研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.

木材衍生碳负载NiCo合金的界面电子调控及其析氢反应性能研究

李佳蔚，曹欣雨，钱光付

（广西大学轻工与食品工程学院，广西清洁制浆造纸与污染控制重点实验室，广西，南宁 530004，中国）

摘要： 将可持续生物质资源转化为高价值功能性电催化材料，是应对全球能源短缺与环境危机的重要策略之一。本文以天然木材为原料，经碳化制备多孔木材衍生碳（CW），并在此基础上通过水热-退火两步法将NiCo合金纳米颗粒成功锚定在CW基底上，构建木材衍生碳基镍钴合金电催化剂（NiCo/CW）。研究表明，NiCo合金化策略显著增强的“金属-碳”界面电子耦合作用引发了明显的电子重分布，电子由NiCo合金侧流向碳侧，并诱导碳骨架产生更多缺陷，由此实现催化剂界面电子结构调控，加速反应动力学，降低析氢反应能垒；同时，木材衍生碳独特的多孔结构及导电骨架协同促进了电荷转移与气液传质，强界面相互作用有效抑制颗粒脱落及演变，二者协同增强催化剂在析氢反应中的本征活性和长期稳定性。电化学测试表明，NiCo/CW在碱性介质中达到-10/-1000 mA cm^{-2}仅需-65.75/-324.52 mV；在中性介质中达到-10/-300 mA cm^{-2}仅需-75.1/-533.71 mV，且在两种介质中均能在-500/300 mAcm^{-2}下稳定运行150 h。本研究为生物质碳基材料结合界面电子调控策略设计高效析氢催化剂提供了新思路，也为绿色、低成本电催化体系的研发与工业化应用提供参考。

关键词： 木质纤维；生物质；析氢反应；界面电子调控；合金化

中图分类号： TQ 151.1　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-15

Interface Electronic Regulation and Hydrogen Evolution Reaction Performance of Wood-Derived Carbon-Based NiCo Alloy

Li Jiawei, Cao Xinyu, Qian Guangfu

(*Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning* 530004, *China.*)

Abstract: Converting sustainable biomass resources into high-value functional electrocatalysts is one of the important strategies to address global energy shortages and environmental crises. In this work, porous wood-derived carbon (CW) was fabricated by carbonizing natural wood. NiCo alloy nanoparticles were immobilized on the CW substrate via a two-step hydrothermal annealing method to prepare a wood-derived carbon-supported NiCo alloy electrocatalyst (NiCo/CW). The results reveal that the metal-carbon interfacial electronic coupling, greatly strengthened by NiCo alloying strategy, triggers distinct electronic redistribution. Electrons transfer from the NiCo alloy domain toward the carbon substrate, which induces abundant defects within the carbon framework. Such effects enable the modulation of interfacial electronic structure for the catalyst, accelerating reaction kinetics and lowering the energy barrier for hydrogen evolution reaction (HER). Meanwhile, the unique porous structure and

收稿日期： 2026-05-27　　**修回日期：** 2026-09-07

通信作者： 钱光付(1992—)，男，博士，助理教授，qianguangfu@gxu.edu.cn

第一作者： 李佳蔚(2001—)，女，博士研究生，13457118354@163.com

基金项目： 中国广西自然科学基金(2025GXNSFAA069629，2024GXNSFBA010252)，广西清洁制浆造纸与污染控制重点实验室开放课题(2022GXZZKF75)

引用本文： 李佳蔚, 曹欣雨, 钱光付. 木材衍生碳负载NiCo合金的界面电子调控及其析氢反应性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-15

Citation: Li Jiawei, Cao Xinyu, Qian Guangfu. Interface Electronic Regulation and Hydrogen Evolution Reaction Performance of Wood-Derived Carbon-Based NiCo Alloy[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-15

conductive skeleton of wood-derived carbon facilitate charge transfer and gas-liquid mass transport. The strong interfacial interaction effectively suppresses the detachment and morphological evolution of active particles. The synergistic effect of the above advantages endows the catalyst with superior intrinsic activity and long-term stability toward HER. Electrochemical measurements demonstrate that NiCo/CW only requires potentials of −65.75/−324.52 mV to reach current densities of −10/−1000 mA·cm^{-2} in alkaline medium, respectively. In neutral medium, the potentials are −75.1/−533.71 mV at −10/−300 mA·cm^{-2}, respectively. Moreover, NiCo/CW can operate stably for 150 h at high current densities of −500 mA·cm^{-2} (alkaline) and −300 mA·cm^{-2} (neutral). This study provides a new insight for designing high-efficiency HER catalysts by combining biomass carbon materials with interfacial electronic regulation strategies, and offers a reference for the research, development, and industrial application of green and low-cost electrocatalytic systems.

Keywords: lignocellulose; biomass; hydrogen evolution reaction; interface electronic regulation; alloying

引 言

全球能源需求持续攀升，传统化石燃料过度消耗加剧资源枯竭与环境污染，发展清洁可持续能源体系成为全球性迫切议题。氢气因能量密度高、零碳排放，且可实现可再生能源存储转化，被视为破解能源与环境困境的核心绿色能源[1-2]。当前工业制氢主要有化石燃料重整、生物质制氢及电解水制氢，其中化石燃料重整依赖不可再生资源且碳排放高，生物质制氢效率低、难规模化，而电解水制氢可利用太阳能、风能驱动，具有产物纯、环境友好等优势，是氢能绿色规模化生产的关键技术[3-4]。然而，电解水制氢产业化仍存瓶颈[5]：酸性体系高度依赖铂、铱等贵金属催化剂，材料成本高昂，且极易腐蚀设备，进而难以适配大规模工业化推广应用[6-8]；碱性及中性体系是当前主流发展方向，却因水解离动力学缓慢而制约效率[9-11]，因此研发高效稳定、成本低廉的非贵金属基电催化剂用于碱性/中性介质中析氢反应（HER），对推动氢能经济落地具有重要科学意义与工业价值。

碱性与中性条件下缺乏游离H*，水解离过程成为HER的关键限速步骤[12-13]。研究表明，镍（Ni）对H*吸附强度适宜，是极具潜力的贵金属替代材料[14]。但单一组分Ni的催化能力仍存在局限，难以满足高活性、高稳定性电解水制氢的需求。近年来，研究人员发现，通过同时调控活性金属的几何与电子结构可以提升催化剂的催化性能[15-16]，不同原子尺寸混合可重构表面活性位点的几何环境，从而影响反应物的吸附与路径选择性；在电子结构方面，配体效应与应变效应协同作用，调节活性位的d带中心，优化对反应中间体的吸附强度[17]。因此，将Ni与其他过渡金属（Co、Fe等）耦合形成合金，可借助金属间电子与几何协同效应，调控催化剂的表面电子结构、优化中间体吸附能，显著提升本征催化活性，实现“1+1>2”的增强效果[18-21]。

生物质资源作为储量巨大、可循环再生的绿色资源，是制备低成本功能碳材料的理想前驱体[22-24]。其中，天然木材是典型的绿色生物质原料，具有来源广泛、环境友好、可规模化再生等优势，契合清洁能源材料的绿色发展理念[25-26]。经过高温碳化处理，生物质木材可转化为性能优异的木材衍生碳（CW），不仅完整继承了天然木材独特的垂直贯通孔道与多级多孔结构，同时具备导电性优良、结构稳定性强、力学性能优异等特点被视为构建高性能催化剂的理想载体[27]。目前已报道的生物质碳负载金属材料用于HER催化剂，多以粉碎生物质粉末碳为载体，呈现粉末状[28-29]。催化剂的界面结构与负载方式对其催化性能与结构稳定性起决定性作用，而该类粉末体系虽具较高本征活性，却普遍存在物理接触界面弱、传质及气泡脱附阻力大、颗粒易脱落团聚等弊端[30-31]。相比之下，原位生长于木材衍生碳上构筑的“金属-碳”强耦合界面能够实现高效的界面电荷转移，稳定优化的电子结构，同时大幅增强活性颗粒与载体的结合强度，有效抑制反应过程中活性组分的脱落与形貌演变，是构建高效稳定催化体系的理想策略[32-33]。

基于上述分析，本文以可再生天然木材为碳源，利用其垂直贯通的天然三维多孔结构，通过水热-退火两步法原位构筑NiCo合金负载于碳化木材的复合催化材料（NiCo/CW）。利用合金化策略增强的“金属-碳”界面电子耦合效应可以精准调控催化剂的电子结构、优化反应吸附能、丰富活性位点从

而加速析氢反应动力学。同时，依托碳化木材的垂直多孔导电骨架，促进电荷转移与气液传质，稳定结构支撑，最终实现析氢催化活性与稳定性的双重提升。本工作为生物质碳载体结合双金属界面调控构建高效析氢催化剂提供了可行方案，有望推动低成本、绿色化析氢催化体系在氢能制备领域的实际应用。

1 实验材料和方法

1.1 材料

松木，规格为25×50×4 mm^3，曹县德豪木业有限公司；醋酸，纯度为分析纯（AR）级，天津大茂有限公司；亚氯酸钠，纯度为AR级，天津奥普生有限公司；六水合硝酸镍、六水合硝酸钴、氢氧化钾、十二水合磷酸氢二钠、二水和磷酸二氢钠，纯度均为AR级，均购买于上海麦克林有限公司；无水乙醇，纯度为AR级，广东光华有限公司。实验用水为双重去离子水。

