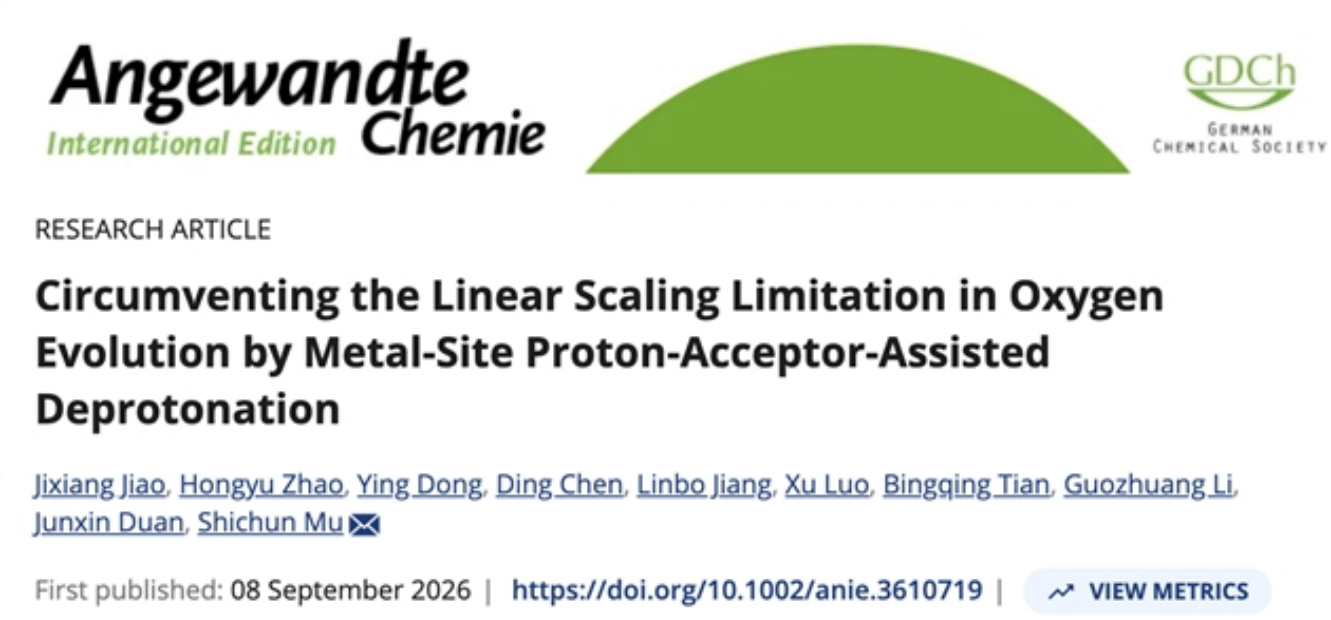
武汉理工木士春Angew：金属位点质子受体辅助去质子化机制突破析氧反应线性标度限制

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43066.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

武汉理
工木士春Angew：金属位点质子受体辅助去质子化机制突破析氧反应线性标度限制。论文信息



研究背景

在电解水制氢技术中，阳极析氧反应（OER）是制约整体能量转换效率的瓶颈。长期以来，OER催化剂的设计深受线性比例关系的桎梏，即含氧中间体（*OH, *O, *OOH）的吸附能相互耦合，导致理论过电位存在难以逾越的下限。尽管通过调节金属中心的电子结构可以优化吸附能，但往往陷入此消彼长的困境。因此，如何从反应机制层面解耦中间体的吸附能，打破线性比例限制，实现OER本征活性的跨越式提升，是当前电催化领域亟待解决的核心科学问题。

核心报道

武汉理工大学木士春课题组提出了一种金属位点质子受体辅助去质子吸附质演化新机制（MP-AEM），为突破酸性析氧反应（OER）中单金属位点固有的线性标度关系提供了新策略。研究人

员采用熔盐辅助法，将Pd作为第二金属位点质子受体引入RuO2晶格，构建了Pd-RuO2催化剂。其中，引入的Pd位点不再只是传统AEM中的单金属活性中心，而是作为质子受体拆分传统AEM单金属位点的基元步骤，将质子转移过程从单金属位点催化循环中解耦，重构质子传递路径。理论计算与原位表征证实，Pd-RuO2可生成新中间体（*OOH*），使决速步能垒降低0.41 eV，从而绕过单金属位点固有的*OH与*OOH之间的线性标度关系；同时，Pd质子受体降低了O-H键解离能垒并优化了氢键网络，显著加速脱质子动力学。此外，Pd的引入使Ru价态降低，Ru-O共价性减弱，抑制了Ru氧化溶解和晶格氧介导机制（LOM），从而破解了OER催化剂活性与稳定性兼顾难题：采用Pd-RuO2作为OER催化剂，在质子交换膜水电解槽（PEMWE）中实现了仅需1.55 V即可达到1 A cm-2的电流密度，且在500 mA cm-2能稳定运行300 h。该工作揭示了第二金属位点质子受体对传统AEM单金属位点质子转移路径的解耦与重构、氢键网络优化及LOM路径抑制的协同作用机制，为高效、稳定的酸性OER催化剂的开发提供了新思路。

