

# MnO<sub>2</sub>电极上氧还原的电催化机理

曹余良\*, 杨汉西, 艾新平, 肖利芬

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 研究了 MnO<sub>2</sub>催化氧还原的电催化性质,通过比较 MnO<sub>2</sub>的自还原和催化氧还原的相关性,结合极化曲线分析和中间产物检测,提出了氧在 MnO<sub>2</sub>上电催化机理.根据这一机理,MnO<sub>2</sub>首先还原为 MnOOH,随之氧的还原通过化学氧化 MnOOH,两者协同进行.依此导出的极化曲线形式能够较好地解决实验中观测到的动力学特征.

**关键词:** 氧还原;电催化;二氧化锰;反应机理

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

金属-空气电池因具有比能量高,价格低廉,无污染等优点,逐渐受到广泛的关注.空气电极的性能和价格是发展金属-空气电池的关键.高性能空气电极的催化剂主要是 Pt 或 Ag 等贵金属<sup>[1,2]</sup>,寻找廉价实用催化剂一直是空气电极研究的重点.过渡金属有机环化复合物<sup>[3]</sup>,钙钛矿型金属氧化物<sup>[4]</sup>,MnO<sub>2</sub><sup>[5~7]</sup>等曾作为空气电极的催化剂而进行了大量的研究,其中 MnO<sub>2</sub>因具良好的催化活性和廉价,受到特别的重视.

MnO<sub>2</sub>已广泛用于锌锰电池体系,相关的放电机理已有大量的研究报道<sup>[8~10]</sup>.而作为氧电极催化剂,以往的研究主要集中在 MnO<sub>2</sub>的催化性能和极化性质方面<sup>[5~7]</sup>,但对其催化作用机理仍不甚清楚.

本文使用空气电极研究了 MnO<sub>2</sub>自身还原与氧还原之间的相互关系,结合中间产物检测和对极化特征的分析,提出了 MnO<sub>2</sub>催化氧还原的动力学机理.

## 1 实验

### 1.1 电极制备

**MnO<sub>2</sub>催化电极:**将电解二氧化锰(EMD),石墨,聚四氟乙烯(PTFE)按 65:20:15 的重量比混匀,经反复碾压成厚度为 0.1 mm 的催化膜,再将催化层,透气膜和集流体压在一起即成.空气电极的 MnO<sub>2</sub>载量为 15.2 mg/cm<sup>2</sup>.

**石墨电极:**将石墨和 PTFE 按 85:15 的重量比混匀,经反复碾压成厚度为 0.1 mm 的催化

收稿日期:2002-11-04,修订日期:2002-12-24

\* 通讯联系人, Tel: (86-27) 87873526, Fax: (86-27) 87884476, E-mail: ece@whu.edu.cn

国家自然科学基金(29833090)资助

膜,再将催化膜、透气膜和集流体压在一起即得。

## 1.2 稳态极化曲线的测试

采用三电极体系,以锌片为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  为参比电极,  $6\text{ mol/L}$  的  $\text{KOH}$  为电解液,通过慢扫描测试不同电位下的稳态电流。

## 1.3 微电极检测中间产物

将待测空气电极、锌片(对电极)和  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极(参比电极)构成三电极体系。检测电极为直径  $60\text{ }\mu\text{m}$  的铂微盘电极,实验中紧贴于空气电极表面,用于检测空气电极表面的中间产物。空气电极与铂微电极的电势由双恒电位仪独立控制。空气电极通过线形扫描进行阴极极化,同时将铂微盘电极的电位控制在  $+0.36\text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ),以检测氧还原中间产物( $\text{HO}_2^-$ )的浓度变化。

## 2 结果与讨论

石墨电极表面上的氧还原机理,属于典型二电子还原过程<sup>[11~13]</sup>。为了便于分析  $\text{MnO}_2$  电极上氧还原的电催化机理,本文以石墨电极作对照实验。