1.2 催化剂制备

1.2.1 预处理的木片的制备 将25×50×4 mm^3的松木木片放入由CH_3COOH、$NaClO_2$和去离子水配制的混合溶液中，于75 ℃水浴加热2 h，以脱除其中部分的木质素。随后取出木片，用去离子水充分清洗，并在通风橱中干燥24 h，最终获得预处理后的木材。

1.2.2 NiCo/CW的制备 如图1所示，首先将木片置于氮气气氛中，在800 ℃下保温2 h进行碳化，得到碳化木材（CW）。随后，将CW浸入由30 mL去离子水、500 mg $Ni(NO_3)_2·6H_2O$和500 mg $Co(NO_3)_2·6H_2O$组成的混合溶液中，并一同转移至50 mL水热反应釜内。在鼓风干燥箱中于160 ℃下反应12 h后，取出样品，分别用乙醇和去离子水反复洗涤，得到前驱体。最后，将该前驱体置于管式炉中，在5%H_2/Ar气氛下以5℃/min的速率升温至500℃，退火处理2 h，最终制得木材衍生碳负载的镍钴合金（NiCo/CW）催化剂。

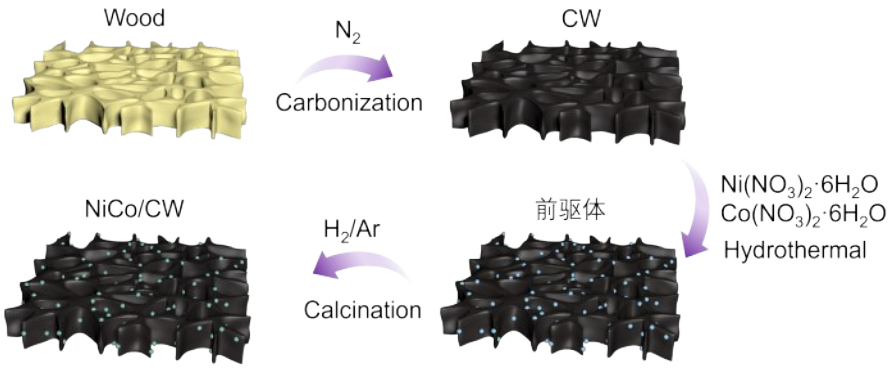

图1 NiCo/CW的制备流程

Figure 1 Preparation process of NiCo/CW

1.2.3 NiCo/CW-powder、Ni/CW、Co/CW的制备 NiCo/CW-powder的制备：将500 mg $Ni(NO_3)_2·6H_2O$和500 mg $Co(NO_3)_2·6H_2O$溶解在30 mL去离子水中，然后在160 ℃下对该溶液进行水热处理12小时。接着，在真空条件下干燥所得粉末，随后在N_2中对其进行煅烧。随后进行真空干燥，然后在H_2/Ar气氛中于500 ℃下干燥2小时，从而得到最终的粉末。该粉末分散在Nafion溶液中。将悬浊液超声处理15分钟以形成均匀的浆料，然后将其滴涂在CW上。涂覆后的CW在60 ℃的真空烘箱中干燥24小时，从而获得NiCo/CW-powder。

Ni/CW的制备：与NiCo/CW的制备过程相似，只是不加入$Co(NO_3)_2·6H_2O$。

Co/CW的制备：与NiCo/CW的制备过程相似，只是不加入$Ni(NO_3)_2·6H_2O$。

1.3 分析测试仪器

鼓风干燥箱，DHG-9076A，上海精宏实验设备有限公司；分析天平，MS 105DU，上海梅特勒-托利多仪器有限公司；超声波清洗机，XC 1000C，济宁鑫欣超声电子设备有限公司；场发射扫描电子显微镜，SU8220，日本Hitachi公司；透射电子显微镜，Talos F200X G2，美国Thermo Fisher公司；X射线衍射仪，Minflex600，日本Rigaku公司；X射线光电子能谱仪，ESCALAB250Xi，美国Thermo Scientific公司；比表面积及孔隙分析仪，ASAP 2420，美国麦克仪器公司；电化学工作站，DH7001A，江苏东华分析仪器

有限公司；接触角测量仪，DSA25，德国Kruss公司；电感耦合等离子体质谱仪 7500CE，美国安捷伦科技有限公司；管式炉，GSL 1100X，合肥科晶材料技术有限公司；真空干燥箱，HZK-55，上海跃进。

1.4 物理表征测试仪器及参数

场发射扫描电子显微镜（SEM）：采用日立SU8220型仪器，在7 kV加速电压下观察催化剂的微观形貌；X射线衍射（XRD）：使用日本Rigaku公司Miniflex 600型衍射仪（Cu Kα辐射，λ= 1.54178 Å），以10° min^{-1}的扫描速率在10 - 90°范围内分析催化剂的物相与晶体结构；透射电子显微镜（TEM）：采用美国Thermo Fisher公司Talos F200X G2型透射电镜，在200 kV电压下表征催化剂的晶格结构及元素分布；X射线光电子能谱（XPS）：使用美国Thermo Scientific公司ESCALAB 250Xi型能谱仪，配备Al Kα激发源，分析催化剂的表面元素组成及化学态；电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）：采用美国安捷伦7500CE型仪器测定催化剂中金属元素的含量；比表面积与孔隙结构（BET）：通过美国麦克仪器公司ASAP 2420型分析仪，在77 K下进行N_2吸附-脱附测试，获得催化剂的比表面积与孔径分布；接触角分析：使用德国Kruss公司DSA25型接触角测量仪，测试催化剂在1.0 M KOH溶液中的表面接触角。

1.5 电化学性能测试仪器及参数

所有电化学测试均在室温下使用DH7002A型工作站完成，电解液为1.0 M盐酸缓冲溶液（PBS，pH=7）和1.0 M KOH溶液，所制备催化剂在电解时的有效几何面积均约为1 cm^2。HER在三电极体系中进行测量：以所制备的催化剂为工作电极，石墨棒为对电极，参比电极则根据电解液体系选择——在1.0 M PBS中使用可逆氢电极（RHE），在1.0 M KOH中使用汞/氧化汞电极（Hg/HgO）。

$$E_{corrected} = E_{uncorrected} - IR_s \quad (1)$$

测试所得的所有电位在机器端不作补偿，而是均采用上述公式在数据处理中进行离线补偿。$E_{corrected}$是补偿后的电位、$E_{uncorrected}$是实验测得的电位、I是电流、R_s是溶液电阻。

线性扫描伏安法（LSV）：以1 mV/s的扫描速率测试催化剂的LSV曲线，并用于计算相应的塔菲尔（Tafel）斜率。

循环伏安法（CV）：通过CV法对催化剂进行电化学活化后，在非法拉第电位区间进行多扫速CV测试，计算其C_{dl}，并进一步计算出电化学活性面积（ECSA）。

电化学阻抗谱（EIS）：EIS是研究电化学反应中电荷转移动力学的重要手段。通过测量Nyquist图并拟合得到电荷转移电阻（R_{ct}），可反映电子跨越电极-电解质界面的难易程度。Nyquist图中半圆直径越小，表明R_{ct}越低，电子转移越快。本章在0.01 - 10^5 Hz频率范围、5 mV振幅条件下测试了催化剂的EIS，以评估其电子传导性能。

稳定性：是通过计时电位法（CP）进行评估的。给催化剂施加一个恒定的电流，观察所需电压随时间的变化，来评估催化剂的活性。测试初始电解液体积为120 mL；测试全程不更换电解液，每24 h原位缓慢补加少量去离子水补偿水分挥发。

转换频率（TOF）与质量活性（MA）：基于ICP-MS测定的元素含量（表2），可计算出催化剂中活性位点的数量。以此数据对LSV曲线进行归一化处理，从而更准确地评估催化剂的本征催化活性。计算公式如下：

$$TOF = \frac{j \times A}{n \times m \times F} \quad (2)$$

式中，A为工作电极面积，j为电流密度，m为电子转移数，n表示活性位点摩尔数（对于HER，取值为2），F为法拉第常数。

MA的计算公式如下：

$$MA = \frac{j}{m} \quad (3)$$

式中，j是电流密度，m是金属负载质量。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂物性表征

2.1.1 催化剂微观形貌表征

首先，利用SEM对NiCo/CW及对比催化剂的微观形貌进行表征。纯碳化木材的SEM图像（图2a）表明，碳化所得的CW载体完美保留了具有垂直通道结构的松木纤维骨架，不仅为金属活性组分提供充足锚定位点，还有利于电解液的渗透与离子传输[26]。经水热反应后制得的前驱体，其金属物种以明显的颗粒状大量负载于纤维骨架表面（图2b）。进一步地退火还原后，纤维骨架表面均匀负载了大量纳米级颗粒，且无明显团聚及脱落现象（图2c）。同时对Ni/CW（图2d）和Co/CW（图2e）的SEM结果进行比较发现，相较于单金属样品，NiCo合金颗粒粒径更大，这归因于合金化过程中双金属晶格相互作用及高温退火影响，合金晶粒发生一定程度的融

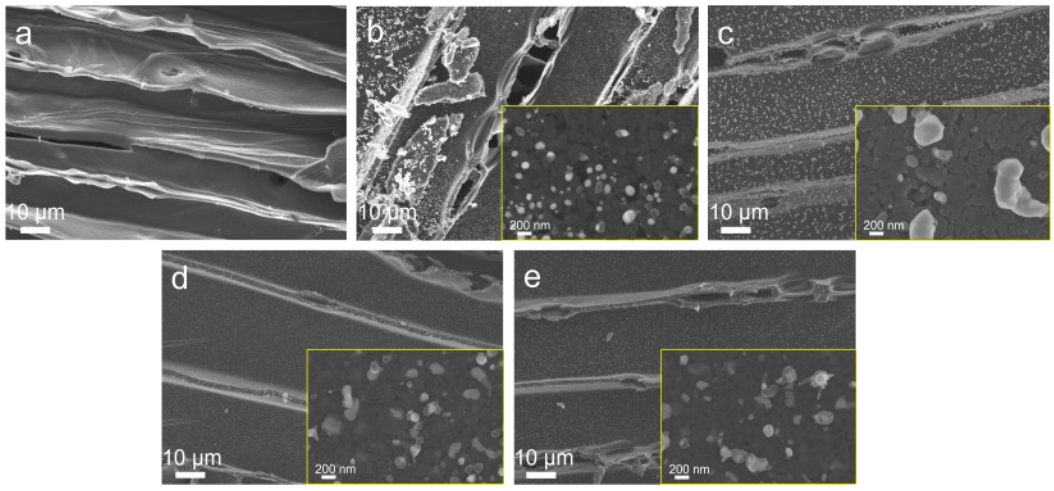

图2 (a)碳化木材;(b)前驱体;(c)NiCo/CW;(d)Ni/CW;(e)Co/CW的扫描电镜图片。

Figure 2 SEM images of (a) CW; (b) precursor; (c) NiCo/CW; (d) Ni/CW; (e) Co/CW.

