

Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极在 H_2SO_4 溶液中的电解时效行为*

胡吉明¹ 孟惠民² 张鉴清^{1,3} 曹楚南^{1,3}

¹ 浙江大学理学院化学系, 杭州 310027;

² 北京科技大学材料学院腐蚀与防护中心, 北京 100083;

³ 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 研究了 450 °C 制备所得 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 (摩尔分数) 高寿命阳极在 H_2SO_4 溶液电解过程中电极的物理、化学及电化学性能的时效行为。结果发现, 整个电解过程可分为“活化”、“稳定”及“失效”三个阶段。在“活化”及“稳定”区内主要发生电极表面活性氧化物的溶解, 涂层中 IrO_2 金红石相的(110)、(101)晶面择优取向随电解时间延长而减弱, 而(002)晶面择优增强。但是在“失效区”内, 各晶面的择优程度却不随电解时间的变化而变化, 这表明在“失效区”内氧化物的损失机制发生了变化。电化学阻抗谱测试表明, 电极的析氧电化学反应电阻随电解时间的延长发生缓慢而连续的上升, 而整个电极的物理阻抗在“失效区”内却发生突升现象。X 射线衍射分析(XRD)表明, 随电解时间的延长 TiO_2 金红石相的衍射强度增大, 达“失效区”时衍射强度发生突升。根据实验现象特别是“失效区”内阳极的时效行为提出高寿命 Ti 基氧化物涂层阳极的失效机制。

关键词: 失效机理, 钛阳极, 二氧化铱, 五氧化二钽

中图分类号: O646.5

Ti 基 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 混合氧化物涂层在水溶液中兼具良好的析氧电催化活性和高的电化学稳定性, 被认为是氧发生用的理想电催化材料^[1-2]。对该种电极电催化活性、耐用性等方面的评价性工作已有大量研究^[3-4], 然而对电极在电解过程的失效机理等更基础性的研究还很少^[5]。我们在前期的工作中研究了不同成份、不同制备温度所得 Ti/ IrO_2 - Ta_2O_5 阳极电解失效的一般特性^[6]。结果发现, 由于低稳定性, 低温制备涂层的失效主要由涂层氧化物的自身溶解所致; 然而当制备温度过高时 (> 500 °C) Ti 基体发生氧化, 表面生成的氧化膜导致涂层与基体的结合力下降, 电极的失效主要是由氧化物涂层的脱落引起; 由于氧化物涂层具有高的稳定性(低的溶解速度), 加之适合的制备温度保证了涂层与 Ti 基体间的良好结合, 450 °C 下制备所得 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 (摩尔分数) 阳极具有最高的使用寿命。此高寿命阳极的失效机理更为复杂, 而且可能

具有更为普遍性的失效机制。

在前人的研究中大多通过比较失效前后氧化物阳极的物性和电化学性能的变化, 并提出一些有意义的失效机制, 如活性氧化物溶解机制^[5, 7-8]、Ti 基体阳极氧化机制^[9]等。由于缺乏对阳极在整个电解过程时效行为的系统考察, 所得到的失效机理可能并不全面, 这在一定程度上阻碍了新型阳极材料的开发与应用。

本文研究了 450 °C 制备而得的 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 阳极在 H_2SO_4 溶液电解过程中电极的物理、化学及电化学性能随电解时间的时效行为, 在此基础上提出了高寿命 Ti 阳极的失效机理, 并根据失效机理提出改善阳极的基本途径。

1 实验方法

1.1 阳极制备

阳极采用传统的热分解法制备^[10]。在 450 °C 下

制得 IrO₂ 摩尔分数为 70% 的 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 阳极, 具体操作过程参见文献 [11]. 为缩短电解实验时间, 所有试样均经涂制 7 层得到.

1.2 加速电解实验

采用加速电解实验, 即以 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液为电解溶液, 阳极工作电流密度为 200 A · dm⁻², 以 Ti 板为阴极, 工作温度为 (50 ± 1) °C. 多个试样分别在不同的电解时间后取出, 以待做分析测试, 最后一个试样一直电解至失效为止. 电解过程中记录各电解池的槽压变化, 电极寿命以槽电压发生突升(约 4 V)时的电解时间来表示.

