

溶液燃烧合成金属气凝胶电催化剂的研究进展

刘思宇¹, 蒋州权¹, 周锦骏¹, 段毅¹, 罗卫华^{1,2*}

(1. 中南林业科技大学材料与能源学院, 湖南长沙 410004;

2. 中南林业科技大学材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 湖南长沙 410004)

摘要:总结了溶液燃烧法合成金属气凝胶的基本原理与关键影响因素, 归纳了孔隙结构、纳米异质结构及界面连接类型等调控策略, 进一步综述了在电催化水裂解中的应用, 并对其研究方向和发展前景进行了总结与展望, 为金属气凝胶的可控制备、性能优化和应用提供理论依据与发展方向。

关键词:溶液燃烧; 金属气凝胶; 结构调控; 电催化; 裂解水

中图分类号: TB383; TQ116.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)10-0035-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.007

Research advances in solution combustion synthesis of metal aerogel electrocatalysts

LIU Si-yu¹, JIANG Zhou-quan¹, ZHOU Jin-jun¹, DUAN Yi¹, LUO Wei-hua^{1,2*}

(1. School of Materials and Energy, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Materials Surface & Interface Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: This review summarizes the fundamental principles and key factors governing the solution combustion synthesis of metal aerogels and discusses major structural regulation strategies, including the tailoring of pore architectures, nanoscale heterostructures, and interfacial connectivity. Recent advances in the application of metal aerogels to electrocatalytic water splitting are further reviewed. Finally, current challenges, future research directions, and development prospects are critically discussed, providing a theoretical foundation and practical guidance for the controlled synthesis, performance optimization, and broader application of metal aerogels.

Key words: solution combustion synthesis; metal aerogels; structural regulation; electrocatalysis; water splitting

氢能作为一种高效、清洁、储量丰富的二次清洁能源, 对实现国家“双碳”目标具有不可忽视的作用^[1]。在众多制氢路径中, 电催化析氢以电力驱动水裂解, 是绿色制氢的高效且环保途径, 但由于成本问题限制了电解水的广泛应用^[2]。故开发高效、稳定且可宏量制备的非/低贵金属催化剂对于实现和推动可持续发展具有重要作用。

金属气凝胶是由金属构成的纳米多孔网络结构的轻质固体材料, 因内部充满空气而得名。其将金属特有的优良导电性和高本征催化活性与气凝胶的结构优势相结合, 展现出作为电催化理想材料的潜力。金属气凝胶的主流制备方法是溶胶-凝胶法, 但由于成本较高、过程周期长且金属易被氧化, 阻碍了其工业化应用^[3]。将金属盐前驱体与有机燃料溶于水中, 引发自维持氧化还原反应, 自然形成高孔隙率和多级孔道结构的金属气凝胶, 溶液燃烧合成(SCS)法作为一种过程简单且快速的替代策略越来越受到人们的关注。

1 溶液燃烧合成金属气凝胶的基本原理与关键影响因素

1.1 基本原理

SCS法是科学家在研究金属胍羧酸盐化合物时发明的方法。金属胍羧酸盐^[4]具有复杂的晶体结构, 可以在125~250℃空气中进行分解, 产生大量气态副产物以及相应金属氧化物^[5]。该合成法最典型的特征是在分解过程中会产生大量的自燃气体混合物(NH₃、NO₂、N₂O₄等), 这种气化导致固体产物显著膨胀, 而且反应后温度迅速降低, 从而产物多孔且精细分散。实质是将有机燃料或其混合物溶解在金属盐的溶剂中而进行的自维持氧化还原放热反应^[6]。

SCS技术主要有2种模式^[7]: 第一种模式称为体积燃烧或者热爆炸, 均匀预热反应混合物至溶剂沸点, 再在恒温过程中游离水和一部分结合水蒸发, 进入预热阶段并以最快速率到达点火温度, 之后进入迅速冷却阶段; 另一种模式是自蔓延燃烧模式, 反

