

# 熔盐电解法制备金属钛的氧空位导电机制和阴极结构的研究

但林阳, 刘楠, 李泽全, 李雪敏

(重庆大学, 重庆 401331)

**摘要:** 熔盐电解法制备金属钛是取代高污染, 高能耗的传统金属钛冶炼方法的重要工艺。但是, 熔盐电解法所需时间长, 效率低, 是阻碍该法发展的瓶颈问题。因此, 本研究以提升脱氧速度为目标, 首先研究了试片厚度对反应速度的影响, 再配合采用量子化学方法, 分析了 TiO<sub>2</sub> 的氧空位导电机制。基于实验和计算结果, 设计了多层阴极。多层 TiO<sub>2</sub> 阴极经 6 h 的电解后, 得到了含氧量在 0.35%~0.40% 的金属钛, 且各片产物没有明显差别。相比传统的阴极制备方法, 电解速度得到有效提高。并且多层阴极解决了电解速度与产量的矛盾, 为熔盐电解法的工业应用提供了有益的参考。

**关键词:** 熔盐电解法; 二氧化钛; 氧空位; 几何参数

中图分类号: TF111; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2773-06

熔盐电解法 (FFC 工艺), 被认为是最有可能取代 Kroll 工艺的方法。但是目前的研究表明, 熔盐电解制备金属钛的速度慢, 导致能量利用率不高, 阻碍了其工业化发展<sup>[1-4]</sup>。Rajulu<sup>[5]</sup>实验了公斤级的 TiO<sub>2</sub> 熔盐电解, 虽然获得了金属钛, 但电解时间长达 240 h。因此如何提高电解速度, 是发展熔盐电解法的关键瓶颈问题之一。

多数研究人员的实验结果表明, 在电解电压一定的情况下, 阴极的几何参数, 特别是氧化物试片的厚度和孔隙率, 将会对熔盐电解过程产生重大影响。Schwandt<sup>[6]</sup>等采用孔隙率为 25%~30%, 厚度为 3.0 mm 的 TiO<sub>2</sub> 试片电解 16 h 后得到金属钛; Li<sup>[7]</sup>等采用孔隙率为 68%, 厚度为 2.45 mm 的 TiO<sub>2</sub> 试片电解 4 h 后得到金属钛; Tripathy<sup>[8]</sup>等采用孔隙率为 71.4%~74.7%, 厚度为 12.0 mm 的 TiO<sub>2</sub> 试片电解 21 h 后得到金属钛。同时研究了石墨造孔剂, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 造孔剂的应用, 提出了制备高孔隙率阴极的可行方案<sup>[7,9]</sup>。研究认为阴极的几何结构直接影响氧离子的扩散以及导电性, 从而影响电脱氧速度<sup>[7,9-11]</sup>。Chen 等<sup>[10]</sup>以 O<sup>2-</sup> 的扩散理论为基础, 建立了 PRS 理论, 解释阴极设计参数对电解时间的影响。Prithi<sup>[11]</sup>结合电流密度和扩散建立了数学模型解释了 TiO<sub>2</sub> 的脱氧过程。到目前为止, 虽然对阴极的几何参数进行了诸多研究, 但仍没有提出一个合理可靠的阴极制备方案。主要原因有二<sup>[7,9-12]</sup>, 其一是

孔隙率的提升有一定的限度, 超过一定数值会造成试片的机械强度下降, 在熔盐中极易粉化, 电解困难; 而且过高的孔隙率可能会造成颗粒间隙增大, 降低电子传递效率, 阻碍反应进行, 因此试片的孔隙率范围一般控制在 25%~70%。其二是试片厚度方面, 虽然低厚度的阴极试片能有效提升电解速度, 但是越薄的试片制备越困难, 而且单次电解得到的产物量少, 不利于熔盐电解法这类间歇工艺的工业化应用。一般认为, 调控孔隙率主要通过影响 O<sup>2-</sup> 的传递, 达到提升电解速度的目的, 但是它对于电子输运具有不利影响; 而厚度的调控不仅能直接影响 O<sup>2-</sup> 的扩散(影响扩散距离), 而且不损失电子传递效率。因此, 试片的厚度调控是更优的手段。但是如何解决低厚度阴极产量不足的短板是本研究的关键问题。