图文导读

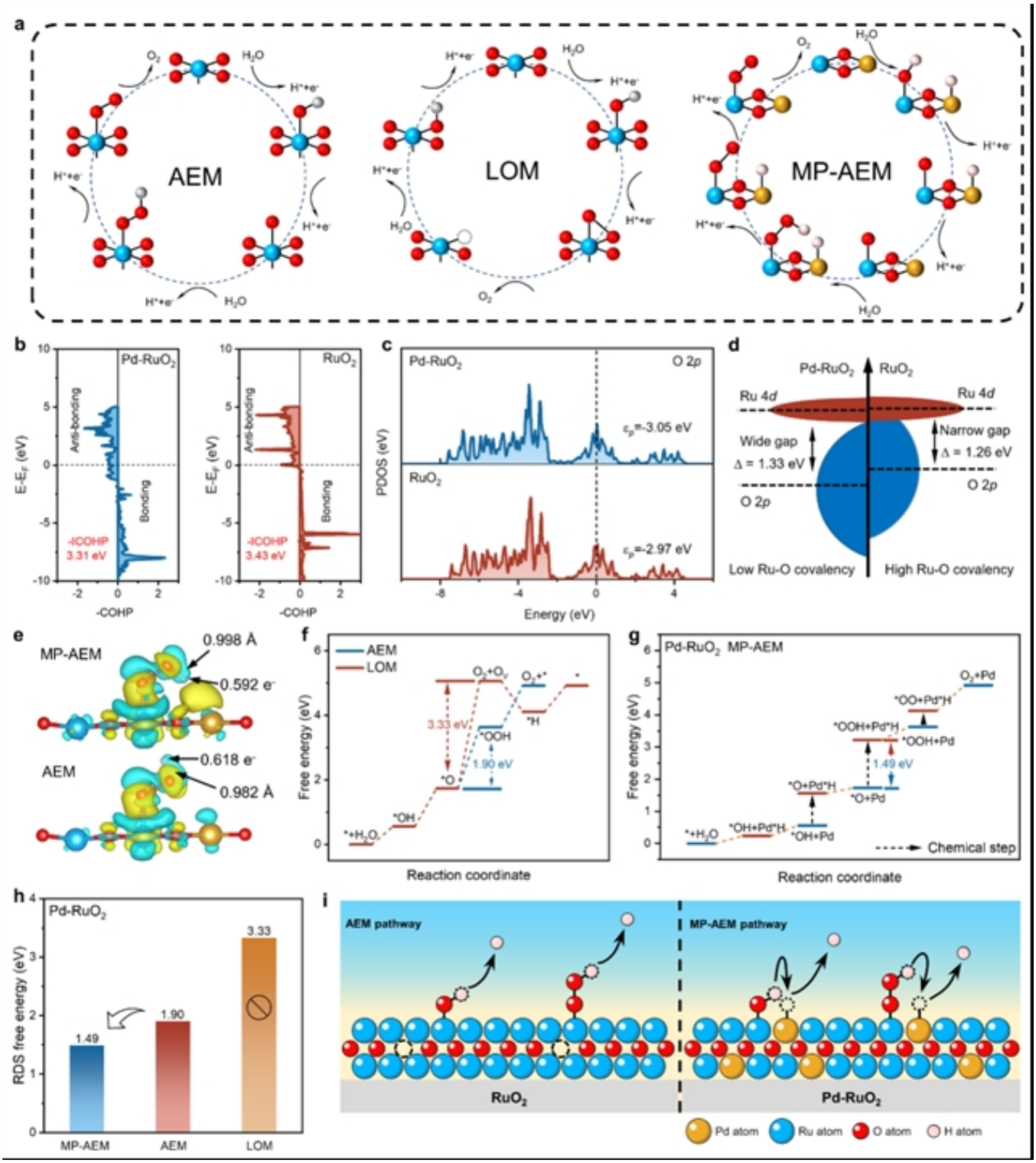


图1：DFT计算表明，Pd掺入RuO2后Ru-O共价性减弱（-ICOHP从3.43降至3.31 eV），O 2p带中心下移（-2.97→-3.05 eV），有效抑制晶格氧活性。同时，Pd作为质子受体使*OOH中H的Bader电荷降低（0.592 vs 0.618 e-），O-H键更易断裂。MP-AEM路径将RDS能垒降低0.41 eV（1.90→1.49 eV），成功绕过单金属位点的线性标度限制。