收稿日期: 2025-12-01; 修回日期: 2026-07-29

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2023JJ31009); 国家重点研发计划项目(2019YFB1503804)

作者简介: 刘思宇(2001-), 女, 硕士生; 罗卫华(1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米功能材料, 通讯联系人, lwh6803@163.com。

应溶液或凝胶中被局部加热以引发放热反应,以燃烧波形式沿其余体积自传播^[8]。

1.2 影响产物结构的关键合成参数

1.2.1 燃料种类

燃料不仅为反应提供了足够的热量,同时确保与金属离子形成稳定的配合物,从而促进溶液或凝胶中阳离子的均匀混合,防止在除水过程中金属离子的选择性沉淀^[6],因此燃料种类对金属气凝胶产物的结构有重要影响。例如,以尿素(CuO-U)、甘氨酸(CuO-G)为燃料合成了 CuO 金属气凝胶^[9],具有多孔性和海绵状,平均微晶尺寸分别为 155、290 nm。相比 CuO-G 、 CuO-U 材料表现出聚集的球状形态,这是由于使用尿素为燃料比使用甘氨酸所释放的气体要低。使用尿素、甘氨酸和乙二胺四乙酸(EDTA)为燃料制备了 ZnFe_2O_4 金属气凝胶^[10],以尿素为燃料制备的 ZnFe_2O_4 比甘氨酸和 EDTA 制备的 ZnFe_2O_4 形貌更均匀,粒径在 10 ~ 20 nm 之间,而 EDTA 为燃料可使得金属气凝胶的结晶度更高,在 XRD 图中可观察到最高峰强度。这是由于燃料的链长影响结晶度、晶体和颗粒大小,分子链较长的燃料在燃烧过程中会产生大量的气体释放。此外,燃料的络合性、溶解性也有重要影响,具有较大分子质量的燃料具有更多的金属阳离子配合物形成和溶解性的位点^[11]。

1.2.2 燃料/氧化剂比例

燃料与氧化剂比值(Φ)是调控反应热力学、燃烧温度以及最终产物微观结构的关键参数之一。He 等^[12]以甘氨酸为燃料探究了 Φ 值对合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 金属气凝胶结构的影响,发现 $\Phi=0.2$ 时样品具有不完整的晶体结构和严重的颗粒聚集; $\Phi=0.5$ 时晶粒相对分散,大部分呈多面体结构; $\Phi=0.8$ 时产物表现出完整的晶体结构,晶粒空隙最大。当 Φ 值越接近化学计量比,反应热达到最大值,燃烧最为充分,此时得到的产物的晶粒尺寸更均匀。但所有产物的晶粒尺寸都会随 Φ 值的增加至某一临界值,随后呈现下降趋势。以甘氨酸为燃料合成 Li_2ZrO_3 金属气凝胶进一步证明了调节 Φ 值可以影响材料的特性^[13]。研究发现材料尺寸随着 Φ 值的增加而减小,从 $\Phi=0.5$ 时的 40 nm 减小到 $\Phi=1$ 时的 18 nm。这是由于 Φ 值影响温度和释放的气体量,从而影响团聚程度。

1.2.3 燃料浓度

相对于以上 2 个因素,燃料浓度也是一个非常重要的参数。其影响燃烧过程的性质、最终金属气

凝胶的相组成、微观结构和其他材料特征。过量燃料在反应前沿提供还原气氛(H_2 、 CO),导致在后燃烧期形成纯金属。燃烧机制随燃料浓度的不同而发生转变:在较高燃料浓度下,燃烧模式由体积燃烧转变为自蔓延燃烧,这一动力学行为的改变对后续材料结构演化具有决定性影响。提高燃料浓度会显著提升燃烧反应温度,从而加剧产物纳米颗粒的烧结程度。以尿素与硫脲为混合燃料制备了硫化镍金属气凝胶,探究了产物相结构随燃料量的变化规律^[14],发现燃烧后的粉末由 $\alpha\text{-NiS}$ 、 NiS_2 、 Ni_3S_2 和 NiO 相组成。随着混合燃料中尿素量的增加,产物中的 NiO 相逐渐消失。当尿素与硫脲的摩尔比为 2:0.75 时 NiS 相的量最高。