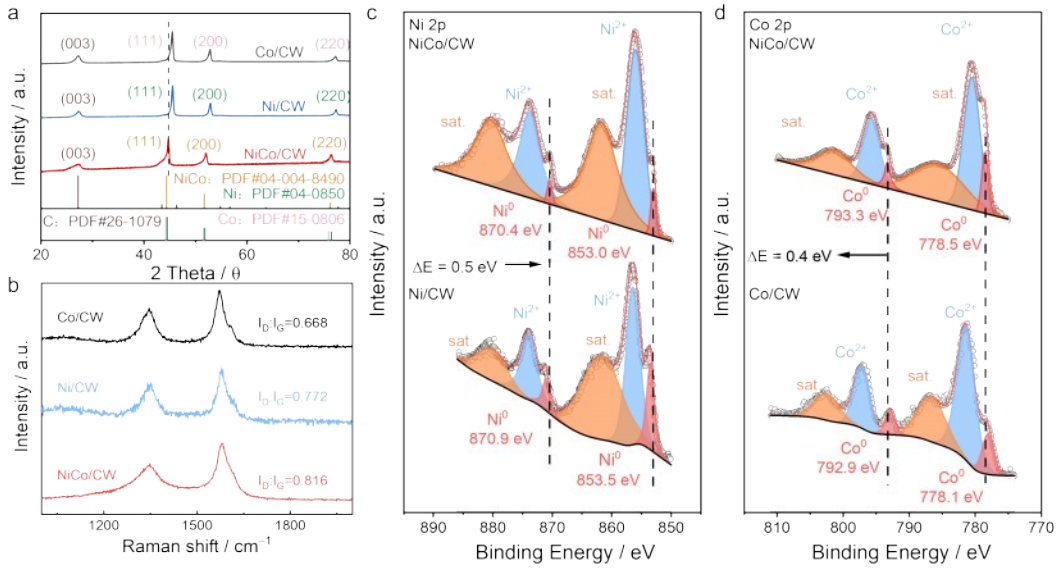

图3 NiCo/CW,Ni/CW,Co/CW的(a)XRD图谱,(b)拉曼光谱,(c-d) Ni 2p和Co 2p光谱对比图

Figure 3 (a) XRD image, (b) Raman spectra, and (c-d) the Ni 2p and Co 2p XPS spectra of NiCo/CW, Ni/CW, Co/CW.

合,与基底结合得更加紧密[34]。这种原位生长形成的“金属-碳”强耦合界面,不仅有效避免了活性组分的团聚与脱落,更有利于界面电子的快速转移与优化[35]。

通过XRD对NiCo/CW、Co/CW及Ni/CW的物相组成与晶体结构进行了分析。如图3a所示,NiCo/CW在44.4°、51.7°和76.1°处出现的特征衍射峰,与NiCo合金的标准卡片(PDF#04-004-8490)相符,表明成功合成了NiCo合金。作为对照,Ni/CW样品的衍射峰与金属Ni的标准卡片(PDF#04-0850)对应,而Co/CW样品的衍射峰则与金属Co的标准卡片(PDF#15-0806)一致。这表明Ni、Co单金属及NiCo合金均成功负载于木质碳基底上,且复合材料保持了良好的晶体物相结构。与单金属样品相比,NiCo合金的特征峰发生了明显偏移,证实Ni与Co原子发生晶格相互作用,形成了合金固溶体。这种合金化效应直接调控了金属活性位点的电子结构,为“金属-碳”强耦合界面提供有利的电子环境[36]。

采用拉曼光谱对催化剂进行深入表征,如图3b所示,所制备的催化剂均清晰呈现出可归因于碳的双特征峰:D峰(约1350 cm^{-1})和G峰(约1580 cm^{-1}),其中D峰对应材料边缘缺陷、无序碳结构,G峰归属于sp^2杂化石墨碳的面内伸缩振动,二者强度比值可定量评价材料缺陷密度与石墨化程度。结果表明,NiCo/CW的碳缺陷程度(I_D:I_G=0.816)优于Ni/CW(I_D:I_G=0.772)和Co/CW(I_D:I_G=0.668)。这是由于Ni、

Co双金属形成的合金与CW碳基底之间存在更强于单组分的的界面电子耦合作用，可在煅烧过程中诱导碳骨架产生更多边缘缺陷和无序结构，进而增加碳基底的缺陷密度。相关研究表明，丰富的碳缺陷位点不仅可以优化界面电荷输运能力，另一方面可以提供更多不饱和配位位点，协同调节邻近金属活性中心的电子结构，进而优化析氢中间体吸附能，从而促进催化动力学[28]。

为深入探究NiCo/CW的表面化学状态、元素组成及电子结构特性，进一步采用XPS对其进行了系统的表征分析。如图3c所示，Ni 2p谱中，853.0/870.4和856.0/873.4 eV处的峰分别对应Ni^0和Ni^{2+}的特征信号，861.8/880.3 eV处为Ni的卫星峰。图3d的Co 2p谱图显示，778.5和793.3 eV处的特征峰归属于金属态Co^0的$2p_{3/2}$和$2p_{1/2}$轨道，780.5和795.4 eV处的峰对应于Co^{2+}的$2p_{3/2}$和$2p_{1/2}$轨道，785.7和801.3 eV处则为Co卫星峰。由于XPS仅对材料表层（约1－10 nm）敏感，而金属颗粒在空气暴露中极易发生表面氧化，因此检测到的Ni^{2+}/Co^{2+}信号主要源于金属颗粒的表层氧化，这一现象也符合金属催化剂的普遍特征[37]。值得注意的是，对比Ni/CW和Co/CW，NiCo/CW样品中Ni^0的结合能出现了0.5 eV的负移，而Co^0的结合能则出现了0.4 eV的正移。这些结合能的偏移清晰地表明，在NiCo/CW样品中，NiCo合金已经成功合成。

随后，采用TEM进一步解析NiCo/CW催化剂的精细微观结构与界面特性。如图4a所示，NiCo合金纳米颗粒在碳基底表面分散均匀，二者界面轮廓清晰，与SEM观测结果相互印证，也为界面电子快速传输构筑了有利结构。从图4b-d的HRTEM图像中，可清晰观测到两组特征晶格条纹：0.203 nm的晶格间距对应NiCo合金的（111）晶面，0.336 nm的晶格间距对应石墨相碳的（002）晶面，表明NiCo合金与碳基底之间形成了稳定的界面结合，这一结果与XRD谱图中特征衍射峰完全吻合，进一步证实了复合材料的成功制备。此外，图4e的HADDF-STEM结果显示，Ni和Co元素在催化剂表面呈现高度均匀的分布特征，进一步佐证了NiCo合金与碳基底之间界面结合的均匀性。

为了揭示金属活性组分与碳基底之间的界面相互作用，结合XRD、Raman以及XPS对CW、NiCo/CW-powder和NiCo/CW开展系统表征，结果如图5所示。图5a的XRD图谱显示，NiCo/CW与NiCo/CW-powder均可以观测到归属于NiCo合金的特征衍射峰，说明两种制备方式下均成功形成NiCo合金相。碳化木材基底CW在2θ≈26°处出现宽化的C(003)衍射峰，负载合金之后碳基底的衍射信号仍然保留，证明碳化木材基底晶体结构未被破坏。拉曼光谱如图5b所示，NiCo/CW-powder的I_D:I_G=0.730，而NiCo/CW的I_D:I_G=0.816，这是由于物理涂覆的NiCo/CW-powdr仅可实现金属与碳基体的简单物理接触，缺少金属-碳的强化学键合界面，难以诱导碳骨架产生额外缺陷。因此，NiCo/CW更高的碳缺陷水平并非单纯引入金属组分造成，而是由原位构筑的金属-碳界面的强耦合效应主导的。