因此, 本工作以提升脱氧速度为目标, 首先研究了试片厚度对脱氧速度的影响, 再配合采用量子化学方法, 研究了 TiO<sub>2</sub> 的导电机制。基于实验结果, 设计了多层阴极, 解决了低厚度阴极产量不足的矛盾, 为熔盐电解法的工业应用提供了参考。

## 1 实验与理论计算方法

### 1.1 实验

TiO<sub>2</sub> 粉未经研磨, 压制, 烧结后制成阴极试片, 利用阿基米德法测试孔隙率, 游标卡尺测试厚度, 将

收稿日期: 2019-08-26

基金项目: 重庆大学教改项目 (0220001104470); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN201800106)

作者简介: 但林阳, 男, 1991 年生, 博士生, 重庆大学电气工程学院, 重庆 401331, 电话: 023-65678952, E-mail: danliny@scu.edu.cn

试片与钼棒组装成阴极。石墨坩埚盛放 1000 g 无水  $\text{CaCl}_2$  置于反应器中，氩气为保护气，程序升温至 850  $^\circ\text{C}$ ，用空载钼棒作为阴极，高纯石墨棒作为阳极，施加 2.4 V 电压预电解 2 h，除去熔盐中的杂质。电解时，将悬挂有  $\text{TiO}_2$  的阴极片浸入  $\text{CaCl}_2$  熔盐中，高纯石墨棒作为阳极，施加 3.2 V 电压进行电解。

电解产物在氩气氛围下冷却至室温，再用蒸馏水超声清洗，60  $^\circ\text{C}$  干燥。采用 X 射线衍射(Shimadzu X-ray 6 000)分析相组成，Cu 靶，衍射角  $10^\circ\sim 90^\circ$ ，扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。氮氧分析仪测试含氧量。

### 1.2 理论计算方法

采用 Castep 软件进行了理论计算，研究  $\text{TiO}_2$  的导电机制，金红石  $\text{TiO}_2$  空间群  $\text{P42/mnm}$ ，晶格常数  $a=b=0.4594 \text{ nm}$ ， $c=0.2959 \text{ nm}$ 。搭建了  $2\times 3\times 3$  的超晶胞，如图 1a。模型中的氧空位形成时通过在完整的  $2\times 3\times 3$  模型中去除 1 个氧原子来构建，如图 1b。

完整的  $2\times 3\times 3$  的超晶胞含有 108 个原子(72 个氧原子，36 个钛原子)，去掉 1 个氧原子，形成的氧空位浓度为  $1/108$ ，约为 0.93%。第 1 步为结构优化，第 2 步为利用优化后的结构进行能量计算，计算性质包括能带结构和态密度。计算采用 GGA-PBE 方法进行，平面波统一截断能设定为 420 eV，第一布里渊区统一取为  $2\times 2\times 5$ ，SCF 收敛标准设为  $1\times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。Ti 的价电子轨道为  $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ，O 原子为  $2s^2 2p^4$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴极厚度对电解速度的影响

本研究首先制备了 0.8, 1.5, 1.9 mm 厚度，孔隙率均为 30% 的阴极试片进行电解实验。图 2 为阴极试片电解不同时间的 XRD 谱图。由图可知钙钛矿的形成依然是熔盐电解制备金属钛前期的必然步骤，试片

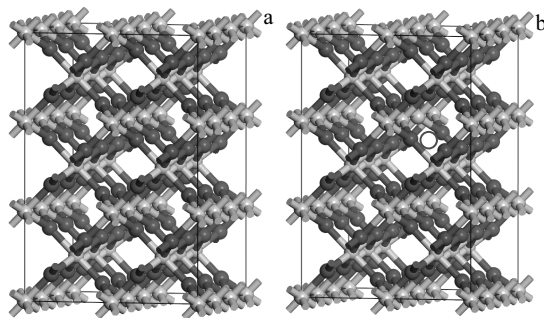


图 1 金红石  $\text{TiO}_2$   $2\times 3\times 3$  的超晶胞

Fig.1 Model of rutile  $\text{TiO}_2$   $2\times 3\times 3$  supercell: (a) perfect  $\text{TiO}_2$  supercell and (b)  $\text{TiO}_2$  supercell with O vacancy