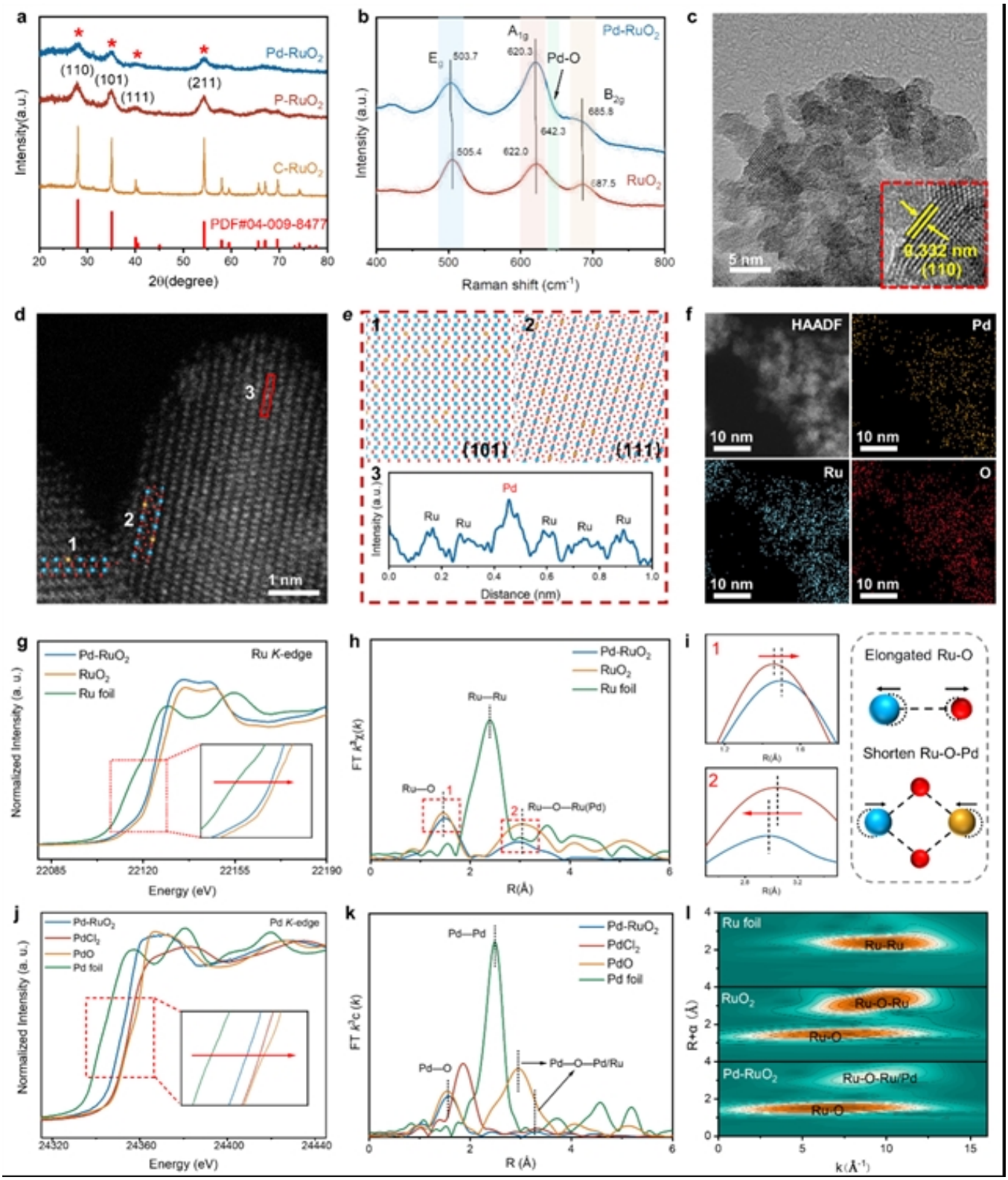


图2：Pd主要经Pd-O-Ru配位进入RuO2晶格，未形成PdO或Pd-Pd配位，并引起Ru-O键伸长和晶格膨胀。Pd的引入降低了Ru价态，削弱了Ru-O共价性，同时增加了Ru-O-Ru/Pd局域结构畸变，为MP-AEM机制运行提供了有利的配位环境。上述电子与结构调控从根源上缓解了RuO2在酸性OER中的失稳问题，使催化剂在保持AEM结构优势的同时获得更高的稳定性。

