

超临界流体技术构建高性能催化剂的研究进展

方若彤, 瞿雄伟, 冯 怡, 宋晓宁, 赵跃航, 李国华*

(河北工业大学化工学院, 天津 300401)

摘要:系统综述了 4 类典型的超临界制备技术——超临界干燥、沉积、快速膨胀与抗溶剂法, 深入比较其工艺原理与性能特点, 并分析其工业化潜力与技术挑战, 为催化剂设计与绿色工艺开发提供理论参考。

关键词:超临界流体; 催化剂; 绿色制备; 催化性能; 工艺优化

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0041-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.008

Research progress on constructing high-performance catalysts using supercritical fluid technology

FANG Ruo-tong, QU Xiong-wei, FENG Yi, SONG Xiao-ning, ZHAO Yue-hang, LI Guo-hua*

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: This article systematically reviews four typical supercritical preparation technologies: supercritical drying, supercritical fluid deposition, rapid expansion of supercritical solutions, and supercritical anti-solvent method. It provides an in-depth comparison of their process principles and performance characteristics, and analyzes their industrialization potential and technical challenges, providing theoretical references for catalyst design and green process development.

Key words: supercritical fluid; catalyst; green preparation; catalytic performance; process optimization

在全球能源结构加快向低碳化转型, 我国“碳中和”目标日趋紧迫的背景下, 高效催化剂的研发和应用已经成为绿色合成的重要技术支撑。2023 年全球工业催化剂市场报告预测, 到 2028 年全球工业催化剂市场规模将突破 290 亿美元, 反映出现代工业对高性能催化剂的刚性需求。

目前常用的催化剂制备方法有浸渍法、沉积-沉淀法、超声还原法、化学气相沉积 (CVD) 和溶胶-凝胶工艺等, 虽然在工业上和实验室中应用很广, 但是构建高性能催化剂时已经渐渐暴露出多重的技术瓶颈。浸渍与沉积-沉淀法容易造成活性组分团聚, 破坏载体孔道结构, 影响催化剂的分散性与稳定性^[1]; 溶胶-凝胶法制备的材料比表面积偏低、孔隙分布不均, 热稳定性差, 限制了其在高温反应中的应用^[2]; CVD 工艺受前驱体蒸气压力和传质动力学的限制, 难以实现粒径、形貌的精确控制。大多数传统方法用大量的有机溶剂, 不仅增加环境负担, 还提高后处理成本和安全风险^[3]。

在此背景下, 超临界流体 (supercritical fluid, SCF) 既有气体的扩散性, 又有液体的溶解力, 超临界技术在催化剂制备方面具有独特的工艺优势。SCF 具有低黏度、高扩散系数、近零表面张力等物理

性质, 并且对温度、压力高度敏感, 可以实现精细调控^[4]。这些特性使其在催化剂制备中具有粒径控制、孔结构保持、活性位点分布优化等多重潜力, 可以成为绿色、高效的催化剂构建的新途径。

虽然已有研究开始探索超临界技术在催化剂制备中的应用, 但是现有的综述多集中于单一的方法或者特定的体系上, 缺少对不同的技术路线的系统性的比较以及工业化前景的综合评价。为填补这一空白, 本文中对 4 类典型的超临界制备方法——超临界干燥、沉积、快速膨胀、抗溶剂法的工艺原理、结构调控机制以及性能进行系统的整理, 重点分析各种方法在催化剂构建中的优缺点, 并讨论其在绿色制造和产业化应用中的发展前景。通过对 4 种方法建立技术演进图谱和应用对比框架后进行分析, 旨在给高性能催化剂设计、超临界工艺优化提供理论支持与实践参考。

1 超临界干燥法

超临界干燥技术 (supercritical drying) 在保持孔隙结构稳定的同时, 使比表面积指标得到提升, 因此被普遍视为制备高性能多孔催化剂载体的重要工艺方法^[5]。该方法的基本原理是: 通过准确调节体系

收稿日期: 2025-10-29; 修回日期: 2026-07-07

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (自由探索类基础研究) (246Z3707G)

作者简介: 方若彤 (2001-), 女, 硕士生; 李国华 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为二维材料与多相催化, 通讯联系人, ligh@hebut.edu.cn。