### 2.1 $\text{MnO}_2$ 电极上氧还原的主要特征

图1示出  $\text{MnO}_2$  和石墨气体电极于空气中的稳态极化曲线。如图可见,在中等极化状态( $-0.3\text{ V}$ )下,  $\text{MnO}_2$  电极上的氧还原电流比在石墨上的高出20多倍,可见  $\text{MnO}_2$  对氧具有明显的催化作用。一般认为,石墨电极表面氧还原首先经过2电子反应生成中间产物  $\text{HO}_2^-$ ,随后  $\text{HO}_2^-$  在电极上催化分解<sup>[12]</sup>。后者是造成石墨电极上氧还原动力学阻力的主要原因。但作为  $\text{MnO}_2$  电极,其对氧还原的电催化活性主要是催化分解  $\text{HO}_2^-$ <sup>[14]</sup>,减少了  $\text{HO}_2^-$  在电极表面的积累,促使反应顺利进行。然而,在此电位下  $\text{MnO}_2$  势必发生自身电化学还原,且有关还原产物的品种和性质与氧还原反应的关系目前尚不清楚。

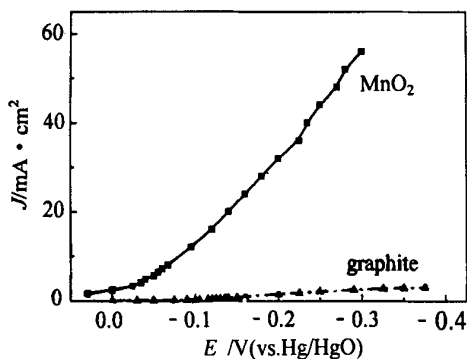


图1  $\text{MnO}_2$  和石墨电极上氧还原的稳态极化曲线

Fig. 1 Steady state polarization curves of the  $\text{O}_2$  reduction on  $\text{MnO}_2$  and graphite gas electrode

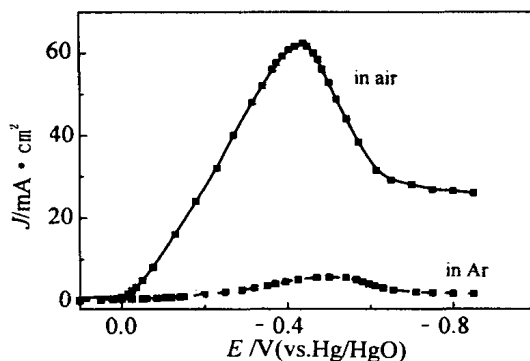


图2  $\text{MnO}_2$  电极在空气和 Ar 中的线性扫描伏安曲线

Fig. 2 Linear sweep voltammetric curves of the  $\text{MnO}_2$  electrode in air and Ar at a sweep rate of  $0.1\text{ mV/s}$

为揭示  $\text{MnO}_2$  自身还原与氧催化还原反应之间的关系,实验分别测定了  $\text{MnO}_2$  电极在空气和氩气中的阴极扫描曲线,结果如图 2 所示.图中两扫描曲线于  $-0.45 \sim -0.50 \text{ V}$  之间都出现一个明显的还原峰.可认为这是  $\text{Mn}^{4+}$  还原为  $\text{Mn}^{3+}$  的反应<sup>[7]</sup>.但在空气氛中,该还原电流大幅度增加,此表明  $\text{MnO}_2$  于其还原过程中伴随着氧的还原.然而,这一还原峰在负电位极化下出现的衰减与氧还原反应的性质又相互矛盾.可能的解释是,氧的催化还原与  $\text{MnO}_2$  的还原态存在协同关系,即氧的还原先随  $\text{MnO}_2$  还原速度增加而增大,其后又随着  $\text{MnO}_2$  的还原速度减小而降低.

上述相关性最直接的表现是: $\text{MnO}_2$  因还原产生  $\text{MnOOH}$ ,而氧的还原又是通过氧化  $\text{MnOOH}$  而进行的.为了确证此两过程之间的联系,图 3 示出  $\text{MnO}_2$  空气电极分别在 Ar 气和空气中的电极电势随时间变化关系.实验过程为:首先,将  $\text{MnO}_2$  空气电极于 Ar 气中以  $0.2 \text{ mA}$  放电至  $-0.1 \text{ V}$ ,此阶段(图 3 AB 段)主要是单纯的  $\text{MnO}_2$  还原,其电极电势随放电过程而不断降低.这一过程主要涉及到  $\text{MnO}_2$  表面电化学还原和嵌入质子向本体的扩散迁移<sup>[15]</sup>.当上述  $\text{MnO}_2$  空气电极放电至 AB 线段末端时,令其停止放电并在 Ar 气中静置,则其电极电势又逐渐回升,随后渐趋稳定(图 3 BC 段).此时若再向  $\text{MnO}_2$  空气电极通入氧气,则电极电势又迅速上升,结果如图 3 CE 段所示.这里,可将与通氧过程相应的 CE 段分为两部分,其中 CD 段显示出通氧初期电位随时间急速上升,这是由于此时氧快速地氧化了表层  $\text{MnO}_2$  的放电产物  $\text{MnOOH}$  所致,即:



继 CD 之后,DE 段的电势表现为缓慢上升,与此相对应的是体相  $\text{MnOOH}$  的质子向表面扩散的过程.

如将上述  $\text{MnO}_2$  气体催化电极反复进行放电、通氧(实验过程同图 3),结果表明,在足够通氧时间下,即使深度放电的电极,也能恢复至原先的放电容量,这说明  $\text{MnO}_2$  的还原产物能够通过氧分子的氧化完全可逆地复原到初始状态.

考虑到空气中氧的浓度基本不变,因而可以通过测定放电后的  $\text{MnO}_2$  电极通氧时间  $t_{\text{CE}}$  与该电极恢复后的再放电时间  $t_{\text{AB}}$  (恢复容量)两者的对应关系来研究反应(1)的动力学性质.据此,反应式(1)的速率方程可表示为:

$$r = - \frac{d[\text{MnOOH}]}{dt} = \frac{d[\text{MnO}_2]}{dt} = k [\text{MnOOH}]^n \quad (2)$$

式中  $k = k(\text{O}_2)^m$ ,  $k$  为氧化反应速率常数,  $n, m$  分别为  $\text{MnOOH}, \text{O}_2$  反应级数.

若将  $\text{MnO}_2$  电极初始放电时间记为  $t_0$ ,那么反应式(1)之  $\text{MnOOH}$  浓度可给出为:

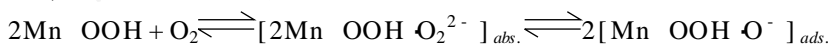
$$[\text{MnOOH}] = 2 \times 10^{-4} (t_0 - t_{\text{AB}}) / 96500 = 2.07 \times 10^{-9} (t_0 - t_{\text{AB}}) \quad (3)$$

表 1 列出放电后  $\text{MnO}_2$  电极通氧(氧化)时间( $t_{\text{CE}}$ )与该电极恢复的放电时间( $t_{\text{AB}}$ ),以及根据式(3)计算所得的  $\text{MnOOH}$  浓度.

表1  $\text{MnO}_2$  电极放电和通氧氧化数据Tab. 1 The data of discharge and reoxidation of  $\text{MnO}_2$  electrode

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_0/\text{s}$					1480				
$t_{AB}/\text{s}$	0	598	680	781	878	993	1149	1267	1366
$t_{CE}/\text{s}$	0	25	50	100	200	300	600	1200	1800
$[\text{MnOOH}]/(10^{-6}\text{mol})$	3.06	1.83	1.66	1.45	1.25	1.01	0.69	0.44	0.24

若以表1的 $[\text{MnOOH}] \sim t_{CE}$ 作图(图4),则图中每点所处的斜率即该点的反应速率 $r$ .图4示出由此而得到的 $\lg r \sim \lg[\text{MnOOH}]$ 直线关系,斜率2.08.据此,则式(2)中的反应极数 $n$ 约为2.于是,反应式(1)可进一步表示为:



以上表明, $\text{MnOOH}$ 可以被空气中的氧以较快速度氧化,并且其化学氧化-电化学还原过程可逆性好.表明该氧化过程对 $\text{MnO}_2$ 电极的充放电起到了相当重要的作用.

