



## سنتز کربوترمال اکسیدهای فرعی تیتانیوم با استفاده از عوامل احیاکننده کربن بلک و پلی وینیل الکل

ناصر عابدینی<sup>۱\*</sup>، محمد شریفی<sup>۲</sup>، ناصر احسانی<sup>۳</sup>، کوروش جعفرزاده<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی آموخته کارشناسی ارشد کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران/ایران

۲- دانشجوی آموخته کارشناسی ارشد کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران/ایران

۳- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران/ایران

۴- عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران/ایران

\* abedini\_nasser@yahoo.com

ارسال: اردیبهشت ماه ۹۶ پذیرش: تیرماه ۹۶

### چکیده

اخیراً، اکسیدهای فرعی یا اکسیدهای غیراستوکیومتری تیتانیوم با فرمول کلی  $TiO_{2n-1}$  به دلیل مقاومت خوردگی و رسانایی بالا، به عنوان مواد الکترودهای سرامیکی و پشیمان مواد در پیل‌های سوختی مورد توجه می‌باشند. این اکسیدها که به نام فازهای ماگنلی تیتانیوم نیز شناخته می‌شوند به روش‌های متعددی، بویژه با احیای دی‌اکسید تیتانیوم با هیدروژن و کربن تولید و با عنوان ایونکس نامیده شده‌اند. در این پژوهش، ابتدا چگونگی انجام واکنش‌ها بوسیله نرم افزار ترمودینامیکی HSC Chemistry بررسی گردید، نتایج نشان داد که دستیابی به بیشترین مقدار فازهای مورد نظر ( $Ti_6O_{11}$  و  $Ti_5O_9$ ،  $Ti_4O_7$ ) در بازه دمایی بین  $1100^\circ C$  تا  $1200^\circ C$  حاصل می‌شود. سپس فازهای رسانای  $Ti_6O_{11}$  و  $Ti_5O_9$  و  $Ti_4O_7$  به طور موفقیت آمیزی به روش کربوترمال و با استفاده از کربن بلک و پلی وینیل الکل در اتمسفر آرگون سنتز شدند. محصولات بدست آمده با پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به روش چهار پروب اندازه گیری شد. نتایج تجربی نشان داد، کمترین مقاومت الکتریکی در نمونه محتوی ۷ درصد وزنی پلی وینیل الکل که در دمای  $1150^\circ C$  به مدت ۲ ساعت سنتز شده است، بدست می‌آید. مشاهدات ریزساختاری شکلی یکنواخت، آگلومره کم و ساختاری شکننده را از سطح محصول بدست آمده نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: فازهای ماگنلی تیتانیوم، اکسیدهای فرعی تیتانیوم، ایونکس، احیای کربوترمال دی‌اکسید تیتانیوم.

اخیراً اکسیدهای فرعی یا غیراستوکیومتری تیتانیوم به دلیل ویژگی‌های مناسب‌شان به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. این مواد که با طیف وسیعی از اکسیدهای غیراستوکیومتری با فرمول عمومی  $Ti_nO_{2n-1}$  (که  $n$  یک عدد صحیح بین ۳ تا ۱۰ می‌باشد) شناسایی شده‌اند [۱ و ۳] ساختارهای کریستالی ویژه‌ای به نام ساختار برشی دارند. این ساختار ویژه منجر شده تا آن‌ها به یک سوژه جالب در زمینه‌های متعدد تحقیقاتی به دلیل خواص منحصر به فردی همچون خواص الکتریکی، شیمیایی و حرارتی، ویژگی‌های نوری و... تبدیل شوند [۴]. 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 شده‌اند [۷-۱۰ و ۱۳].