随后，进一步利用XPS揭示NiCo/CW表面的电子态与化学环境。C 1s谱如图5c所示，相较于NiCo/CW-powder（286.5 eV），NiCo/CW的C-O键特征峰向低结合能偏移0.4 eV，说明NiCo/CW的金属-碳界面是由氧桥联的M-O-C界面键形成的，发生的电子转移表明其碳侧含氧位点电子云密度升高；对比CW（285.4 eV），NiCo/CW向高结合能偏移0.7 eV，证明金属的引入显著改变了碳基体的本征电子结构。CW中C=O组分占比较低，引入金属之后C=O相对含量明显提升；NiCo/CW-powder中的C=O信号主要来自合金粉末暴露空气所吸附的含氧物种，而NiCo/CW更高的C=O占比反映了金属-碳界面衍生含氧物种的存在。图5d的O 1s谱显示，NiCo/CW-powder在531.4 eV处的特征峰归属于M-OH，来源于合金粉末制样过程中与空气接触发生的表面氧化；该样品没有经过高温固相反应，无法生成M-O-C界面键。与之相比，NiCo/CW在531.2 eV处的特征峰可归因于NiCo合金与CW表面形成氧桥接的金属与碳的界面化学键（M-O-C界面键）。相较于NiCo/CW-powder的M-OH，M-O-C组分向低结合能偏移0.2 eV，体现界面处发生电子重分布，氧位点电子云密度得到提升。此外，CW不存在金属相关氧物种，仅存在碳基体本征的C-O、O-C=O与C=O等含氧官能团；相对于CW，NiCo/CW的C-O键特征峰向高结合能偏移0.3 eV，进一步证实成键之后氧位点化学环境被轨道杂化显著改变。O 1s结合能的偏移规律与C 1s分析结果互相印证，证实水热-退火两步法在NiCo/CW内成功构筑了强金属-碳界面。

同时，如图5e和5f所示，NiCo/CW-powder的Ni^0的结合能（852.8 eV）及Co^0的结合能（778.3 eV）相较

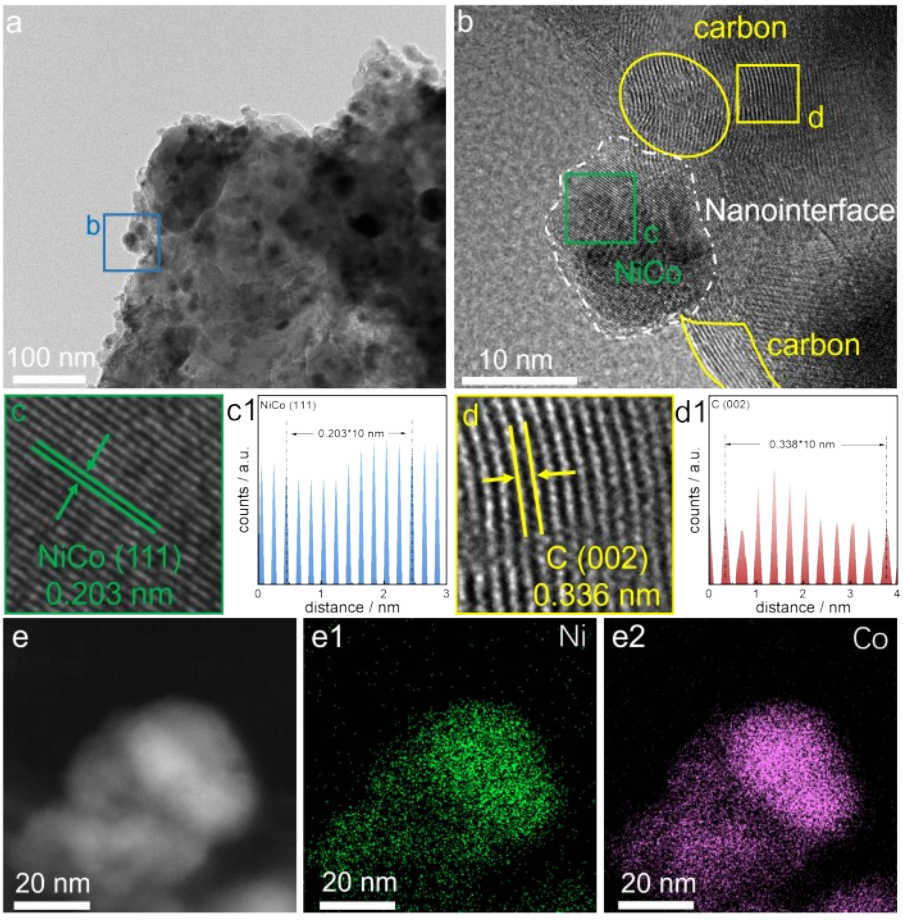

图4 NiCo/CW的(a–d)TEM和HRTEM图;(e)HAADF-STEM及其对应的元素映射图

Figure 4 (a–d) TEM and HRTEM images; (e) HAADF-STEM and the corresponding elemental mapping images of NiCo/CW.

于图3c–d展示的单相的Ni/CW(853.5 eV)和Co/CW(778.1 eV)存在一定程度的偏移,这意味着两相间存在单纯物理接触带来的电荷扩散效应。值得注意的是,相比于NiCo/CW-powder,NiCo/CW的Ni^0峰及Co^0峰均向高结合能方向偏移,C 1s和O 1s的C–O峰均向低结合能方向偏移,证明NiCo/CW的能级偏移是界面化学作用主导的电子耦合与物理接触电荷扩散共同贡献的结果,其中前者占据主导地位。这一现象表明,在合金形成过程中,NiCo合金与碳基底之间发生了一定程度的化学键合及强界面耦合作用,导致电子重新分布,改变了催化剂表面的电子结构[38]。

孔道结构与表面润湿性直接影响电催化体系的传质效率与界面反应行为[39],因此采用氮气吸附-脱附测试与接触角测试,系统分析系列催化剂的孔隙特征与润湿性能。如图6所示,NiCo/CW、Ni/CW及Co/CW均表现出H3类型的磁滞回线,这与通过SEM结果观察到的纳米粒子形态一致。比表面积分析表明(表1),NiCo/CW具有最大的比表面积($57.8\ m^2\ g^{-1}$),显著高于Ni/CW($40.1\ m^2\ g^{-1}$)和Co/CW($41.9\ m^2\ g^{-1}$)。同时,NiCo/CW也具有最大的总孔体积(0.19640 cm^3/g)。更大的比表面积可充分暴露活性位点,发达的孔隙结构不仅能够缩短离子传输距离、提升电解液扩散速率,还可促进反应过程中气泡脱附,避免活性位点被覆盖堵塞[40]。接触角测试结果直观地揭示了不同催化材料的表面浸润行为差异。如图7所示,NiCo/CW表现出显著增强的亲水特性,其表面水滴可在约280 ms内被快速、完全吸收。与之形成鲜明对比的是,Ni/CW与Co/CW的浸润过程则缓慢得多,完全浸润时间分别长达约9000 ms与14000 ms。这种显著差异充分表明,NiCo/CW具有超亲水的表面,有利于电解液快速渗入电极内部,最大化电解液与活性位点的接触面积,进而增强析氢反应的催化性能[41]。

2.2 电化学测试与表征

2.2.1 析氢性能表征与讨论

采用ICP-MS测定各样品的实际金属负载量,如表2所示,NiCo/CW的总金属负载量为

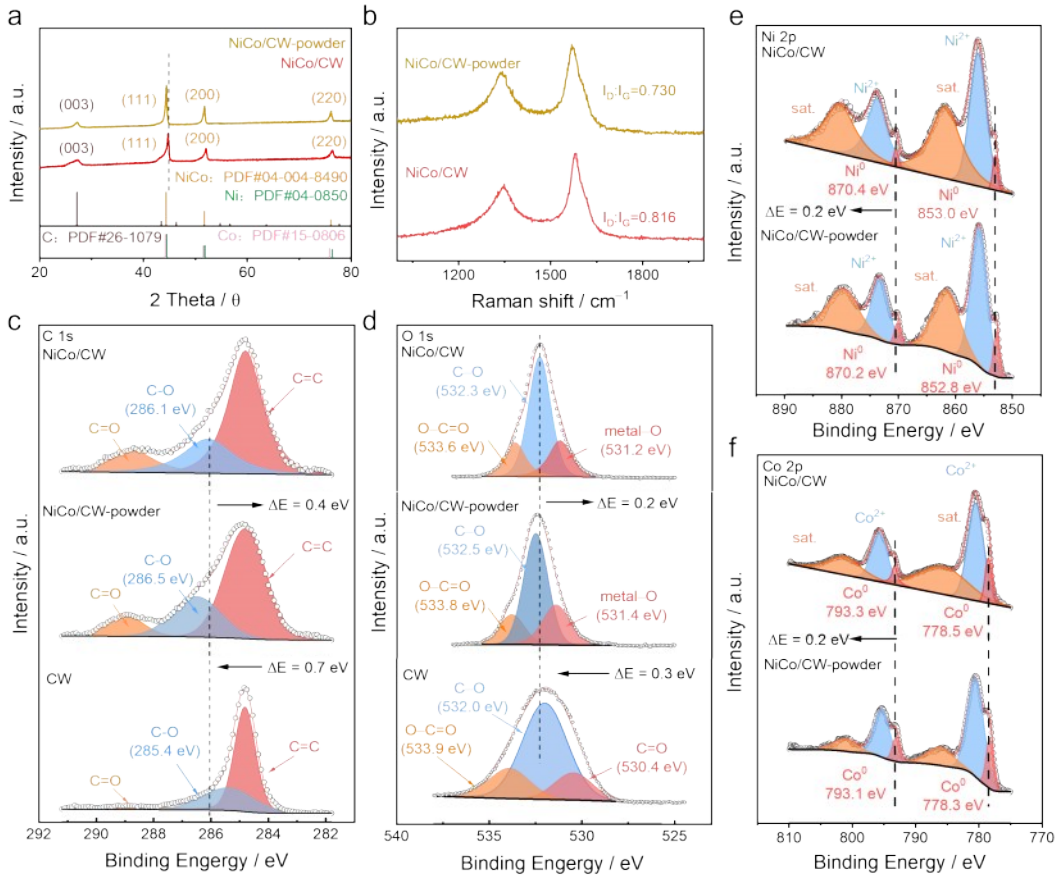

图5　NiCo/CW和NiCo/CW-powder的(a)XRD和(b)Raman图谱;(c-d)NiCo/CW、NiCo/CW-powder和CW的C 1s和O 1s光谱对比图;(e-f)NiCo/CW和NiCo/CW-powder的Ni 2p和Co 2p光谱对比图

Figure 5　(a) XRD image; (b) Raman spectra; (c-d) The C 1s and O 1s XPS spectra. (e-f) The Ni 2p and Co 2p XPS spectra.