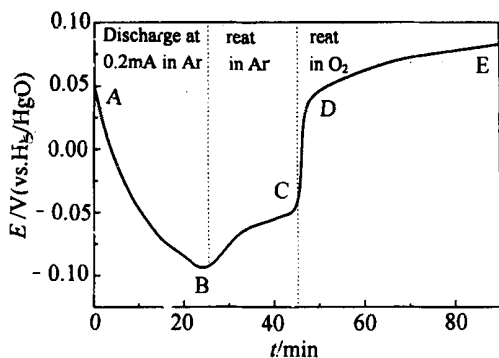


图3  $\text{MnO}_2$  电极在放电,再氧化过程中其电极电势随时间变化关系

Fig. 3 The variation of potential of  $\text{MnO}_2$  electrode with time during discharge and reoxidation of  $\text{MnO}_2$

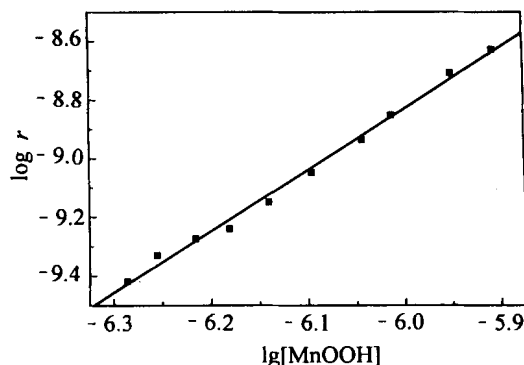


图4  $\text{MnO}_2$  放电产物的氧化速度与电极表面 $[\text{MnOOH}]$ 浓度的对数关系

Fig. 4 The logarithm plot of the oxidation rate of the discharge product of  $\text{MnO}_2$  as a function of the  $\text{MnOOH}$  concentration at electrode surface in oxygen gas

## 2.2 $\text{MnO}_2$ 电极上的氧还原机理分析

### 1) 中间产物检测

中间产物检测是分析氧还原机理的一种重要步骤<sup>[3,13]</sup>.按前述实验方法(1.3),图5为使用微盘电极对氧在 $\text{MnO}_2$ 和石墨电极上还原过程的同步检测曲线.图中,伏安扫描曲线(b)示出,随着电位负移,石墨电极和 $\text{MnO}_2$ 电极上的氧还原电流都逐渐增加,且后者的还原电流远远大于前者,但从微电极检测曲线看,由石墨电极上测得的中间产物 $\text{HO}_2^-$ 电流随电位负移而

迅速增加(图 5a, 曲线 1), 而在  $\text{MnO}_2$  电极上却并无显示出  $\text{HO}_2^-$  的电流(图 5a 曲线 2), 这一现象既说明在石墨表面上氧的还原是经过生成中间产物  $\text{HO}_2^-$  的过程, 同时也说明石墨对  $\text{HO}_2^-$  的分解没有催化作用, 导致  $\text{HO}_2^-$  在电极表面的积累. 由此可见, 氧在上述两种电极上的反应机理大不相同, 而与此相关的最合理解释是氧在  $\text{MnO}_2$  表面的还原过程主要是通过氧化  $\text{MnO}_2$  放电产物  $\text{MnOOH}$  而实现的. 这个反应模式类似于平行转化过程, 其中  $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$  电对充当了“电子中继体”的作用, 加速了氧的电化学还原.

### 2) $\text{OH}^-$ 浓度对 $\text{MnO}_2$ 电极氧还原反应的影响

图 6 给出了不同的给定电势下, 电解液中  $\text{OH}^-$  浓度与还原电流的对数关系. 如图所见, 各曲线均存在斜率不同的两个区域: 在低  $[\text{OH}^-]$  下, 电流几乎不随  $[\text{OH}^-]$  而变化, 直线斜率近乎为 0; 而在高  $[\text{OH}^-]$  下,  $\lg i \sim \lg [\text{OH}^-]$  均成线性关系, 且各电位下的直线斜率  $k$  变动于  $-0.77 \sim -1.14$  之间, 据此推理, 此情况下  $\text{OH}^-$  的反应级数当为  $-1$ .

表 2 给出不同  $[\text{OH}^-]$  下,  $\text{MnO}_2$  电极氧还原的 Tafel 斜率, 其值因  $[\text{OH}^-]$  的改变而不同, 表明此时的氧还原反应既非 2 电子历程, 亦非 4 电子历程, 较合理的解释是该过程与  $\text{MnO}_2$  的电化学还原相关.

