

阴极结构对熔盐电脱氧法制备金属钛影响及杂质研究

辛学松¹, 张强^{1, 2, 3*}, 张珊珊¹, 张敏⁴

(1. 商丘工学院机械工程学院, 河南 商丘 476000; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省冶金工程与过程节能重点试验室, 贵州 贵阳 550025; 4. 清华大学天津高端装备研究院洛阳先进制造产业研发基地, 河南 洛阳 471000)

摘要:在高纯氩气气氛下, 在 CaCl_2 熔盐中电解高钛渣制备金属钛, 研究了成型压力与阴极片孔隙率的关系以及对电解过程的影响, 并采用 XRD、SEM 等分析手段对阴极片及电解后的物相和微观形貌结构进行表征。结果表明: 成型压力对阴极片孔隙率有直接影响, 随着成型压力升高, 阴极孔隙率下降; 阴极片的孔隙率直接影响电脱氧过程, 适当的孔隙率有利于形成中间产物 CaTiO_3 和提高电还原速率。4 MPa 压制的阴极 1 050 °C 烧结 2 h, 孔隙率为 34.79%, 电解 12 h 产物氧含量降低至 1.75%, 钛含量为 95.72%, 此时阴极片的电化学性能较好。

关键词:金属钛; 高钛渣; 熔盐电脱氧法; 成型压力; 阴极结构; 孔隙率; 电化学性能

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)06-0059-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on the effect of molten salt electro-deoxidation on the preparation of titanium metal

Xin Xuesong¹, Zhang Qiang^{1, 2, 3*}, Zhang Shanshan¹, Zhang Min⁴

(1. College of Mechanical Engineering, Shangqiu Institute of Technology, Shangqiu 476000, Henan, China; 2. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, Guizhou, China; 4. Tianjin Advanced Equipment Research Institute of Tsinghua University Luoyang Advanced Manufacturing Industry Research and Development Base, Luoyang 471000, Henan, China)

Abstract: Titanium metal was prepared by electrolysis of high titanium slag in CaCl_2 molten salt under a high-purity argon atmosphere. The relationship between forming pressure and porosity of cathode sheet as well as the influence on the electrolysis process were studied. The phases and microstructures of the cathode sheet and that after electrolysis were characterized by XRD and SEM. The results showed that the forming pressure had a direct influence on the porosity of the cathode sheet, which decreased with the increase of the forming pressure. The porosity of the cathode sheet directly affected the electrode deoxidation process, and an appropriate porosity was beneficial to the formation of intermediate product CaTiO_3 and the increase of the electroreduction rate. The porosity of the cathode pressed by

收稿日期: 2021-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(51764007)资助项目。

作者简介: 辛学松(1977—), 男, 河南商丘人, 本科, 实验师, 主要研究方向为钛资源综合利用, E-mail: 1179045396@qq.com;

*通讯作者: 张强(1994—), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为资源综合利用、冶金过程中多相模拟, E-mail: 861638378@qq.com。

4 MPa is 34.79% when sintered at 1 050 °C for 2 h, and the oxygen content of the product is reduced to 1.75% and titanium content is 95.72% when electrolyzed for 12 h, which shows a better electrochemical performance of the cathode sheet.

Key words: titanium metal, high titanium slag, molten salt electro-deoxidation method, forming pressure, cathode structure, porosity, electrochemical performance