的几何参数对钙钛矿的形成阶段影响不大。从图 2 可知，0.8 mm 试片经 6.0 h 电解后，形成了金属钛，其含氧量为 0.35%。相比 1.5, 1.9 mm 试片，0.8 mm 试片有较快的还原速度。

0.8 mm 试片经 6.0 h 电解后图谱中有较弱的 TiC 峰的出现(图 2a)，TiC 并不是必然产物。Centeno-Sánchez<sup>[9]</sup>认为 TiC 的出现与阴极所处的环境有关。Tripathy<sup>[8]</sup>等认为，金属钛中出现碳污染与阴极在熔盐中的位置有联系。Zhou<sup>[13]</sup>报道钛氧化物可以直接和 C 发生反应形成 TiC。

从图 2b, 2c 可知，电解 6 h 后，1.5 mm 试片的主产物为  $\text{Ti}_6\text{O}$ ，1.9 mm 试片的主产物为  $\text{Ti}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}$ ，说明试片的厚度越大脱氧速度越慢。研究表明  $\text{TiO}\rightarrow \text{Ti}_2\text{O}\rightarrow \text{Ti}_3\text{O}\rightarrow \text{Ti}_6\text{O}\rightarrow \text{Ti}$ ，是另一大动力学控制步骤，由于高温下的金属钛具有很强的亲氧性，随着含氧量的降低，氧的脱除变得极为困难<sup>[14-16]</sup>。Ma<sup>[17]</sup>采用 2.88 mm 的富钛渣试片，电解产物的含氧量从 6.3%~5.8%

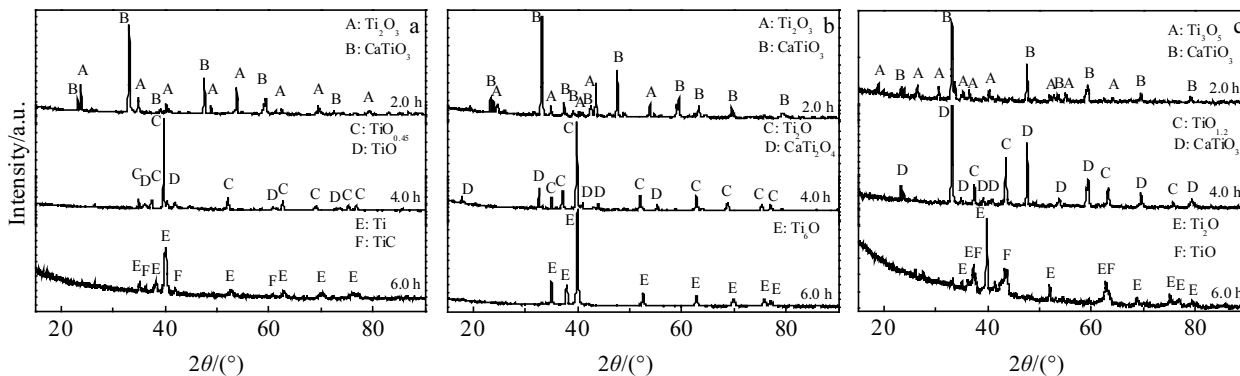


图 2 电解不同时间产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of products from electrolysis of the  $\text{TiO}_2$  pellets with different thicknesses at 3.2 V for different time in molten  $\text{CaCl}_2$ : (a) 0.8 mm, (b) 1.5 mm, and (c) 1.9 mm

降低至 2.7%~0.4%，电解时间从 181.6 min 上升到了 343.0 min，电解时间延长了近 1 倍。Li<sup>[7]</sup>电解孔隙率为 68%的 TiO<sub>2</sub> 试片，产物的含氧量从 0.68%降低至 0.39%，电解时间从 3 h 延长到了 5 h，电流效率迅速下降。类似的实验结果还可以在诸多文献中发现。

图 3a~3c 是 0.8、1.5 和 1.9 mm 厚度的阴极试片电解 6.0 h 后的 SEM 图。图 3a 是电解得到金属钛，Ti 颗粒的粒径在 5 μm 左右，而且颗粒相互连接形成典型的海绵结构<sup>[16,18,19]</sup>，这与传统方法获得海绵钛的结构一致。Ti<sub>6</sub>O 的颗粒尺寸较小，在 1 μm 左右，颗粒间的连接主要是点连接，如图 3b。杜继红<sup>[20]</sup>等人研究发现，此种点连接结构属于致密结构，容易形成封闭的空隙，O<sup>2-</sup>的扩散困难，导致还原速度下降。图 3c 主产物是 Ti<sub>2</sub>O 和少量 TiO，可以发现体系由未相互连接的钛低价氧化物颗粒组成。