表 2 电解液中不同碱浓度下  $\text{MnO}_2$  电极氧还原的 Tafel 斜率

Tab. 2 The values of the Tafel slope of the oxygen reduction on  $\text{MnO}_2$  electrode at the different  $[\text{OH}^-]$

$[\text{OH}^-]/\text{mol L}^{-1}$	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Tafel 斜率/ $\text{mV} \cdot \text{deg}^{-1}$	-116	-86	-70	-60	-56	-53	-50	-49	-47	-48

### 3) $\text{MnO}_2$ 表面上氧还原的极化曲线方程

既然氧在  $\text{MnO}_2$  表面的催化还原与  $\text{MnO}_2$  自身的电化学还原相关, 反应历程当属电化学还原-化学氧化机理, 可以设想这一反应历程由以下几个步骤组成:

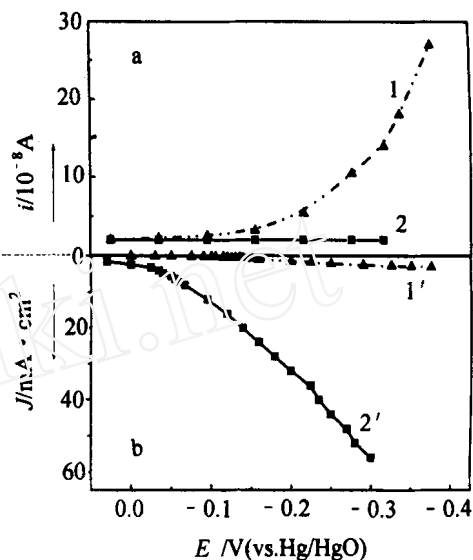


图 5 石墨电极(1, 1')和  $\text{MnO}_2$  电极(2, 2')上微电极检测中间产物氧化电流曲线(a)和线性扫描伏安曲线(b). 扫速:  $1 \text{ mV/s}$ , 微电极电势:  $+0.36 \text{ V}$

Fig. 5 The oxidation current of the intermediates detected on the microelectrode (a) and linear sweep voltammetric curve (b) of graphite (1, 1') and  $\text{MnO}_2$  electrode (2, 2'). Scan rate:  $1 \text{ mV/s}$ . Microelectrode potential:  $+0.36 \text{ V}$



上述反应中,式(7)是整个反应过程的控制步骤.又因反应中每 mol 氧最终可输出 4 mol 电子,于是该反应的速率方程可写为:

$$i = 4 F k_3 [\text{Mn OOH} \cdot \text{O}^-]_{\text{ads.}} \exp \left[ - \frac{F}{RT} (E - E_0) \right] \quad (8)$$

式(5)为快速电化学反应步骤,可由 Nernst 公式<sup>[10]</sup>表示:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Mn OOH}][\text{OH}^-]}{[\text{Mn O}_2]} \quad (9)$$

若以  $\theta$  表示  $[\text{Mn OOH}]$  在电极表面的覆盖度,  $m$  表示电极表面总锰浓度,那么:

$$[\text{Mn OOH}] = m \theta; 0 < \theta < 1 \quad (10)$$

$$[\text{Mn O}_2] = (1 - \theta) m \quad (11)$$

将式(10),式(11)代入式(9),经整理后有:

$$\begin{aligned} & \frac{[\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - \frac{F}{RT} (E - E_0) \right]}{1 + [\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - \frac{F}{RT} (E - E_0) \right]} \\ & (12) \end{aligned}$$

由快速平衡反应式(6),可得:

$$[\text{Mn OOH} \cdot \text{O}^-]_{\text{ads.}} = k_2^{1/2} [\text{Mn OOH}][\text{O}_2]_{\text{ads.}}^{1/2} \quad (13)$$

结合式(8),式(12)和式(13),重新组合为:

$$i = 4 F k_3 k_2^{1/2} [\text{O}_2]_{\text{ads.}}^{1/2} m \frac{[\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - (1 + \theta) \frac{F}{RT} (E - E_0) \right]}{1 + [\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - \frac{F}{RT} (E - E_0) \right]} \quad (14)$$

依上式,在不同的  $[\text{OH}^-]$  下,各有不同的近似形式:

当  $[\text{OH}^-]$  较大时,  $[\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - F/RT (E - E_0) \right] \ll 1$ , 则式(14)可简化为:

$$i = 4 F k_3 k_2^{1/2} [\text{O}_2]_{\text{ads.}}^{1/2} m [\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - (1 + \theta) \frac{F}{RT} (E - E_0) \right] \quad (15)$$