1.3 物性分析

采用 X 射线荧光分析(XRF)方法测定涂层中各氧化物的附着量, 测试过程在 Philips PW2400 型 XRF 光谱仪上进行; 采用 XRD 方法对涂层相结构进行分析, 测试仪器为理学 D/MAX-R3 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu K_α 辐射, Ni 滤波, 扫描速率为 2(°) · min⁻¹. 晶相中各晶面的择优程度以织构系数 TC (*hkl*) 表示, 其中 TC (*hkl*) 由下式计算得出^[12-13]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I^\ominus(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I(hkl)}{I^\ominus(hkl)} \right]^{-1} \quad (1)$$

式中 *I* 为 (*hkl*) 晶面的实际衍射相对强度, *I*[⊖] 为 (*hkl*) 晶面的标准衍射强度(从 ASTM 标准粉末衍射卡片中查得), *n* 为该晶体相在 XRD 图谱上出现的晶面总数. 失效涂层的截面形貌在 Cambridge S-360 型扫描电子显微镜(SEM)下观察得到.

1.4 电化学阻抗谱测试

采用传统三电极体系, 对电极采用铂金电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 所用测试溶液为 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 工作温度控制在 (25 ± 1) °C. 电化学阻抗谱测试在 PAR273 型恒电位仪和 PAR5301 型锁相放大器上进行, 所用测试软件为 M388 阻抗测试系统. 测试电位选定在 1.35 V (*vs* SCE), 在此电位下析氧反应充分进行. 扫描频率范围为 0.1 ~ 5 MHz. 实验数据由微机同步采集而得, 采用 Boukamp 开发的 Equivcrt 数据处理软件对实验数据进行处理, 采用非线性最小二乘法(NLLS)进行拟合.

2 实验结果与讨论

2.1 槽电压随时间的变化

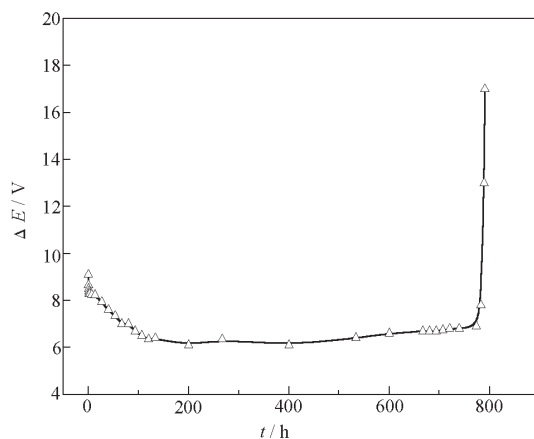


图 1 槽电压随电解时间的变化

Fig. 1 Variations of cell potential with operation time during the accelerated electrolysis test of Ti/70% IrO₂-30% Ta₂O₅ anodes

在高电流电解条件下, 阳极表面析出大量的氧气泡对鲁金毛细管的前端产生很大的冲击, 这样使得我们几乎得不到稳定的电极电位读数, 因此在这里仅记录了电解池槽压的变化(Δ*E*). 对电极 Ti 金属在恒电流强阴极极化下表面状态不会发生较明显的变化, 因此槽压的变化可基本体现阳极电位的改变趋势, 即槽电压也同时反映电极的析氧电催化活性的大小. 图 1 示出了这一变化关系. 从图中看出, 在电解初期, 槽压逐渐下降, 这种现象被认为是由于电极表面的多孔性造成的^[14-15], 随电解的进行, 晶界或裂纹边缘逐渐被电解液渗入, 电极的实际析氧活性点增多, 在恒电流极化下电极电位下降. 持续一定时间(达 130 h)后, 槽压开始保持稳定, 这一过程的时间占整个电解过程的主要部分. 达 780 h 后, 槽压开始升高, 并在很短的时间内(约 20 h)槽压迅速上升, 直至失效. 可将整个电解过程分为“活化”、“稳定”、“失效”三个阶段.