由以上分析可知，0.8 mm 试片的还原速度很快，在电解 6.0 h 后，获得了含氧量为 0.35%的海绵钛。而 1.5 mm 的试片，电解 6.0 h 后所得产物为 Ti<sub>6</sub>O；1.9 mm 的试片，电解 6.0 h 后所得产物为 Ti<sub>2</sub>O、TiO，如继续电解直至获得金属钛，还需大幅延长电解时间。因此，减少阴极试片的厚度是提高电解速度的有效方法之一。

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 的计算与分析

结构优化后处于稳定状态的 2×3×3 的金红石 TiO<sub>2</sub> 超晶胞的晶格常数  $a=0.930\ 666\ \text{nm}$ ， $b=1.396\ 00\ \text{nm}$ ， $c=0.890\ 26\ \text{nm}$ 。折合单胞的晶格常数为  $a=b=0.465\ 333\ \text{nm}$ ， $c=0.296\ 752\ \text{nm}$ 。与文献值<sup>[21]</sup> $a=b=0.459\ 37\ \text{nm}$ ， $c=0.295\ 87\ \text{nm}$  相吻合，计算结果与实验值的最大偏差在 1.5%，因此理论计算精度较高，结果合理可信。

室温下 TiO<sub>2</sub> 属于电绝缘体，但 TiO<sub>2</sub> 的导电性对缺氧非常敏感，TiO<sub>2</sub> 电导率  $<10^{-10}\ \text{S/cm}$ ，而 TiO<sub>1.9995</sub> 的电导率则高达  $10^{-1}\ \text{S/cm}$ <sup>[22]</sup>。由于电脱氧反应，电子

的参与必不可少，因此熔盐电解脱氧过程首先发生在金属导体/金属氧化物/熔盐三者相接触的位置。TiO<sub>2</sub> 发生脱氧形成 TiO<sub>2-x</sub>，导电性增加，电子向阴极试片内部迁移，促使整个试片发生电脱氧反应，因此试片的导电性也被认为是影响电解的关键因素。

图 4a 为金红石 TiO<sub>2</sub> 的总态密度图，费米面（图中红线）在价带顶部，表现为绝缘体。而从图 4b，4c 的 TiO<sub>2</sub> 各原子的分态密度来看，Ti 的 3d 态和 O 的 2p 态的峰值均处于费米面附近，说明参与 Ti-O 共价键形成的电子主要是由 Ti-3d 和 O-2p 提供，因此在费米面附近的价带和导带区，Ti 和 O 存在强烈的杂化现象。对比 Ti-3d 和 O-2p 的峰值还可以发现，在价带区 O-2p 的峰值高于 Ti-3d，在导带区 O-2p 的峰值远低于 Ti-3d，说明在导带区 Ti-3d 占据主导地位。图 4d 为含氧空位 TiO<sub>2</sub> 的总态密度图，可见体系的总态密度向低级处移动，说明体系的相对电子数增加，有“类自由电子”的存在。

因此，在电解过程中，由于 TiO<sub>2</sub> 失去了 O<sup>2-</sup>使得局域电荷不守恒，氧空位成为正电荷中心，而 TiO<sub>2</sub> 体系为了达到电中性，氧空位周围就必须吸引一定的电子，从而形成电子陷阱。吸引的电子成为“类自由电子”迫使 TiO<sub>2</sub> 的导带底部进入费米能级。此时 TiO<sub>2</sub> 由电绝缘体转变为半导体，电导率得到有效提升。配合分析图 4e，4f 可以发现，当 O<sup>2-</sup>移除后，“类自由电子”进入 Ti 的 3d 电子层，在 3d 电子层中形成 2 个富裕的未配对电子，使空位的 Ti<sup>4+</sup>被还原为 Ti<sup>3+</sup>。

