۴و۲و۱].



شکل ۱- رسانایی الکتریکی در سیستم تیتانیوم-اکسیژن با تغییر ترکیب استوکیومتری اکسیدها [۶].

در دمای اتاق رسانایی تک‌کریستال Ti_4O_7($۱۵۸۰S.cm^{-1}$) و مواد پلی‌کریستال Ti_4O_7($۱۰۳۵S.cm^{-1}$) بیش از گرافیت پیرولیتی است(حدود $۱۰۰۰\ S.cm^{-1}$) که این ماده را به عنوان مواد الکترود جایگزین جالب تبدیل می‌کند. تک‌کریستال‌های Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} نیز نسبتاً رسانایی خوبی به ترتیب حدود $۶۳۰\ S.cm^{-1}$ و $۶۳\ S.cm^{-1}$ دارند [۴]. جدول(۱) مقادیر رسانایی را برای این فازها ارائه می‌دهد [۲]:

میزان مقاومت الکتریکی Ti_4O_7 در منابع مختلف حدود $۴-۶\times۱۰^{-۳}\Omega cm$ ذکر شده است. دلیل اختلاف در مقادیر، میزان تخلخل، روش ساخت و حضور عناصر ناخالصی می‌باشد [۶]. در واقع میزان رسانایی یک نمونه، تابعی از نوع فازهای ماگنلی حاضر، فرایند ساخت نمونه و نوع مواد اولیه به کار گرفته شده، می‌باشد [۱]. در پژوهشی مقاومت الکتریکی دو نمونه، که اولین نمونه تهیه شده از پودر معمولی و دومین نمونه تهیه شده از پودر بسیار خالص مقایسه شدند. همان‌گونه که در جدول(۲) دیده می‌شود، رسانایی الکتریکی ماده با خلوص بالا به میزان چشمگیری بالاتر است[۶].

[1] Electrowinning
[2] Electrophoresis

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

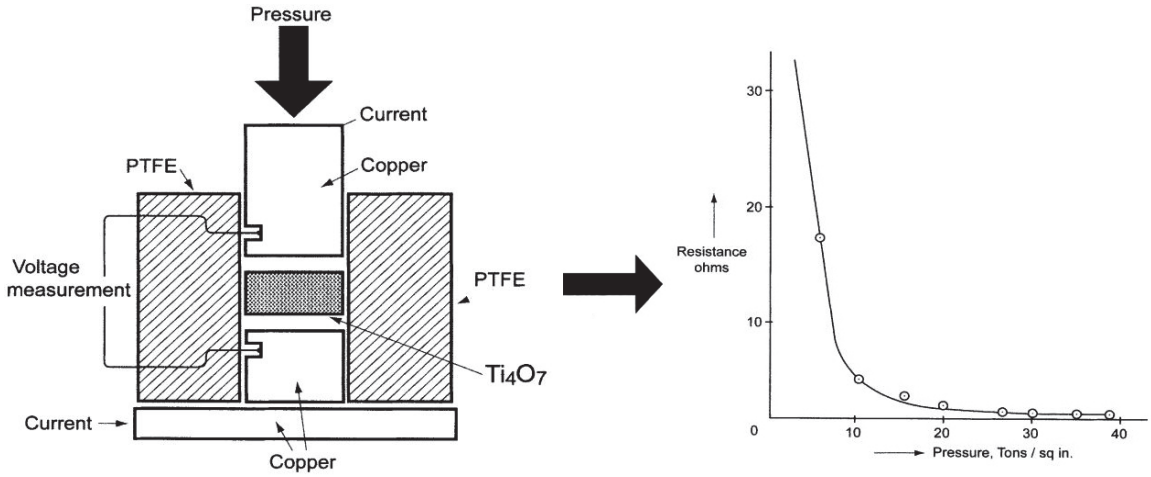
جدول ۱– مقادیر رسانایی گزارش شده برای مواد فازهای ماگنلی تک و چند کریستالی[۲]

Ti_nO_{2n-1} phase(s)	Electricale conductivity($S.cm^{-1}$)	$Log_{10}(\sigma/S.cm^{-1})$
Ti_4O_7	۱۰۳۵	۳
Ti_5O_9	۶۳۱	۲/۸
Ti_6O_{11}	۶۳	۱/۸
Ti_8O_{15}	۲۵	۱/۴
$Ti_4O_7 + Ti_5O_9$	۳۳۰	۲/۵
$Ti_5O_9 + Ti_6O_{11}$	۵۰۰	۲/۷