0 引言

金属钛具有高强度、低密度、耐腐蚀、无毒、温度适应范围广等优良性质,应用广泛。虽然钛矿储藏量丰富,在结构金属中仅次于铝、铁、镁,但是由于其在自然界中存在分散且难于提取,金属钛仍被认为是一种稀有金属^[1-2],截止 2020 年底,我国海绵钛的产能达到 17.7 万 t,钛材产量近 10 万 t,占全球钛材产量的 50% 以上^[3]。目前工业上制备金属钛的方法主要为 Kroll 法,该法生产过程复杂且不连续、生产成本低,限制了钛的应用,虽然我国钛产量全球领先,但是仍然存在高端钛产品缺乏、钛及合金产品稳定性较国外低等缺点,因此对现有工艺进行改进,或者寻找一种制备金属钛的高效环保方法尤为重要。2000 年 Fray 等^[4]在 CaCl_2 熔盐中直接电解还原 TiO_2 制备金属钛,称为 FFC 法,该法流程简单污染小,适用性强,经过不断改进,除制备金属钛之外,还可用于其他金属氧化物直接制备金属或者合金,自此国内外学者对 FFC 法制备金属及合金展开了大量研究^[5-10]。Kroll 法生产流程复杂,其中在氯化过程中产生大量颗粒细小的含钛渣,这些钛渣因其粒度较小容易造成管道堵塞,不适合再返回海绵钛生产工序,但是若作为普通高炉钛渣使用则浪费其中的二氧化钛,因此尚需进一步开发利用技术。国内外报道有采用钛渣生产颜料^[11],采用高钛渣添加其他元素制备 TiC/SiC 复合粉体材料^[12]、金属钛及钛铁合金^[13-14]、钛硅合金^[15]等的研究。在 FFC 法制备金属及合金的过程中,影响电脱氧效果的因素很多,其中孔隙率是非常重要的一个因素,而孔隙率又和成型压力、烧结温度等息息相关。邢伟^[14]研究了烧结温度对高钛渣电脱氧的影响效果,发现烧结温度高会使阴极片中颗粒过度长大且粘结严重,不利于后续电脱氧过程。目前 FFC 法制备金属及合金的相关研究已有很多,但是对产物合成机理、杂质去除机理尚无统一认识,还需要进一步研究。

笔者针对当前我国钛渣未能有效利用的现状,对四川某厂高钛渣开展了熔盐电解制备金属钛的相

关研究,特别是阴极结构(孔隙率、钛渣粒度等)及其对熔盐电解的影响规律和作用机理。

1 试验

试验用原料为四川某钛厂生产海绵钛过程中产生的高钛渣,钛渣经机械球磨 24 h 后粒度为 5 ~ 10 μm ,其化学成分如表 1 所示。

表 1 高钛渣化学成分
Table 1 Chemical compositions of the high titanium slag %

O	Al	Si	Ti	Fe	Ca
47.45	2.26	1.94	38.53	8.61	1.21

称取一定量钛渣和自制的聚乙烯醇粘结剂(钛渣质量的 10%)在玛瑙研钵中研磨 1 h,用粉末压片机分别在 2、4、6、8 MPa 压力下压制成直径为 15 mm、厚度 4 mm 的圆片,每个圆片约 2 g,为得到足够强度的阴极片,在 1 050 °C 的电阻炉中烧结 2 h。以 300 °C 干燥 24 h 的无水 CaCl_2 为熔盐介质,阳极碳棒,烧结后的圆片为阴极,反应容器为刚玉坩埚,电解装置如图 1 所示。电解过程中持续通入高纯氩气以维持电解槽内惰性气氛,当系统温度达到试验温度(900 °C)后,在 2.5 V 下首先预电解 3 h 以除去残留在熔盐中的水分及其他杂质,预电解结束后电脱氧过程在钛渣阴极和石墨阳极之间进行,电解电压为 3.0 V,电解时间为 12 h。电解结束后,持续通入氩气,待电解槽冷却至室温后将阴极片取出,用 10% 稀盐酸浸泡后采用一段时间后再用去离子水冲洗,在低温真空干燥箱中干燥 12 h。使用 JSM-6700 F 型扫描电子显微镜观察阴极片的微观形貌并进行 EDS 能谱分析,用日本理学 D/max2200 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成,衍射条件为以铜靶为阳极,扫描范围 2θ 为 10° ~ 90°,扫描速度为 5 °/min,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。利用压汞仪测量烧结后阴极片的孔隙率,利用滴定法和分光光度计分别测试熔盐溶解液、洗涤液和尾气中杂质元素的含量。