图 5 是氧空位的电子局域化函数（EFL）图，表明“类自由电子”被束缚在氧空位的正电中心，无法自由移动，这与金属中的自由电子有很大区别，使其电导率远低于金属。随着电解的进行，氧空位越来越密集，会交叠形成通路，在外加电压的作用下，阴极进入的电子能够在这些空位陷阱中跃迁，到达新的区

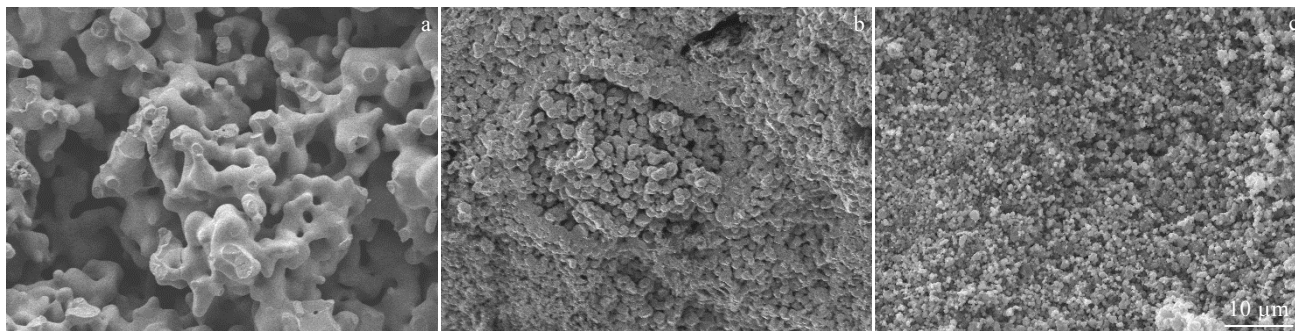


图 3 不同厚度的阴极试片电解 6 h 的产物 SEM 图

Fig.3 SEM images of the products from electrolysis of the TiO<sub>2</sub> pallets with different thicknesses at 3.2 V for 6 h:

(a) 0.8 mm, (b) 1.5 mm, and (c) 1.9 mm

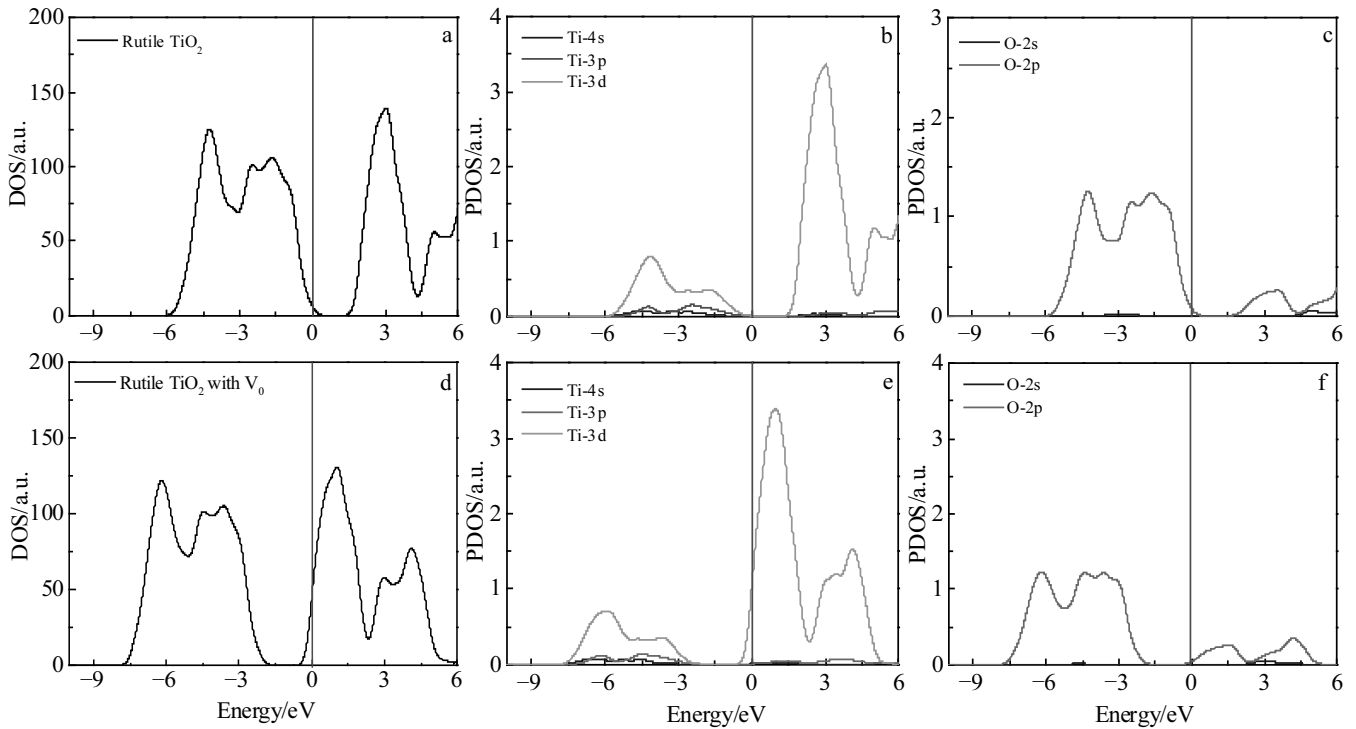


图 4 TiO<sub>2</sub> 和带氧空位 TiO<sub>2</sub> 的态密度(DOS)和分态密度(PDOS)图

Fig. 4 DOS (a, d) and PDOS (b, c, e, f) of TiO<sub>2</sub> (a~c) and TiO<sub>2</sub> supercell with an O vacancy (d~f): (b, e) Ti-3d, 3p, 4s, and (c, f) O-2s, 2p

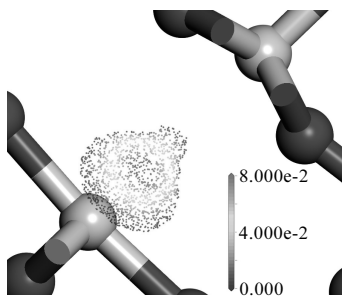


图 5 含有氧空位的 TiO<sub>2</sub> 的电子局域化函数图

Fig.5 EFL of TiO<sub>2</sub> with an O vacancy

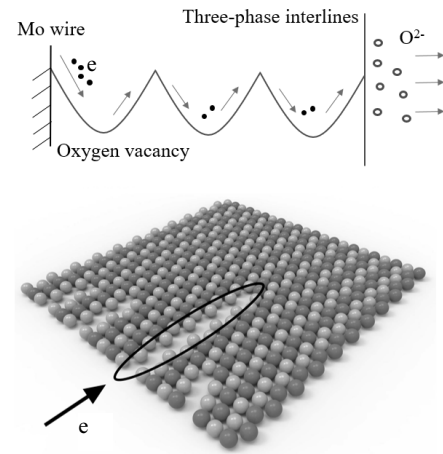


图 6 TiO<sub>2</sub> 氧空位导电机制示意图

Fig.6 Conduction mechanism of oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub>

域, 使脱氧反应继续进行, 如图 6 所示。

在上述导电机理的作用下, 随 TiO<sub>2</sub> 试片的厚度增加, 电子传输越困难, 将阻碍电脱氧反应的进行。因此, 从导电性的角度分析, 试片厚度也是影响电解速度的关键因素。缩短电子传递距离, 并且迅速形成导电通路, 有利于提升电脱氧速度。

目前多数实验的阴极试片只有部分与金属导体接触。三相界面理论<sup>[10]</sup>认为, 金属氧化物的脱氧起始于金属导体/金属氧化物/熔盐三者相接触的位置, 随后在试片的表面蔓延, 最后再从外向内反应。在电子传递

和 O<sup>2-</sup> 扩散的共同作用下, 靠近金属导体和外层的氧化物的脱氧速度较快。相反, 随着反应深度的增加, 电子传递和 O<sup>2-</sup> 扩散的阻力增大, 脱氧变得越来越困难, 在电解时间不足的情况下, 常常形成夹心结构。因此, 增加氧化物与金属导体接触的面积, 同时配合采用低厚度试片, 降低电子在 TiO<sub>2-x</sub> 层中迁移距离, 同时提

