

Magnéli 相亚氧化钛的制备和应用研究进展

孟令崇, 李国明, 陈珊

(海军工程大学 化学与材料系, 武汉 430033)

摘要: 介绍了当前制备亚氧化钛的几种常见方法, 以及亚氧化钛材料的应用现状, 并对亚氧化钛材料的前景进行了简要分析。虽然当前该种材料在制备上存在一些问题, 但经过相应改进后该材料能够实现大规模合成, 展现出更大的应用价值。

关键词: Magnéli 相亚氧化钛; Ti_4O_7

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.12.015

中图分类号: TJ04; TQ134.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)12-0000-06

Research Progress in Preparation and Application of Magnéli Phase Titanium Sub-oxide

MENG Ling-dong, LI Guo-ming, CHEN Shan

(Schools of Materials Science and Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

ABSTRACT: This paper introduces several common methods in preparation of titanium sub-oxide, as well as the present situation of its application, then briefly analyzes its prospect. Although there are some problems in its preparation currently, we believe mass production can be achieved after corresponding improvement, and that it will show wider application value.

KEY WORDS: Magnéli phase titanium sub-oxide; Ti_4O_7

Magnéli 相亚氧化钛是对不同于二氧化钛或一氧化钛的非化学计量钛氧化物的统称, 常使用其通式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 表述, 其中 n 值在 4~10 之间。常温下一般为蓝黑色粉末。亚氧化钛的晶体结构可以看作以金红石型二氧化钛结构单元为基础, 该结构单元是以钛原子为中心, 氧原子为六顶点的八面体形态, TiO_2 结构单元之间以氧原子的顶点共用或边共用连接起来。在此基础上, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 间隔 n 层 TiO_2 结构发生一次氧缺陷, 随之形成一个 TiO 层结构, 它与相邻 TiO_2 层是以氧原子表面共用的方式相接, 从而形成一个共用氧原子剪切面^[1]。 TiO 层使 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 具有导电性, TiO_2 层则给予 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 较好的化学稳定性, 并且 TiO 层被外部的 TiO_2 层包覆而受到保护^[2]。正是具备这种特殊的晶体结构, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 显露出了多种优良性能, 近年来已

经引起了研究人员们越来越多的重视。 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 耐多种酸碱腐蚀, 电化学稳定性高, 导电性能好, 电化学窗口宽, 这些优良的性能使得该种材料具有广阔的应用前景。比较几种 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, Ti_4O_7 的各项性能更为突出。例如, 室温下 Ti_4O_7 处于 4 mol/L 浓硫酸中的半衰期长达 50 年; 常温下电导率可达 1035 S/cm, 优于石墨同类参数; 1 mol/L 硫酸中析氧电位与析氢电位之间相差接近 4 V^[3]。因此得到含高比例 Ti_4O_7 的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 是制备的主要方向之一。

1 亚氧化钛的制备方法

目前, Magnéli 相亚氧化钛的制备方法主要是热还原法, 即高温加热条件下利用还原性物质, 如 H_2 ,

收稿日期: 2017-07-27; 修订日期: 2017-08-12

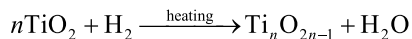
作者简介: 孟令崇 (1992—), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要研究方向船用金属材料的腐蚀和防护。

通讯作者: 李国明 (1972—), 男, 湖北武汉人, 副教授, 主要研究方向金属腐蚀与防护。

C, Ti 等与 TiO_2 反应制备 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。此外,也有研究人员探索新技术成功制出 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。

1.1 H_2 还原

H_2 还原原理可用方程式表达:



Li Xiaoxia 等^[4]以粒径 32 nm 的锐钛矿型 TiO_2 粉末为原料, 950 °C H_2 还原 4 h, 产物基本为单相 Ti_4O_7 粉末, 扫描电镜下观察到粒径大小 0.5~1 μm 的多孔结构, 该结构对传质十分有利, 但对比原始粒径, 产物团聚长大现象非常严重。张天可^[5]分别采用溶胶凝胶法和共组装法制备 TiO_2 三维有序大孔材料 (TiO_2 3DOM), 孔径为 100~200 nm, 孔结构较为有序, 孔壁的连续性也较好。令 TiO_2 3DOM 在 1050 °C 与 H_2 反应 2 h, 实验结束后得到了 Ti_4O_7 , 但受高温影响原有结构已不复存在, 还原产物团聚现象普遍, 表明产物比表面积较低, 不利于提升材料性能。应卓高^[6]将 TiO_2 置于 NaOH 溶液分散均匀, 烘干洗涤后加入稀盐酸静置, 得到管径 5~10 nm, 长 300~500 nm 的二氧化钛纳米管 (TiO_2NT), 随后加少量正硅酸乙酯 (TEOS), 目的是在 TiO_2NT 表面覆盖 SiO_2 层保持原有形貌。将产物制成粉末, 与 H_2 在 950 °C 和 1050 °C 烧结 4 h, 得到的蓝黑色粉体在 HF 溶液中静置直至除掉表面的 SiO_2 。TEM 结果显示, 产物主要是直径为 5~10 nm, 长度为 50~100 nm 的短棒状 Ti_6O_{11} , 表明即使有 SiO_2 在纳米管表面起到保护作用, 纳米管形态仍发生断裂塌陷。在 1050 °C 烧结同样时间得到粒径约 300 nm 的 Ti_4O_7 颗粒, 说明温度升高有助于得到 Ti_4O_7 。同 TiO_2 直接高温烧结制得 Ti_4O_7 相比, 此法得到的颗粒粒度更小, 形貌更规整有序。

H_2 作为常用的还原剂, 有还原性强、环保无污染的优点, 使用时控制好流速即可保证反应效率, 简化了生产环节。作为易燃气体, 需要重视生产与储运安全, 另外工业生产 H_2 的价格较高, 一定程度上限制了其应用到 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 大规模合成。

1.2 C 还原

Tomoki Tsumura^[7]等利用聚乙烯醇 (PVA) 作为 C 前驱体, 与水解四异丙氧基钛 (TTIP) 得到的沉淀物充当原料, N_2 作为保护气, 950 °C 加热 1 h, 得到了含少量 TiO_2 的 Ti_4O_7 , 但表面存在碳包覆层。若要制备没有表面碳包覆层的 Ti_4O_7 材料, 需要进一步探索。

近年来, 一种称为熔融盐法 (MSS) 的简单降低合成温度的技术被逐步应用到制备无机纳米功能材料^[8], 它利用了熔融盐比热容高, 热传导速度快, 在高温环境下化学稳定性较高的特点。Wan Guanrui^[9]等在 C 还原的基础上, 添加了熔融 NaCl 作为

合成原料, 通入氩气保护, 850~1000 °C 下反应 2 h, 其中 1000 °C 的产物含 Ti_4O_7 96.8%, Ti_5O_9 3.2%。这是由于反应物可以部分溶解在熔融盐中, 相对于固相状态下物质交换和混合速度加快, 能够制出高纯度 Ti_4O_7 。SEM 照片显示 1000 °C 生成物呈现宽度 2 μm 以下、长度 15~20 μm 的棒状结构, 这与 C 直接附着在 TiO_2 表面发生还原有一定关系。

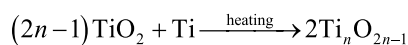
V. Adamaki^[10]等为制取 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 导电纤维, 选取微米级 TiO_2 粉末 1300 °C 预烧结 1.5 h, 得到直径为 260 μm 的 TiO_2 纤维。再将其与 C 粉混合, 进行高温烧结, 氩气作为保护气, 探究制备导电性能最佳的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 纤维合适的烧结温度和时间。经 XRD 测试得知, 1200 °C 反应 6 h 和 1300 °C 反应 6 h 的产物含有 Ti_4O_7 , 而温度在 800~1100 °C 的四组实验, 即使反应时间长达 24 h 也只能得到金红石型 TiO_2 , 可以推测温度越低 TiO_2 还原过程越缓慢。