温度和压力参数,使溶剂达到临界状态并实现由液相向超临界态的转化,在这个过程中,气-液界面张力被消除,孔隙结构不会发生坍塌,颗粒不会发生聚集,材料得到了高效、无损的干燥。

以 SiO_2 气凝胶为例,传统干燥方法得到的样品比表面积在 $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 这个范围,经超临界流体技术实施改性处理之后,比表面积能够提升到 $800 \sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积也随之明显增大,这种高比表面积和大孔容的特性给活性组分赋予了大量吸附位点,进而有效改善了催化能力和反应效率^[6]。

超临界干燥法在解决传统沉淀法中的“杂相生成”和“粒径不可控”问题上也颇有建树。以 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 为例,传统沉淀法在低温煅烧时容易生成 CoCrO_4 等杂相,而且粒径分布较宽,不易实现精准调控。使用超临界干燥技术可以调节工艺参数,有效控制颗粒

尺寸和形貌,减少杂质的引入^[7]。

在光催化领域, TiO_2 基催化剂因具有高活性、稳定性好等特点被广泛使用。但是其禁带宽、紫外响应局限以及载流子复合率高等问题限制了性能的发挥^[8]。采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术相结合的办法,可以制备出粒径小($10 \sim 15 \text{ nm}$)、分布均匀的锐钛矿相 TiO_2 纳米粒子,大大提高光催化效率和稳定性。

李青等^[9]、张敬畅等^[6]进一步拓展了该技术,成功制备出 ZnO 、 TiO_2 - SiO_2 等复合光催化剂,所得催化剂均具有较好的分散性以及光催化性能,验证了超临界干燥在复合体系构建中的通用性。

表 1 总结了近几年来用超临界干燥法制备催化剂的典型研究,包括多种体系和应用场景,体现该技术在结构优化、性能提高方面的广阔前景。

表 1 超临界干燥法在不同催化体系中的应用与性能改进

催化剂	催化性能	结构改进	性能提升	催化体系类型	应用场景
CuZn 基催化剂 (CuZn-SC-P5) ^[10]	CO 转化率 55.8%, 总碳转化率 49.5%, CO_2 转化率 11.3%, 甲醇选择性 97.4%	BET 比表面积 $88.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径 9.2 nm , 形成均匀三维片状结构, 含丰富介孔, 形成大量 Cu-Zn 活性界面	CO 转化率、总碳转化率及 BET 比表面积均获显著提升	醇辅助低温甲醇合成(LT-MS)体系	合成气($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 29.5/4.9/62.6/3.0$)制甲醇
NiCo_2O_4 -MWCNT 纳米复合气凝胶 ^[11]	NC-CNT-15 修饰 GC 电极乙醇氧化峰值电流密度 $55.7 \pm 0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 催化速率常数 $k = 8.45 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 循环稳定性优异	MWCNT 形成互联纤维网络, NiCo_2O_4 纳米颗粒($30 \pm 5 \text{ nm}$)均匀吸附于 MWCNT 表面, 避免团聚, 两者相互作用良好	MWCNT 互联纤维网络与 NiCo_2O_4 纳米颗粒协同优化电极-电解液界面, 反应动力学提升, 导电性增强	电催化氧化	直接乙醇燃料电池和碱性燃料电池体系
FeO_x - ZrO_2 纳米结构催化剂 ^[12]	高分散性、多孔结构及优异储氧能力	消除气-液界面及毛细管力, FeZr-SC 形成多尺度孔结构	ZrO_2 分散 FeO_x , 减少高温还原下 Fe^0 团聚, Fe 掺杂 ZrO_2 增强 FeO_x - ZrO_2 界面作用, redox 稳定性提升	尾气净化	汽车三效催化剂(TWC)
碳气凝胶负载金属催化剂 ^[13]	理化性能优异: 比表面积 $664 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布适宜(平均 9.6 nm), 提供丰富活性位点; 良好导电性促进电子传输; 结构稳定性高	碳气凝胶(CA)具有 3D 互联球形碳颗粒结构, 比表面积 $664 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径 9.6 nm , 为金属颗粒提供高分散载体	CA 高比表面积与多孔结构增强金属分散度, 提升活性位点数量; CA 良好导电性降低电子传输阻力, 促进电荷转移	电化学	电化学水氧化及直接甲醇燃料电池