高  $O^{2-}$  扩散速率, 能有效提高脱氧速度。

### 2.3 阴极设计及其实验验证

由 2.1, 2.2 节的实验结论可知, 阴极的结构对电脱氧过程有重大影响。虽然采用低厚度试片有利于提升脱氧速度, 但是目前熔盐电解法制备金属钛属于间歇工艺, 无论是减少试片厚度还是提高孔隙率, 都会造成单次产量急剧减少, 不利于工业生产。本研究提出了一种多层阴极设计, 解决上述问题。

图 7a 为根据 2.1 和 2.2 节实验结论设计的多层阴极示意图。采用多孔金属隔板将低厚度金属氧化物隔开, 提升试片导电性的同时, 保证较高的  $O^{2-}$  扩散速率, 而且能获得较高产量的方法。为验证上述多层阴极的

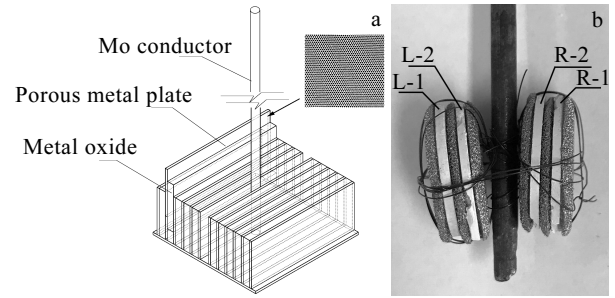


图 7 工业用阴极的设计图和实验室制备的阴极

Fig.7 Schematic illustration of cathode design (a) and  $TiO_2$  pellet cathode prepared in laboratory (b)

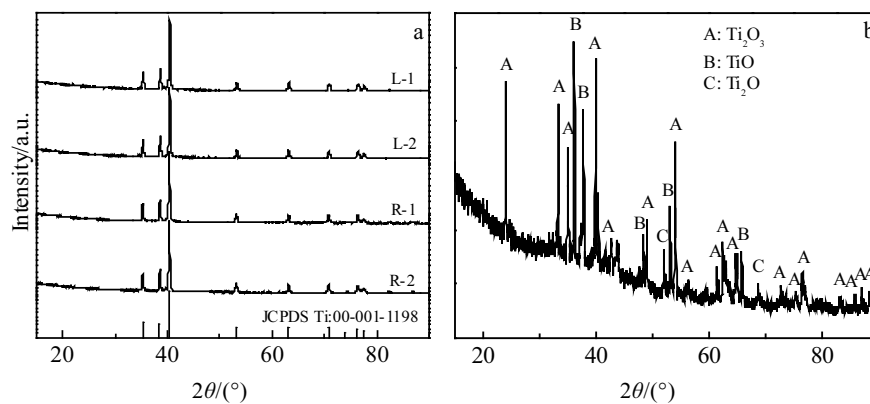


图 8 阴极电解 6.0 h 后各片金属氧化物产物的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of products from electrolysis of the  $TiO_2$  pellets at 3.2 V for 6.0 h in molten  $CaCl_2$ : (a) multi-layer cathode, 0.8 mm and (b)  $TiO_2$  pellets, 3.1 mm

表 1 电解产物含氧量测试结果  
Table 1 Oxygen content of the products

No.	L-1	L-2	R-1	R-2
Oxygen content/%	0.3655	0.3784	0.3548	0.4015

设计方案, 在实验室进行了电解实验, 制备了 4 片 (L-1, L-2, R-1, R-2) 0.8 mm, 孔隙率 30% 的  $TiO_2$  阴极试片进行电解, 试片采用泡沫镍隔开, 如图 7b 所示。电解时间为 6.0 h, 施加电压 3.2 V。

图 8a 是多层阴极电解产物的 XRD 谱图, 可以看出分布在钼棒两侧的  $TiO_2$  试片均形成了 Ti。产物的含氧量测试表明,  $TiO_2$  经 6 h 的电解, 形成 Ti 的含氧量在 0.35%~0.4% (见表 1), 与 2.2 节的实验结果一致。图 8b 是 3.1 mm 试片 ( $TiO_2$  质量与多层阴极一致) 在相同条件下电解 6 h 产物的 XRD 谱图, 可见其电解速度远低于多层阴极。说明采用多层阴极能够获得较快的电解速度以及满足单次产量要求。