جدول ۲–مقاومت رسانایی گزارش شده برای مواد بسیار خالص فازهای ماگنلی [۶]

Ti_nO_{2n-1} phase	Electricale resistivity
Ti_4O_7(high purity)	۰/۰۰۲ Ω
Ti_4O_7(commercial standard)	۰/۰۱۴ Ω
Ti_5O_9(high purity)	۰/۰۱۲ Ω

هدایت الکتریکی فازهای ماگنلی اکسید تیتانیوم به شدت تحت تاثیر تخلخل است. زیرا تخلخل‌ها سطح مقطع موجود برای هدایت را محدود می‌کنند [۴]. این امر را می‌توان با انجام آزمایشی که در شکل(۲) نشان داده شده است به اثبات رساند [۶].



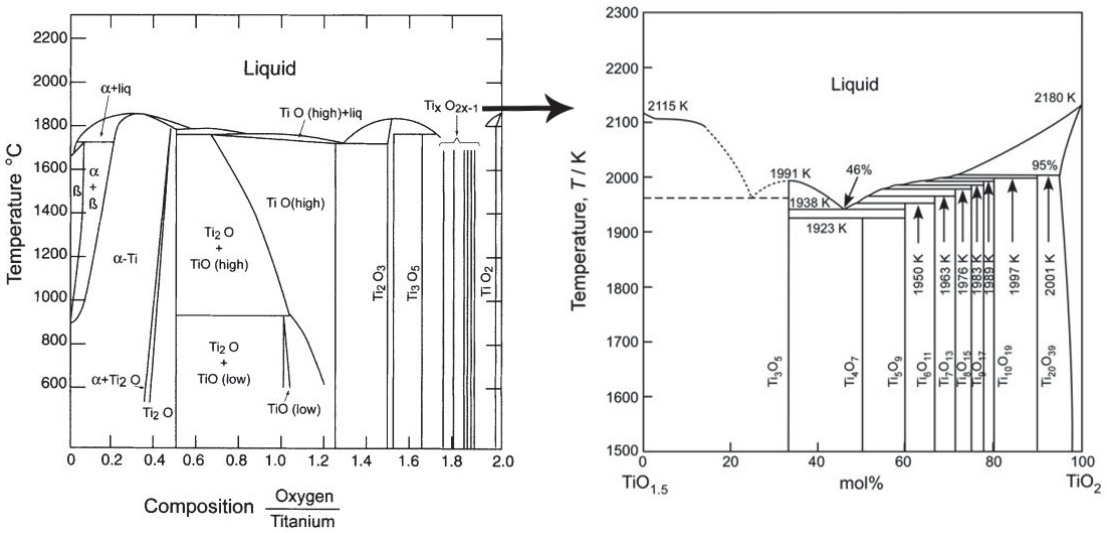
شکل ۲– تاثیر افزایش فشار بر مقاومت الکتریکی پودر Ti_4O_7 [۶].

در این آزمایش مطابق شکل(۲) پودر Ti_4O_7 در یک قالب و میان دو فک یک پرس قرار داده می‌شود. هنگامی که فشار افزایش می‌یابد، رسانایی الکتریکی موثر پودر متراکم شده افزوده می‌شود [۶]. به عنوان یک نتیجه، غالباً ایبونکس‌های چگالی که شامل میزان قابل‌توجهی از فازهای Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} هستند، نسبت به ایبونکس‌های متخلخل Ti_4O_7 رسانایی بیشتری دارند [۴].
به منظور درک علت تغییرات ناپیوسته رسانایی الکتریکی مشاهده شده در فازهای ماگنلی، در این مقاله به بررسی ساختارهای کریستالی دما پایین این فازها بویژه Ti_4O_7 پرداخته شده است.