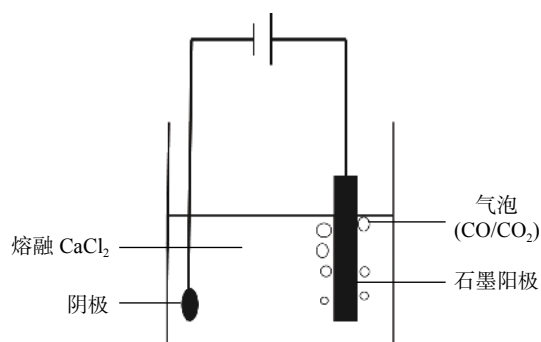


图 1 电解装置示意

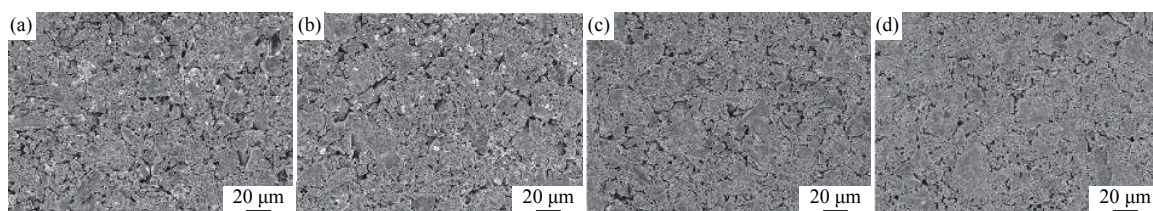
Fig. 1 Schematic diagram of the electrolysis cell

2 结果与讨论

2.1 成型压力对阴极片形貌的影响

高温熔盐电解要求阴极试样具有一定的强度, 因为当成型压力小时, 撤除压力后发生弹性形变的颗粒没有了束缚会有恢复原状的趋势, 导致阴极片强度低, 继续放入熔盐中可能发生溃散, 而压力过高同样也不利于电解, 压力过大会导致阴极颗粒接触过于紧密, 密度增大、孔隙率低, 电解还原过程熔盐只有少量甚至无法进入阴极内部, 从而影响氧离子

传质过程, 所以对于压力的选择需要进行研究。图 2 为 2、4、6、8 MPa 压力下压制的阴极 SEM 形貌, 图 3 是对应的阴极孔隙率和密度随压力变化关系。由于实际粉料颗粒不可能都是理想的球形, 钛渣颗粒表面粗糙, 施加压力压制成型时, 颗粒之间相互交错咬合, 形成拱桥空间, 增大了阴极孔隙率。结合图 2 和图 3 可以看出, 虽然 2 MPa 和 4 MPa 压制的阴极表面变化不明显, 但是孔隙率却相差很大, 这是由于颗粒之间的拱桥效应在较大压力作用下遭到破坏, 粉料之间的空气被排出, 粉末颗粒彼此填充孔隙, 接触面积逐渐增大, 因此孔隙率快速降低, 此压力阶段处于粉末颗粒的重新排列阶段。压力由 4 MPa 升至 8 MPa, 固体颗粒被压缩靠拢, 颗粒被压成球形, 此时孔隙率和密度随成型压力的下降开始缓慢, 且呈现一定规律性。此阶段是颗粒发生弹性变形与塑性变形, 以塑性变形为主, 颗粒之间通过变形来减小彼此的空隙, 由于颗粒大小不一致, 颗粒的变形极限也不一致, 因此也会有颗粒发生破碎并与其他小颗粒重组形成“假颗粒”。



(a) 2 MPa; (b) 4 MPa; (c) 6 MPa; (d) 8 MPa

图 2 不同成型压力下阴极的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of the cathodes under different molding pressure

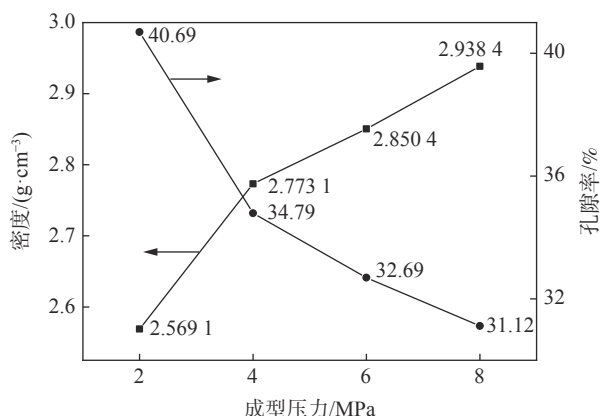


图 3 阴极孔隙率和密度随成型压力变化关系

Fig. 3 Plot of the cathode porosity and density as a function of the forming pressure