Tomohiro Takeuchi^[11]采取微波快速加热技术改进 C 还原法, 利用微波直接向物体传输能量使其迅速升温 (其速率可达 1000 °C/min), 短时间内炉温不会随之发生太大改变, 这样既能减小 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 微观结构团聚的幅度, 也缩短了加热与冷却时间。结果显示, 微波加热至 950 °C, 保温 30 min 得到粒径 60 nm 的 Ti_4O_7 颗粒, 而 TiO_2 原料粒径与之大致相同, 证明缩短烧结时间对改善产物微观形态有促进作用。

相比于 H_2 , 使用 C 成本更低, 也更安全^[12], 因此在制备 Magnéli 相亚氧化钛中使用碳热还原十分广泛。除了 C 本身, C 的前驱体同样能达到合成的目的, 可以应用到工业合成中去。C 还原的最大缺陷在于产物表面往往残留 C 包覆层, 且难以被去除。

1.3 Ti 还原

Ti 还原原理表达为:



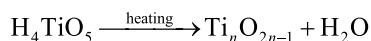
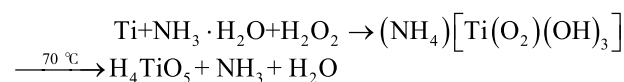
A. Gusev^[13]将等摩尔量 Ti 与 TiO_2 混合压制为薄片, 取不同温度和保温时间加热后退火。当温度升高 Ti_4O_7 在产物中所占比例随之增多, 其中 1000 °C 保温 1 h 得到了近似单相 Ti_4O_7 , 同时伴有微量 Ti_3O_5 。温度不变, 保温时间升至 2 h, 得到的产物中 Ti_3O_5 含量发生明显增加, 这也反映制备完全单相 Ti_4O_7 所需条件难以控制。

合成结果表明, Ti 的还原效果较好, 控制反应条件能够得到纯度高的 Ti_4O_7 , 但该方法主要限制在于 Ti 的生产成本较高, 目前难以满足大规模合成对控制成本的需求。

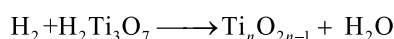
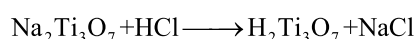
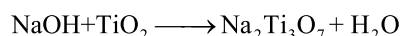
1.4 中间体多步还原

利用某种中间体, 多步骤制备 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的实验成果时有报道。Zhang Xiaoyan^[14]利用 H_4TiO_5 作为中间

体制备 Ti_nO_{2n-1} , 该过程可简要表述为:



860 °C 还原 4 h 和 850 °C 还原 5 h 得到单相 Ti_4O_7 , 粒径在 200~500 nm。Han Weiqiang^[15]将金红石型 TiO_2 与 NaOH 置于高压釜反应数日, 经多次酸洗得到单斜晶体的 $H_2Ti_3O_7$, 而后在 H_2 中高温反应 1~4 h, 850 °C 得到 Ti_8O_{15} , 1050 °C 得到 Ti_4O_7 , 呈现直径约 1 μm, 长度 5~10 μm 的纤维状。反应历程简要表述为:



与单步的热还原法比较, 多步还原虽然增加了制备工序, 但能更好地控制微观结构。从本质上看, 这些方法仍然利用了热还原法的原理。

1.5 激光烧蚀还原

Makoto Hirasawa^[16]对金红石型 TiO_2 为原料, 采用激光烧蚀技术, α 射线使经过石英管的产物颗粒带电, 带电颗粒随之进入差分电迁移率分析仪(DMA)进行筛选, 烧蚀温度为 800 和 900 °C 时得到的 Ti_nO_{2n-1} 粒径的均值约为 7.0 和 15.1 nm。该方法的优点是避免了长时间高温烧结对产物形态带来的团聚长大等不利影响, 能制得粒径较为均匀的超细 Ti_nO_{2n-1} 颗粒, 但 Ti_4O_7 含量不高, 材料性能不理想, 以该方法制备 Ti_nO_{2n-1} 仍需探索和改进。