۳- ساختار کریستالی

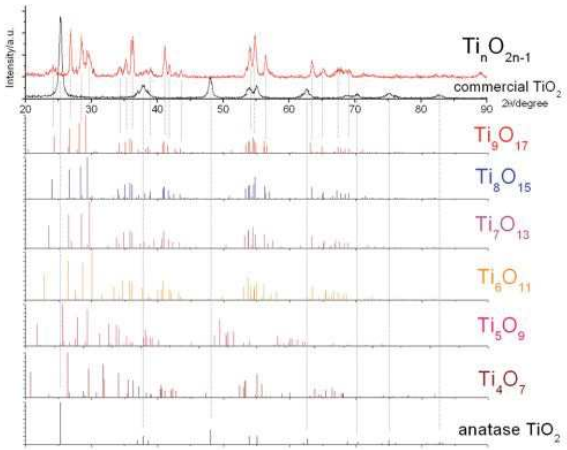
با مطالعه دیاگرام فازی سیستم Ti–O که در شکل(۳) نشان داده شده است، در محدوده $TiO_{1.5}$–TiO_2 مجموعه‌ای از ترکیبات نظیر TiO_2، Ti_2O_3، Ti_3O_5 و... مشاهده می‌شوند [۳و۶].

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]



شکل ۳- دیاگرام فازی سیستم $TiO_{1.5}$-TiO_2 [۶و۳].

شکل(۴) برخی الگوی‌های پراش XRD بدست آمده از فازهای ماگنلی اکسید تیتانیوم را در مقایسه با الگوی TiO_2 تجاری نشان می‌دهد [۱۰] و جدول(۳) ثوابت سلول واحد را برای هر یک از این فازهای اصلی ارائه می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار شبکه فازهای ماگنلی بصورت تری‌کلینیک[1] می‌باشد و به علت نزدیک بودن ثابت شبکه این فازها، تشخیص‌شان توسط دستگاه XRD اندکی دشوار است [۱۱]. با وجود این، هر یک از این فازهای ماگنلی الگوی پراش اشعه X مشخص و متمایزی نسبت به یکدیگر دارند [۱].



شکل ۴- الگوهای پراش TiO_2 تجاری و اکسیدهای فازهای ماگنلی تیتانیوم [۱۰].

جدول ۳- ثوابت سلول واحد برای برخی از اکسیدهای فازهای ماگنلی تیتانیوم [۱۱]

Ti_nO_{2n-1} phase	a	b	c	α	β	γ
Ti_4O_7	۵/۶۰۰	۷/۱۳۳	۱۲/۴۶۶	۰۵/۹۵	۱۷/۹۵	۱۰۸/۷۱
Ti_5O_9	۵/۵۶۹	۷/۱۲۶	۸/۸۶۵	۱۷/۹۳	۳۴/۱۱۲	۱۰۸/۵۰
Ti_6O_{11}	۵/۵۵۲	۷/۱۲۶	۳۲/۲۳۳	۹۴/۶۶	۰۸/۵۷	۱۰۸/۵۱
Ti_7O_{13}	۵/۵۳۷	۷/۱۳۲	۳۸/۱۵۱	۷۰/۶۶	۱۲/۵۷	۱۰۸/۵۰
Ti_8O_{15}	۵/۵۲۶	۷/۱۳۳	۴۴/۰۵۷	۵۴/۶۶	۱۸/۵۷	۱۰۸/۵۱
Ti_9O_{17}	۵/۵۲۴	۷/۱۴۲	۱۲/۴۶۶	۰۵/۹۵	۱۷/۹۵	۱۰۸/۷۱

[1] Triclinic

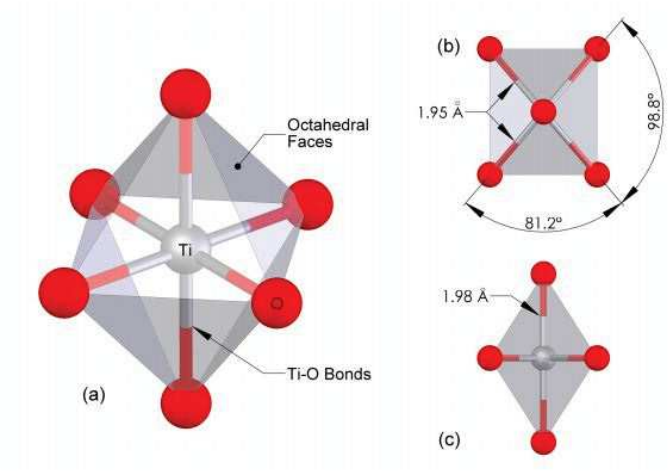
[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