اکسیدهای فرعی تیتانیوم که بصورت تجاری به عنوان ایونکس شناخته می‌شوند و به صورت رایج به روش‌های مختلف، از جمله احیای هیدروژن، کربوترمال<sup>۱</sup>، زینتر قوس پلاسما (SPS) و... تولید شده‌اند. آن‌ها می‌توانند به شکل قطعه یا به صورت پودری تهیه شوند [۱۰-۱۳]. فیلم‌های ایونکسی نیز بوسیله روش سل-ژل<sup>۲</sup> و رسوب فیزیکی بخار و پلاسمااسپری<sup>۳</sup> تهیه شده‌اند [۱۱]. این فازها با اضافه کردن مستقیم Ti به پودر  $TiO_2$  بوسیله گوسف و همکارانش سنتز شدند. پس از آنیل نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در اتمسفر هیدروژن در دمای  $900^\circ C$ ، مقدار قابل ملاحظه‌ای  $Ti_4O_7$  توسط ایشان سنتز گردید. تانگ 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 دماهای بین  $1273^\circ C$  تا  $1373^\circ C$  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 پژوهشی رگونینی و همکارانش، قرص‌های فاز ماگنتی را به روش احیای کربوترمال در دمای  $1300^\circ C$  تحت اتمسفر آرگون بین ۴ تا ۶ ساعت تولید کردند. در مطالعه‌ای دیگر زو و همکارانش توانستند پودرهای ریز و همگن  $Ti_4O_7$  را با روش احیای کربوترمال پودرهای  $TiO_2$  در خلاء و در دمای  $800-1100^\circ C$  درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت سنتز کنند. پس از انجام XRD از محصولات تولید شده در هر دو روش مذکور، حضور فازهای اصلی  $Ti_4O_7$ ،  $Ti_5O_9$  و  $Ti_6O_{11}$  اثبات شد [۱۲]. در این میان روش کربوترمال از ویژگی‌های مطلوبی نظیر سادگی فرایند، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت برخوردار است، از طرفی امکان تولید انبوه با راندمان بالا با روش احیای کربوترمال با توجه به هزینه پایین مواد اولیه وجود دارد [۱۰ و ۱۲].

با توجه به اینکه فازهای ماگنتی تیتانیوم دارای یک سیستم تری کیلینیک هستند و پارامترهای شبکه بسیار مشابهی دارند، دستیابی به یک محصول تک‌فازی بعید و تشخیص آنها از یکدیگر در آنالیز XRD بسیار دشوار است. [۱۴ و ۱۳ و ۱۷]. در طول فرایند احیاء، همه اکسیدهای فرعی می‌توانند شکل گیرند بنابراین تولید فاز جداگانه در یک فرم خالص دشوار است و مواد معمولاً شامل یک مخلوطی از استوکیومتری‌ها می‌شوند [۱۰].

در این مقاله ما از روش کربوترمال جهت سنتز این اکسیدها بهره بردیم. لیکن برای احیای بهتر نمونه‌ها در کنار کربن بلک از پلی وینیل الکل (PVA) استفاده کردیم. هر چند علاوه بر نوع فازها، میزان هدایت الکتریکی این مواد به شدت متأثر از تخلخل و ناخالصی است، در این مطالعه سعی شد با سنجش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها تحلیل بهتری از داده‌های بدست آمده داشت.

<sup>1</sup> Carbothermal

<sup>2</sup> Sol-gel

<sup>3</sup> Plasma Spray

## ۲. مواد و روش‌ها

از  $\text{TiO}_2$  (نوع روتایل ۹۹/۹ %  $\text{TiO}_2 \geq$ ، متوسط اندازه ذرات ۱-۲ میکرون، محصول شرکت آلفا ایسر<sup>۱</sup> بعنوان ماده اولیه و از کربن بلک و پلی‌وینیل‌الکل محصول شرکت مرک<sup>۲</sup> بعنوان احیاکننده‌های آزمایش استفاده گردید. در ابتدا پودر  $\text{TiO}_2$  با اضافه کردن ۷ درصد وزنی پلی‌وینیل‌الکل به مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ۱۰۰ rpm در آسیاب ماهوارهای مخلوط و آسیاب شدند و سپس با مش ۶۰ میکرون الک شد. قرصهای خام بوسیله پرس تک محوره ۸۰ مگاپاسکال شکل دهی شدند. ابعاد نمونه با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۲/۳ تا ۲/۴ میلی‌متر بود. به منظور ایجاد شرایط احیایی کربوترمال و سنتز فازهای مگنلی  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ، قرص‌ها در داخل بوتله‌های آلومینایی و در بستر کربن‌بلک قرار داده شدند و در نهایت در دمای  $1150^\circ\text{C}$  تحت جریان گاز آرگون به مدت ۲ و ۳ ساعت عملیات حرارتی شدند. نرخ جریان گاز آرگون در تمامی مراحل ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و شیب حرارتی ۸/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود. ماندگاری نمونه‌ها در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه بدلیل سوختن کامل پلی‌وینیل‌الکل و خروج کامل گازهای حاصل انجام گرفت.