综上所述, 热还原法的烧结温度通常超过 1000 °C, 仅保温时间就在 2 h 以上, 长时间高温引起微观结构团聚和长大, 导致材料性能低于预期。此外, 该类方法还存在着单相 Ti_4O_7 难以制备、合成所需时间长、耗能量大、生产成本高等缺点, 而其他类型方法尚未成熟, 导致目前工业化大规模生产亚氧化钛还无法实现。

2 亚氧化钛的应用

自英国 Atraverda 公司将主成分为 Ti_4O_7 的 Magnéli 相亚氧化钛材料以 Ebonex 为产品名进行专利注册并投入到商业应用^[17]以来, Magnéli 相亚氧化钛材料已经被逐步应用到燃料电池、锌空气电池、铅酸电池、污水处理等多个领域中, 其良好的使用效果也促使人们对其应用不断进行探索和发掘。

2.1 电池领域的应用

燃料电池被认为是 21 世纪发展潜力巨大的新型

能源装置, 有着排放清洁环保、能量转化高效等优势, 已经被应用到发电、军事、汽车等领域中^[18]。其中, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)工作温度低、结构紧凑, 能量密度和功率密度高, 启动迅速、维护简单^[19-21], 但使用中还存在催化剂寿命短、电极材料腐蚀氧化等问题, 限制了自身大规模应用。其常用的 Pt/C 催化剂作为膜电极的正极催化层时, 较高的正极电位易使 C 基发生氧化腐蚀, 导致 Pt 层脱落, 电池工作效果不佳^[22]。P. Krishnan^[23]提出利用 Ti_4O_7 较好的电化学稳定性取代 C 作为催化剂基体材料。T. Ioroi^[24]进一步对 Ti_4O_7 催化剂性能进行探讨, 对 Pt/ Ti_4O_7 电极和 Pt/XC72-HTT 电极(一种 Pt/C 电极)进行两种循环伏安(CV)测试对比。结果显示, Pt/ Ti_4O_7 比常规 Pt/XC72 催化剂具有更加出色的稳定性, 无论是在 1.5 V 的高电位下保持 1 h 还是在方波电势下循环 250 次, 终止时的 CV 曲线与初始曲线没有显著区别。与之相比, Pt/XC72 的 C 发生氧化, 其 CV 曲线发生较大改变。以 Pt/ Ti_4O_7 作为正极催化剂检测电池电压稳定性, 在较长时间内电池保持了平稳的输出电压, 证明该种材料在燃料电池使用条件下抗氧化能力很强。考虑到其高导电性也能提升燃料电池功率与效率, Ti_nO_{2n-1} 对燃料电池的改进作用值得探索。

近年来乙醇作为新型清洁能源被广泛关注, 限于乙醇电极上的氧化反应困难, 乙醇燃料电池目前还处在乙醇氧化机理和催化剂的研制开发阶段。朱红梅^[25]以 Pd-WC- Ti_4O_7 /C 复合电极为实验对象, 放电测试及 EIS 证明 Ti_4O_7 的添加有效提升了乙醇在负极上的催化活性及稳定性。该项研究对乙醇燃料电池的电极催化剂提供了一个可行性高的选项。