2 SCS 法可控构建金属气凝胶的策略

2.1 孔隙结构的调控

金属气凝胶的孔隙结构对其后续应用具有重要影响。已有报道可以通过调节燃料与氧化剂比例来有效调控孔隙大小,然而该比例也会影响燃烧温度,在 900、950℃ 时,金属气凝胶呈团聚状,未充分形成微观结构,而当温度升高至 1 050℃ 时出现了大量闭合孔^[13]。此外,SCS 中混合相的存在可能会影响所得材料的孔隙宽度。通过以柠檬酸为燃料调控组分得到 Mg-Al 、 Zr-Al 、 Mg-Zr 和 Mg-Zr-Al 金属气凝胶^[15]。其中 $\text{Ca}/(\text{Zr-Al})$ 表现出 142.99 Å 的平均孔宽,这归因于合成期间由于 Al- 和 Zr- 金属氧化物之间的 Ca^{2+} 相互作用而形成的混合相。混合相的性质及其与基材的相互作用,会影响材料的总孔隙率和孔宽度。Chen 等^[16]采用溶液燃烧原位碳化法制备了平均粒径为 80 nm 的 Ni/WC/C 金属气凝胶,具有均匀的孔结构。当 Ni 的量从质量分数 5% 增加到质量分数 15% 时,金属气凝胶的孔径、孔体积和比表面积显著增加。当 Ni 质量分数为 20% 时, Ni/WC/C 具有孔径为 4.57 nm 的介孔结构。

2.2 纳米异质结构的调控

通过添加助剂控制反应程度可以实现金属气凝胶纳米异质结构的调控,一般温和的反应有利于各向异性生长,可形成纳米线、纳米片等异质结构^[17]。Soni 等结合 SCS 和水热法,在 In_2S_3 纳米花片上生长 BiOCl 纳米片,并将其置于 MnO_2 纳米线表面,合成了 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{MnO}_2/\text{BiOCl}$ 双 Z 型异质结构^[18]。 $\text{In}_2\text{S}_3/\text{MnO}_2/\text{BiOCl}$ 显示出较大的 BET 面积(66.02 m^2/g),电子顺磁共振测试表明其存在较高浓度的氧空位。

2.3 界面连接类型的调控

金属气凝胶在构建多级孔道和纳米构筑单元后,需要更进一步优化界面连接以确保其具有稳定的内部结构。以 Keggin 型结构的多金属氧酸盐为原料制备出包覆结构的 $W-La_2O_3$ 金属气凝胶^[19],具有亚微米 W 晶粒与纳米氧化物颗粒共存的最佳显微结构和形成过渡区的稳定晶界界面结构。使用 SCS 法通过调控不同组分制备得到的双金属铜镍金属气凝胶^[20],具有高度多孔的薄片和树枝状团聚体结构。使用微波辅助 SCS 合成了 Cu-Ni 相连接的双金属气凝胶^[21],由高度多孔的薄片和树枝状团聚体组成。使用 Monte Carlo 模拟了在 Cu-Ni 纳米颗粒之间距离为 0.2 nm 和直接接触下 Cu-Ni 颈部形成模式,其中距离为 0.2 nm 的 Cu-Ni 纳米颗粒在 60~80 K 聚结过程“延迟”,是由于颗粒需要移动更接近开始形成稳定颈部的过程。而颈形成之后增加温度可导致纳米颗粒中的偏析现象,其强度将取决于 Cu 和 Ni 微晶表面能的差异。早期合成阶段,包括粒子的预形成,对多元合金的相均质性有着显著影响。