综上所述,超临界干燥法在催化剂构建中展现出多重结构与性能优势,主要体现在以下 3 个方面。

(1) 孔结构保持与活性位点增强: 该法可在干燥过程中有效消除气-液界面张力, 避免孔道坍塌与颗粒团聚, 从而维持材料的高比表面积与均匀孔径分布, 为活性位点的均匀分布与高效转化提供了物理基础。

(2) 形貌稳定性与运行耐久性提升: 在 SCF 环境下完成干燥过程, 可精准保留催化剂的原始粒径、形貌及孔道结构, 使其在复杂反应条件下仍具备良好的稳定性与选择性, 适用于长周期、高负荷运行体系。

(3) 择形催化能力与产物选择性优化: 得益于其可控的孔道结构与活性位点分布, 该法制备的催化剂可实现对特定反应物的选择性吸附与定向转

化,有效抑制副反应路径,显著提高目标产物的选择性,与反应收率,尤其适用于对催化精度要求较高的体系。

2 超临界流体沉积法

超临界流体沉积法 (supercritical fluid deposition, SCFD) 是一种利用 SCF 的高扩散性、溶剂化能力与抗溶剂效应,实现催化剂前驱体在载体孔道内均匀分布与可控沉淀的先进工艺^[14]。该方法可在温和条件下构建高分散性、结构稳定的催化剂体系,显著提升催化效率、选择性与循环稳定性。

在众多 SCF 中,超临界二氧化碳 (supercritical CO₂, scCO₂) 有着诸多优势,临界温度 T_c (31.1℃) 和临界压力 P_c (7.38 MPa) 相对适宜,且绿色环保、价格低廉,同时具有一定的惰性。此外,大部分有机金属盐可直接溶解到 scCO₂ 中,综其以上特点,scCO₂ 成为 SCFD 法的理想选择^[15]。本文中主要论述应用最广泛的 scCO₂ 沉积法在催化剂制备方面的研究与应用。

SCFD 制备催化剂的原理是:借助共溶剂等手段将催化剂活性组分前驱体溶解并均匀分散到 SCF 体系中,前驱体凭借 SCF 的高扩散性迅速扩散到载体的孔隙结构中。通过精准调控体系温度、压力等参数,可实现对催化剂的活性位点数量、孔隙率和密度的精准调控。

早期的 SCFD 技术主要用于制备金属负载型催化剂。一般情况下,纳米颗粒 (NPs) 的直径在 2~10 nm 时,就能具有较好的催化性能^[16]。为了实现 NP 尺寸的有效控制,常常将其沉积在高比表面积载体上,以增强颗粒的分散性,防止团聚。

目前,SCFD 技术已经成功地将多种负载型单金属 NPs 催化剂 (如 Pt、Pd、Cu、Ni 和 Ag 等) 和双金属 NPs 催化剂 (如 PtPd、PtCu、PtAu 和 AgAu 等) 制备出来^[17]。

在质子交换膜燃料电池催化体系的优化研究中,Elif 等^[18]成功将 SCFD 法应用于石墨烯纳米片负载铂金合金纳米颗粒 (Pt-M/GNPs) 的构建。该方法突破了传统分步合成工艺在粒径控制与分散性方面的技术瓶颈,仅通过一步沉积即可获得平均粒径为 1.6~2.1 nm 的高分散性合金纳米颗粒,为提升催化剂的电催化活性与稳定性奠定了微观结构基础。

近年来,SCFD 技术凭借高扩散性与界面调控能力,在电催化领域的应用研究持续深入。该法已广泛应用于多种高性能材料的可控制备,包括用

于 CO₂ 电还原反应的 Pd 基单原子催化剂^[19]、Cu 纳米颗粒负载碳纳米管 (Cu/CNT) 复合催化剂^[20],以及氮掺杂石墨烯基协同催化剂^[21]。上述催化剂均展现出优异的电子传输效率、反应选择性与结构稳定性,验证了 SCFD 技术在电催化领域的广泛适用性与性能优势。