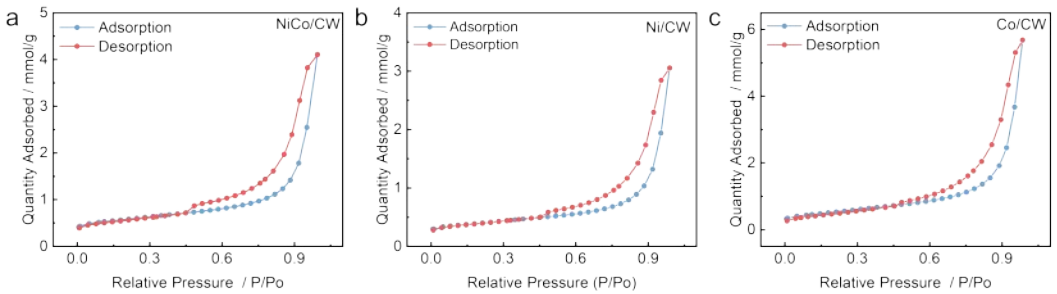

图6　(a-c)催化剂的N_2吸附-脱附曲线

Figure 6　(a-c) N_2 adsorption-desorption curve of the catalysts

表1　催化剂的BET结果

Table 1　The BET result of the catalysts

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)
NiCo/CW	57.8	0.19640
Ni/CW	40.1	0.11002
Co/CW	41.9	0.17724

16.40　wt.%,与单金属对比样品(Ni/CW和Co/CW)及NiCo/CW-powder的总金属负载量处于相近水平,以此排除金属负载量差异过大对催化活性评价带来的干扰,保证性能对比的合理性。随后,采用三电极体系进行电化学测试,结果表明在1.0 M KOH溶液中(图8a),NiCo/CW在-10 mA cm^{-2}的电流密度下所需的HER电位仅为-65.75 mV,明显低于NiCo/CW-powder(-109.87 mV)、Ni/CW(-96.92 mV)和Co/CW(-92.34 mV);在1.0 M PBS溶液中(图8d),NiCo/CW所需的HER电位仅为-75.14 mV,明显低于NiCo/CW-powder(-180.25 mV)、Ni/CW(-161.16 mV)和Co/CW(-170.83 mV)。这些结果表明,NiCo

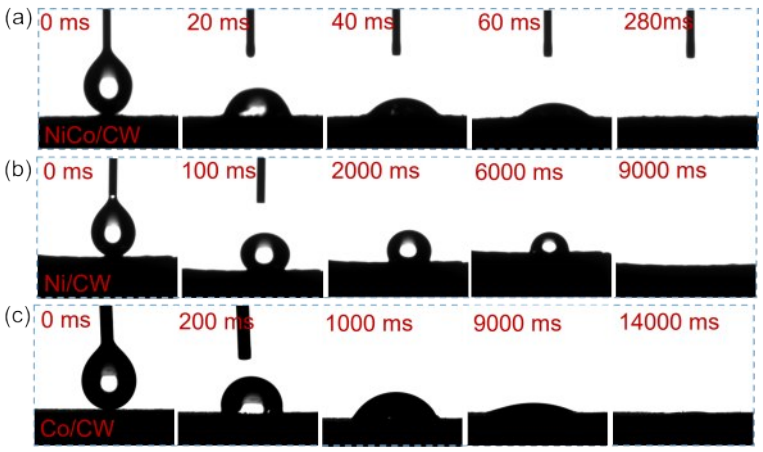

图7 (a–c)NiCo/CW、Ni/CW和Co/CW的接触角

Figure 7 (a–c) Contact angles of NiCo/CW, Ni/CW, and Co/CW.

表2 ICP–MS得到的催化剂的金属元素负载量

Table 2 Metal loading of the catalyst determined by ICP–MS

Elements Catalysts	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	Ni+Co (wt.%)
NiCo/CW	8.43	7.97	16.40
Ni/CW	8.71	8.24	16.95
Co/CW	15.26	<0.10	15.26
NiCo/CW–powder	<0.10	14.83	14.83
CW	<0.10	<0.10	/

合金与碳化木材基底之间的强界面电子耦合作用，可通过协同调控电子分布、降低反应能垒，进一步增强催化剂本征活性。值得注意的是，NiCo/CW在1.0 M KOH溶液中，以–324.52 mV的低电位达到–1000 mA cm^{-2}的电流密度；在1.0 M PBS溶液中，以–533.71 mV的低电位达到–300 mA cm^{-2}的电流密度。此外，与文献报道的催化剂相比，NiCo/CW同样展现出优秀的析氢活性（表3和表4）。以上结果充分证明了NiCo合金与碳基底之间的界面电子耦合的调控作用，不仅赋予材料优异的低电流催化活性，也使其具备出色的大电流工作能力与不同电解环境下的反应适配性。同时，碳化木材优秀的孔道、润湿特性，也保障了高负载工况下的传质与电荷传输，使NiCo/CW具备强大的实际应用潜力。

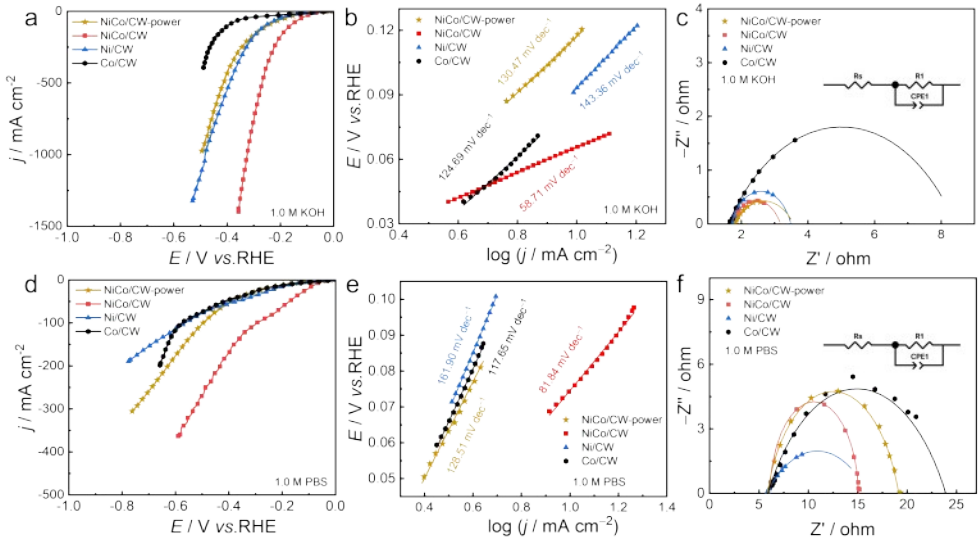

图8 所制备的催化剂在(a–c)碱性介质和(d–f)中性介质中的LSV曲线、塔菲尔斜率及奈奎斯特图

Figure 8 The LSV curves, Tafel slopes, and Nyquist plots of prepared catalyst in (a–c) alkaline and (d–f) neutral media.

利用Tafel斜率和EIS测试进一步分析催化剂的催化动力学与界面电荷转移特性。如图8b和8e所示，在1.0 M KOH和1.0 M PBS溶液中，NiCo/CW具有最低的Tafel斜率（58.71/81.84 mV dec^{-1}），表明

表3 NiCo/CW催化剂的在碱性中的HER活性与参考文献结果比较

Table 3 The comparison of the HER activity of NiCo/CW catalyst in alkaline media with results from the literature.

Electrocatalyst	Potential@j (mV)	Tafel slope (mV dec^{-1})	Electrolyte solution	Reference
NiCo/CW	−65.75@10	58.71	1.0 M KOH	This work
$NiCo_3$@CSC	−73@10	65.5	1.0 M KOH	[28]
NiCW	−160@10	120	1.0 M KOH	[42]
$Ce_{0.10}$−NiCoP	−96@10	94.75	1.0 M KOH	[43]
CuNiFeCoCrTi@NC NPs	−106@10	113.47	1.0 M KOH	[44]
Ni_3S_2/NiO	−76@10	127.2	1.0 M KOH	[45]

表4 NiCo/CW催化剂的在中性中的HER活性与参考文献结果比较

Table 4 The comparison of the HER activity of NiCo/CW catalyst in neutral media with results from the literature.