## 3 结 论

1) 厚度 0.8 mm 孔隙率 30% 的  $TiO_2$  试片, 在 3.2 V 的电压下, 经 6 h 电解, 得到了含氧量 0.35% 的金属钛。相比 1.5、1.9 mm 孔隙率 30% 的试片, 其电解速度得到有效提高。

2)  $TiO_2$  中的氧空位形成正电中心的电子陷阱, 吸引“类自由电子”。但由于正电中心的束缚, “类自由电子”无法自由移动, 因此其导电性远低于金属。随着  $TiO_2$  试片的厚度增加, 电子传输越困难, 将阻碍电脱氧反应的进行。从导电性的角度分析, 试片厚度是影响电解速度的关键因素。

3) 提出了多层阴极的结构设计, 能够降低电子在  $TiO_{2-x}$  层中迁移距离, 提高  $O^{2-}$  扩散速率, 实现  $TiO_2$  的快速电脱氧。同时多层阴极解决了电解速度和产量的矛盾。

## 参考文献 References

- [1] Vishnu D S M, Sanil N, Shakila L *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2015, 159: 124
- [2] Zheng Tianxin(郑天新), Liang Jinglong(梁精龙), Li Hui(李慧) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2018, 47(20): 18
- [3] Lai Pingsheng, Hu Meilong, Qu Zhengfeng *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2018, 49(6): 3403
- [4] Rajulu G G, Kumar M G, Rao K S *et al.* *Materials Transactions*[J], 2017, 58(6): 914
- [5] Rajulu G G, Kumar M G, Babu B H *et al.* *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2016, 69: 999
- [6] Schwandt C, Alexander D T L, Fray D J. *Electrochimica Acta* [J], 2009, 54(14): 3819
- [7] Li Wei, Jin Xianbo, Huang Fulong *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2010, 49(18): 3203
- [8] Tripathy P K, Gauthier M, Fray D J. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*[J], 2007, 38: 893
- [9] Centeno-Sánchez R L, Fray D J, Chen G Z. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42: 7494
- [10] Chen Hualin, Zeng Yi, Li Wei *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 26: 33
- [11] Kar P, Evans J W. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(16): 5260
- [12] Benson L L, Mellor I, Jackson M. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 51: 4250
- [13] Zhou Zhongren, Zhang Yingjie, Dong Peng *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(4): 3596
- [14] Choi K, Choi H, Sohn I. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*[J], 2017, 48: 922
- [15] Das S. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2002, 23: 525
- [16] Yang Fan, Liu Ying, Ye Jinwen *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 233: 28
- [17] Ma Meng, Wang Dihua, Wang Wenguang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 420(1-2): 37
- [18] Schwandt C, Fray D J. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 51(1): 66
- [19] Alexander D T L, Schwandt C, Fray D J. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(9): 3286
- [20] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 347
- [21] Liu Rulin(刘汝霖), Fang Liang(方粮), Hao Yue(郝跃) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2018, 67(17): 176 101
- [22] Yang Qiuli(杨秋利). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shantou: Shantou University, 2015

## Study on Conductivity Mechanism of TiO<sub>2</sub> with Oxygen Vacancies Prepared by FFC Process and Cathode Structures

Dan Linyang, Liu Nan, Li Zequan, Li Xuemin  
(Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** FFC process is a vital method to replace the traditional titanium preparation methods that are of high pollution and high energy consumption. However, both low efficiency and long electrolysis time hinder the development of the FFC process. Therefore, in order to increase the deoxidation rate, the effect of cathode-geometry parameters on the deoxidation rate was investigated. Meanwhile, the quantum mechanics method was performed to analyze the conductivity mechanism of TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies. Based on the experimental and calculated results, a multi-layer cathode was proposed to improve the deoxidation rate. The titanium sponge with oxygen content of 0.35%~0.40% was obtained after 6 h electrolysis using this cathode, and thus the electrolysis speed was effectively improved compared to the traditional cathode. Another benefit of the multi-layer cathode is to solve the contradiction between the deoxidation rate and production of the FFC process.

**Key words:** molten salt electrolysis; TiO<sub>2</sub>; oxygen vacancy; geometry parameter

Corresponding author: Liu Nan, Master, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, P. R. China, Tel: 0086-23-65678952, E-mail: nanl@cqu.edu.cn