2.2 组织结构的时效

图 2 示出了 Ti 阳极表面氧化物的附着量(*W*) 随时间的变化. IrO₂ 在“活化”阶段发生剧烈损失; 在第二阶段内损失速率下降且基本保持恒定; 而在失效前的较短时间内 IrO₂ 的损失速率又迅速升高. Krysa^[2, 7]等通过化学手段分析加速电解过程溶液中铱离子浓度的变化, 得到了类似的结果. 电解初期 IrO₂ 的快速溶解可能是由多孔结构中裂纹或孔洞边缘非“规整”涂层的优先溶解造成, 当这些部

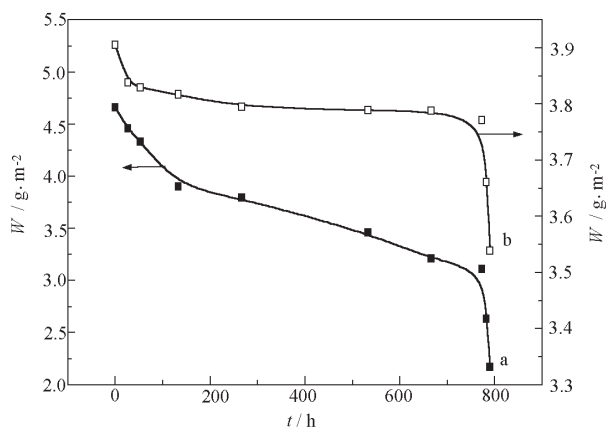


图2 电解过程中阳极表面 IrO_2 (a)与 Ta_2O_5 (b)附着量随时间的变化关系

Fig. 2 Loading of IrO_2 (a) and Ta_2O_5 (b) on the oxide-coated Ti anodes during electrolysis

位溶解殆尽后电极表面逐渐趋于稳定,涂层的损失速率也达到稳定.从图中看到,在“失效区”内 IrO_2 的损失速率再次加大.在前两阶段 Ta_2O_5 组元几乎不发生损失,但有趣的是,在“失效区”内其损失量剧增(但在失效时其总损失量仍较少).由于惰性 Ta_2O_5 具有很高的稳定性,很难发生活性溶解.因此我们设想,在“失效区”中涂层的损失机制可能发生了变化.从图中看出,失效后涂层中仍有相当可观的活性氧化物残留.

X射线衍射结果表明,与新鲜试样相比,析氧电解后在Ti阳极上除了探测到了金红石相 TiO_2 衍射峰外,并未有其他新的物相生成,即使对失效试样也是如此,可见阳极在电解过程中表面并未形成惰性相.图3示出了金红石相 TiO_2 (002)晶面的衍射强度随阳极电解时间的变化.可以看出在电解的前两个阶段仅有较少 TiO_2 相的生成,在失效初期 TiO_2 峰开始明显,在较短的时间内此峰强度突升.

在前期研究中我们发现^[6,16],Ir、Ta混合氧化物涂层在电解失效后 IrO_2 金红石相中Ir的密排面(110)及(101)晶面择优程度降低而非密排面(002)晶面择优增强.在这里我们对该种涂层阳极电解时效过程中三个主要晶面的织构系数进行了测定(计算方法如1.3所述),结果示于图4中.从图4中看出,上述晶面的择优取向变化主要发生在电解的前两个阶段.电解过程中金红石相晶面取向的这种变化规律可能是由于受“体积效应”的影响,Ta组元优先介入金红石相的非密排面(如(002)晶面),从而对

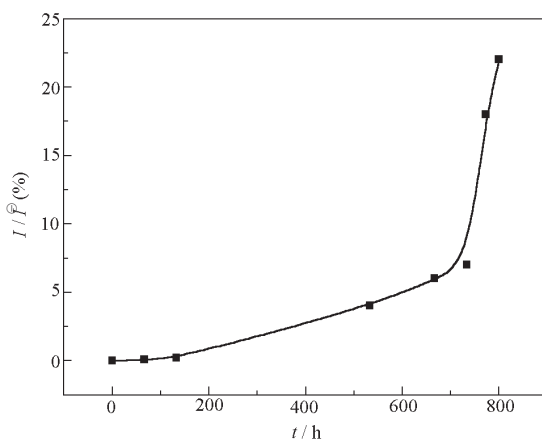


图3 $\text{Ti}/70\%\text{IrO}_2\text{-}30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极基体表面 TiO_2 金红石相(002)晶面的衍射强度随电解时间的变化关系