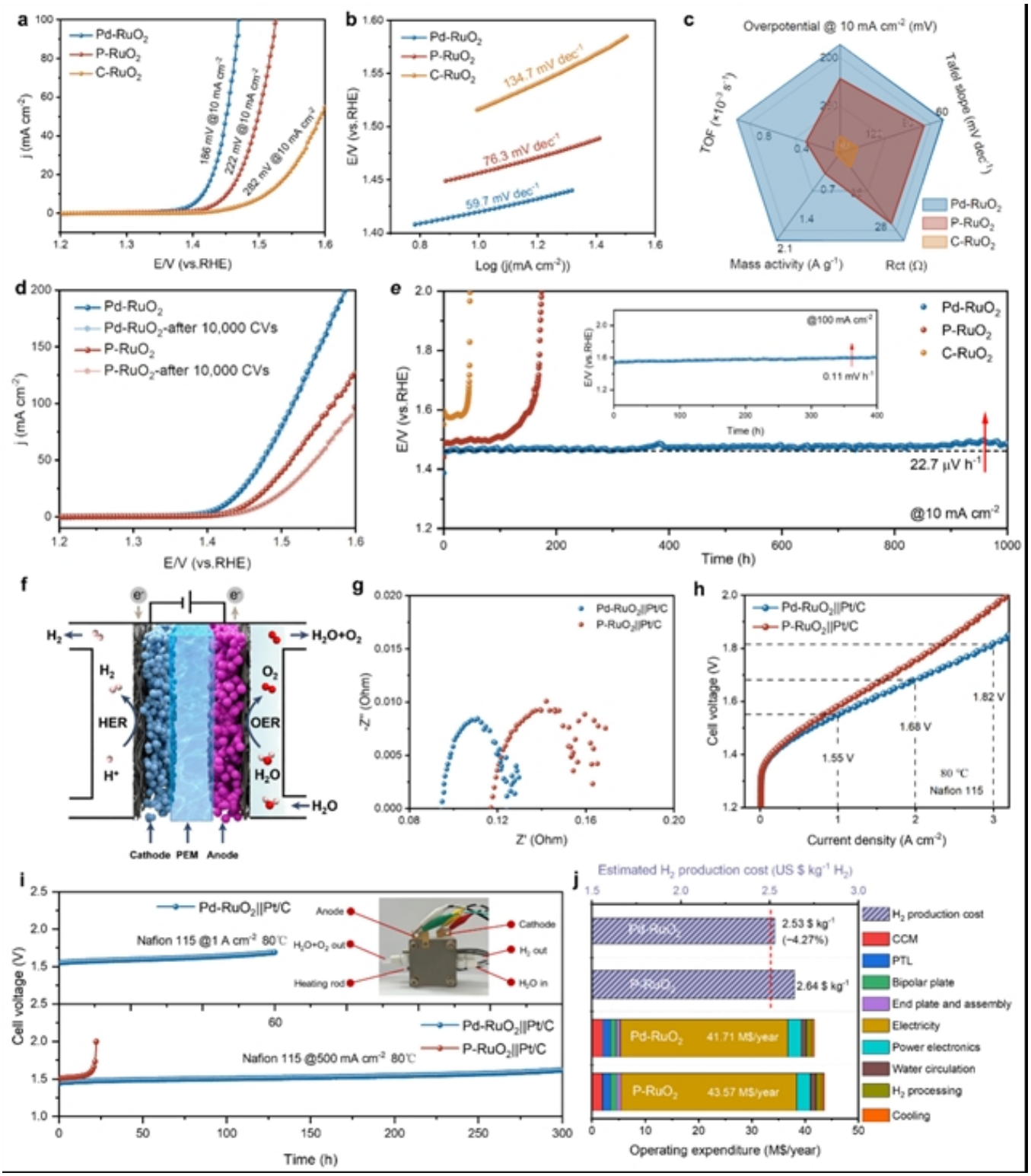


图3：Pd-RuO2在0.5 M H2SO4中仅需186 mV过电位即可达到10 mA cm-2，Tafel斜率降至59.7 mV dec-1，质量活性达2.09 A g-1，分别为P-RuO2和C-RuO2的4.27倍和29.6倍。在10 mA cm-2下稳定运行超过1000 h，降解速率仅22.7 μV h-1；PEMWE器件在1.55 V即可输出1 A cm-2，并在500 mA cm-2下稳定运行超过300 h，稳定性较纯RuO2提升15倍。