为进一步突破 SCFD 技术在催化剂制备中的性能上限与工业化应用瓶颈,当前研究重点正逐步转向工艺参数的多维度协同优化。在 SCFD 法制备过程中,工艺参数的精细调控对催化剂结构与性能具有决定性影响:沉积温度与系统压力是调控 SCF 密度、黏度及溶解能力的关键变量,直接影响金属前驱体在载体孔道内的传质扩散速率,是决定催化剂比表面积、孔容及活性位点分布的主导因素;沉积时间则呈现明显的阶段性效应:在动力学控制阶段,延长沉积时间可线性提升活性组分负载量。但当负载量接近载体饱和阈值后,继续延时反而诱发颗粒团聚,导致比表面积下降 15%~20%,并引发催化活性的不可逆衰减;此外,前驱体浓度与 SCF 流速的协同调控可优化体系中前驱体的浓度分布均匀性,有效避免局部浓度过高引发的颗粒异常生长与结构缺陷^[22]。

综上所述,SCFD 法在催化剂构建中的核心优势可以归纳为以下 3 点。

(1) 活性组分分布均匀:SCF 具有高渗透性,可以突破载体孔道的传质阻力,使前驱体从表面到达内部孔道,实现均匀负载。

(2) 粒径、晶型和负载量的精确控制:通过调节超临界条件,可以精确控制前驱体的溶解度和沉淀速率,实现活性组分粒径、晶型的定向控制;通过前驱体浓度和沉积时间的协同优化,可以实现负载量的精细调节,防止团聚或者活性不足。

(3) 增强活性组分与载体之间的界面作用:在 SCF 中,前驱体缓慢沉淀到载体孔道内,可以和载体表面的羟基或者缺陷位点形成稳定的化学键,实现活性组分的“锚定”效应,提高催化剂的热稳定性和使用寿命。

3 超临界流体快速膨胀法

超临界流体快速膨胀法 (rapid expansion of supercritical solutions, RESS) 利用溶质在高密度 SCF 中的高溶解度,通过快速膨胀诱导体系瞬间过饱和,从而实现颗粒的快速析出与粒径控制。

在具体操作中,该工艺首先将催化剂活性组分前驱体或活性组分与载体材料的混合物,通过溶解

或分散的方式融入 SCF 体系,最终形成均相的 SCF 溶液。随后,SCF 溶液经专用喷嘴迅速膨胀至常压环境,体系在极短时间内达到高度过饱和状态,触发溶质的快速析出过程。该步骤可有效控制颗粒的成核速率与生长时间,从而获得粒径分布窄、形貌规整的超细颗粒^[23](具体操作流程见图 1^[24])。

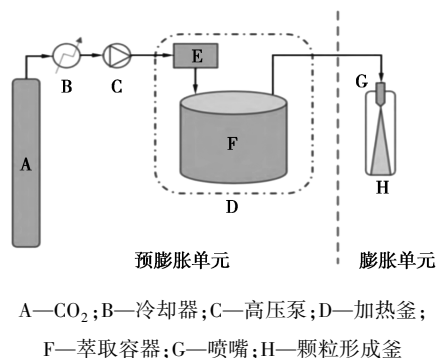


图 1 超临界快速膨胀 (RESS) 法的工艺流程示意图

从工艺特征来看,RESS 过程最显著的优势来源于 2 大核心机制:一是快速的机械搅动带来的体系均一性的提升,二是短时间内急速的降压引发的高效过饱和现象。这 2 大机制的共同作用,不仅能确保制备出的颗粒具有粒径小且分布均匀的特点,还赋予了产品诸多突出优势,包括颗粒纯度高、操作过程温度低,以及全程无毒无污染的绿色环保性。

1998 年, Sun 等^[25]首次提出了 SCF 快速膨胀至液体溶剂的新型工艺——RESOLV 法 (rapid expansion of a supercritical solution into a liquid solvent)。该方法的核心流程为:先将含金属盐的高温超临界有机溶液或低温 CO₂ 微乳液快速膨胀至另一种含有防聚剂与还原剂的液体溶剂中,促使体系反应生成金属单质或氧化物微粒;随后通过收集、干燥等后续处理步骤,最终获得目标纳米材料。相较于传统工艺, RESOLV 法的突出优势在于将反应过程与颗粒制备过程一体化,一方面有效减弱了溶液膨胀阶段的操作阻力,另一方面成功解决了微粒易发生再聚集的技术难题。基于该方法, Sun 等团队后续进一步合成出 Fe、Co、Ni、Ag、PdS 等一系列纳米催化材料^[26],为纳米催化领域提供了重要技术支撑。