ساختار کریستالی فازهای ماگنلی اکسیدهای تیتانیوم بر پایه شبکه کریستالی TiO_2 روتایل[1] می‌باشند و بهترین ساختار کریستالی ماده اولیه برای تولید فازهای ماگنلی ساختار روتایل فاز TiO_2 می‌باشد [۱۲و۲]. به منظور توصیف شناسایی این فازها توسط اندرسون و همچنین ویژگی‌های گفته شده بوسیله دیگر نویسندگان، در ابتدا لازم است به بررسی ساختار استوکیومتری و غیراستوکیومتری روتایل و با توجه به برخی جزئیات بپردازیم [۴]:

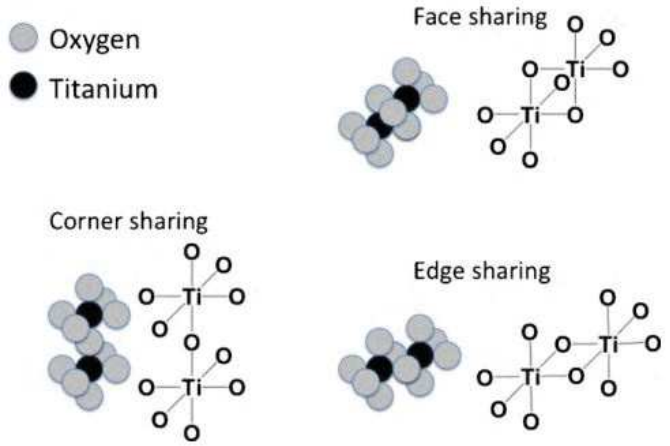
۳-۱- ساختار کریستالی استوکیومتری روتایل

دی‌اکسید تیتانیوم دارای سه پلی‌مورف[2] اصلی در دما و فشار محیط می‌باشد: آناتاز[3]، بروکیت[4] و روتایل، که به صورت ترمودینامیکی ساختار روتایل پایدارتر است [۱۲و۴]. ساختار کریستالی روتایل برای اولین بار توسط وگارد[5] و با استفاده از پراش اشعه-X تک‌کریستال مورد بررسی قرار گرفت و از آن زمان به بعد چندین بار توسط روش‌های پراش نوترون و اشعه-X دیگر بررسی و ویرایش شده است [۴].

واحد ساختاری دی‌اکسید تیتانیوم از هشت‌وجهی‌های TiO_6 تشکیل شده است (شکل(۵)). قرار گیری اتم‌ها به گونه‌ای است که یک اتم تیتانیوم در مرکز قرار دارد و اتم‌های اکسیژن در گوشه‌ها هستند. مطابق شکل(۶)، این هشت‌وجهی‌ها می‌توانند اکسیژن خود را به سه حالت: گوشه، یال وسطح به اشتراک گذاشته و تشکیل زنجیره بدهند [۴و۲].



شکل ۵- واحد TiO_6 هشت‌وجهی سازنده اکسیدهای تیتانیوم، (a) نمای کلی، (b) نمای بالا و (c) نمای جانبی[۴]



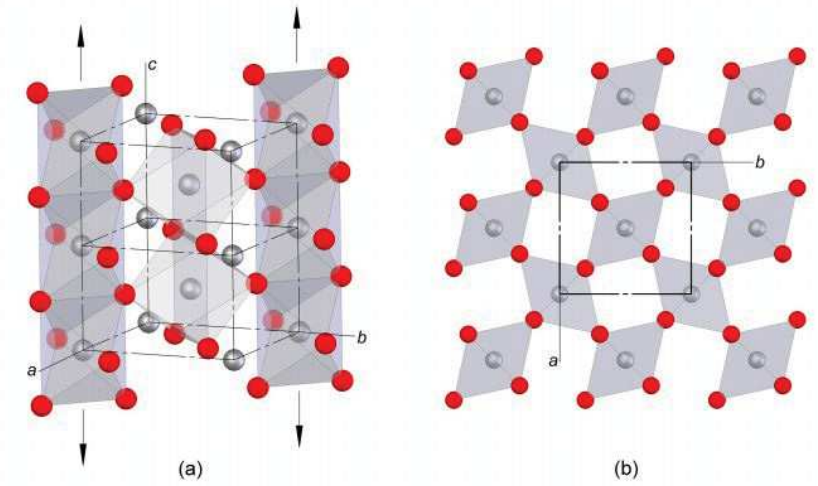
شکل ۶- جهت‌گیری‌های مختلف TiO_6 در اکسیدهای تیتانیوم: سطح، گوشه و لبه به اشتراک گذاشته شده است[۲].