Electrocatalyst	Potential@j (mV)	Tafel slope (mV dec^{-1})	Electrolyte solution	Reference
NiCo/CW	−75.14@10	81.84	1.0 M PBS	This work
V, $M_{(3,6)}$−NCP	−85@10	40.29	1.0 M PBS	[46]
NiCoP−p	−92@10	78	1.0 M PBS	[47]
Co_2Ni_1N	−152.8@10	90.32	1.0 M PBS	[48]
Ni−Se−C	−219@10	146.5	1.0 M PBS	[49]
PSS−PPy/Ni−Co−P/CF	−106@10	80.81	1.0 M PBS	[50]

NiCo/CW具备更快速的质子转移速率、更高效的氢中间体吸附−脱附动力学过程。在Nyquist图谱中(图8c和图8f),高频区圆弧的直径大小直接对应于电极/电解质界面的电荷转移电阻,该电阻值越小,表明电催化过程中界面电荷转移的能垒越低,电子传输效率越高[51]。测试结果显示,NiCo/CW在所有对比样品中表现出最小的高频区圆弧直径。

表5 制备的催化剂在进行析氢反应时,拟合Nyquist图的相关参数

Table 5 The relevant fitting parameters of the fitted Nyquist plot for the prepared catalysts in HER.

Condition	Electrocatalyst	R_s	R_{ct}	CPE−T	CPE−P
alkaline	**NiCo/CW**	1.706	2.31	0.0035214	0.68102
	Ni/CW	1.715	3.72	0.0089561	0.54937
	Co/CW	1.684	7.83	0.0041786	0.56165
	NiCo/CW−powder	1.773	3.16	0.0012145	0.57844
neutral	**NiCo/CW**	6.08	9.67	0.0054258	0.75469
	Ni/CW	5.79	10.13	0.0052381	0.65312
	Co/CW	5.91	17.68	0.0041257	0.41323
	NiCo/CW−powder	5.86	13.27	0.0021584	0.54287

为进一步定量解析电极−电解液界面的电荷转移动力学,采用等效电路模型对Nyquist阻抗谱进行拟合,拟合参数如表5所示,其中R_s代表溶液电阻,CPE常相位元件用于表征电极表面的非均一特性。在1.0 M KOH溶液中,NiCo/CW展现最小的R_{ct}(2.31 Ω),定量说明NiCo/CW界面电荷传递阻力最低。同时,NiCo/CW具有更高的CPE−P值,说明该电极界面均一程度更高,有利于电解液浸润活性位点。在1.0 M PBS溶液中,电解液离子电导率下降,所有样品的Rct均明显升高,但NiCo/CW依旧维持最低的R_{ct}(9.67 Ω),证实强金属−碳界面电子耦合作用在不同pH条件下均可有效加速析氢反应界面电荷传输。这些结果明确证实,源于NiCo合金与碳基底之间的强界面电子耦合作用显著增强了界面处的电荷转移能力,通过优化电子结构而加速反应中间体的吸脱附,从而极大地加速HER的反应动力学。

为深入评估催化剂的本征活性,我们进一步量化了NiCo/CW的C_{dl}、MA和TOF(图9)。在非法拉第电位区间进行的CV测试表明,NiCo/CW具有显著更高的电化学活性表面积。此外,其在1.0 M KOH溶液中的双层电容为2.76 mF cm^{-2},在1.0 M PBS溶液中为1.71 mF cm^{-2},该数值远高于Ni/CW(0.46/0.03 mF cm^{-2})与Co/CW(1.27/0.13 mF cm^{-2})。更高的C_{dl}值直接对应更大的电化学活性表面积,这表明NiCo合金化效应通过丰富催化剂内部的缺陷程度来有效暴露并激活大量活性位点[52]。MA和TOF结果显示,在−0.2 V的电位条件下,1.0 M KOH与1.0 M PBS

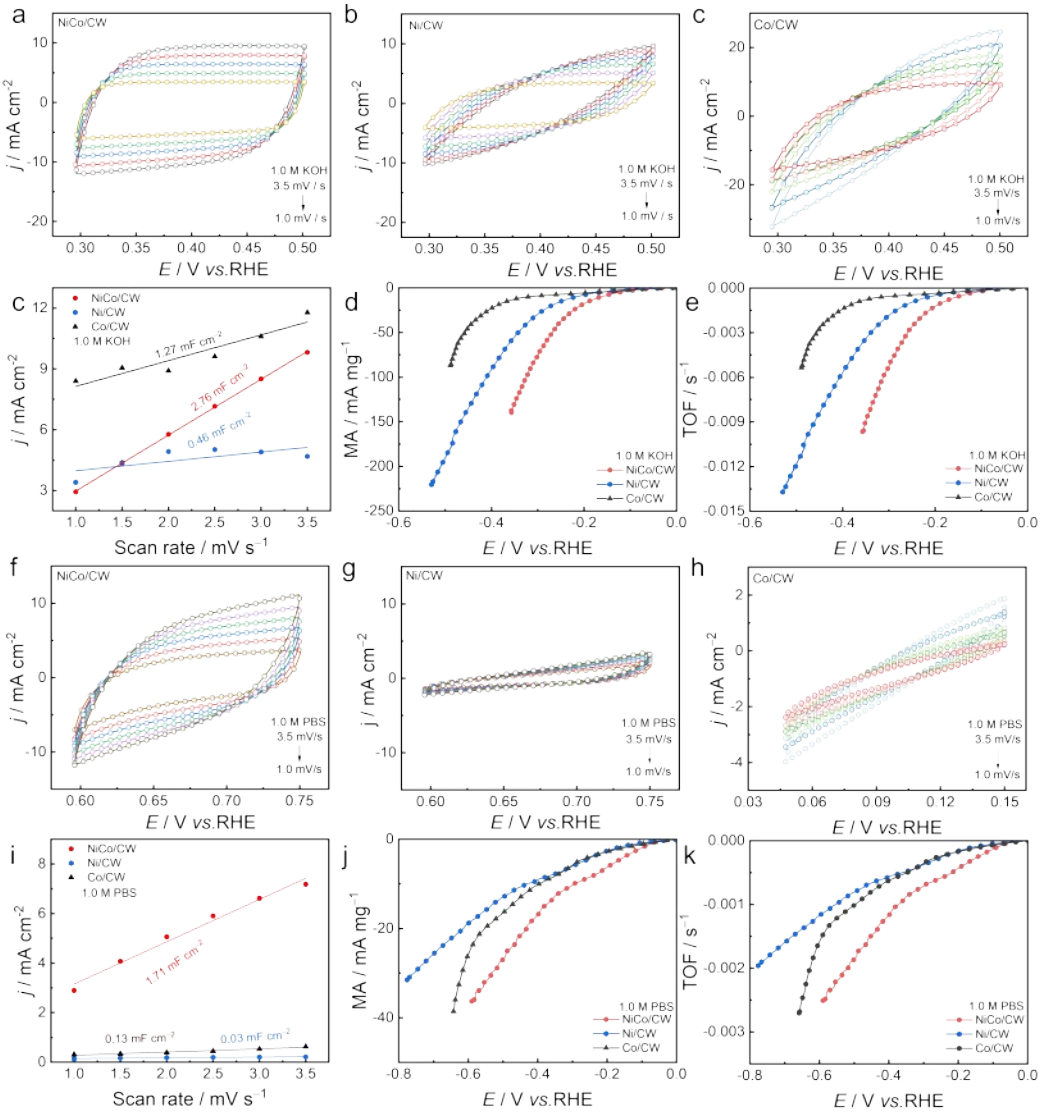

图9 在(a–e)碱性介质和(f–k)中性介质中,在不同扫描速率下的CV曲线;C_{dl}值;MA和TOF曲线

Figure 9 The CV curves at different scan rates; C_{dl} values; MA and TOF curves in (a–e) alkaline and (f–k) neutral medium.

溶液中,NiCo/CW拥有最高的MA(−17.8/−6.3 mA mg^{-1})和TOF(−0.0012/−0.0004 s^{-1})达到。与之形成鲜明对比的是,Ni/CW的MA仅为−8.1/−2.6 mA mg^{-1},TOF为−0.0005/−0.0002 s^{-1};Co/CW的MA为−5.7/−2.8 mA mg^{-1},TOF为−0.0004/−0.0002 s^{-1}。上述定量结果证明,相较于单金属Ni/CW和Co/CW,NiCo合金的构建使得NiCo/CW不仅拥有最多的有效活性位点数量,又改善了单位活性位点的本征催化效率,最终实现催化剂本征活性的全面提升。

2.2.2 稳定性测试与讨论 催化剂的稳定性是评估其实际应用潜力的关键指标之一[53]。为此,我们采用计时电位法对NiCo/CW在碱性及中性条件下的稳定性进行了系统评估。如图10a和图10d所示,在1.0 M KOH和1.0 M PBS电解液中,NiCo/CW分别于−500/−300 mA cm^{-2}的高电流密度下实现150 h连续不间断电解,没有发生电极击穿或结构崩塌等现象。但在长周期运行过程中观测到一定程度的电位漂移:催化剂的电位波动分别为0.18 V(碱性)和0.25 V(中性)。为进一步深入探究催化剂稳定性测试后的性能与结构变化,对稳定性测试后的NiCo/CW催化剂进行LSV测试和物理表征,由图10b和图10e所示,在对应目标电流密度下,碱性体系中,过电位变化了100 mV;而在中性体系中,过电位变化了271 mV,与稳定性测试中电位漂移的趋势一致。同时,图10c和图10f显示,NiCo/CW在碱性中经过长时间稳定性测试后,其纳米颗粒均匀性和孔道保持率基本不变,基础形貌结构基本完好;而在中性介质中经过长时间稳定性测试后,其纳米颗粒仅出