根据上面的研究进展可以知道, SCF 在喷嘴内的流动状况十分复杂,优化喷嘴设计是实现 RESS 法的关键性技术突破的主要方向。研究人员通过改进喷嘴的形状、尺寸以及内部结构,使 SCF 在膨胀过程中达到更均匀、更快的状态,从而提升所制备催化剂的质量和性能;同时,通过精确控制工艺参数

(反应温度、体系压力、溶液浓度等),可以实现对催化剂粒径、形貌以及微观结构的定向控制。

近些年来, RESS 法的应用范围也不断扩大,已经广泛用于超细颗粒的制备以及药物颗粒的制备等。但 RESS 法在实际应用中仍存在明显的困难,主要是因为溶质在 SCF 中的溶解度有限。以常用的 scCO₂ 为例,对大多数无机盐或者金属前驱体的溶解能力比较差,严重限制了工艺的通用性。虽然可以选用其他的 SCF (超临界水、乙醇等),但是其操作条件苛刻、设备要求高,增加了工艺的复杂性与成本,限制了该方法的推广应用。

4 超临界抗溶剂法

超临界抗溶剂法 (supercritical anti-solvent, SAS) 用超临界流体作为抗溶剂,通过快速介入有机溶液体系,诱导催化剂前驱体溶液形成高过饱和状态,从而实现颗粒的快速析出以及粒径、形貌、晶型的精确控制^[27]。

相比于 RESS 法对溶质在 SCF 中溶解度的依赖, SAS 法通过引入有机溶剂作为前驱体载体,有效地避免了溶解度的限制。该方法只需要将溶质溶解到常规有机溶液中,用 SCF 的抗溶剂效应促使颗粒析出,就可以达到简化制备流程、扩大使用范围的目的。

SAS 法制备催化剂的工艺过程比较简单 (工艺流程见图 2^[28]),具体步骤为:首先将特定温度和压力条件下的 SCF (一般为 scCO₂) 通入沉降釜;待釜内温度、压力稳定后,泵入适量溶剂来构建均匀稳定的流动相体系;再通过高压溶液计量泵将催化剂前驱体溶液经喷嘴雾化后喷射到沉降釜中,完成颗粒析出。该工艺不需要复杂的操作步骤,从而有效地减少由于操作复杂性而造成的实验误差和结果的不确定性^[29]。

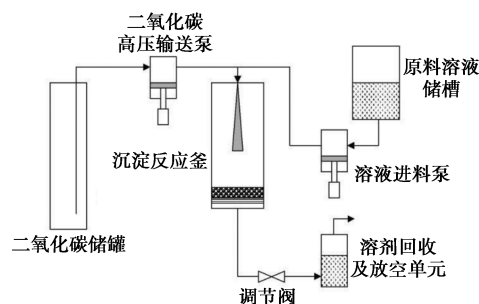


图 2 超临界抗溶剂 (SAS) 法的制备流程

与高温固相反应、苛刻条件化学沉淀法等传统

制备技术相比,SAS 法的制备过程一般在相对温和的工艺条件下进行,可以避免高温、高压等极端条件对催化剂微观结构和催化性能的破坏,这不仅有利于保持载体与催化剂活性组分的原有结构特性,还可以降低设备能耗,具有很好的工业应用前景。