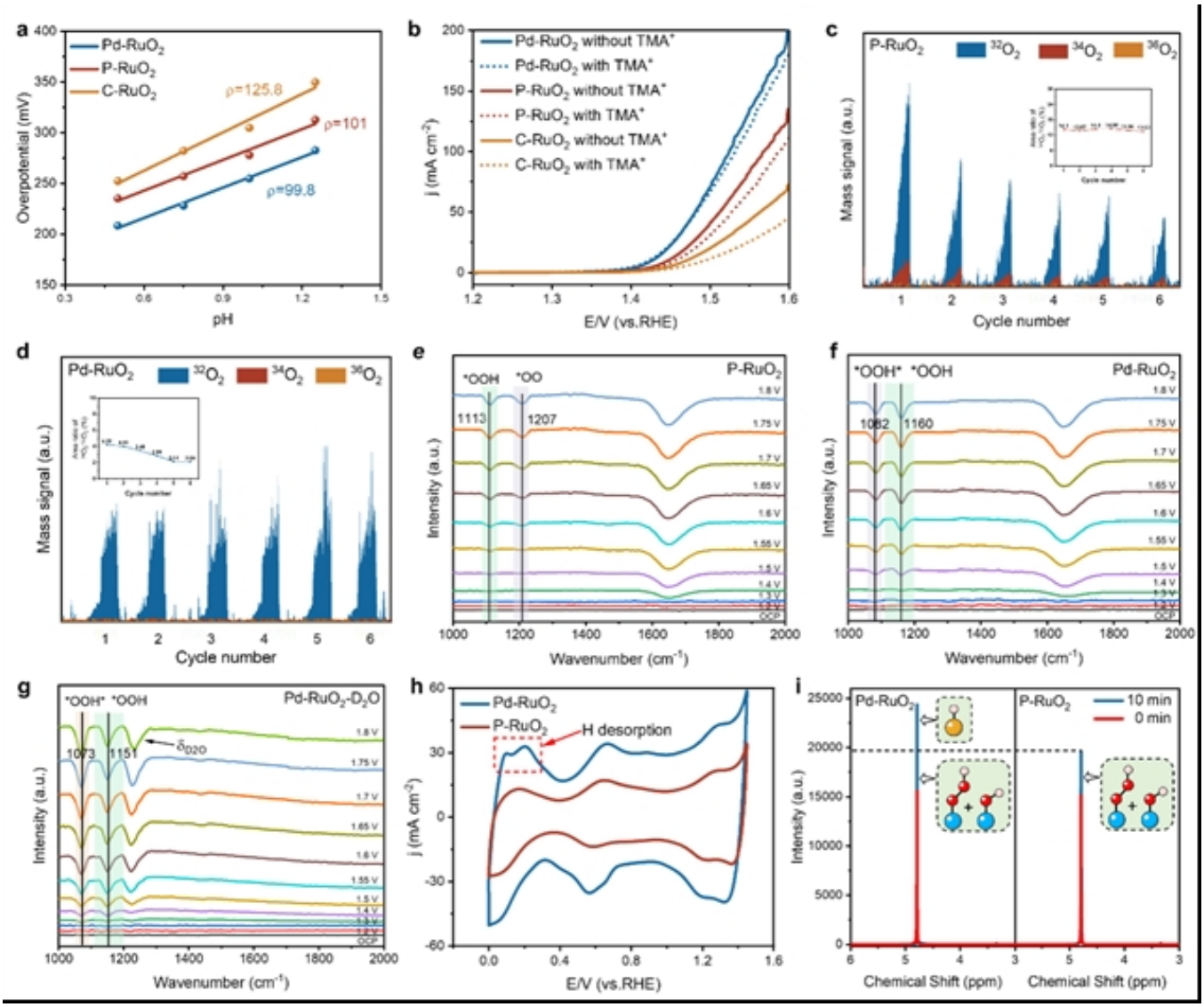


图4：pH依赖测试、TMA+抑制实验和18O同位素标记DEMS结果一致表明，Pd-RuO2中晶格氧参与被显著抑制，LOM路径基本关闭。原位ATR-FTIR仅检测到*OOH*和*OOH相关振动峰，未观察到OO信号，证实Pd质子受体激活了MP-AEM路径，促进*OOH中间体形成并加速去质子化。D2O同位素位移实验进一步支持质子化*OOH*和*OOH物种在Pd-RuO2表面的生成。