Fig. 3 Increase of (002) reflection of rutile TiO_2 in $\text{Ti}/70\%\text{IrO}_2\text{-}30\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ anodes with the electrolysis time

该晶面上Ir组元起到稳定化作用,这样密排面(110)、(101)晶面上的活性 IrO_2 发生优先溶解,进而导致密排面的织构系数下降而非密排面的织构系数增大^[16].可见,在“活化”、“稳定”区内涂层的损失形式以活性氧化物的溶解为主.有趣的是,从图4中可以看到,在“失效区”内各晶面的织构系数几乎不发生变化,即在“失效区”内涂层的结构并不发生明显的变化.但是从图3中看到,在“失效区”内涂层中两氧化物却发生了剧烈的损失,可见在“失效

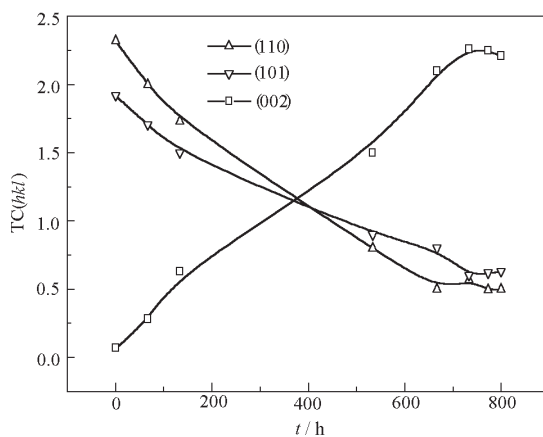


图4 Ti阳极在加速电解试验中 IrO_2 金红石相不同晶面织构系数的变化

Fig. 4 Variations of texture coefficient for the various crystalline planes in IrO_2 rutile during the accelerated-life test of Ti anodes

区”内涂层并不以溶解的形式发生损失,而更可能发生了机械脱落.

2.3 电化学阻抗谱(EIS)

实验中测试了电解时效试样在同种电解质溶液中的 EIS. 随电解时间的延长,阻抗复平面的基本形状没有发生大的变化(见图 5),图中 Z_r 、 Z_i 分别为阻抗的实部与虚部. 分析表明,经过不同时间电解后,电极的阻抗谱均有最佳的拟合等效电路 $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$. 其中, R_s 为溶液电阻; Q 为常相位角组元. 双时间常数对应氧化物涂层阳极的分层结构^[17-19],其中 (R_1Q_1) 对应电极的物理阻抗,即多层结构中包含电极内表面与基体间部分的物理阻抗^[20]; (R_2Q_2) 对应电极/溶液界面的电化学反应阻抗. 常相位角组元中对应的 n 值范围在 0.8~1.0

间,因此可用所求得的 Q 值近似地表示表观的电容值.

图 6 示出了 R_1 、 Q_1 随电解时间的关系曲线. R_1 值先减小后增大,至“活化区”末达到最小;相反地 Q_1 值先增大后减小,至“活性区”结束时达到最大. 从 (R_1Q_1) 组元的时效行为看出,在“活化区”内溶液不断进入电极涂层的内表面,导致电极的物理电阻 R_1 减小而电容参数 Q_1 增大. 电解继续进行,溶液开始渗入 Ti 基体,金属的阳极氧化可能发生, R_1 值开始增大. 在“失效区”内 R_1 值急剧增大,而 Q_1 值迅速减小. 这与 TiO_2 衍射峰的强度变化规律(见图 3)是一致的.