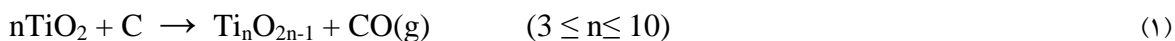
پس از عملیات حرارتی، نمونه‌های سنتز شده بوسیله پراش اشعه X (مدل Fangyuan, DX-2000) با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  در رنج  $(2\theta)$   $20^\circ$ - $70^\circ$  و با ولتاژ اعمالی ۴۰ kv شناسایی شدند. از دستگاه چهار پروب (مدل S-302, Signatone) جهت اندازه‌گیری تست مقاومت نمونه‌ها استفاده گردید. مورفولوژی، توزیع و اندازه ذرات پس از آسیاب و خردایش توسط هاون سرامیکی، توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (مدل Tescan, Vega3) با ولتاژ اعمالی ۴۰ kv مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۳. نتایج و بحث

جهت رسیدن به فازهای مورد نظر، بایستی شرایط واکنش به دقت کنترل شود. پایداری شیمیایی و رسانایی الکتریکی به طور قابل توجهی به نوع اکسید فرعی (مقدار n) وابسته است [۳]. بدین منظور قبل از انجام این پژوهش و جهت دستیابی به نتایج مطلوب، علاوه بر بررسی و مطالعه منابع، معادله واکنش‌های محتمل و مقادیر انرژی گیبس مربوطه از نرم افزار ترمودینامیکی HSC Chemistry استخراج گردید. این نرم افزار با استفاده از داده‌های تجربی از آنتالپی، انترپی و ظرفیت حرارتی، انواع مختلف واکنش‌های شیمیایی را بر اساس ترمودینامیک تعادل طراحی و شبیه‌سازی می‌کند. همچنین مقادیر انرژی گیبس ارائه شده در نرم افزار HSC از طریق معادله زیر محاسبه می‌شوند:

$$\Delta G = \Delta H - T$$

در این معادله  $\Delta G$  انرژی گیبس واکنش،  $\Delta H$  آنتالپی،  $\Delta S$  آنتروپی و T دمای واکنش برحسب درجه کلوین می‌باشد. بر اساس ترمودینامیک تعادل، معادله واکنش اصلی جهت دستیابی به اکسیدهای فرعی را می‌توان بدین صورت نوشت [۱۶ و ۱۵].