可充电锌空气电池有容量大、零污染、使用成本低等优点^[26], 但在应用上存在两大局限: 一是空气电极的材料稳定性不足, 作为正极使用的碳电极下容易逐渐被 O_2 和 H_2O_2 氧化, 造成电池的使用性能和寿命降低^[27]; 二是锌负极在碱性环境中工作存在钝化、自腐蚀、枝晶生长和形变等问题, 降低了电极循环使用寿命^[28-29]。可以考虑在电极基质表面添加 Ti_4O_7 , 以此提升电极的抗氧化能力, 这是由于 Ti_4O_7 表面形成的 TiO_2 薄膜阻止了进一步氧化的发生^[4]。房尚^[30]测试了 Ti_nO_{2n-1} 对锌负极的影响, EIS 测试表明, Ti_nO_{2n-1} 可延缓锌负极钝化; SEM 显示, Ti_nO_{2n-1} 使锌负极形变减轻, 生成的 ZnO 层疏松多孔, 提高了电极寿命; 电池充放电测试表明添加 Ti_nO_{2n-1} 增加了电池循环使用次数。试验证明, 添加 Ti_nO_{2n-1} 对提升锌空气电池的使用寿命以及电池充放电性能有一定效果。

与上述问题相似, 铅酸电池同样面临正极材料在高电位和硫酸影响下发生脱落氧化的问题^[31]。高根芳^[32]向铅粉中添加 Ti_4O_7 制成改性正极材料, 发现 Ti_4O_7

的添加不仅提高正极析氧过电位,随着添加比例增大,电池容量和循环使用次数也在增加。陈飞^[33]对铅酸电池 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 正极添加剂考察后得到了类似的结论,但电位升至一定程度后,部分 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 被氧化为二氧化钛,导致改性正极性能降低。这表明虽然 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 化学性质稳定,仍需在注意使用条件前提下才能发挥应有效能。对于该种传统二次电池, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 带来的电极材料性能提升对自身商业竞争力十分重要。

2.2 污水处理的应用

膜过滤 (Membrane Filtration) 原理是利用半透膜的选择性,允许某些组分通过而留下其他组分。该技术兼具分离、浓缩和纯化等多种功能,具有操作简单、便于控制、节能高效等优点,是深度处理污水的一种新型手段^[34]。受制于膜污染,该技术应用存在膜通量下降和使用寿命缩短的问题^[35]。Ping Geng^[36]改进原有 Al_2O_3 陶瓷管式膜,制作 Ti_4O_7 修饰的 Al_2O_3 陶瓷管式膜。采用电泳原理,设计出使用修饰膜的电辅助膜过滤装置。分别对含油废水、腐植酸 (HA)、牛血清白蛋白 (BSA) 三种模拟污水进行时长 1 h 的净化试验,并改变装置加在电极丝和修饰膜之间的电压,以考察修饰膜净化能力。除使用修饰膜的试验组外,另有未修饰的 Al_2O_3 陶瓷膜作对照组。处理含油废水时,修饰膜做阳极,试验结果显示 1 h 后 40 V 修饰膜的渗透通量仍维持了自身初始值的 91.8%,是未修饰膜的 3.8 倍, COD 去除率从 95.8% 提升到 97.9%,装置整体能耗也减少 58%。处理其他两种模拟污水时,修饰膜为阴极,1 h 后修饰膜的渗透通量基本维持初始水平,而 HA 和 BSA 去除率分别达到 97.2% 与 76.1%,远高于同期对照组水平,能耗与对照组相比减少 53% 和 47%。无论是阳极氧化还是阴极还原, Ti_4O_7 修饰膜都有保持高通量、净化效率高、良好的防污性能,兼具低能耗的优势。

电化学法处理污水效率高、无二次污染^[37],电解过程既可以氧化降解污染物,也,依靠产生的羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$) 进行间接氧化^[38]。特别是 $\text{OH}\cdot$ 的得电子能力极强,与大多数有机污染物都能快速反应,并将其氧化为 CO_2 , H_2O 或矿物盐,不产生衍生污染^[39]。李联^[40]将压片烧结法制成的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 电极作为阳极,取 2, 4, 6-三硝基苯酚 (TNP, 工业常用芳香族化合物, 自然环境下难以降解) 配制成模拟污水,添加 Na_2SO_4 增强污水导电效果,分别考察了电流密度、 Na_2SO_4 含量、污水 pH 及温度和反应时间对 TNP 去除率和 COD 降解率的影响,得出最佳降解条件: 电流密度为 20 mA/cm^2 、 Na_2SO_4 质量浓度为 6.0 g/L 、废水 pH 为 7、温度为 30°C 。在该条件下试验 180 min 后测定污水 COD 去除率为 90.6%, TNP 降解率 93.9%,证明利用该电极采用电化学法对 TNP 模拟污