(R_2Q_2) 组元在数值上的时效行为却不尽相同(如图 7 所示). 在进入“稳定区”后, R_2 值开始增

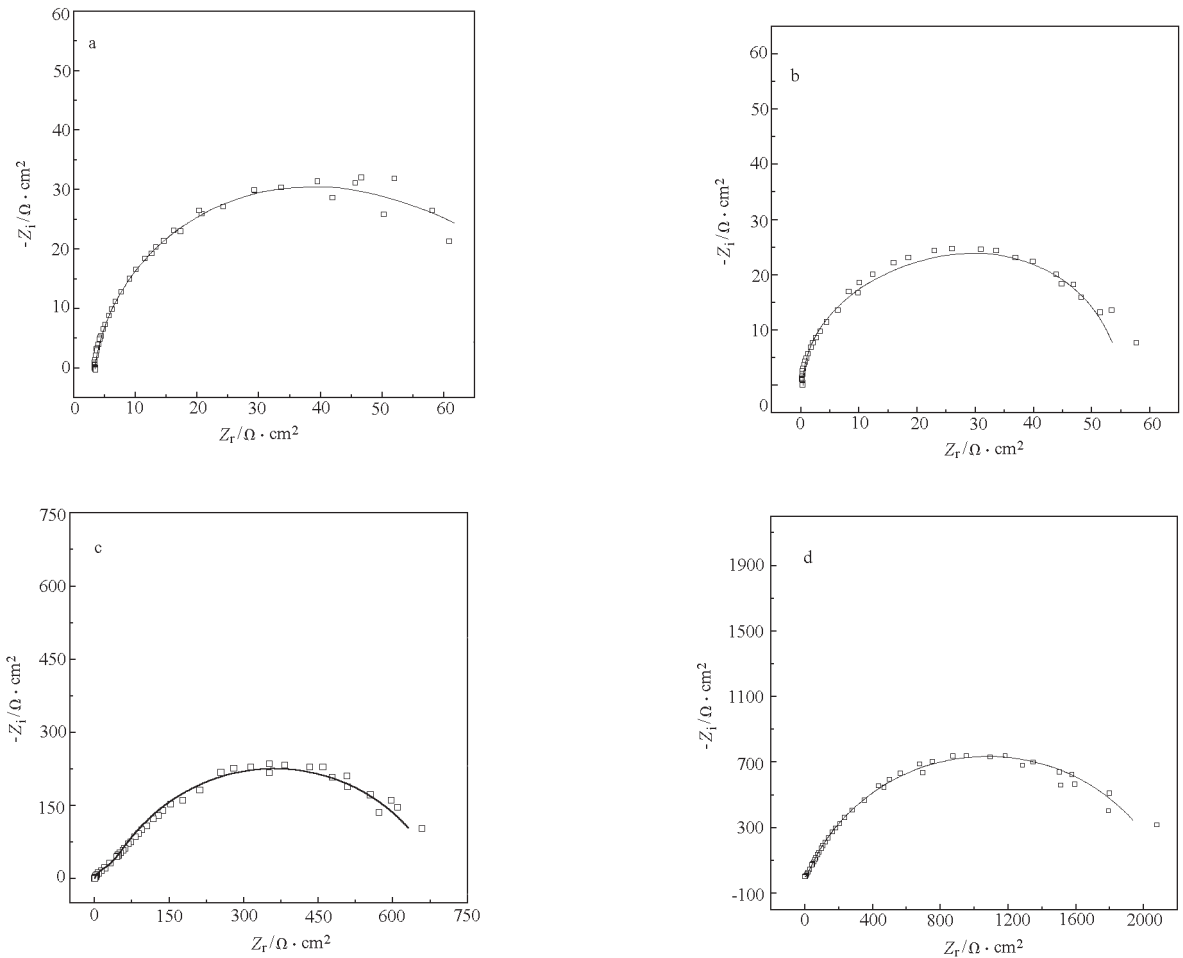
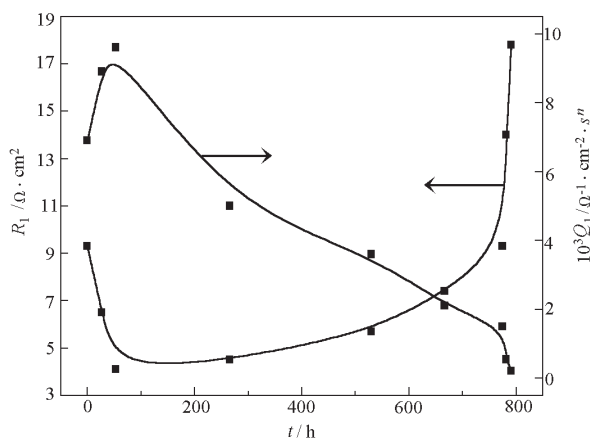


图 5 不同电解时间后电极在 1.35 V (*vs* SCE)下的阻抗复平面

Fig. 5 Impedance spectra in the complex plane as a function of electrolysis time

t/h : a)0, b)27, c)530, d)782 h; $E_{\text{App}} = 1.35 \text{ V (vs SCE)}$; scatters for experimental data and lines for simulation