即如图 6 所示,此时反应的 Tafel 斜率为  $-2.303(1 + \theta) RT/F$  或  $-40 \text{ mV} (\theta = 0.5)$ ,  $\text{O}_2$  的反应级数为 0.5,而  $[\text{OH}^-]$  的反应级数为 -1. 而当  $[\text{OH}^-]$  较低时,

$[\text{OH}^-]^{-1} \exp \left[ - F/RT (E - E_0) \right] \gg 1$ , 式(14)可简化为:

$$i = 4 F k_3 k_2^{1/2} [\text{O}_2]_{\text{ads.}}^{1/2} m \exp \left[ - \frac{F}{RT} (E - E_0) \right] \quad (16)$$

此时反应的 Tafel 斜率为  $-2.303 RT/F$  或  $-120 \text{ mV} (\theta = 0.5)$ ,  $\text{O}_2$  的反应级数为 0.5,而  $[\text{OH}^-]$  的反应级数为 0 (见图 6  $\text{OH}^-$  低浓度区). 此外,在  $[\text{OH}^-]$  的全部变化区间,氧还原的

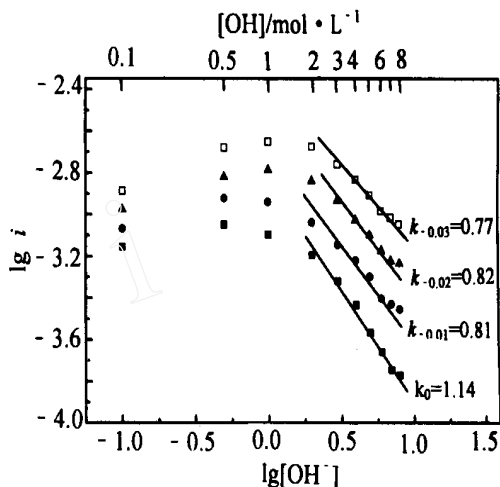


图 6 电解液中  $[\text{OH}^-]$  与氧还原电流的对数关系,图中  $k$  值为极化电势下的斜率

Fig. 6 Plots of  $\lg i$  vs.  $\lg [\text{OH}^-]$  for  $\text{O}_2$  reduction on  $\text{MnO}_2$  electrode in air at constant potentials,  $k$  values denote the slopes of each curves at various potentials

Tafel 斜率均随 $[\text{OH}^-]$ 的增大而减小(见表 2)。

#### 4) 氧还原电流与氧分压关系

为进一步说明在  $\text{MnO}_2$  空气电极上氧还原电流与氧分压的关系,作者另就  $\text{MnO}_2$  电极于空气和氧气中作稳态极化实验。结果表明,在各不同的电位下,其 $(\lg i / \lg P_{\text{O}_2})$ 值均于 0.53 ~ 0.60 之间变动,这与前面由极化方程(式(14))所导出的氧的反应级数(0.5)十分接近,进一步佐证了以上所提反应机理具有一定的合理性,而由此导出的极化方程能也较好的符合实验事实。

## 4 结 论

1) 氧在  $\text{MnO}_2$  空气电极上的催化还原与  $\text{MnO}_2$  的电化学还原密切相关,该过程随着  $\text{Mn}$  还原的速度增减而增减。因此,提高  $\text{MnO}_2$  的反应活性对于提高氧还原的催化活性具有决定性的作用。

2) 氧的电催化还原依赖于化学氧化  $\text{MnO}_2$  的还原产物  $\text{MnOOH}$ ,在这一过程中, $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$  电对的行为类似于“电子中继体”,通过它源源不断地向氧分子提供电子而加速了氧的还原。按照这一模式所导出的极化曲线过程,能较好地解释实验事实。