随着工艺成熟与设备优化,SAS 法在多种催化

体系中展现出良好适应性与性能优势,已广泛应用于汽车尾气净化、生物柴油合成、废水处理及钙钛矿催化剂构建等领域。

表 2 系统梳理了 4 类典型超临界制备方法,并从工艺原理、产物形态、适用场景与关键优势等方面进行了深入比较。

表 2 四类超临界制备方法的工艺特征与适用性比较

方法	工艺特点	主要产物形态	关键优势	缺点	适用场景	工业价值
超临界干燥法	利用 SCF 替代液体溶剂,消除气液界面张力,避免孔道塌陷	高孔隙率、高比表面积的整体材料(气凝胶等)	孔结构保持完整,比表面积显著提升,颗粒分散均匀	设备成本高,干燥时间长,对热敏材料不适用	制备高性能多孔催化剂载体,保护已形成的精细催化剂结构	中等:在分子筛、气凝胶等催化剂应用较多,但成本限制大规模推广
超临界流体沉积法	将金属前驱体溶于 SCF,通过减压沉积在载体表面	载体表面的薄膜、涂层或纳米颗粒	活性组分分散均匀,可精确控制颗粒尺寸,适用于贵金属负载	前驱体需可溶解,工艺参数敏感	制备高分散纳米颗粒、低温负载或多孔载体内部负载催化剂,实现核壳/包覆结构精准构建	较高:在加氢、燃料电池催化剂潜力大,已部分实现工业化
超临界流体快速膨胀法	SCF 通过喷嘴快速膨胀至常压,溶质过饱和析出纳米颗粒	独立的、超细的、无溶剂残留的粉末颗粒	颗粒尺寸小,分布较窄,无溶剂残留	需高溶解度前驱体,产率低,设备堵塞风险	制备无载体的纯纳米催化剂粉末,制备高纯度活性相前体	较低:受限于前驱体溶解度,多用于实验室级纳米材料研究
超临界抗溶剂法	SCF(如 scCO ₂)作为抗溶剂,降低液相溶解度,诱导溶质析出	独立的、尺寸可控的纳米/微米颗粒	用 SCF 作抗溶剂解决溶解度问题,适用性广,可制备复合催化剂	颗粒形貌控制复杂,溶剂回收能耗高	制备低温负载热敏材料、高分组均匀性复合催化剂	中等偏高:在药物载体中应用较为广泛,催化剂领域需进一步工艺优化

5 总结与展望

超临界流体技术作为催化剂制备领域的重要革新力量,凭借独特的物理化学性质为高性能催化剂的构建提供了多维度解决方案。从技术演进角度看,4 类超临界方法各具优势:超临界干燥法在孔结构保护与载体构建方面表现突出,适用于多孔体系的后处理;SCFD 技术则以活性组分的精准负载为核心,适配贵金属催化剂与复杂载体体系;RESS 与 SAS 作为直接造粒工艺,在纳米前体与复合催化剂构建中展现出高度灵活性,其中 SAS 法通过抗溶剂机制有效突破溶解度瓶颈,并具有显著的工艺简化和适用性优势。

为了促进超临界技术在催化剂制备中的深入发展和产业化应用,未来的研究可以重点放在以下几个方面。

(1) 工艺集成和模块化设计:提高设备的兼容性以及操作的灵活性,降低工业应用的门槛。

(2) 智能参数调节和建模优化:利用数据驱动

的方法实现工艺的精准控制以及性能的预测,建立“工艺-结构-性能”关联模型。

(3) 多功能复合催化剂的构建:结合超临界技术实现结构-功能的协同设计,扩展催化剂在多相反应及耦合体系中的应用范围。

(4) 绿色溶剂体系及循环利用机制的研发:促进可持续制造体系的建立,减轻环境负荷,提高资源利用率。

超临界流体技术不仅代表着催化剂制备工艺的前沿革新,而且在绿色化工的转型和高性能材料体系的构建上具有战略性的作用。在未来催化科学中的应用前景和理论价值,亟需持续深化研究并开展跨领域协同探索。

参考文献

- [1] 彭胜攀,马子然,马静,等.负载贵金属的 γ -Al₂O₃ 催化剂的抗烧结策略[J].工程科学学报,2023,45(2):243-252.
- [2] Fayssal B, Rahima Z, Cherif M B, et al. Structural, morphological and optical properties of Sn doped zinc oxide thin films synthesis by