3 金属气凝胶在电催化裂解水中的应用

SCS 兼具操作灵活性与工艺成熟度,能够实现优异的化学成分控制与相均匀性。金属气凝胶因低密度、高孔隙率和大比表面积而成为理想的催化材料,其纳米网络结构可为电催化提供丰富的活性位点,同时促进质量传输与电荷转移。以琼脂为有机燃料合成了 NiO 、 MoO_3 和 $NiMoO_4$ 金属气凝胶^[22],平均粒径为 2.5 nm。 $NiMoO_4$ 在电催化水裂解中的活性接近 Pt/C 的活性,Tafel 斜率也低于商业 $NiMoO_4$ 的 Tafel 斜率,为 48 mV/dec。通过调控 Φ 值制备得到 $FeTiO_3$ 金属气凝胶^[23],在析氧反应(OER)中只需 359.95、446.17 mV 的电位,就能达到 10、100 mA/cm² 的电流密度,且塔菲尔斜率低至 39.17 mV/dec。高比例的 $\alpha-Fe_2O_3$ 相显著提高了析氧反应的电催化性能。在甘氨酸体系中,提高 Φ 值利于 $FeTiO_3$ 的生成,碳的加入易诱发杂相形成;而在尿素体系中引入碳添加剂,则有助于稳定 Fe^{2+} ,从而提高 $FeTiO_3$ 的相纯度。此外通过调节 Φ 值还可以合成具有双功能(OER/ORR)的钠金属磷酸盐金属气凝胶^[24], $NaCoPO_4$ 在 1、0.1 mol/L NaOH 中,ORR 的 Tafel 斜率分别为 87、109 mV/dec,与商业 Pt/C 相当。而 $Na_2CoP_2O_7$ 具有更佳的 OER 活性,在 10 mA/cm² 的电流密度下只需 1.55 V 的低起始电位。通过掺杂改变催化剂的电子结构和表面性

质,可以优化催化剂的性能^[25]。Naresh^[26]采用 SCS 制备了不同组分的 ZnO 、Cr 掺杂 ZnO (ZnO/Cr)以及 Co 掺杂 ZnO (ZnO/Co)金属气凝胶,相比于其他催化剂,掺杂 5% Co 的 ZnO/Cr 在 1 mol/L KOH 中 10 mA/cm² 下显示出 403 mV 的较低 OER 过电位,Tafel 斜率也达到最低为 87 mV/dec。此外,所有催化剂在长达 18 000 s 的测试中均展现出优异的稳定性。将 SCS 结合其他方法制备催化剂可以获得更多的活性位点。SCS 协同置换反应实现了在 Cu 枝晶上外延生长纳米互连的过渡金属氧化物(TMO)金属气凝胶^[27],形成松叶状的形态,其中有序的枝晶结构与亲水表面协同作用。对于 OER 和 HER,催化剂在 10 mA/cm² 下分别达到 221、64 mV 的过电位,在 1.56、1.72 V 下分别输出 10、200 mA/cm² 的电流,并在 1 000 mA/cm² 下稳定运行 100 h 以上。采用 SCS 协同固相反应法成功合成了 Ni 掺杂的 $LiCrO_2$ 金属气凝胶^[28]。结构中部分 Li 空位的形成和阳离子的混合使层状有序度降低,Ni 取代可以诱导 Cr^{3+} 离子氧化成 Cr^{6+} ,并随后占据 Li 间隙位置,在层状 $Li_yCr_{1-x}Ni_xO_2$ 晶格中产生哑铃缺陷,有助于 Ni 掺杂的 $LiCrO_2$ 的 OER 活性提高。其中样品 $LiCr_{0.9}Ni_{0.1}O_2$ 在 10 mA/cm² 的电流密度下,Tafel 斜率为 63 mV/dec,过电位为 277 mV,表现出最佳的活性。将 SCS 法协同湿化学方法制备得到了 S,B-(CoFe)OOH-H 金属气凝胶^[29],具有 Co_3O_4 核支撑折叠的羟基氧化物结构作为圆形的壳。S,B-(CoFe)OOH-H 在 10、1 000 mA/cm² 的电流密度下 OER 反应所需过电位分别仅需 163、278 mV,在 1 mol/L KOH+0.5 mol/L NaCl 中,具有 46.7 mV/dec 的低 Tafel 斜率。