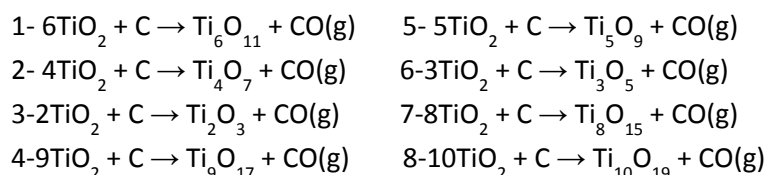
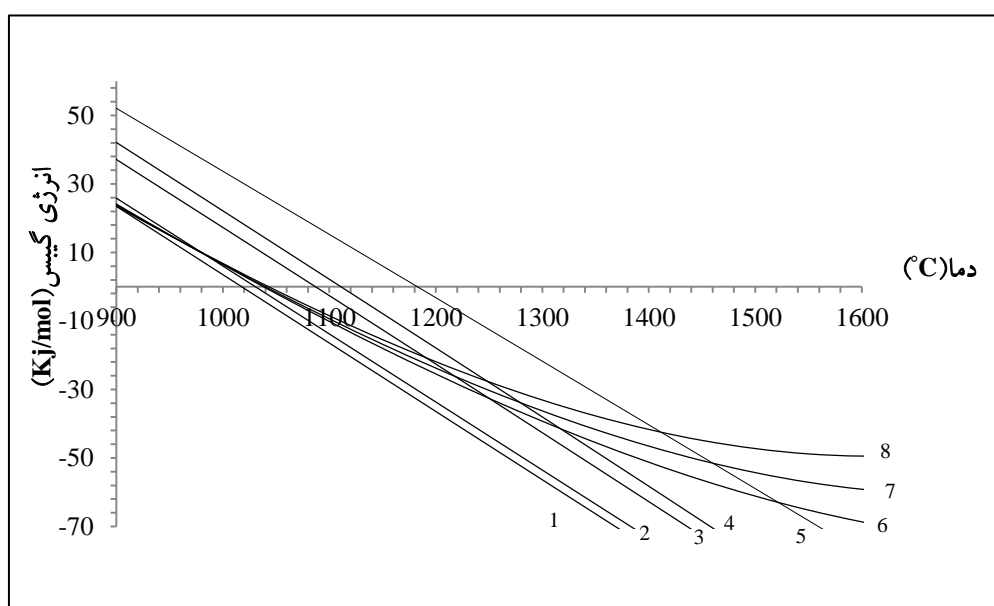


شکل (۱) نمودار انرژی گیبس واکنش‌های حاصل از معادله (۱) را برحسب دما نشان می‌دهد. از نظر ترمودینامیکی به دلیل پایین بودن فشار اکسیژن در اتمسفر احیایی، سوختن کامل کربن صورت نگرفته و دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) تولید نخواهد شد. اما در

<sup>1</sup> Alfa ascser

<sup>2</sup> Merck

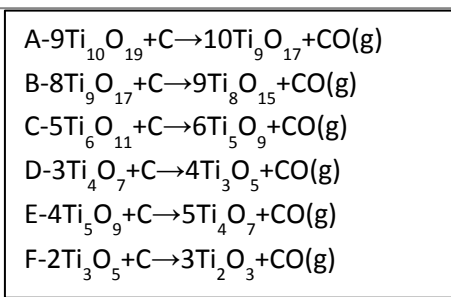
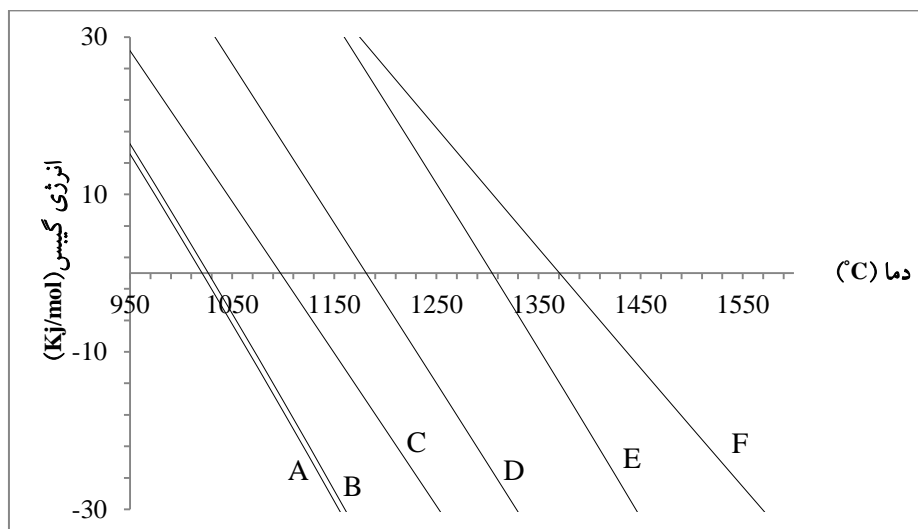
مطالعات انجام شده علاوه بر منوکسید کربن (CO)، مقداری CO<sub>2</sub> نیز در گازهای خروجی گزارش شده‌اند [۱۷]. همچنین فاز Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub> به دلیل مثبت بودن مقادیر انرژی گیبس (ناشی از مقادیر بالای آنتالپی) به روش کربوترمال تشکیل نخواهد شد. مشاهده می‌شود که فازهای Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>، Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>، Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>، Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub> و Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub> تقریباً بصورت همزمان در محدوده دمایی ۱۰۵۰-۱۰۲۰ °C تشکیل می‌شوند و سپس با افزایش دما به ترتیب فازهای Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>، Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> و Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ایجاد خواهند شد. لیکن شدت تشکیل فازهای Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>، Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub> و Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub> نسبت به دیگر فازها با افزایش دما، کمتر است. بطوری که از دمای ۱۲۰۰ °C به بعد فاز Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (بعنوان مطلوب ترین فاز) بیشتری نسبت به سه فاز Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>، Ti<sub>9</sub>O<sub>17</sub> و Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub> تشکیل می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دما از ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد میزان فازهای Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>، Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> و Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> تشکیل شده بیشتر است. اما با توجه به مقادیر انرژی گیبس، در همین محدوده دمایی روند افزایش تشکیل برای فاز نامطلوب (دارای رسانایی کمتر) Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> نیز صادق است، همچنین در دمایی حدود ۱۲۵۰ °C فاز Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل خواهد شد که از لحاظ ویژگی رسانایی مخرب خواهد بود.