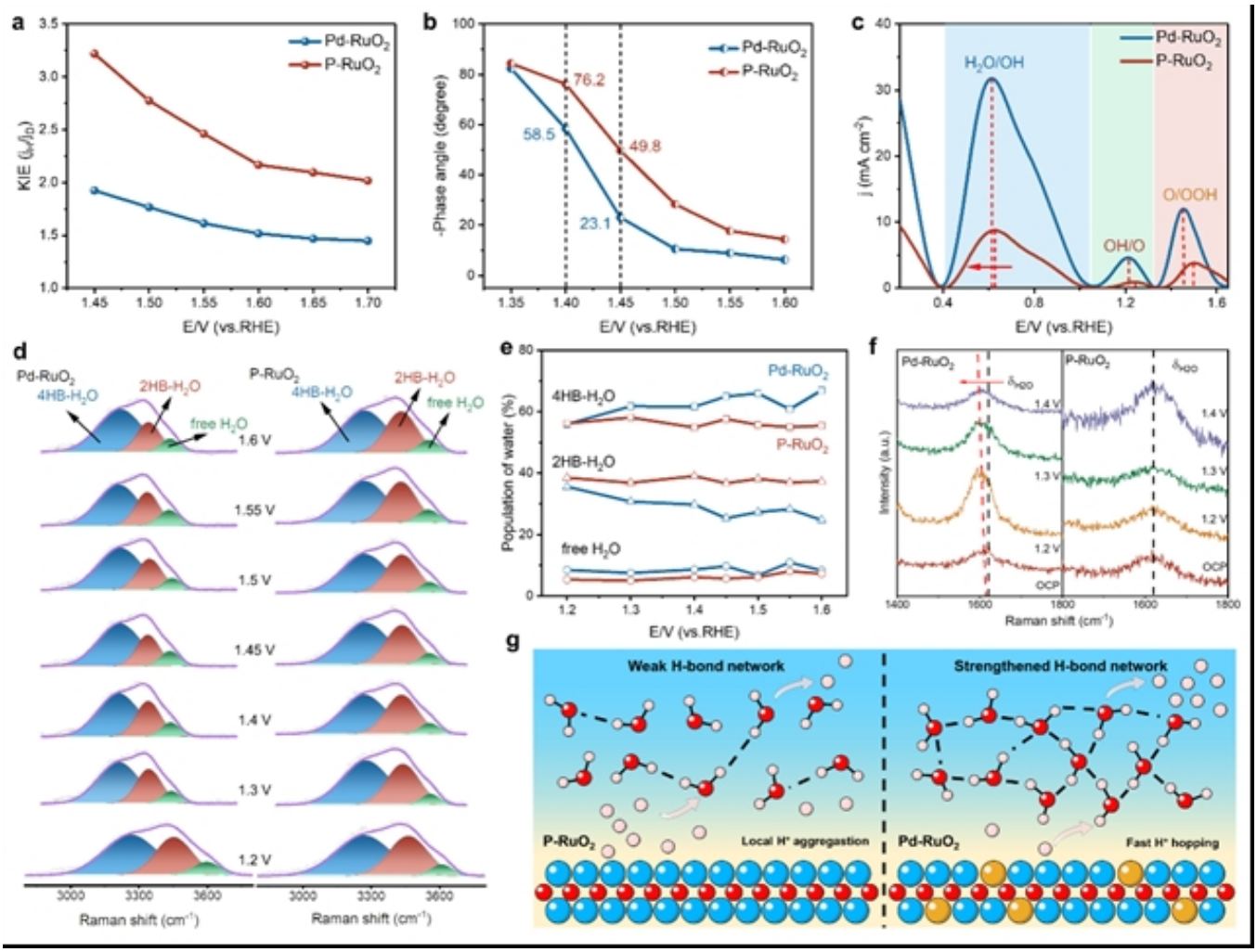


图5：KIE值在1.45-1.92之间，低于2，表明O-H键断裂不再是Pd-RuO2的动力学瓶颈。原位EIS和SWV显示Pd-RuO2具有更快的界面质子转移动力学和更低的表面氧化还原电位。原位拉曼光谱表明，Pd位点促进界面自由水富集并强化氢键网络，使质子可通过Grotthuss机制快速迁移，有效避免局部pH骤降，保障了高效稳定的OER运行。