[1] Rutile
[2] Polymorphic
[3] anatase
[4] Brookite
[5] Vegard

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]

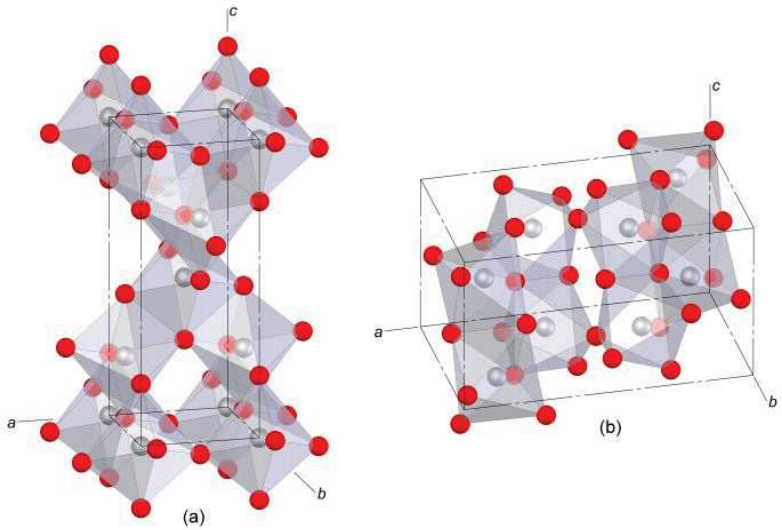
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

در ساختار روتایل هشت وجهی‌های TiO_6، در موازات محور c، از طریق به اشتراک گذاشتن یال منظم شده و تشکیل زنجیره می‌دهند در حالی که زنجیره‌های همسایه توسط به اشتراک‌گذاری گوشه به موازات جهات a و b و به صورت متناوب پیوند خورده‌اند. با توجه به شکل(۷) مشاهده می‌شود که هر اتم اکسیژن در ۳ هشت‌وجهی همسایه مشترک است [۴و۲].



شکل ۷- طرح شماتیکی ساختار روتایل: (a) دو سلول واحد تشکیل شده از هشت وجهی‌های TiO_6 با به اشتراک گذاری یال در جهت c، (b) اشتراک‌گذاری گوشه در جهات a و b [۴].

ساختار آناتاز و بروکیت نیز از هشت‌وجهی‌های TiO_6 تشکیل شده‌اند. با توجه به شکل(۸) می‌توان مشاهده کرد که آرایش این واحدها در چنین ساختارهایی با آنچه در روتایل مشاهده شد، متفاوت است [۴].



شکل ۸- ساختار کریستالی دو پلی‌مرف از TiO_2 (a) آناتاز و (b) بروکیت[۴].

۳-۲- ساختار کریستالی غیراستوکیومتری روتایل

در ساختار روتایل، تئوری عیب نقطه‌ای، ایجاد ساختار غیراستوکیومتری را از طریق الحاق جاهای خالی اکسیژن یا بین‌نشینی تیتانیوم یا مخلوطی از هر دو توصیف می‌کند. هرچند این عیوب نقطه‌ای، مکان‌های موضعی قابل محسوسی را در ساختار روتایل ایجاد می‌کنند، اما به صورت تئوری غلظت تعادلی آن‌ها، حتی در درجه حرارت نسبتاً بالا، بسیار کم است [۴].

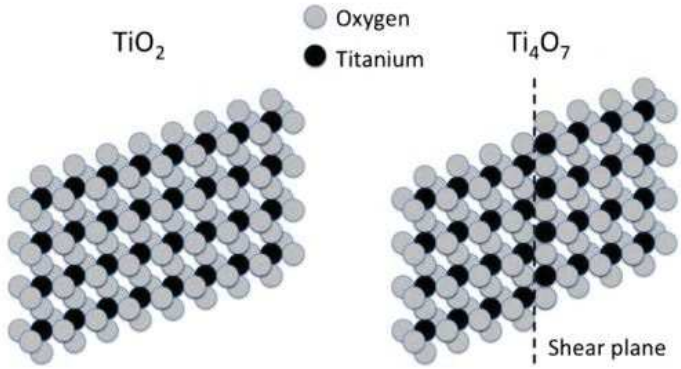
بدین منظور لیبوریو[1] و همکارانش به صورت ترمودینامیکی مکانیزم تشکیل فازهای ماگنلی را محاسبه کردند. نتایج نشان داد که جای خالی اکسیژن به منظم شدن و قرار گرفتن در صفحات تحت پتانسیل‌های اکسیژن پایین تمایل دارند [۳]. به