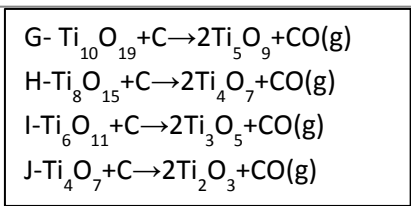
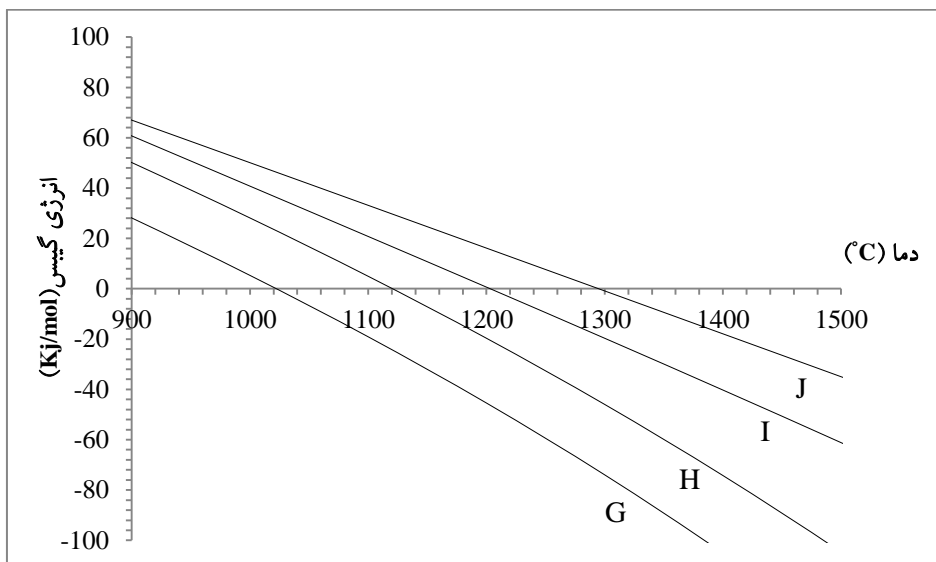
شکل ۱- نمودار انرژی گیبس واکنش‌های اصلی تشکیل اکسیدهای فرعی تیتانیوم بر اساس معادله ۱

شکل (۲) و (۳) به ترتیب نمودار انرژی گیبس واکنش‌های محتمل از معادله‌های (۲) و (۳) را برحسب دما نشان می‌دهند. همانطور که مشخص است در دماهای ۱۰۵۰ و ۱۱۲۵ °C فازهای Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> و Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub> تشکیل شده، به ترتیب براساس واکنش‌های G و C، توسط کربن احیا گردیده و به فاز Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> تبدیل می‌شوند که از نقطه نظر رسانایی این واکنش‌ها به نفع سیستم خواهند بود، اما در دمایی مابین ۱۲۰۰ و ۱۲۲۵ °C، فازهای Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> و Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> تشکیل شده به ترتیب براساس واکنش‌های D و I به فاز کمتر رسانای Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> تبدیل می‌شوند، در صورتی که فازهای Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> و Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> به ترتیب تا دماهای ۱۳۲۵ و ۱۴۰۰ °C پایدارند. بنابراین می‌توان دریافت که در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۴۰۰ °C فازهای غالب Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> و Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> خواهند