## The Mechanism of Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Manganese Dioxide

CAO Yu-liang, YANG Han-xi, AI Xin-ping, XIAO Li-fen

(College of chemistry & molecule science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The oxygen electroreduction on the  $\text{MnO}_2$  electrode was investigated by analysis of the polarization properties of oxygen reduction and its dependence on  $\text{MnO}_2$  discharge state, in combination with the characterization of discharge intermediate and the kinetic parameters of the oxygen reduction. Based on the experimental observation and mechanistic analysis, it was suggested that the reduction of oxygen was closely related to the discharge behaviors of  $\text{MnO}_2$ . When  $\text{MnO}_2$  was electrochemically reduced to  $\text{MnOOH}$ , it was immediately oxidized by oxygen molecules. Thus the oxygen reduction proceeds through continuous oxidation of the discharge product of  $\text{MnO}_2$  and the  $\text{MnO}_2$  catalyst behaves like an electron mediator to provide rapidly the reduction reagent via its discharge. The  $I-E$  relationship derived from this mechanism can very well explain the observed polarization properties of oxygen reduction on  $\text{MnO}_2$  electrode.

**Key words:** Oxygen reduction, Electrocatalysis, Manganese dioxide, Reaction mechanism

## References :

- [1] Blurton K F. The low-temperature polarzation of platinum-catalyzed air cathodes in alkaline electrolyte [J]. J. Electrochem. Soc. ,1972 ,119 :1 605 ~ 1 609.
- [2] Chatterjee N ,Basumallick I N. A new method for fabricating flexible polymer electrodes and its application to the oxygen-reduction reaction[J]. J. Power Sources ,1996 ,63 :271 ~ 273.
- [3] Zagal J ,Bindra P ,Yeager E. A mechanistic study of O<sub>2</sub> reduction on water soluble phthalocynines adsorbed on graphite electrodes[J]. J. Electrochem. Soc. ,1980 ,127 :1 506 ~ 1 517.
- [4] Hermann V ,Durtriat D ,Muller S ,et al. Mechanistic studies of oxygen reduction at La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub>-activated carbon electrodes in a channel flow cell [J]. Electrochem. Acta ,2000 ,46 :365 ~ 372.
- [5] Klapste B ,Vondrak J ,Velicka J. MnO<sub>x</sub>/C composites as electrode materials . reduction of oxygen on bifunctional catalysts based on manganese oxides [J]. Electrochem. Acta ,2002 ,47 :2 365 ~ 2 369.
- [6] Mao L ,Sotomura T ,Nakatsu K ,et al. Electrochemical characterization of catalytic activities of manganese oxides to oxygen reduction in alkaline aqueous solution[J]. J. Electrochem. Soc. ,2002 ,149 :A504 ~ A507.
- [7] Rao K V ,Venkatesan V K ,Udupa H V K. Electrolytic manganese dioxide as an axxygen electrode [J]. J. Electrochem. Soc. India ,1982 ,31-2 ;33 ~ 39.
- [8] Kazawa A ,Powers R A. Cathodic polarization of the manganese dioxide electrode in alkaline electrolytes[J]. J. Electrochem. Soc. ,1968 ,123 :122 ~ 126.
- [9] Kozawa A ,Yeager J F. The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte[J]. J. Electrochem. Soc. ,1965 ,112 :959 ~ 963.
- [10] Kozawa A ,Powers R A. The managanese dioxide electrode in alkaline electrolyte :The electro-proton mechanism for the discharge process from MnO<sub>2</sub> to MnO<sub>1.5</sub>[J]. J. Electrochem. Soc. ,1966 ,113 :870 ~ 878.
- [11] Davies M D ,Clark M ,Yeager E ,et al. The oxygen electrode I. isotopic investigation of electrode mechanisms [J]. J. Electrochem. Soc. ,1959 ,106 :56 ~ 61.
- [12] Yeager E. Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction [J]. Electrochem. Acta ,1984 ,29 :1 527 ~ 1 537.
- [13] Morcos I ,Yeager E. Kintic studies of the oxygen-peroxide couple on pyrolytic graphite [J]. Electrochim. Acta ,1970 ,15 :953 ~ 975.
- [14] Kanungo S B ,Parida K M ,Sant B R. Studies on MnO<sub>2</sub> . The kinetics and the mechanism for the catalytic decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over different crystalline modifications of MnO<sub>2</sub> [J]. Electrochim. Acta ,1981 ,26 :1 157 ~ 1 167.
- [15] Llompарт S ,Yu L T. Oxygen-regeneration of discharged manganese dioxide I. General phenomena abserved on thick powder electrodes [J]. J. Electrochem. Soc. 1990 ,137 :371 ~ 377.