图 4 是阴极片在 1 050 °C 下烧结 2 h 后的 SEM 形貌, 由图 4 可以看到阴极片发生了收缩, 导致阴极

片表面出现了很多裂缝, 物相检测表明烧结前后钛渣并没有发生变化, 烧结是为了增强阴极片的强度, 避免在高温熔盐中阴极片溃散, 且阴极片经过烧结后电导率会有所提高, 电解还原过程中更有利于电子传导^[16]。

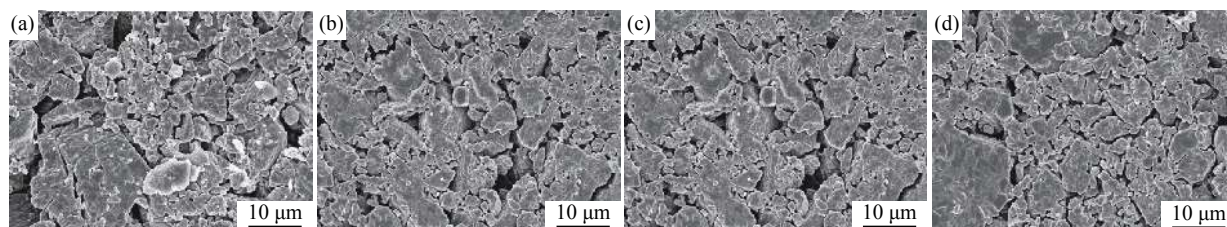
2.2 成型压力对电解产物形貌和物相的影响

图 5 是电解 12 h 产物的物相, 由于电解时间充足, 可以看到 2、4、6、8 MPa 压制的阴极中的二氧化钛都被完全还原为金属 Ti。8 MPa 压制的阴极产物主要物相虽然都是 Ti, 都是杂质峰比较多, 因此成型压力大不利于二氧化钛的电还原。2、4、6 MPa 压制的阴极的电还原产物衍射峰的形状和强度大致相同, 需结合其他表征手段才能得出较佳的成型压力。

对应的电还原产物的 SEM 形貌如图 6 所示,

表2为产物EDS分析结果。结合产物的XRD分析可知,图6中海绵状物质即为金属Ti,可以看到成型压力的大小影响了产物的形貌,压力逐渐增大,电还原产物的颗粒之间接触也越紧密,8 MPa压力

对应的还原产物甚至出现大块的产物团聚,正是成型压力过大所致。由表2可知,4 MPa条件下的阴极还原产物含钛量最高,为95.72%,氧含量低至1.75%,其他杂质含量也最低,综合来看还原效果最好。



(a) 2 MPa; (b) 4 MPa; (c) 6 MPa; (d) 8 MPa

图4 不同压力制备阴极 1 050 °C 烧结后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of the cathodes sintered at 1 050 °C at different pressures