بود. از این نتایج می توان دریافت که دستیابی به بیشترین مقدار فازهای مورد نظر ( $Ti_4O_7$ ،  $Ti_5O_9$  و  $Ti_6O_{11}$ ) در بازه دمایی بین ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰°C حاصل می شود.

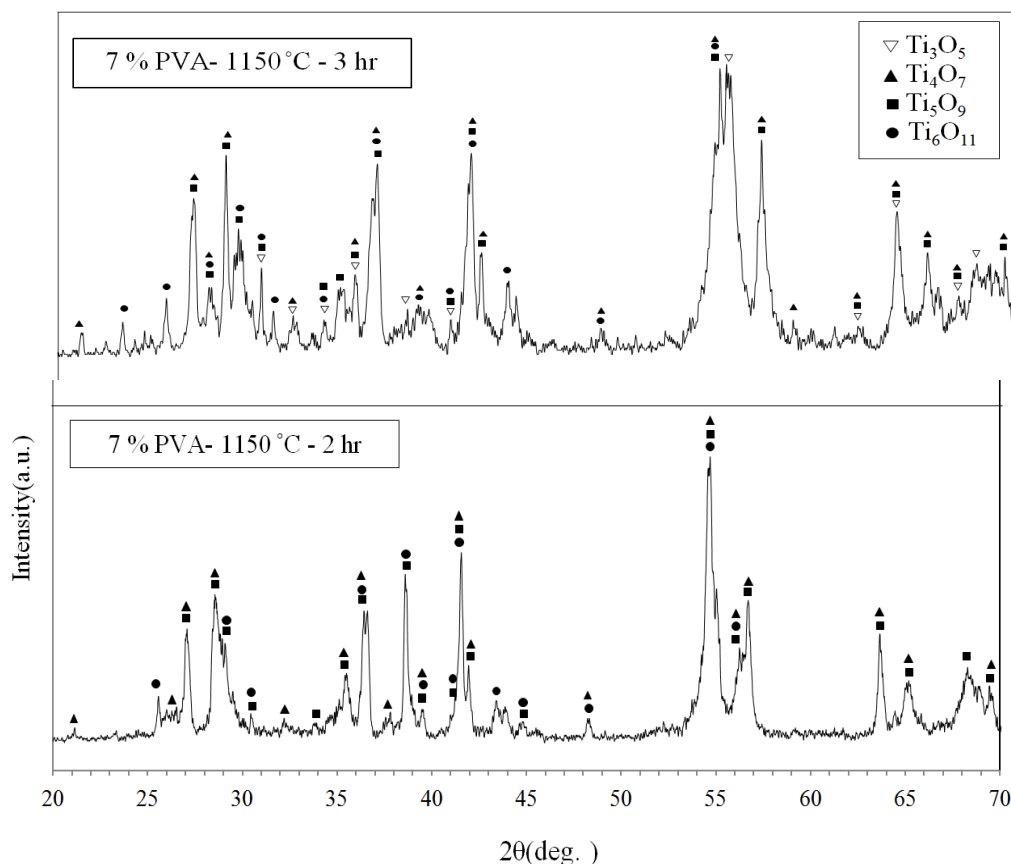


شکل ۲- نمودار انرژی گیبس واکنش های جانبی تشکیل اکسیدهای فرعی تیتانیوم بر اساس معادله ۲



شکل ۳- نمودار انرژی گیبس واکنش های جانبی تشکیل اکسیدهای فرعی تیتانیوم بر اساس معادله ۳

شکل (۴) الگوی پراش اشعه X از نمونه‌های با ۷ درصد وزنی پلی‌وینیل‌الکل و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۵۰°C و در زمان‌های ۲ و ۳ ساعت را نشان می‌دهد:



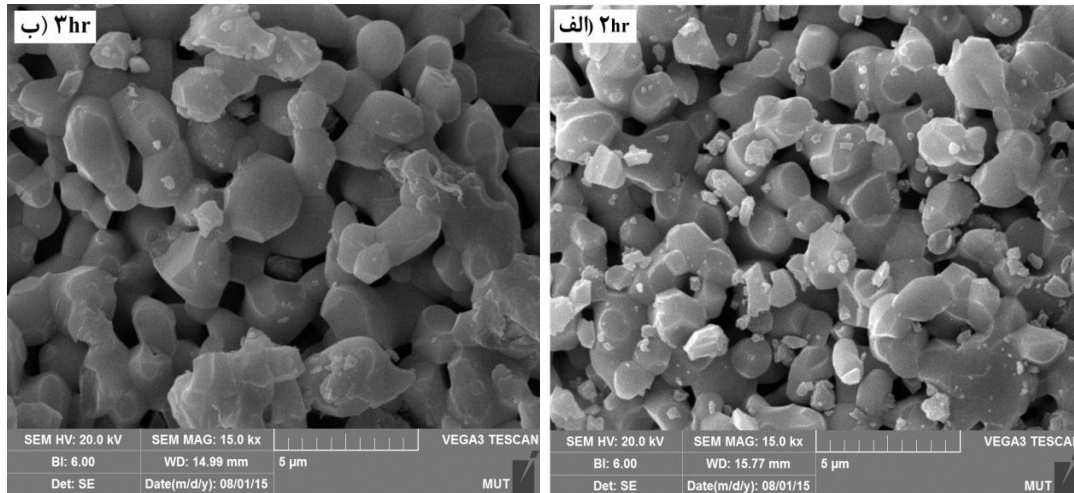
شکل ۴- الگوی پراش اشعه X از نمونه‌های با ۷ درصد وزنی پلی‌وینیل‌الکل و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۵۰°C و در زمان‌های ۲ و ۳ ساعت

نمونه عملیات حرارتی شده در ۲ ساعت، دارای فازهای مطلوب  $Ti_4O_7$ ،  $Ti_5O_9$ ،  $Ti_6O_{11}$  می‌باشد. افزایش زمان واکنش، منجر به ایجاد فاز کمتر رسانای  $Ti_3O_5$  می‌شود. در واقع بر طبق تحلیل‌های ترمودینامیکی صورت گرفته، واکنش H در دمای ۱۱۵۰ درجه انجام شده و با ماندگاری بیشتر، مقدار فاز  $Ti_4O_7$  افزایش می‌یابد. با افزایش زمان تا ۳ ساعت واکنش D که شروع آن در دماهایی حدود ۱۲۰۰ درجه پیش‌بینی می‌شود، می‌تواند در دماهای کمتری روی دهد. به عبارتی افزایش زمان ماندگاری می‌تواند تا حدودی احتمال انجام واکنش را در دماهای پایین‌تر تقویت نماید. جدول (۱) عدد مقاومت سطحی بدست آمده از دو نمونه سنتز شده را با یکدیگر مقایسه می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه سنتز شده در ۳ ساعت بدلیل داشتن فاز  $Ti_3O_5$  در ترکیب خود، مقاومت الکتریکی بالاتری نسبت نمونه عملیات حرارتی شده در ۲ ساعت دارد.

جدول ۱- مقاومت الکتریکی دو نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۵۰°C و در زمان‌های ۲ و ۳ ساعت

ترکیب فازی (بر اساس داده‌های XRD)	مقاومت الکتریکی ( $\Omega\text{cm}$ )	شرایط نمونه		
		PVA (%)	زمان عملیات حرارتی (ساعت)	دمای عملیات حرارتی (°C)
$Ti_4O_7 + Ti_5O_9 + Ti_6O_{11}$	۰/۱۲۴	۷	۲	۱۱۵۰
$Ti_3O_5 + Ti_4O_7 + Ti_5O_9 + Ti_6O_{11}$	۰/۴۶۱	۷	۳	۱۱۵۰