- sol-gel method for photocatalytic applications[J]. *Physica Scripta*, 2023, 98(8): 085924.
- [3] Shah A K, Tali A B. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 41: 67-82.
- [4] Gleidson C, García A C G, Víctor S, *et al.* Supercritical fluid (SCF)-assisted preparation of cyclodextrin-based poly (pseudo) rotaxanes for transdermal purposes[J]. *Drug Delivery and Translational Research*, 2023, 14(1): 103-115.
- [5] 刘松, 景显东, 刘英杰, 等. 超临界流体干燥技术的应用研究进展[J]. *低温与特气*, 2021, 39(2): 1-5.
- [6] 张敬畅, 高玲玲, 曹维良. 纳米 TiO_2 - SiO_2 复合光催化剂的超临界流体干燥法制备及其光催化性能研究[J]. *无机化学学报*, 2003, (9): 934-940.
- [7] Madoui N, Omari M. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) via Co-precipitation method[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2016, 26(5): 1005-1013.
- [8] Guo H, Hu Q, Chen Z, *et al.* TiO_2 -based hybrid nanoscale light source[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, 17(11): 2300375.
- [9] 李青, 张嘉婧, 张涵. 超临界干燥制备 TiO_2 /蒙脱土光催化剂及性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(10): 46-48.
- [10] Zhang P P, Peng X B, Yasunori A, *et al.* Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(24): 8410-8420.
- [11] Jayaseelan S S, Ko T, Radhakrishnan S, *et al.* Novel MWCNT interconnected NiCo_2O_4 aerogels prepared by a supercritical CO_2 drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(31): 13504-13512.
- [12] Seong G, Aida T, Nakagawa Y, *et al.* Fabrication of FeO_x - ZrO_2 nanostructures for automotive three-way catalysts by supercritical hydrothermal synthesis with supercritical CO_2 drying[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 147: 302-309.
- [13] Hussain A, Asim M, Samanci M, *et al.* Oxygen evolution reaction activity of carbon aerogel supported Pd-Ni-Al catalysts synthesized by microwave irradiation method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 81: 93-109.
- [14] Yousefzadeh H, Akgun I S, Barim S B, *et al.* Supercritical fluid reactive deposition: A process intensification technique for synthesis of nanostructured materials[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2022, 176: 108934.
- [15] Chen Y H, Cheng Y C, Rwei S P. Bio-based poly (imine-amide) materials with dynamic covalent adaptable networks: toward conductive composites and thermally moldable microcellular foams[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(45): 14794-14805.
- [16] Jiang Z, Zeng Y, Guo R, *et al.* Recent advances on CO_2 -assisted synthesis of metal nanoparticles for the upgrading of biomass-derived compounds[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 203: 114756.
- [17] Crone M, Trinkies L L, Dittmeyer R, *et al.* Deposition of Pd, Pt, and PdPt nanoparticles on TiO_2 powder using supercritical fluid reactive deposition: application in the direct synthesis of H_2O_2 [J]. *Molecules*, 2024, 29(9): 2142.
- [18] Elif D, Alkan S G, Bayrakçeken A Y. Simultaneously deposited Pt-alloy nanoparticles over graphene nanoplatelets via supercritical carbon dioxide deposition for PEM fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 874: 159919.
- [19] García J, Jiménez C, Martínez F, *et al.* Electrochemical reduction of CO_2 using Pb catalysts synthesized in supercritical medium[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 72-80.
- [20] Jiménez C, García J, Martínez F, *et al.* Deposition of Cu on CNT to synthesize electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO_2 : Advantages of supercritical fluid deposition technique[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 166: 104999.
- [21] Zhou Y Z, Yen C H, Hu Y H, *et al.* Making ultrafine and highly-dispersive multimetallic nanoparticles in three-dimensional graphene with supercritical fluid as excellent electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 4(47): 18628-18638.
- [22] 王焘. 采用超临界流体沉积技术制备具有高分散性 Pd-Cu 纳米粒子的催化剂[D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- [23] Michael T. Particle synthesis by rapid expansion of supercritical solutions (RESS): Current state, further perspectives and needs[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2022, 161: 105950.
- [24] 耿奎发, 吴龚鹏, 苗华明, 等. 超临界二氧化碳制备超细粉体的工艺研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2024, 30(2): 123-137.
- [25] Sun Y P, Rollins H W, Guduru R. Preparations of Nickel, Cobalt, and Iron nanoparticles through the rapid expansion of Supercritical Fluid Solutions (RESS) and Chemical Reduction[J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 11(1): 7-9.
- [26] Meziani J M, Pathak P, Beacham F, *et al.* Nanoparticle formation in rapid expansion of water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion into liquid solution[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 34(1): 91-97.
- [27] Xiong G W, Li Y C, Chen Z A, *et al.* Synthesis of oxygen Vacancy-Enriched POM heterostructure with enhanced Metal-Support interactions via supercritical Anti-Solvent method for ultratrace cysteine analysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 35(2): 2413216.
- [28] Martín A, Cocero M J. Micronization processes with supercritical fluids: fundamentals and mechanisms [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, 60(3): 339-350.
- [29] Hazaveie M S, Sodeifian G, Ardestani S N. Micro and nanosizing of Tamsulosin drug via supercritical CO_2 antisolvent (SAS) process [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2024, 84: 102847. ■