现了轻微融合和脱落现象，但其整体形貌变化较小，依然能够清晰地看到绝大部分的纳米颗粒仍旧均匀且牢固地负载在木材衍生碳上，这充分表明催化剂的结构在长时间测试过程中未遭受到严重破坏。以上结果证实NiCo合金与碳基底构建的强电子耦合界面，大幅提升了两相结合强度，既抑制了活性颗粒脱落，也缓解了颗粒过度演变，使界面电子调控效应得以稳定维持；此外，木材衍生碳独特的多孔结构促进了气液两相的高效传输，有效缓解了气泡累积对催化剂的冲击与活性位点的遮蔽，最终增强了NiCo/CW的整体稳定性。但中性电解液的缓冲能力有限，大电流持续电解会引发电极界面局部pH偏移，加剧过电位抬升；同时，剧烈气泡的持续冲刷，即便存在强金属-碳界面锚定效应，仍会造成少量活性组分发生重构与流失。总体来看，依托金属-碳的强界面耦合作用，NiCo/CW可以在超高电流密度下维持长时间连续电解，但非贵金属催化剂在大电流中性析氢条件下的活性衰减问题仍有待后续进一步优化。

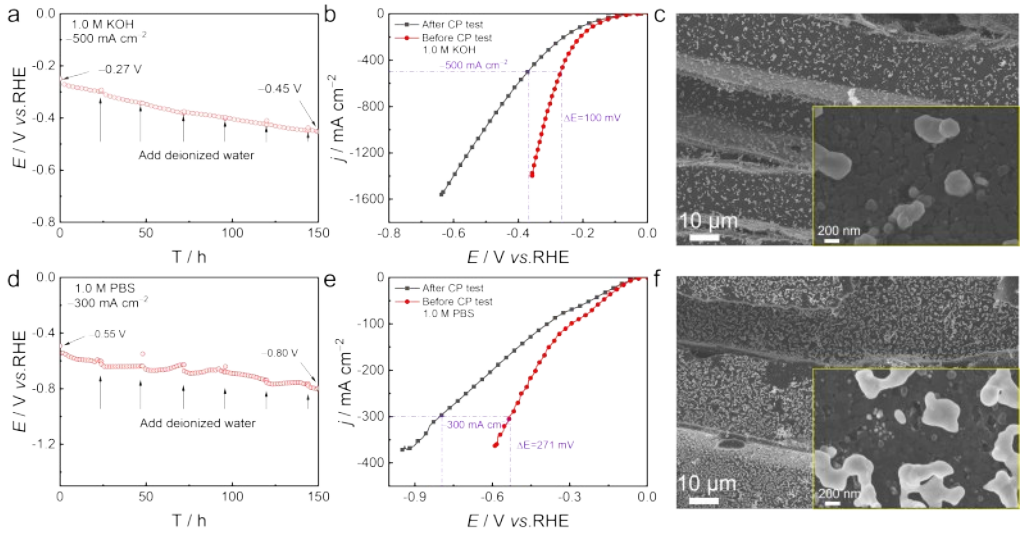

图10 NiCo/CW在(a-c)碱性介质和(d-f)中性介质中的CP曲线；稳定性测试前后的LSV曲线；稳定性测试后的SEM

Figure 10 The CP curves; LSV curves of before and after stability tests; SEM image of after stability test of NiCo/CW in (a-c) alkaline medium and (d-f) neutral medium.

3 结 论

本研究通过水热-退火两步法原位构筑了碳化木材负载镍钴合金的复合电催化剂(NiCo/CW)，并系统探究金属-碳界面耦合作用及合金化策略对碱性及中性条件HER性能的调控规律。主要结论如下：

(1)水热-退火两步法可在碳化木材骨架上原位构筑NiCo合金相。相比于单金属Ni/CW、Co/CW，NiCo合金的形成伴随着强金属-碳界面耦合，诱导碳基体产生丰富的缺陷；同时保留碳化木材原生贯通孔道结构，实现活性组分的高度均匀分散。

(2)得益于金属-碳界面耦合作用以及合金策略对电子的调控，同时协同碳化木材基底的孔道传质作用，NiCo/CW在碱性与中性电解液中均展现出优秀的析氢催化活性。NiCo/CW在碱性中，仅需-65.7/-324.52 mV的电位就可达到-10/-1000 mA cm^{-2}的电流密度，Tafel为58.71 mV dec^{-1}；在中性中仅需-75.14/-533.71 mV的电位就可达到-10/-300 mA cm^{-2}的电流密度，Tafel为81.84 mV dec^{-1}。

(3)NiCo/CW能够在碱/中性介质中以-500/-300 mA cm^{-2}的电流密度稳定运行150 h。NiCo/CW优秀的稳定性可归因于双重协同效应：强界面电子耦合作用有效抑制颗粒脱落及演变；碳化木材独特的多孔结构强化气液传质，加速气泡脱附，有效缓解气泡的冲击与活性位点的遮蔽。

本工作利用木材衍生碳作为自支撑基底，实现双金属合金活性相的原位构筑，为生物质碳基析氢电极提供可行制备思路。本研究也表明，中性大电流工况下非贵金属催化剂的稳定性仍面临挑战。后续将进一步聚焦于以下三点：一是精细调控合金组分与界面构型，进一步厘清界面电子效应与催化

性能之间的构效关系；二是借助原位表征手段解析中性条件下活性相演变机制；三是面向实际工况评估电极规模化应用潜力，推动生物质碳基电催化材料发展。

A——工作电极面积 （公式2）

C_{dl}——双层电容，mF·cm^{-2}

cm^{-1}——每厘米

cm^{-2}——每平方厘米

d——晶面间距

E——电压

$E_{corrected}$——补偿后的电位

$E_{uncorrected}$——实验测得的电位

eV——电子伏特

F——法拉第常数

h——小时

I——电流 （公式1）

I——峰强度

I_D——拉曼光谱的碳D峰强度，a.u.

I_G——拉曼光谱碳G峰强度，a.u.

j——电流密度

MA——质量活性，mA·mg^{-1}

m——电子转移数 （公式2）

m——金属负载质量 （公式3）

mA——毫安

mA·cm^{-2}——电流密度单位

mA·mg^{-1}——质量比活性单位

mg·cm^{-2}——质量负载单位

ml——毫升

mm——毫米

mol·L^{-1}——摩尔浓度

mV——毫伏

mV·dec^{-1}——Tafel斜率单位

n——活性位点摩尔数

nm——纳米

ohm——电阻，欧姆

R_{ct}——电荷转移电阻，Ω

R_s——溶液电阻，Ω

s——秒

s^{-1}——转化频率，每秒

T——时间

TOF——转换频率，s^{-1}

V——伏特

$wt.\%$——质量占比百分数

℃——摄氏度

θ——衍射角

λ——波长

符号说明

A——电流密度单位，安培

参考文献

[1] 邹才能, 熊波, 薛华庆, 等. 新能源在碳中和中的地位与作用[J]. 石油勘探与开发, 2021, **48**(2): 411-420.
Zou C N, Xiong B, Xue H Q, et al. The role of new energy in carbon neutral[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, **48**(2): 411-420.

[2] Humayun M, Chikhaoui E, Saleem F, et al. Global hydrogen economy and hydrogen technologies: a new path to economic sustainability in the era of renewable energy[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2026, **26**: 101209.

[3] 邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状、技术进展、挑战及前景[J]. 天然气工业, 2022, **42**(4): 1-20.
Zou C N, Li J M, Zhang X, et al. Industrial status, technological progress, challenges and prospects of hydrogen energy[J]. Natural Gas Industry, 2022, **42**(4): 1-20.

[4] Christopher K, Dimitrios R. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources[J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(5): 6640.

[5] 吴宇, 胡佩瑶. 电解水制氢技术电极催化剂研究进展[J]. 辽宁化工, 2025, **54**(11): 1930-1933.
Wu Y, Hu P Y. Research progress of electrode catalysts for hydrogen production from electrolytic water[J]. Liaoning Chemical Industry, 2025, **54**(11): 1930-1933.

[6] 张云龙, 谢一凡, 孔凡涛, 等. 铱基催化剂在酸性电解水的研究进展[J]. 科技通报, 2025, **41**(7): 1-10.
Zhang Y L, Xie Y F, Kong F T, et al. Progress in research on iridium-based catalysts for acidic electrolytic water[J]. Bulletin of Science and Technology, 2025, **41**(7): 1-10.

[7] Yasin M, Khan N, Murad M, et al. Pt-based electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic electrolytes[J]. Electrochemistry Communications, 2025, **180**: 108057.

[8] Zhang D, Wang Z C, Wu X K, et al. Noble metal (Pt, Rh, Pd, Ir) doped Ru/CNT ultra-small alloy for acidic hydrogen evolution at high current density[J]. Small, 2022, **18**(3): e2104559.

[9] 潘会平, 王玉虎, 胡振宇. 碱性电解水制氢技术应用现状及前景展望[J]. 山西化工, 2025, **45**(9): 45-47.
Pan H P, Wang Y H, Hu Z Y. Application status and prospects of alkaline electrolysis hydrogen production technology[J]. Shanxi Chemical Industry, 2025, **45**(9): 45-47.

[10] Ďurovič M, Hnát J, Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review[J]. Journal of Power Sources, 2021, **493**: 229708.

[11] Wang Z Z, Zhou J Q, Shi Y R, et al. Multi-site electrocatalysts for hydrogen production under neutral conditions[J]. Chemical Society Reviews, 2026, **55**(1): 254-298.

[12] Zhao R, Zhang C Y, Wei L T, et al. Tailoring a local acidic microenvironment on amorphous NiMoB catalyst to boost alkaline

and neutral hydrogen evolution reactions[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, **365**: 124928.