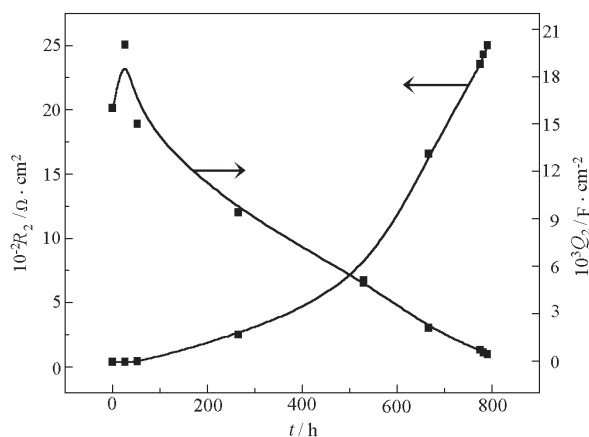
图6 R_1 、 Q_1 值随电解时间的变化Fig. 6 Variations of R_1 and Q_1 in equivalent circuit with electrolysis time

大,这与活性氧化物的溶解损失有关.虽然在“活化区”内也发生活性 IrO_2 组元的优先溶解,但由于在此区内受电解液渗入的影响电极表面的活性点数目增多(这也可以从 Q_2 值中看出),“活性区”内 R_2 值仍基本保持恒定.至电极失效前, R_2 值的增大速率基本保持稳定,并未出现突升现象. Q_2 值的变化在数值上则呈相反趋势变化,在整个电解过程中也未出现突变现象.从上面的结果看出,阳极在电解过程中电化学性能的突变是由 Ti 基界面的劣化造成,而并非由活性氧化物涂层自身表面析氧电催化能力的下降所直接引起.

2.4 Ti 基氧化物阳极的失效机理

从图 2 中看到,失效后涂层阳极表面 IrO_2 的附着量仍有大约 $2.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的残余. Rolewicz 等^[21]通过俄歇能谱测试了 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 阳极电解失效后的表面元素含量,结果显示 IrO_2 含量仍维持在 42% ~ 48% 间.因此,“失效区”的出现可能不是由氧化物涂层的自身失活引起.槽压的突升更应该是由于 Ti 基表面形成金红石相 TiO_2 阳极氧化膜所致. XRD 及 EIS 测试结果支持了这种推测.

应该指出的是,如果假设 Ti 基体与氧化物涂层间有良好的电接触,那么整个电极的表现电位将是氧化物涂层的析氧电位.由于即使在“失效区”内氧化物涂层的自身电催化活性并未发生突变,故整个电极电位也不会发生突升.前面已经提到,在“失效区”内氧化物涂层发生了机械脱落,这种脱落更可能发生在 Ti 基与氧化物涂层间的界面上,导致两者电

图7 R_2 、 Q_2 值随电解时间的变化Fig. 7 Variations of R_2 and Q_2 in equivalent circuit with electrolysis time

接触的下降.这样加在 Ti 基与溶液相间的电位上升,金属表面原先生成的阳极氧化膜增厚;而氧化物涂层机械脱落后露出的基体部位开始钝化.整个过程的不断发展导致了 Ti 阳极的失效.

这里有一个问题,就是氧化物涂层的剥落是如何发生的?由于多孔性的存在,暴露在溶液中的部分 Ti 基表面会很快发生阳极氧化.然而与涂层有良好结合的部分却受到保护,涂层的剥离不会发生.因此一种可能是此处的 Ti 基首先发生沿结合界面的横向方向溶解:活性涂层表面发生析氧后,附近溶液的 pH 值将降低,这种降低在大裸露 Ti 基表面(孔隙底部)附近并不明显,而在那些与涂层结合的“棱角”处的小空间内溶液 pH 值的下降尤为明显,此结合处 Ti 基将更可能发生横向的溶解(而非阳极氧化).Ti 基的溶解导致其上的氧化物涂层形成“悬空”结构,在涂层内部析出的具有很高压力的 O_2 冲击下,内表面涂层发生脱落.文献[9]曾发现,与裸基板相比,涂覆活性氧化物涂层的 Ti 基体在阳极电解过程中的腐蚀溶解速度上升近两个数量级,并认为是由析氧过程中阳极/电解液界面处溶液的酸化引起.涂层脱落后露出的较大 Ti 基表面则发生阳极氧化,基体溶解的不断进行促使氧化不断发展.而且由于 Ti 基界面涂层的不断脱落,导致接触电阻不断增大,在恒电流电解条件下,加在 Ti/溶液界面上的电位不断上升,使得上述溶解过程加剧,阳极氧化膜增厚.当 Ti 表面形成较完整的 TiO_2 膜后,阳极发生失效.