水具有良好的降解效果。电化学法还可以对饮用水中存在的细菌、病毒等微生物消毒灭活,有着操作简便、成本低廉、无需添加药剂等优点。Madars Reimanis^[41]等使用 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 作为电解池阳极实施试验,利用水中存在的 Cl^- 配合电解过程。当电流大于 0.5 A, Cl^- 浓度处于 $7\sim 250 \text{ mg/L}$ (属于 Cl^- 在水中的正常浓度范围), 99% 的大肠杆菌在 15 min 后被杀死,显示出极佳的杀菌效果,也间接提升电化学法在污水处理上的影响力。

从实验效果来看, Magnéli 相亚氧化钛具有提升产品综合性能、降低能源消耗、减轻环境污染等多种优势,符合当前社会追求高效、环保生产模式的趋势,未来如能实现工业化生产,其应用领域还将进一步扩展。

3 结论与展望

Magnéli 相亚氧化钛是一种电导率高、耐酸碱腐蚀、电化学性能稳定的新型功能材料,目前制备方法以热还原法为主,生产成本低、时间长且难以得到性能优良的单相 Ti_4O_7 是制约其大规模生产的主要因素。近期一些新型技术手段已经被试图用于突破上述局限,未来可能实现大规模合成 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。微波辐射快速加热技术不仅大大减少合成时间,也有助于得到粒径小、微观形态均匀的材料;放电等离子体烧结 (SPS) 技术在加压同时实现烧结,脉冲电流产生的等离子体有利于降低反应所需的烧结温度,缩短烧结时间^[42]。另外,多步合成法虽然增加了操作的复杂度,却能使 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 颗粒变得细小且均匀,同时显著提高其比表面积^[43]。未来还需要从还原剂、催化剂和反应条件入手,控制好原料、催化剂的状态和配比,以及各项外界条件,若能在降低 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的生产成本同时提升材料性能,而且实现稳定地合成单相的 Ti_4O_7 或其他 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$,将有力推进大规模合成的进程。

新能源技术的发展和社会环保意识的增强,可能促使 Magnéli 相亚氧化钛材料在电池和污水处理领域的应用潜力转化为实际成果。以船舶制造业与航运业为例,日益严格的环保规定和排放标准给二者带来了巨大压力,一方面以柴油机、蒸汽轮机为代表的主流动力系统升级换代将成为趋势。燃料电池作为动力装置可以充分发挥其能量转化效率高、排放污染小的优点,确保船舶在航行中排放指标达标^[44];如果使用 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 材料作为燃料电池催化剂,将提高燃料电池的可靠性和使用寿命,迎合了船舶对动力系统的易维护与高可靠性的诉求。另一方面,清洗油舱的油污水和生活污水净化处理十分困难,而电化学法能氧化分解多种难降解的有机物^[45],再加上 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 对多种有机物都有较高降解率和良好的

稳定性, 未来 Ti_nO_{2n-1} 材料参与船舶污水处理有一定可行性。此外, 在光电催化等领域, Magnéli 相亚氧化钛也有很大应用潜力^[46], 随着相关研究继续开展, 该材料将展现更大的应用价值。

参考文献:

- [1] KAO W H, PATEL P, HABERICHTER S L. Formation Enhancement of a Lead/Acid Battery Positive Plate by Barium Metaplumbate and EBONEX[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(6): 1907-1911.
- [2] 罗治国. 亚氧化钛导电陶瓷在锌镍电池锌负极中的应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [3] WALSH F C, WILLS R G A. The Continuing Development of Magnéli Phase Titanium Sub-oxides and Ebonex Electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6342-6351.
- [4] LI X, ZHU L A, WEI Q, et al. Magnéli Phase Ti_4O_7 Electrode for Oxygen Reduction Reaction and Its Implication for Zinc-air Rechargeable Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(20): 5891-5898.
- [5] 张天可. 多孔金属氧化物(TiO_x , SnO_2)的制备及在光电化学中的应用[D]. 北京: 北京交通大学, 2015.
- [6] 应卓高. Magnéli 相 Ti_nO_{2n-1} 基复合正极材料的制备及其储锂性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [7] TOMOKI T, YOSHIYUKI H, KATSUMI K. Formation of the Ti_4O_7 Phase through Interaction between Coated Carbon and TiO_2 [J]. *Desalination*, 2004, 169: 269-275.
- [8] 田洋. 熔融盐法制备无机功能纳米材料[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [9] WANG G, LIU Y, YE J, et al. Fabrication of Rod-like Ti_4O_7 with High Conductivity by Molten Salt Synthesis[J]. *Materials Letters*, 2017, 186: 361-363.
- [10] ADAMAKI V, CLEMENS F, RAGULIS P, et al. Manufacturing and Characterization of Magnéli Phase Conductive Fibres[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 22(2): 8328-8333.
- [11] TOMOHIRO T, JUN F, YAMATO H, et al. Synthesis of Ti_4O_7 Nanoparticles by Carbothermal Reduction Using Microwave Rapid Heating [J]. *Catalysts*, 2017(7): 65.
- [12] ZHU R, LIU Y, YE J, et al. Magnéli Phase Ti_4O_7 Powder from Carbothermal Reduction Method: Formation, Conductivity and Optical Properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(12): 4853-4856.
- [13] GUSEV A A, AVVAKUMOV E G, VINOKUROVA O B. Synthesis of Ti_4O_7 Magnéli Phase Using Mechanical Activation[J]. *Science of Sintering*, 2003, 35(3): 141-145.
- [14] ZHANG X, LIU Y, YE J, et al. Fabrication and Characterization of Magnéli Phase Ti_nO_{2n-1} Nanoparticles[J]. *Machine Tool & Hydraulics*, 2013, 45(2): 131-135.
- [15] HAN W Q, ZHANG Y. Magnéli Phases Ti_nO_{2n-1} Nanowires: Formation, Optical, and Transport Properties[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(20): 203117-3.
- [16] HIRASAWA M, SETO T, ORII T, et al. Synthesis of Size-selected TiO_x Nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2002, 197(14): 661-665.
- [17] GRAVES J E, PLETCHER D, CLARKE R L, et al. The Electrochemistry of Magnéli Phase Titanium Oxide Ceramic Electrodes Part I. The Deposition and Properties of Metal Coatings[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(10): 848.
- [18] 刘洁, 王菊香, 邢志娜, 等. 燃料电池研究进展及发展探析[J]. *节能技术*, 2010, 28(4): 364-368.
- [19] 王洪建, 许世森, 程健, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极性能特性研究[J]. *现代化工*, 2017(1): 140-143.
- [20] 张丽彬, 陈晓宁, 吴文健, 等. 质子交换膜燃料电池发展前景探讨[J]. *农业工程技术·新能源产业*, 2011(4): 15-19.
- [21] 聂明, 张连营, 李庆, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状[J]. *表面技术*, 2012, 41(3): 109-111.
- [22] ROEN L M, PAIK C H, JARVI T D. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(1): A19-A22.
- [23] KRISHNAN P, ADVANI S G, PRASAD A K. Magnéli Phase Ti_nO_{2n-1} as Corrosion-resistant PEM Fuel Cell Catalyst Support[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(7): 2515-2521.
- [24] IOROI T, SENOH H, SIROMA Z, et al. Stability of Corrosion-Resistant Magnéli Phase Ti_4O_7 Supported PEMFC Catalysts[J]. *ECS Transactions*, 2007, 11(1): 1041-1048.
- [25] 朱红梅. 应用于直接乙醇燃料电池阳极 Pd/Co 基催化材料的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [26] 洪为臣, 马洪运, 赵宏博, 等. 锌空气电池关键问题与发展趋势[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1713-1722.
- [27] ROCHE I, CHAINET E, CHATENET M, et al. Durability of Carbon-supported Manganese Oxide Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction (ORR) in Alkaline Medium[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(9): 1195-1201.
- [28] 王言琴, 朱梅, 徐栋哲, 等. 锌空气电池产业化发展模式的探讨[J]. *电源技术*, 2016, 40(4): 921-923.
- [29] YANG H, CAO Y, AI X, et al. Improved Discharge Capacity and Suppressed Surface Passivation of Zinc Anode in Dilute Alkaline solution using Surfactant Additives[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(1): 97-101.
- [30] 房尚. 可充式锌空气电池锌负极的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [31] LOYNS A C, HILL A, ELLIS K G, et al. Bipolar Batteries Based on Ebonex Technology[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 144(2): 329-337.
- [32] 高根芳, 朱健, 代飞, 等. Ti_4O_7 正极添加剂在铅蓄电池中的应用[J]. *蓄电池*, 2015, 52(2): 59-61.
- [33] 陈飞, 邓继东, 张慧. 亚氧化钛作为正极添加剂对极板及电池性能的影响[J]. *蓄电池*, 2015, 52(6): 278-282.
- [34] 钱正超, 黄文韬. 膜过滤技术在废水处理中的应用研究[J]. *绿色环保建材*, 2016(8): 203117-3.