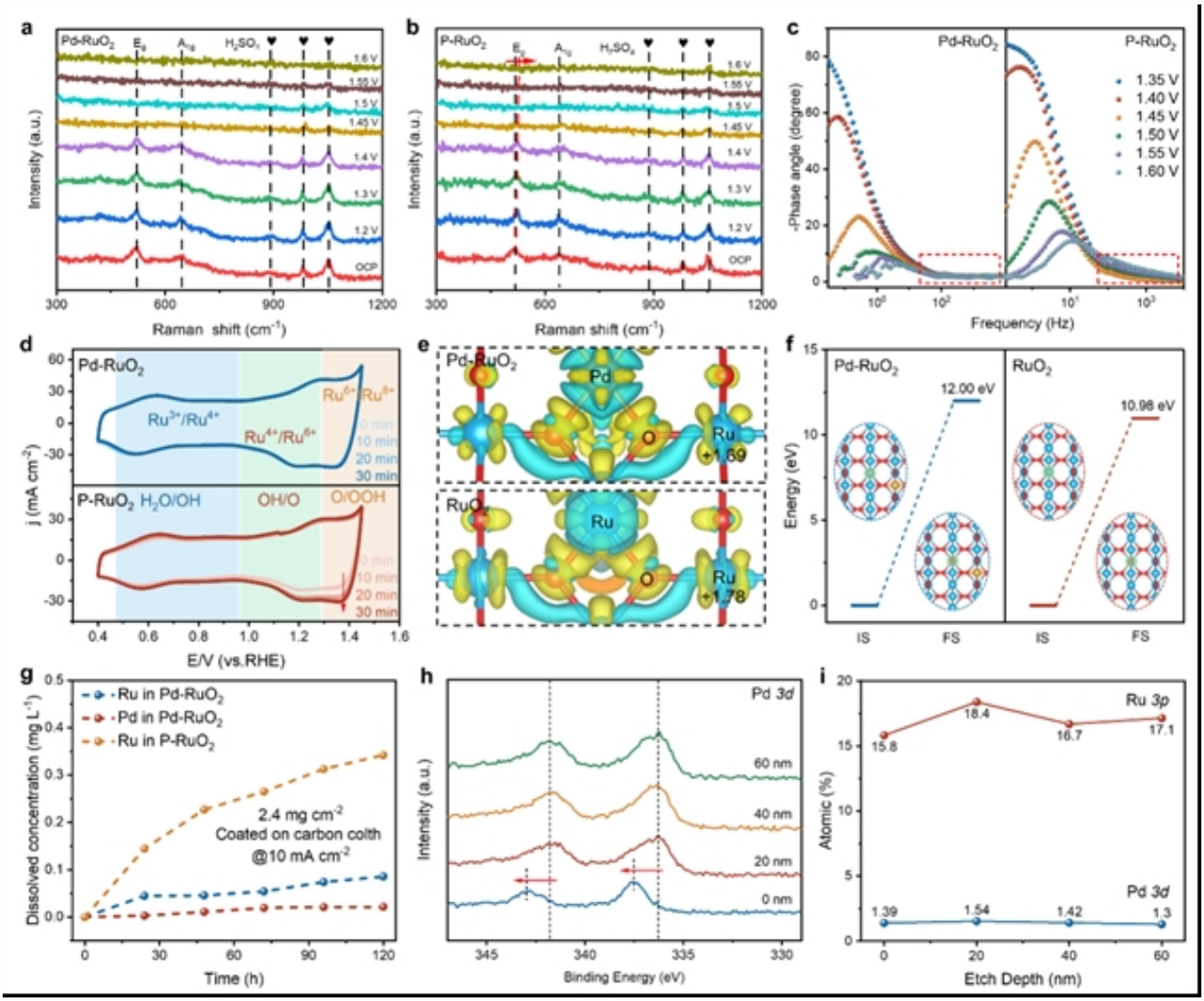


图6：原位拉曼和CV分析表明，Pd-RuO2在极化过程中Ru-O键未发生明显蓝移，高价Ru物种未持续积累，表面结构保持高度稳定。DFT计算显示，Pd-RuO2的氧空位形成能从6.73 eV升至13.26 eV，Ru脱金属能垒从10.98 eV升至12.00 eV，从热力学上抑制了晶格氧流失和Ru溶解。ICP测试中Ru溶出速率显著降低，S-number提升近4倍，PEMWE稳定性测试后Pd在60 nm深度内仍保持均匀分布。

结论与意义

该工作提出并验证了金属位点质子受体辅助去质子化的吸附质演化新机制（MP-AEM）。通过将Pd作为第二金属位点质子受体引入RuO2晶格，成功绕过了析氧反应中单金属位点固有的线性标度限制。Pd的引入不仅降低了O-H键解离能垒、优化了界面氢键网络，还通过降低Ru价态和削弱Ru-O共价性抑制了Ru溶解与LOM参与。最终，Pd-RuO2在三电极体系和PEMWE器件中均表现出优异的活性与稳定性，为高效、稳定酸性OER催化剂的设计提供了新思路。