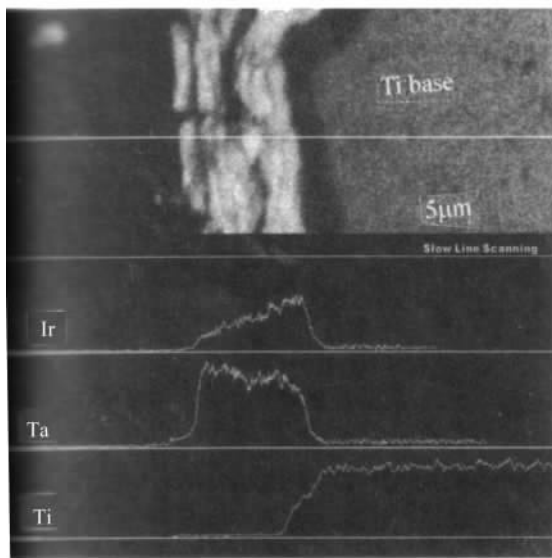


图 8 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 阳极失效后电极的截面形貌与元素含量线扫分析

Fig. 8 Cross-section image and the element line-scanning profits of Ir, Ta and Ti in Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 anode after degradation

图 8 为阳极失效后的截面 SEM 照片。从照片中看出,电极失效后 Ti 基表面形成了一层致密的产物膜,从 XRD 测试结果看,此膜应为金红石相 TiO_2 阳极氧化膜;而且涂层表面发生贫 Ir 现象。失效后,在涂层中也探测到了 Ti 元素的弥散,可能是由于 Ti 基溶解产物的分散造成。

通过对 Ti 阳极电解时效行为的研究可以看出,高寿命阳极在承受长时间的电解过程中经历了三种类型的破坏:活性组元的溶解损失,电解液通过多孔性结构渗入基体,Ti 基体发生溶解,阳极氧化进而引起界面处涂层发生脱落。因此,通过工艺上的改进设法抑制上述三种破坏行为的发生、发展是提高 Ti 阳极耐用性的有效途径。活性组元的稳定性由涂层的种类、组分及结构决定。一般来说^[22],多元氧化物间能形成固溶体或化合物,则混合体系具有较高的稳定性。从本文的实验结果看到,不同的晶粒取向也影响氧化物涂层的电化学稳定性,进而影响阳极的耐用性。可通过改善涂层的致密度来有效地抑制电解液的渗入,在最近的研究中尝试了在涂覆母液中加入添加剂以制备 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层^[23],结果发现采用合适的添加剂可减少涂层表面裂纹的数目;加速电解实验结果表明涂层阳极的寿命得到

明显提高。合适的基体在很大程度上决定涂层阳极的寿命^[9],文献[3]曾报导,在 Ti 基表面预涂覆一层 Ta 金属后,由于 Ta 的腐蚀溶解速度极小,Ti/Ta/ IrO_2 - Ta_2O_5 阳极的寿命提高近 10 倍。虽然这一数据很少被后来的研究者所重复,但仍然可以看出通过抑制基体界面的劣化可以有效地阻止阳极的失效过程。

3 结论

(1)450 °C 制备所得 Ti/70% IrO_2 -30% Ta_2O_5 高寿命阳极在 H_2SO_4 溶液中的电解时效过程可分为活化、稳定、失效等三个阶段。

(2)在“活化区”和“稳定区”内,氧化物涂层的损失以活性组元的溶解为主;在“失效区”内涂层的损失以机械脱落为主。

(3)在整个电解过程中,氧化物涂层自身的电化学性能发生缓慢劣化,但并无突变现象发生。“失效区”内槽电压的突升是由 Ti 基界面的劣化引起的。Ti 基体发生溶解、钝化,两个过程相互交替、相互促进,最终导致电极的失效。