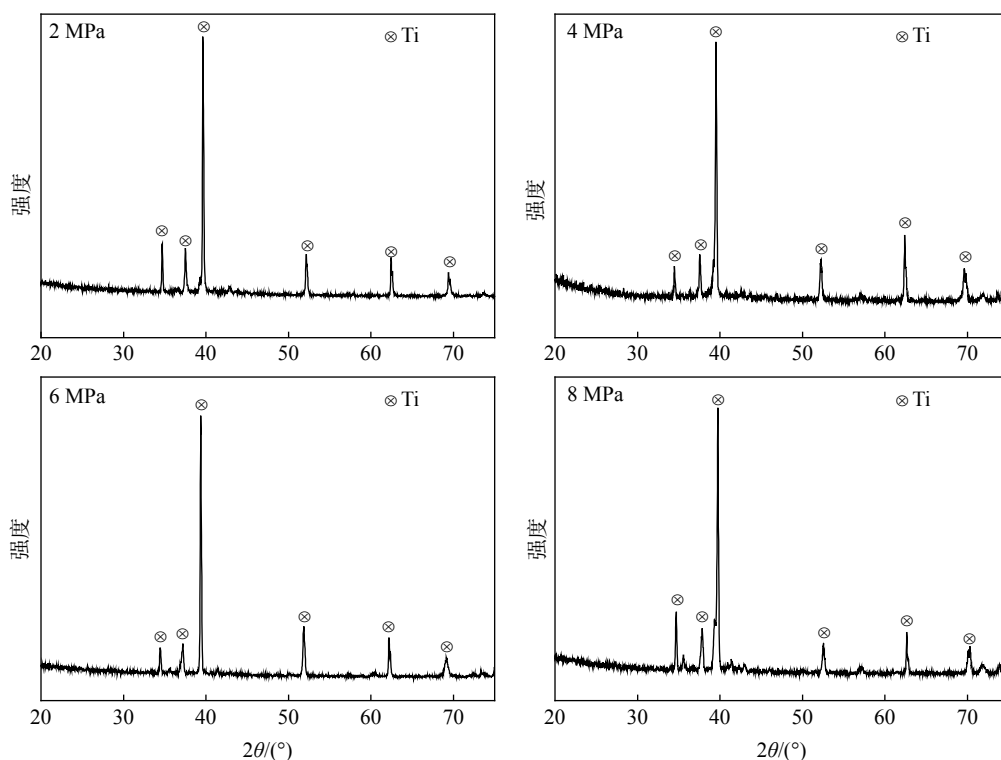
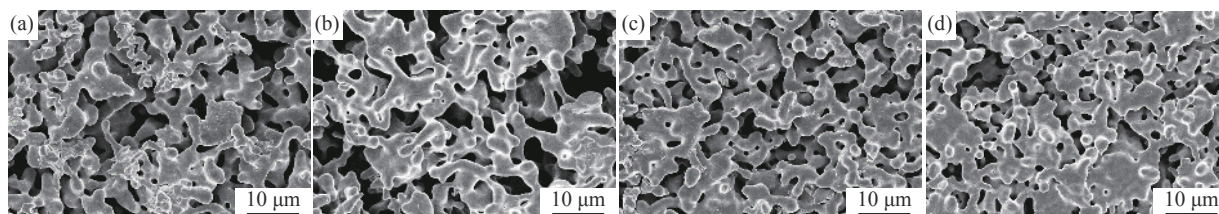


图5 不同成型压力阴极产物的 XRD 物相

Fig. 5 XRD spectra of the cathode products under different pressures



(a) 2 MPa; (b) 4 MPa; (c) 6 MPa; (d) 8 MPa

图6 不同压力下阴极电解产物的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of the cathode products at different pressure

图7为电还原过程中电流-时间变化曲线,由图7可以看出电还原的初始电流都比较大,超过了

1 A, 反应开始 1 h 内电流均急剧下降, 1~4 h 缓慢下降, 最后下降到 0.3 A 左右并稳定在该水平(即背

景电流)。电解后期电流变化不大的原因是随着三相界面向阴极内部推进, 氧离子传输阻力逐渐增加, 传输距离也逐渐增加, 外层形成的金属层对氧离子迁移的阻碍也增加了, 降低了反应速率, 因此电流变化不明显。由图 7 可以看到, 4 MPa 条件下的瞬时电流最大, 电解 1 h 左右时出现电流回升现象, 分析认为是中间产物钛酸钙开始转变为低价钛氧化物, 徐宝强等^[17]研究发现钛低价氧化物具有较强的导电性能。电解末期电流基本保持平衡, 4 MPa 压制阴极的背景电流最小。

表 2 不同压力电解后的阴极化学成分

Table 2 Chemical composition of the cathodes after electrolysis under different pressure

成型压力/MPa	w/%					
	O	Al	Si	Ti	Fe	Ca
2	5.43	0.71	1.09	90.56	1.71	0.50
4	1.75	0.49	0.76	95.72	0.80	0.48
6	3.96	0.45	1.03	93.14	0.92	0.54
8	4.29	0.57	1.05	93.06	0.47	0.56