[1] Liborio

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

عبارت بهتر به منظور خروج از حالت استیوکیومتری در اکسیدهای تیتانیوم بالاتر، این عیوب نقطه‌ای مجزا بایستی به یکدیگر بپیوندند و یا به طریقی باهم واکنش و تعامل کرده تا کرنش ایجاد شده در ساختار روتایل اصلی را به حداقل برسانند. در سال ۱۹۵۵، وادسلی[1] پیشنهاد داد که حذف اکسیژن از انواع خاص ترکیبات نیازی به غلظت بالای عیوب نقطه‌ای ندارد، اما بایستی در عوض، به متراکم کردن ساختار در امتداد صفحات خاص، که در کریستالوگرافی برشی (CSP)[2] نامیده می‌شوند، منجر شود [۴].

بدین ترتیب فازهای ماگنلی با فرمول $TinO_{2n-1}$ از زنجیره‌های دو بعدی اکتاهدرال، با لایه‌های nاُم زیادی که اتم‌های اکسیژن خود را جهت اصلاح و ایجاد استوکیومتری پایین‌تر از دست داده‌اند، ساخته شده‌اند [۱]. هر لایه، کمبود یک اکسیژن دارد که باعث ایجاد صفحات برشی در ساختار کریستالی می‌شود. در صفحات برشی، زنجیره‌های دوبعدی هشت وجهی، جهت جبران کمبود اکسیژن، به سطوح و یال به اشتراک گذاشته تبدیل می شوند [۸و۴و۳و۲]. شکل(۹) مقایسه میان صفحات موجود در ساختار TiO_2 و Ti_4O_7 را نمایش می‌دهد، صفحات برشی ایجاد شده در ساختار Ti_4O_7 در تصویر دوم مشخص شده است [۲].



شکل ۹– ساختار TiO_2 و Ti_4O_7 به ترتیب با گوشه و سطوح به اشتراک گذاشته[۲].

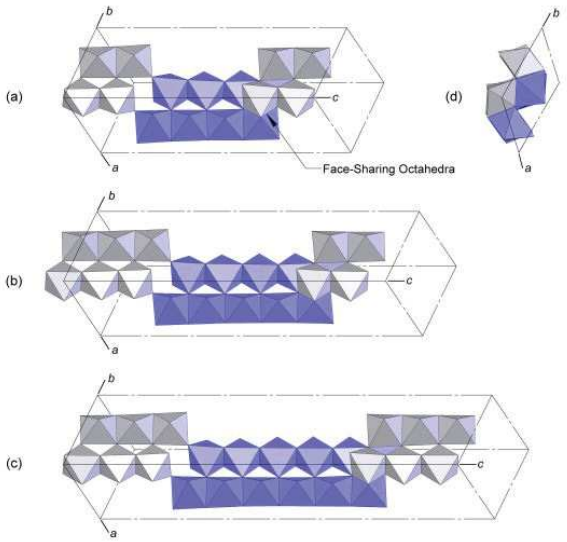
نورنبرگ[3] و همکارانش نیز با مطالعه توسط میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) و مشاهده پلکانی بودن سطوح، به وجود صفحات برشی در ساختار Ti_4O_7، که در اثر نیروی برشی استحاله ایجاد می‌شوند، پی بردند. همان‌طورکه در شکل(۱۰) نشان داده شده است، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که ساختار فاز Ti_4O_7 دارای حالت پلکانی است. تغییر رنگ اتم‌ها نشان دهنده تغییر مکان اتم‌ها وساختار است. دایره‌های سیاه‌رنگ موقعیت اصلی اتم‌های تیتانیوم، دایره‌های سفید مکان تغییر یافته اتم‌های تیتانیوم در صفحات برشی، دایره‌های خاکستری کمرنگ و تیره نیز به ترتیب موقعیت اتم‌های اکسیژن را در مکان اصلی و صفحه برشی نشان می‌دهد [۱۳].