References

- 1 Comninellis C, Vercesi G P. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, **21**: 335
- 2 Krysa J, Kule L, Mraz R, Rousar I. *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, **26**: 999
- 3 Cardarelli F, Taxil P, Savall A, Comninellis C, Manoli G, Lecierec O. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 245
- 4 Vercesi G P, Salamin J Y, Comninellis C. *Electrochim. Acta*, **1991**, **36**: 991
- 5 Alves V A, Silva L A D, Boodts J F C. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 899
- 6 Hu J M, Wu J X, Meng H M, Sun D B, Zhu Y R, Yang D J. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2000**, **10**: 511
- 7 Mraz R, Krysa J. *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, **24**: 1262
- 8 Vallet C E, Tilak B V. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 1289
- 9 Vercesi G P, Rolewicz J, Comninellis C, Hinden J. *Thermochim. Acta*, **1991**, **176**: 31
- 10 Hine F, Yasuda M, Noda T, Yoshida T, Okuda J. *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, **126**: 1439
- 11 Hu J M, Wu J X, Meng H M, Zhu Y R, Sun D B, Yang D J. *Acta Metallurgica Sinica*, **2000**, **13**: 849
- 12 Shin W, Yoon S. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 1055
- 13 Hu J M, Wu J X, Lu Y P. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **1999**, **6**: 61
- 14 Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. *Electrochim. Acta*, **1990**, **35**: 263

- 15 Silva L A D, Alves V A, Silva M A P D, Trasatti S, Boodts J F C. *Electrochim. Acta*, **1997**, **42**: 271
- 16 Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, Wu J X, Yang D J, Cao C N. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**, **20**: 1353
- 17 Shieh D T, Hwang B J. *Electrochim. Acta*, **1993**, **38**: 2239
- 18 Mahe E, Devilliers D, Groult H, Pouilleau J. *Electrochim. Acta*, **1999**, **44**: 2307
- 19 Esplandiu M J, Patrito E M, Macagno V A. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **353**: 161
- 20 Hu J M. Ph. D. Dissertation. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2000 [胡吉明. 博士学位论文. 北京: 北京科技大学, 2000]
- 21 Rolewicz J, Comminellis C, Plattner E, Hinden J. *Electrochim. Acta*, **1988**, **33**: 573
- 22 Smith C G, Okinaka Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, **130**: 2149
- 23 Hu J M, Meng H M, Zhang J Q, Cao C N. *Acta Metallurgica Sinica* (in press) [胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 曹楚南. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), 印刷中]

Aging Performances of Ti Based IrO₂ + Ta₂O₅ Anodes in Sulfuric Acid During Electrolysis*

Hu Ji-Ming¹ Meng Hui-Min² Zhang Jian-Qing^{1,3} Cao Chu-Nan^{1,3}

(¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027; ² Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; ³ State Key Laboratory For Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract Physico-chemical and electrochemical performances of long service life Ti/70% IrO₂-30% Ta₂O₅ (mole fraction) anodes prepared at 450 °C have been investigated over the whole electrolysis time in H₂SO₄ solution. The results showed that the whole electrolysis process of this anode could be divided into three stages consisting of 'active', 'stable' and 'de-active' ones. In the first two stages, the dissolution of coated oxides was dominated (with preferential loss of IrO₂ component). It was found that, in these two stages, the preferential orientations of (110) and (101) planes in IrO₂ rutile decreased with the electrolysis time, and that of (002) plane increased, while the preferential orientations remained to be stabilized in the 'de-active' region. This indicated that the loss mechanism of the catalyst coatings was changed. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements showed a slight increase in oxygen evolution reaction resistance of the oxide catalysts while a sharp rise in totally physical impedance of the whole anode in the 'de-active' region. X-ray diffraction analysis (XRD) showed that the intensity of TiO₂ rutile reflections increased with the electrolysis time, with a sharp increasing in 'de-active' region. According to the experimental results the degradation mechanism for long service life Ti based coating anodes has been proposed.

Keywords: Degradation mechanism, Titanium anodes, IrO₂, Ta₂O₅