4 总结和展望

SCS 技术已成为制备金属气凝胶的流行快速制备方法,该技术不仅可实现多种元素的均匀掺杂,且可精准构筑单原子、高合金或碳包覆结构,在催化剂领域表现出巨大的应用潜力。然而,SCS 技术仍存在一定的局限性,主要包括粉末团聚问题以及不完全燃烧导致的有机杂质残留问题。当前基于溶液燃烧合成技术普遍存在一项关键缺陷,即合成后往往需辅以煅烧处理,导致其成为两步法技术。在多数低温燃烧条件下,活性溶液燃烧后会形成具有大比表面积的非晶态材料。为提高材料结晶度,通常需要延长煅烧时间。在今后的研究中,通过先进的原位测试手段如原位拉曼和原位红外以及原位 XPS

等深入探究燃烧反应过程中的机理,通过机器学习建立能够预测反应路径与产物性质的理论模型,再进行实验验证,避免实验的反复摸索和探究,则当前溶液燃烧合成技术面临的主要限制有望得到系统解决,从而实现 SCS 合成金属气凝胶在能源转换与存储、催化等领域的更广泛应用,并有望进一步拓展至光学与电子器件,以及生物医学应用等多个工业领域。

参考文献

- [1] Zhong T, Long X, Yao Z, *et al.* High value-added conversion of atmospheric pollutants and greenhouse gases: Assessment of bottlenecks and optimization strategies for mainstream catalytic technology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 521: 146145.
- [2] Jayabharathi J, Thanikachalam V, Thiruvengadam D, *et al.* A review on recent development of robust electrocatalysts enable unlocking efficiency of water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 102: 1432–1460.
- [3] Kim Y, Kwon I S, Kim S H, *et al.* Ligand-orchestrated transition metal aerogels: A tailored sulfur coordination strategy for superior oxygen evolution catalysis[J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(21): 9198–9210.
- [4] Edwards D A, Keily J F, Mahon M F, *et al.* New Group 2 metal hydrazinecarboxylates: A novel co-ordination mode for hydrazinecarboxylate in a polymeric, ten-co-ordinate barium complex[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1993, (23): 3471–3474.
- [5] Sisakyan N, Chilingaryan G, Manukyan A, *et al.* Combustion synthesis of materials for application in supercapacitors: A review[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(23): 3030.
- [6] Novitskaya E, Kelly J P, Bhaduri S, *et al.* A review of solution combustion synthesis: An analysis of parameters controlling powder characteristics[J]. *International Materials Reviews*, 2021, 66(3): 188–214.
- [7] Siddique F, Gonzalez-Cortes S, Mirzaei A, *et al.* Solution combustion synthesis: The relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(33): 11806–11868.
- [8] Yin Z, Li S, Li X, *et al.* A review on the synthesis of metal oxide nanomaterials by microwave induced solution combustion[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(5): 3265–3277.
- [9] Bilgin S, Alver Ü, Erdemir F, *et al.* Effect of fuel type on pseudocapacitance behaviour of CuO nanoparticles synthesized by solution combustion method[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2022, 45(4): 240.
- [10] Riyanti F, Purwaningrum W, Yuliasari N, *et al.* The effect of fuel on the physiochemical properties of ZnFe₂O₄ synthesized by solution combustion method[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2022, 46(6): 1875–1882.
- [11] Gachlou Z, Razavi A, Torabi N, *et al.* Magnetically separable Cu-Fe nanophotocatalyst with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation: Optimizing the fuel type and heating approach in the synthesis process[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 161: 112042.
- [12] He J, Zhang H, Zhao J, *et al.* Optimizing solution combustion method fuel ratios for enhanced electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 969: 172303.
- [13] Tripathi B M, Mohanty T, Prakash D, *et al.* Glycine-nitrate solution combustion synthesis of lithium zirconate: Effect of fuel-to oxidant ratio on phase, microstructure and sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(1): 136–144.