شکل ۱۰–طرح شماتیکی از مشاهدات نورنبرگ بوسیله مطالعات STM از صفحه (۰ ۱ ۱) فاز Ti_4O_7 [۱۳].

در شکل(۱۱) شماتیک ساختاری فازهای Ti_4O_7، Ti_5O_9 و Ti_6O_{11} نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تفاوت این ساختارهای همسان در تعداد TiO_6های هشت وجهی در زنجیره‌های روتایل مانند می‌باشد. بنابراین به سادگی و با تغییرات کوچک در راستای محور c و موقعیت مبداء، قابل تبدیل به یکدیگرند. تقریباً تمامی پارامترهای دیگر شبکه برای هر عضو در این سری‌ها ثابت می‌باشد [۴].

[1] Wadsley
[2] crystallographic shear planes
[3] Norenberg

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]



شکل ۱۱–ساختارهای کریستالی برای (a) Ti_4O_7، (b) Ti_5O_9 و (c) Ti_6O_{11}. بخش (d) ساختار Ti_4O_7 را در زیر محور c نشان می‌دهد. برای تجسم بهتر ساختار با دو رنگ آبی و خاکستری طراحی شده است[۴].

۴- رابطه ساختار کریستالی با خواص رسانایی:

در طی سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی درمورد ارتباط ساختار کریستالی و هدایت الکتریکی فازهای ماگنلی تیتانیوم انجام شده است.

در ابتدا ارزیابی رسانایی الکتریکی فازهای ماگنلی به دلیل فقدان نمونه تک‌کریستال مناسب یا عدم بدنه‌های زینتر شده با دانسیته مناسب و نبود خلوص فازی برای اندازه‌گیری مقاومت (امپدانس[۱]) الکتریکی دشوار بود. در این میان، اولین نشانه‌های رسانا بودن اعضای فازهای Ti_nO_{2n-1} بواسطه بررسی‌های انجام شده به روی حساسیت مغناطیسی آن‌ها در دماهای مختلف توسط کیس[۲] و مولای[۳] بدست آمد. انجام روش حساسیت مغناطیسی، که می‌تواند جهت بررسی پیوند و ساختار الکترونیکی مواد به کار رود، دارای مزیت بیشتری نسبت به روش‌های مستقیم اندازه‌گیری نظیر امپدانس DC یا AC می‌باشد؛ بویژه اینکه این روش می‌تواند جهت نمونه‌های پودری به آسانی اعمال شود. کیس و مولای در طی تحقیقات خود، به وجود الکترون‌های آزاد قادر به شرکت در انتقال الکترونیکی پی بردند و نیز شواهدی از انتقال نیمه‌رسانا/رسانا در تعدادی از نمونه‌های مربوط به مواد فازهای ماگنلی در دمای ۱۵۰ درجه کلوین یافت شد. بنابراین آن‌ها اظهار کردند که تغییراتی در ساختار الکترونیکی این فازها در دمای پایین رخ می‌دهد [۴].

هنگامی که دستیابی به نمونه‌های تک‌کریستال راحت‌تر شد، بارتولومیو[۴] و فرانکل[۵] یافته‌های کیس و مولای را با استفاده از اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی DC در دمای ۷۸ تا ۲۹۸ درجه کلوین تایید کردند. انگلیس[۶] و همکارانش نیز یک مطالعه مشابه برای دمای ۴ تا ۳۲۰ درجه کلوین انجام دادند. در این دو مطالعه نیز، انتقال مکانیزم رسانایی از نیمه هادی به فلز در دمای ۱۵۰درجه کلوین مشاهده شد [۸].

نتیجه اینکه در فازهای دمای پایین، یون‌های جفت شده Ti^{3+} با ایجاد پیوندهای کوالانسی کوچک فلز–فلز ناشی از همپوشانی الکترون‌های 3d، از یکدیگر جدا می‌شوند. بالاتر از دمای انتقال(۱۴۹/۲ درجه کلوین برای Ti_4O_7) این پیوندهای به صورت Ti–Ti مجزا، شکسته شده و به طور ناگهانی افزایش می‌یابند و الکترون‌های 3d در هدایت فلزی شرکت می‌کنند [۱]. در مورد فازهای با n بالاتر، جهت گیری TiO_6 هشت وجهی دوباره شکل می‌گیرد و از میزان رسانایی آن‌ها کاسته می‌شود [۱۲].