- [35] CORNELISSEN E R. Membrane Fouling in Waste Water Filtration: Causes, Consequences and Prevention[D]. Enschede: University of Twente, 1997.
- [36] GENG P, CHEN G. Magnéli Ti_4O_7 Modified Ceramic Membrane for Electrically-assisted Filtration with Anti-fouling Property[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 302-314.
- [37] 肖宏康, 肖书虎, 张国芳, 等. 电化学氧化法处理模拟黄连素制药废水的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(1): 987-991.
- [38] 李明波, 申欢, 崔喜勤, 等. 水处理中的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ [J]. 陕西环境, 2003, 10(4): 20-22.
- [39] SANTOS M C, ELABD Y A, YIN J, et al. Highly Porous Ti_4O_7 Reactive Electrochemical Water Filtration Membranes Fabricated via Electrospinning/Electrospraying[J]. Aiche Journal, 2016, 62(2): 508-524.
- [40] 李联, 何平, 李洪, 等. Ti_5O_9 - Ti_4O_7 电极电化学处理 2,4,6-三硝基苯酚废水[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 420-425.
- [41] REIMANIS M, MEZULE L, MALERS J, et al. Model Water Disinfection with Electrolysis using $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Containing Ceramic Electrodes[J]. Environmental Biotechnology, 2011(7): 34-40.
- [42] 孟晔, 强文江, 贾成厂. 日本放电等离子体烧结的现状[J]. 粉末冶金技术, 2014, 32(4): 296-305.
- [43] 姚传好. 燃料电池用 Ti_4O_7 的合成及其载 Pt 催化剂的性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.
- [44] 刘晓伟, 张维竞, 张小卿. 燃料电池在舰船上应用前景的研究[J]. 船舶工程, 2008, 30(s1).
- [45] 周军, 金奇庭. 电解法处理废水的研究进展[C]// 中国土木工程学会水工业分会理事会第一次会议. 北京: 中国土木工程学会, 2002: 130-135.
- [46] RADECKA M, TRENCZEK-ZAJAC A, ZAKRZEWSKA K, et al. Effect of Oxygen Nonstoichiometry on Photoelectrochemical Properties of TiO_{2-x} [J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 816-821.