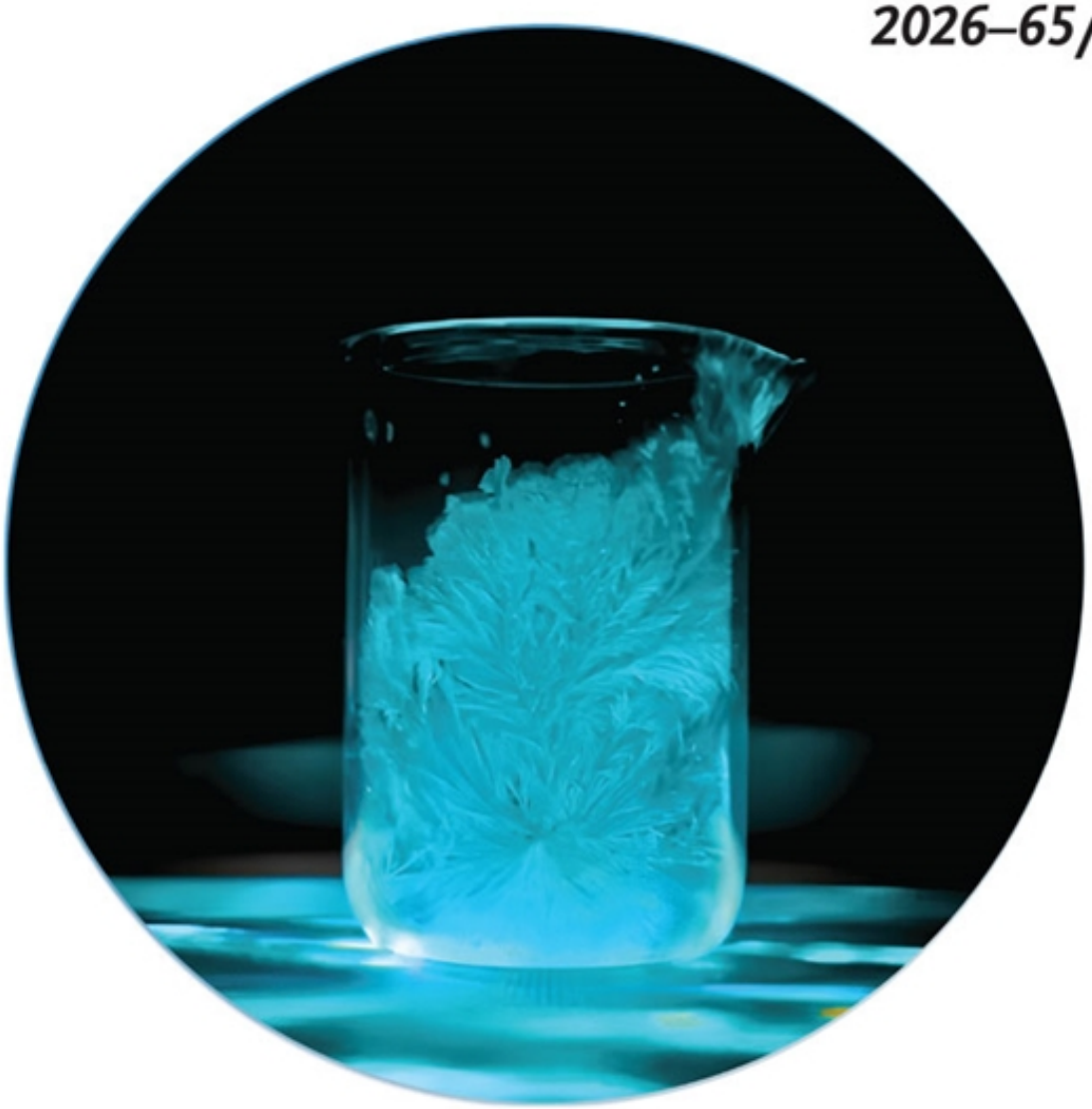
期刊介绍

爱科学
iikx.com

GDCh German Chemical Society

Angewandte International Edition Chemie

2026–65/26



Chiral molecules tend to crystallise in non-centrosymmetric space groups and demonstrate piezoelectricity. This cover image shows a rarer illuminated racemic crystal that interconverts electrical and mechanical energy. In Research Article e24346, Shubham Vishnoi and Sarah Guerin screen a large number of racemic crystals for their electromechanical properties using high-throughput density functional theory, uncovering new sustainable material chemistries and unit cell design rules. Image design by Krishna Hari & Sarah Guerin.

WILEY VCH

Angewandte Chemie是全球化学领域最具影响力的顶级期刊之一，由Wiley出版，创刊于1887年，最新影响因子为16.9。

来源：Angewandte Chemie

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发