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح پودرهای تولیدی دو نمونه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در نمونه سنتز شده در ۲ ساعت، ذرات نسبتاً کروی و با توزیع یکنواخت پخش شده‌اند. وجود برخی از ذرات بزرگتر موجود احتمالاً به دلیل گرمایش غیریکنواخت کوره است. ساختار شکننده و سست همراه با حفرات به جا مانده از سوختن پلی‌وینیل الکل می‌توانند به دلیل فراریت راحت گاز CO شکل گیرد. افزایش زمان عملیات حرارتی به ۳ ساعت منجر به رشد ذرات و تف جوشی بیشتر خواهد شد. لیکن این رشد نسبتاً یکنواخت بوده و ذرات شکل کروی خود را حفظ کرده‌اند.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های با PVA ۷wt%، عملیات حرارتی شده در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  و در زمان‌های: (الف) ۲، (ب) ۳ ساعت

## ۵. نتیجه‌گیری

پودرهای ایونکسی به طور موفقیت آمیزی بوسیله روش احیای کربوترمال  $\text{TiO}_2$  با کربن بلک و PVA در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت در اتمسفر آرگون تولید شدند. فازهای اصلی ایجاد شده در نمونه بهینه  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ،  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  و  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  می‌باشند که از سری فازهای دارای بیشترین هدایت الکتریکی هستند. کمترین مقدار مقاومت الکتریکی  $0.124 \Omega\text{cm}$  محاسبه گردید که با توجه به عدم زینتر کامل نمونه و وجود تخلخل در ساختار، مناسب است. تصاویر SEM وجود ساختار سست و شکننده حاصل از فراریت راحت گاز CO را نشان دادند، بنابراین پودرهای ریز می‌توانند به راحتی با آسیاکاری و خردایش بدست آیند. از طرفی حضور این حفرات می‌تواند به افزایش سطح ویژه مواد کمک کند و امکان استفاده از آنها را در کاربردهای کاتالیستی جهت فرآیندهای الکتروشیمیایی فراهم نماید.

## ۶. 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. X. Zhang, Y. Liu, J. Ye, R. Zhu "Fabrication of  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  electrodes by spark plasma sintering" Journal of Materials Letters, Vol. 114, pp. 34-36, 2014.
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. Y. Lu, Y. Matsuda, K. Sagara, L. Hao, T. Otomitsu, H. Yoshida "Fabrication and Thermoelectric Properties of Magneli Phases by Adding Ti into  $\text{TiO}_2$ " Journal of Advanced Materials Research, Vols. 415-417, pp. 1291-1296, 2012.
5. D. Regonini, V. Adamaki, C. R. Bowen, S. R. Pennock, J. Taylor, A. C. E. Dent "AC electrical properties of  $\text{TiO}_2$  and Magneli phases,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ " Journal of Solid State Ionics, Vol. 229, pp. 38-44, 2012.

6. 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.
7. P. C. S. Hayfield, Development of a New Material Monolithic  $Ti_4O_7$  Ebonex Ceramic, UK, Royal Society of Chemistry Publishing, 2002.
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. 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.
10. 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.
11. 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.
۱۲. عابدینی، ناصر؛ شریفی، محمد؛ احسانی، ناصر؛ جعفرزاده، کوروش "مروری بر روش‌های سنتز اکسیدهای غیراستکیومتری تیتانیوم (ایونکس)" فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۴۱، صفحه ۵۷-۵۰، بهار ۱۳۹۴.
13. 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
14. 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.
15. A. Afir, M. Achour, N. Saoula "X-ray diffraction study of Ti-O-C system at high temperature and in a continuous vacuum" Journal of Alloys and Compounds, Vol. 288, pp. 124-140, 1999.
16. S. Wei, X. Baoqiang, Y. Bin, S. Hongyan, S. Jianxun, W. Heli, D. Yongnian "Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum" Journal of Transactions of Nanferrous Metals Society of China, Vol. 21, pp. 185-190, 2011.
17. C. C. Chou, C. I. Lin "Reaction between titanium dioxide and carbon in flowing helium stream" Journal of British Ceramic Transactions, Vol. 100, No. 6, pp. 197-202, 2001.