[13] Chen J D, Chen C H, Qin M K, et al. Reversible hydrogen spillover in Ru–WO_{3-x} enhances hydrogen evolution activity in neutral pH water splitting[J]. Nature Communications, 2022, **13**: 5382.

[14] Ji L L, Lv C C, Chen Z F, et al. Nickel-based (photo) electrocatalysts for hydrogen production[J]. Advanced Materials, 2018, **30**(17): 1705653.

[15] 沈燕, 袁维, 洪杰, 等. 含镍二元合金电催化剂制备及其析氢应用的研究进展[J]. 冶金与材料, 2023, **43**(5): 65–66, 69.
Shen Y, Yuan W, Hong J, et al. Research progress on preparation of nickel-containing binary alloy electrocatalyst and its application in hydrogen evolution[J]. Metallurgical and Materials, 2023, **43**(5): 65–66, 69.

[16] Jin D Y, Qiao F, Chu H Q, et al. Progress in electrocatalytic hydrogen evolution of transition metal alloys: synthesis, structure, and mechanism analysis[J]. Nanoscale, 2023, **15**(16): 7202–7226.

[17] Wang X Y, Huo S C, Chen Y J, et al. D-orbital hybridization in transition metal electrocatalysts: Correlating electronic structure with catalytic performance[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2026, **168**: 101147.

[18] 庞志成, 罗震宁. 碱性电解水制氢镍合金阴极材料的研究进展[J]. 能源技术, 2004(1): 19–21, 26.
Pang Z C, Luo Z N. Recent development of Ni-base alloy as a cathode materials for the production of hydrogen by alkaline water electrolysis[J]. Energy Technology, 2004(1): 19–21, 26.

[19] Anand Raj M, Arumainathan S. Comparative study of hydrogen evolution behavior of Nickel Cobalt and Nickel Cobalt Magnesium alloy film prepared by pulsed electrodeposition[J]. Vacuum, 2019, **160**: 461–466.

[20] Huang S C, Yu H C, Peng C K, et al. P-doped NiFe alloy-based oxygen evolution electrocatalyst for efficient and stable seawater splitting and organic electrosynthesis at neutral pH[J]. Small, 2025, **21**(6): 2408957.

[21] Meng L X, Shang S Y, Liu S Y, et al. Cooperative effects between NiMo alloy enable highly efficient for all-pH-value and alkaline seawater hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, **358**: 124388.

[22] Zhang Z P, Yang S X, Li H Y, et al. Sustainable carbonaceous materials derived from biomass as metal-free electrocatalysts[J]. Advanced Materials, 2019, **31**(13): 1805718.

[23] Huang J H, Jian W B, Zhong L, et al. Fabrication of lignin-derived high-rate hard carbon anodes for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Science, 2026, **319**: 122343.

[24] Zhong Y Y, Lu M J, Zhao Y Y, et al. High-performance hard carbon anodes for sodium-ion batteries derived from green solvent treatment of industrial lignin[J]. Chemical Engineering Science, 2027, **338**: 124814.

[25] 李洋, 李佳男, 杨姝宜, 等. 木质素电催化解聚策略与反应机理研究进展[J]. 精细化工, 2026, **43**(7): 1488–1502.
Li Y, Li J N, Yang S Y, et al. Research progress on electrocatalytic depolymerization strategies and reaction mechanism of lignin[J]. Fine Chemicals, 2026, **43**(7): 1488–1502.

[26] Shen L L, Li X K, Wu P R, et al. Wood-derived self-standing carbon electrodes for electrocatalysis: design, performance, and prospects[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **525**: 170326.

[27] Huang Y R, Zhang X Z, Li L X, et al. Transparent wood electrode for electrocatalysis: Preparation, micro/nano structures fabrication, functionalization and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **519**: 164935.

[28] Ying L, Ge F, Yang X H, et al. Flash joule heating enabled construction of interface-rich nickel-cobalt alloy on coconut shell-derived carbon for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, **718**: 140467.

[29] Zhang W Q, Xi R F, Li Y Y, et al. Recent development of transition metal doped carbon materials derived from biomass for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, **47**(76): 32436–32454.

[30] 何小波, 赵艳玲, 银凤翔, 等. 大电流密度电解水制氢自支撑催化电极的研究进展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2025, **37**(2): 17–28.
He X B, Zhao Y L, Yin F X, et al. Research progress on self-supported catalytic electrodes for water splitting to hydrogen at high current densities[J]. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition), 2025, **37**(2): 17–28.

[31] Yang H Y, Driess M, Menezes P W. Self-supported electrocatalysts for practical water electrolysis[J]. Advanced Energy Materials, 2021, **11**(39): 2102074.

[32] 杨俊廷, 王青春, 程嘉琦, 等. 金属载体强相互作用对催化剂设计的影响之研究进展[J]. 化学通报(中英文), 2024, **87**(11): 1292–1300.
Yang J T, Wang Q C, Cheng J Q, et al. Research progress in influence of strong metal support interaction on catalyst design[J]. Chemistry, 2024, **87**(11): 1292–1300.

[33] Luo Z X, Zhao G Q, Pan H G, et al. Strong metal – support interaction in heterogeneous catalysts[J]. Advanced Energy Materials, 2022, **12**(37): 2201395.

[34] Zhang Y C, Han C D, Gao J, et al. NiCo-based electrocatalysts for the alkaline oxygen evolution reaction: a review[J]. ACS Catalysis, 2021, **11**(20): 12485–12509.

[35] Zhang M, Cheng X T, Duan Y, et al. Boron doping induced strong anchor effect between bimetal NiCo alloy and carbon support for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(7): e202401979.

[36] Chang J L, Wang W Y, Wang L L, et al. Nickel iron alloy embedded, nitrogen doped porous carbon catalyst for efficient water electrolysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, **650**: 118984.

[37] Li J, Wang Y X, Yin Z Y, et al. *In-situ* growth of CoNi bimetal anchored on carbon nanoparticle/nanotube hybrid for boosting rechargeable Zn-air battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, **66**: 348–355.

[38] Li L L, Feng C, Meng X L, et al. *In-situ* anchored catalysts for efficient gas-phase formic acid dehydrogenation: Enhanced activity *via* metal-support interactions between Ni3P and g-C_3N_4 [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2026, **382**: 125993.

[39] Cheng R Q, He X Q, Li K Q, et al. Rational design of organic electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrocatalytic applications[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(25): 2402184.

[40] Yao W, Hu A Q, Ding J T, et al. Hierarchically ordered macro – mesoporous electrocatalyst with hydrophilic surface for efficient oxygen reduction reaction[J]. Advanced Materials, 2023, **35**(30):

2301894.

[41] Liao Y, Deng S L, Qing Y, et al. Hierarchically wood-derived integrated electrode with tunable superhydrophilic/superaerophobic surface for efficient urea electrolysis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, **76**: 566-575.

[42] Li B, Wu H, Sun Z Q, et al. Self-supporting corrosion-resistant carbon monoliths encapsulated iron group metal nanoparticles for seawater hydrogen evolution[J]. Carbon, 2026, **248**: 121101.

[43] Zhang M F, Xu H M, Yang H M, et al. Electronic modulation of nickel cobalt phosphide nanosheets by Ce doping for efficient overall water splitting[J]. Small, 2025, **21**(32): 2504837.

[44] Gao Q S, Wang Z S, Gao W, et al. NiFeCo-based high entropy alloys nanoparticles coated with N-doped graphene layers as hydrogen evolution catalyst in alkaline solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **489**: 151370.

[45] Zhao M, Wang J K, Wang C Q, et al. Enriched edge sites of ultrathin Ni3S2/NiO nanomeshes promote surface reconstruction for robust electrochemical water splitting[J]. Nano Energy, 2024, **129**: 110020.

[46] Bagaria T, Borgohain T, Jadhav S, et al. Tunable charge distribution in self-supported NiCoP through V and Mo incorporation for efficient hydrogen evolution in all pH ranges and alkaline seawater[J]. Small, 2025, **21**(26): 2503368.

[47] Li L F, Zou W R, Ye Q L, et al. Quasi-parallel nickel cobalt phosphide nanosheet arrays as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution and overall water splitting at large current densities[J]. Journal of Power Sources, 2021, **516**: 230657.

[48] Feng X G, Wang H X, Bo X J, et al. Bimetal-organic framework-derived porous rodlike cobalt/nickel nitride for all-pH value electrochemical hydrogen evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, **11**(8): 8018-8024.

[49] Cao J H, Hou S S, Wang G L, et al. Boosting alkaline/neutral hydrogen evolution reaction of nickel selenium by introducing carbon dopants[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, **969**: 118546.

[50] Tian F Y, Geng S, He L, et al. Interface engineering: PSS-PPy wrapping amorphous Ni-Co-P for enhancing neutral-pH hydrogen evolution reaction performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **417**: 129232.

[51] Shi X X, Wang C B, Jiang S Y, et al. Active interfacial perimeter in NbN-supported CoCu alloys for electrocatalytic nitrate reduction to ammonia[J]. ACS Catalysis, 2026, **16**(3): 2497-2508.

[52] Zhu Y, Wu X R, Wu Z X, et al. Europium oxide evoked multisite synergism to facilitate water dissociation for alkaline hydrogen evolution[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(49): 2409324.

[53] Xia W, Yuan K N, Cao X J, et al. Enhancing acidic water electrolysis *via* local electronic regulation of Ru/TiO_x catalyst with oxygen coordination unsaturated Ti sites[J]. ACS Catalysis, 2025, **15**(2): 768-779.