---

[1] Impedance
[2] Keys
[3] Mulay
[4] Bartholomew
[5] Frankl
[6] Inglis

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]

۵- نتیجه‌گیری

مکانیزم‌هایی وجود دارند که توسط آن‌ها، ساختار غیراستوکیومتری می‌تواند در اکسیدهای فلزات واسطه حاکم شود که اغلب وابسته به ساختار فاز اولیه، دما و درجه غیراستوکیومتری هستند. این امر درمورد دی‌اکسید تیتانیوم نیز صادق است. TiO_2 یک نیمه‌هادی با باند ممنوعه بزرگ است اما می‌تواند با عملیات حرارتی معمولاً در بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در حضور هیدروژن و یا کربن و یا یک عامل احیا کننده دیگر و تبدیل به اکسیدهای غیراستوکیومتری، رسانا شود. این فرآیندها منجر به افزایش عدد همسایگی اتم‌های اکسیژن درگیر شده می‌شوند و همچنین به اتم‌های فلز واسطه همسایه اجازه می‌دهد تا یک الکترون را نگه دارند که این الکترون می‌تواند در دمای به اندازه کافی بالا(بالاتر از دمای انتقال) آزاد شوند. این الکترون آزاد و به طور کلی حضور جای‌خالی اکسیژن و ایجاد یک شبکه ناقص به نام ساختار برشی، فاکتورهای مهمی در بوجود آمدن ویژگی‌های جالب این ماده همچون رسانایی الکتریکی و پدیده فوتوکاتالیستی حساس به نور مرئی می‌باشند. لازم به ذکر است مکانیسم تشکیل صفحات برشی شرح داده شده، تنها مفهومی و ادراکی است و لزوماً بیانگر آن نیست که این صفحات از طریق یک فرآیند برشی مکانیکی واقعی معرفی می‌شوند. به همین دلیل نباید به طور مختصر "برشی" خوانده شوند، بلکه بایستی به عنوان "صفحات برشی کریستالی" نامیده شوند.

مراجع

[1] 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.

[2] 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.

[3] T. Rong, H. Guangsheng, K. Teiichi, G. Takashi “Preparation of Magnéli phases of Ti27O52 and Ti6O11 films by laser chemical vapor deposition” Journal of Thin Solid Films, Vol. 518, pp. 6927-6932, 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] M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura, M. Inagaki “Preparation of carbon-coated Magneli phases TinO2n-1 and their photocatalytic activity under visible light” Journal of Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 88, pp. 160-164, 2009.

[6] P. C. S. Hayfield, “Development of a New Material Monolithic Ti407 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 TiO2 and Magneli phases, TinO2n−1” Journal of Solid State Ionics, Vol. 229, pp. 38-44, 2012.

[8] D. Regonini, A. C. E. Dent, C. R. Bowen, S. R. Pennock, J. Taylor “Impedance Spectroscopy analysis of TinO2n-1 Magneli phases” Journal of Materials Letters: Mater Electron, Vol. 65, No. 23-24, pp. 3590-3592, 2011.

[9] Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Kageyama “Selective Preparation of Macroporous Monoliths of Conductive Titanium Oxides TinO2n−1 (n = 2, 3, 4, 6)” Journal of American Chemical Society, Vol. 134, pp. 10894-10898, 2012.

[10] S. T. Nguyen, J. Lee, A. Yang, X. Wang “Excellent Durability of Substoichiometric Titanium Oxide As a Catalyst Support for Pd in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 51, pp. 9966-9972, 2012.

[11] Gusev, E. G. Avvakumov, O. B.Vinokurova “Synthesis of Ti4O7 Magneli Phases Using Mechanical activation” Journal of Science of Sintering, Vol. 35, pp. 141-145, 2003.

[12] CH. Tang, D. Zhou, Q. Zhang “Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO2 in a decomposed NH3 atmosphere” Journal of Materials Letters, Vol. 79, pp. 42-44, 2012.

[13] H. Norenberg, G. A. D. Briggs “Surface structure of the most oxygen deficient Magneli phase an STM study of Ti4O7” Journal of Surface Science, Vol. 402-404, pp. 738-741, 1998.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-11-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.4.1.6]