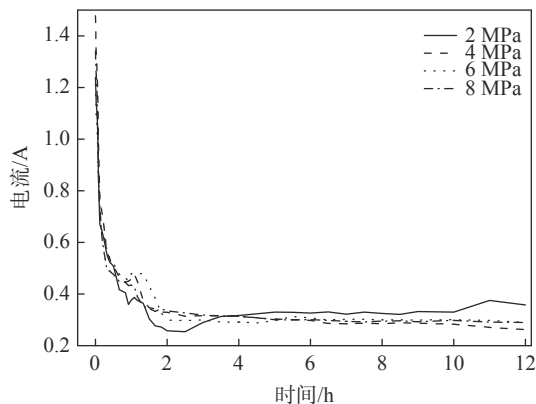


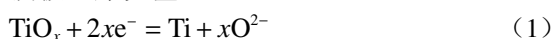
图 7 不同成型压力阴极电流—时间曲线

Fig. 7 The current-time curve under different molding pressures

2.3 压力对电解还原过程的影响分析

在电脱氧过程中, 影响电流效率的因素有很多, 比如反应过程、熔盐、阴极和阳极性质等因素, 其中阴极在电脱氧过程中起着决定电流效率的重要作用^[18], 根据众多研究可知, 阴极孔隙率对阴极性能影响巨大。钛渣的电还原过程可表示为式(1)和式(2), 阴极 TiO_2 电离出 O^{2-} , O^{2-} 通过熔盐扩散到阳极与碳反应生成气体。

阴极还原反应:



阳极氧化反应:



在整个过程中, 其中最关键的一环是阴极中的氧在固相中的扩散^[19]。普遍认为, 当电解还原反应从阴极表面向阴极内部推进, 孔隙率大的阴极有利于生成多孔的金属(若生成致密的金属则不利于反应进行), 而氯化钙熔盐会自动进入多孔金属的孔隙, 从而形成了新的三相反应界面。夹杂着熔盐的金属层为 O^{2-} 的扩散提供了液相通道, 随着三相界面向阴极内部推进, 整个阴极逐步还原, 直到二氧化钛完全还原为金属钛。根据三相界面反应机理, 可用以下动力学模型来描述电解还原过程中电流与反应源 m 以及阴极性质的关系^[13]。

$$D(t) = \frac{2mMi}{hnF\rho}t \quad (3)$$

式中, i 为电流密度; $D(t)$ 为 t 时刻 3PI 环直径; h 为薄层厚度; M 为摩尔质量; n 为得失电子数; ρ 为氧化物密度; F 为法拉第常数。

由式(3)可知, 当 i 一定时, $D(t)$ 与 t 呈线性关系, 当时间一定时, 则 $D(t)$ 一定, 则单个反应源电流 I_d 为:

$$I_d = i\pi D(t) = \frac{2\pi mMi^2}{hnF\rho}t \quad (4)$$

反应源 m 个数越多, 总的电流越大, 电脱氧速率越快。因此, 电解初期反应源几乎覆盖阴极表面, 电流比较大, 随着反应向阴极内部推进, 反应源减少, 电流逐渐减小, 最后达到一个动态平衡, 这与图 7 中记录的电流曲线相一致。从图 7 还看到, 2 MPa 下的阴极由于孔隙率最大, 进入其中的熔盐较多, 电流下降最快, 首先达到平衡点。

对于钛渣中的其他金属氧化物杂质, 在电解体系中均可通过电解还原生成各自对应的金属单质, 反应式分别为式(5)、(6)、(7), 对应的吉布斯自由能和反应电势随温度变化曲线如图 8 所示, 可以看到在试验温度下各反应的分解电压均小于 3.1 V。可以推断生成的金属杂质一部分进入了熔盐中, 有一部分则残留在电解产物中, 因此在处理电解产物时需要用稀盐酸浸泡清洗, 以去除产物中残余的铁、铝等杂质。



阴极杂质的去向研究结果如表 3 所示, 由表 3

可知,熔盐中的杂质含量最高,HCl洗涤液次之,尾气中最少。值得注意的是,熔盐中Al的质量占总Al质量的80.11%,这是由于电解过程 Al_2O_3 被还原成金属Al,在试验条件下为液态,液态Al沿阴极孔隙扩散至阴极表面进入熔盐当中。而电解还原得到的大部分Fe、Si单质在生成时即随熔盐扩散,最后进入 CaCl_2 熔盐中。HCl洗涤液中的杂质是残存在