- [14] Ardebilchi M N, Masoudpanah S M, Bafghi M S, *et al.* Photocatalytic activity of nickel sulfide composite powders synthesized by solution combustion method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(2): 1266–1272.
- [15] Vijayaraghavan R A, Hashemi S M, Mahinpey N. CO₂ capture with Mg-, Al-, and Zr-assisted CaO-based sorbents in the calcium looping process under mild and realistic conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(11): 6114–6127.
- [16] Chen P, Tai Y, Fang Q, *et al.* Solution combustion synthesis of ternary Ni/WC/C composites with efficient electrocatalytic oxygen reduction performance[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(61): 38718–38726.
- [17] 伍虎, 唐贵平, 肖事成, 等. 对二维 Graphene/VS₂/BN 范德华多层异质结构作为 LIBs 的阳极材料的相关研究[J]. *电子学报*, 2024, 52(5): 1543–1552.
- [18] Chen Q, Wang S, Miao B, *et al.* Dual p-n Z-scheme heterostructure boosted superior photoreduction CO₂ to CO, CH₄ and C₂H₄ in In₂S₃/MnO₂/BiOCl photocatalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 663: 1005–1018.
- [19] Chen P, Xu X, Wei B, *et al.* Enhanced mechanical properties and interface structure characterization of W-La₂O₃ alloy designed by an innovative combustion-based approach[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2021, 53(5): 1593–1601.
- [20] Romanovski V, Sdobnyakov N, Roslyakov S, *et al.* Bimetallic CuNi nanoparticle formation: Solution combustion synthesis and molecular dynamic approaches[J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(52): 24844–24854.
- [21] Sdobnyakov N, Khort A, Myasnichenko V, *et al.* Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 184: 109936.
- [22] Rammal M B, Omanovic S. Synthesis and characterization of NiO, MoO₃, and NiMoO₄ nanostructures through a green, facile method and their potential use as electrocatalysts for water splitting[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 255: 123570.
- [23] Soltani A S, Beidokhti S M, Khaki J V, *et al.* The effect of carbon addition on the synthesis process and the physical/electrocatalytic properties of FeTiO₃ nanopowder produced by solution combustion synthesis method[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(22): 48041–48063.
- [24] Barpanda P, Gond R, Sada K, *et al.* Bifunctional electrocatalytic behaviour of sodium cobalt phosphates in alkaline solution[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(1): 153–158.
- [25] 牛杰, 王亮, 孟祥超, 等. Mo-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S@NiCo₂S₄ 掺杂-异质结体系的制备及其双功能光催化性能研究[J]. *聊城大学学报: 自然科学版*, 2024, 37(1): 36–45.
- [26] Naresh B. Electrocatalytic behavior of transition metal Cr and Co doped ZnO nanoparticles for oxygen evolution reaction[J]. *Materials Letters*, 2024, 373: 137095.
- [27] Deng Y, Sun Q, Wang T, *et al.* Epitaxial growth of nano-interconnected catalysts on Cu dendrites with fast gas bubble delivery for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, 702: 138821.
- [28] Soni V, Jaiswal S, Nigam K G, *et al.* Nickel-doped lithium-vacant layered Li_yCr_{1-x}Ni_xO₂: A potentially active electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(30): 19212–19226.
- [29] Badreldin A, Youssef K, El Ghenmy A, *et al.* Solution combustion synthesis of novel S, B-codoped CoFe oxyhydroxides for the oxygen evolution reaction in saline water[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(6): 5521–5536. ■