阴极片中杂质单质或未还原的氧化物与HCl反应,生成可溶性氯化物溶解在洗涤液中;分析尾气吸收液为黄绿色酸性液体,说明有 Cl_2 的产生,Schwandt C等^[20]研究也发现电解过程中有 Cl_2 放出。由于电解和洗涤中阴极颗粒与熔盐和HCl洗涤液接触面积有限,不能完全去除杂质元素,因此收集的杂质总量小于阴极片中杂质总量。

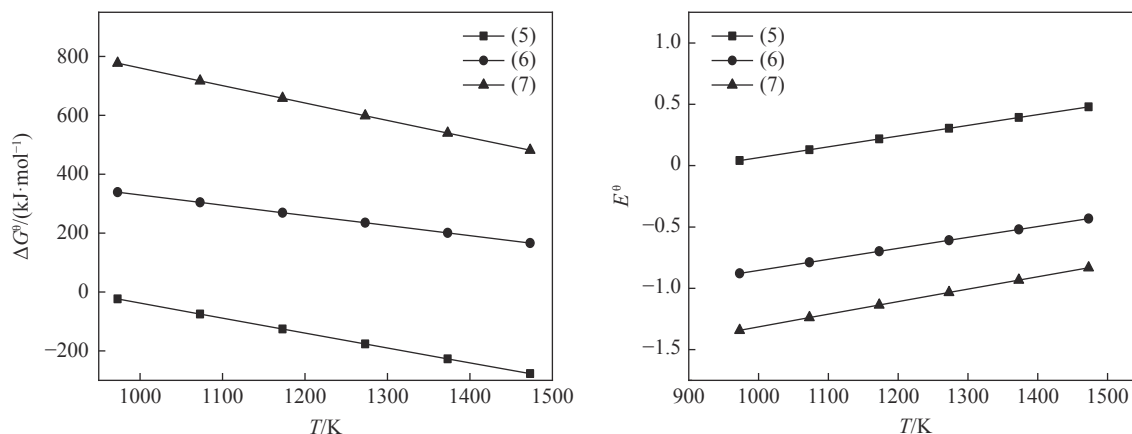


图8 吉布斯自由能和标准电解电压随温度变化曲线

Fig. 8 Plot of the change of Gibbs free energy and standard electrolytic voltage with temperature

表3 各处理过程的杂质元素含量

Table 3 Impurity element content of various treatment processes

	Fe	Al	Si
杂质总量	172.2	45.2	38.8
CaCl_2 熔盐	110.41	36.21	26.54
HCl洗涤液	35.12	5.32	6.24
尾气吸收液	1.2	0.62	0.53

3 结论

1)压力为4 MPa时,阴极经1 050 ℃烧结后孔隙率为34.79%,此条件下电解产物的氧含量最低,为1.75%,钛含量高达95.72%,阴极电化学活性最好。

2)阴极的孔隙率对还原过程有着直接的影响,孔隙率的增加有利于熔盐进入阴极内部并形成中间化合物 CaTiO_3 ,从而提高电脱氧速率。

3)电解还原过程中大部分微量杂质单质进入熔盐以达到去除杂质的目的,且电解过程中虽然施加电压未达到氯化钙分解电压,但仍然有氯气产生。

参考文献

- [1] Zhang Xiaowei, Zhang Wanyi, Tong Ying, *et al.* Current status and utilization trends of global titanium ore resources[J]. Mineral Conservation and Utilization, 2019, 39(5): 68–75.
(张晓伟, 张万益, 童英, 等. 全球钛矿资源现状与利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 68–75.)
- [2] Guo Li, He Weixia, Zhou Peng, *et al.* Research status and development prospect of titanium and titanium alloy products in China[J]. Thermal Processing Technology, 2020, 49(22): 22–28.
(郭鲤, 何伟霞, 周鹏, 等. 我国钛及钛合金产品的研究现状及发展前景[J]. 热加工工艺, 2020, 49(22): 22–28.)
- [3] Jia Hong, Lu Fusheng, Hao Bin. Report on the development of titanium industry in China in 2020[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(3): 1–9.
(贾翊, 逯福生, 郝斌. 2020年中国钛工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(3): 1–9.)
- [4] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium

- chloride[J]. *Nature*, 2000, 407(2): 361–364.
- [5] Liu S. A study of preparation of titanium metal by the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten salt[J]. *Procedia Earth & Planetary Science*, 2011, 2: 1–6.
- [6] Liu Z W, Zhang H L, Pei L L, *et al.* Direct electrolytic preparation of chromium metal in CaCl_2 – NaCl eutectic salt[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(2): 376–384.
- [7] Barnett R P, Fray D J. Electro-deoxidation of Ta_2O_5 in calcium chloride–calcium oxide melts[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(12): 4148–4160.
- [8] Wang Lin. Study on the preparation of magnesium-zirconium alloy by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Yunnan University for Nationalities(Natural Science Edition)*, 2014, 23(6): 420–423.
(王琳. 熔盐电解制备镁锆合金工艺研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2014, 23(6): 420–423.)
- [9] Li Zequan. Electrolytic preparation of titanium from TiO_2 molten salt and its reaction mechanism[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
(李泽全. TiO_2 熔盐电解制备钛及其反应机理的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.)
- [10] Xu Yidong, Lu Ping, Tang Yajun. Study on the preparation of silicon powder by molten salt electrolysis[J]. *Non-ferrous Metals:Smelting Part*, 2012, (9): 69–71.
(徐义东, 卢平, 唐亚军. 熔盐电解法制备硅粉的研究[J]. 有色金属:冶炼部分, 2012, (9): 69–71.)
- [11] Li Zhen, Sun Jianke, Chang Pengbei, *et al.* Study on the performance of TiO_2 electrode in the preparation of titanium metal by molten salt electrolysis[J]. *Materials Direct*, 2011, 25(2): 60–62.
(李珍, 孙建科, 常鹏北, 等. 熔盐电解法制备金属钛工艺中 TiO_2 电极性能研究[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 60–62.)
- [12] Zhang Zhen, Hua Yixin, Xu Cunying, *et al.* Preparation of TiC/SiC nanocomposite powders by electrolysis of high titanium slag/C with $\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ molten salt[J]. *Rare Metals*, 2018, (4): 408–414.
(张臻, 华一新, 徐存英, 等. $\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐电解高钛渣/C制备 TiC/SiC 纳米复合粉体[J]. 稀有金属, 2018, (4): 408–414.)
- [13] Shen Yuanyuan. Preparation of titanium metal from titanium-containing waste slag by molten salt electrolysis and impurity behavior [D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
(申园园. 熔盐电解含钛废渣制备金属钛及杂质行为[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.)
- [14] Xing Wei. Preparation of high titanium iron alloy from high titanium slag by molten salt electro-deoxidation [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
(邢伟. 熔盐电脱氧法由高钛渣制备高钛铁合金[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.)
- [15] Kuang Wenhao. Study on the preparation of titanium-silicon alloy by molten salt electrolysis of high titanium slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
(况文浩. 熔盐电解高钛渣制备钛硅合金的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.)
- [16] Li Qiang, Zhao Hui, Huo Lihua, *et al.* Electrode properties of Sr doped La_2CuO_4 as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1508–1512.
- [17] Xu B, Hong Y S, Mohassab Y, *et al.* Correction: Structures, preparation and applications of titanium suboxides[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(114): 112737.
- [18] Liu Xuyang, Hu Meilong, Bai Chenguang, *et al.* Effect of electrical conductivity and porosity of cathode on electro-deoxidation process of ilmenite concentrate[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2017, 46(5): 1176–1182.
- [19] Chen Hualin, Wang Zhiyong, Jin Xianbo, *et al.* An ion diffusion model for solid oxide cathode processes and its validation by electrolysis of Ta_2O_5 molten salt[J]. *Electrochemistry*, 2014, (3): 266–271.
(陈华林, 王志勇, 金先波, 等. 固态氧化物阴极过程的离子扩散模型及其 Ta_2O_5 熔盐电解验证[J]. 电化学, 2014, (3): 266–271.)
- [20] Schwandt C, Fray D J. Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(1): 66–76.