多孔陶瓷的直写成型工艺研究进展

王文禹^a, 刘洪军^{a,b}

(兰州理工大学 a.省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 b.材料科学与工程学院,兰州 730050)

摘要:多孔陶瓷内部含有大量三维孔隙,具有轻质、高强、高比表面积、低导热系数等特性,但是多孔陶 瓷的传统制备工艺对结构和性能的可控性较低,很难满足先进能源、航空航天、电子信息等领域的发展对 多功能高性能材料的需求。直写成型工艺是一种制造成本低、材料使用性广、技术可拓展性高的 3D 打印工 艺,不仅可以直接制备具有轻量化特点的多孔陶瓷,而且结合其他工艺可以实现多孔陶瓷的层级结构和多 功能化,有望实现设计与制造、材料与器件、结构与功能的一体化。介绍了直写成型法 3D 打印多孔陶瓷的 工艺原理,综述了直写成型法直接制备多孔陶瓷、直写成型结合乳液/泡沫法和冷冻干燥法制备层级多孔陶 瓷的研究进展。由于工艺柔性高,直写成型法能够与其他方法良好融合,以制备具有特殊结构和性能的多 孔材料,尤其是兼顾高强度、高孔隙率和形状可控性的层级多孔陶瓷。最后,总结了目前直写成型工艺制 备多孔陶瓷的优势和不足,并对打印材料性能、打印设备和主要应用领域的发展进行了展望。 关键词: 3D 打印;直写成型;乳液/泡沫法;冷冻干燥法;多孔陶瓷;层级多孔陶瓷 DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.04.020

中图分类号: TQ174.7; TQ174.6 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2023)04-0186-11

Research Progress in Direct Ink Writing Process of Porous Ceramics

WANG Wen-yu^a, LIU Hong-jun^{a,b}

(a. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, b. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: Due to a large number of three-dimensional pores inside, porous ceramics is characterized by lightweight, high-strength, high specific surface area, and low thermal conductivity. However, the traditional preparation processes of porous ceramics have a low controllability of structures and properties, which is difficult to meet the requirements of the development of advanced energy, aerospace, electronic information and other fields for multi-functional high-performance materials. Direct ink writing (DIW) is a 3D printing process with low cost, wide application of materials, and high expansibility. DIW process can not only directly prepare lightweight porous ceramic, but also realize the hierarchical structure and multi-function of porous ce-

- **Received:** 2023-01-08
- 基金项目: 国家自然科学基金 (52062029)

通讯作者:刘洪军(1974—),男,博士,教授,主要研究方向为先进材料及其成形技术。

收稿日期: 2023-01-08

Fund: National Natural Science Foundation of China (52062029)

作者简介:王文禹(1997—),男,硕士生,主要研究方向为陶瓷材料 3D 打印。

Biography: WANG Wen-yu (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: 3D printing technology of ceramic materials.

Corresponding author: LIU Hong-jun (1974-), Male, Professor, Research focus: advanced materials and their processing technology.

引文格式:王文禹,刘洪军.多孔陶瓷的直写成型工艺研究进展[J].精密成形工程,2023,15(4):186-196.

WANG Wen-yu, LIU Hong-jun. Research Progress in Direct Ink Writing Process of Porous Ceramics[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(4): 186-196.

ramics in combination with other processes. It is expected to realize the integration of design and manufacturing, material and device, structure and function. The principle of 3D printing of porous ceramics by DIW was introduced. The research progress of DIW methods for porous ceramics, DIW combined emulsion/foam or freezing drying methods for hierarchical porous ceramics was reviewed. Due to the high flexibility of the process, DIW process could be well integrated with other methods to prepare porous materials with special structure and properties, especially the hierarchical porous ceramics with high strength, high porosity and shape controllability. At last, the advantages and disadvantages of the preparation of porous ceramics by DIW process were summarized, and the development of printing materials, printing equipment and main application fields were prospected. KEY WORDS: 3D printing; direct ink writing; emulsion/foam method; freezing drying method; porous ceramics; hierarchical porous ceramics

多孔陶瓷具有密度低、强度高、比表面积大、渗 透性强、耐化学腐蚀及抗热震性强等优良性能,广泛 用于催化剂载体、耐火材料、吸声隔热材料、流体过 滤装置、分离装置、传感器装置、吸附剂、骨组织工 程等领域^[1-7]。常用的多孔陶瓷制备工艺有发泡法、 添加造孔剂法、固态烧结法、溶胶-凝胶法、有机(聚 合物)泡沫浸渍法、冷冻干燥法等^[8]。这些工艺制备 的多孔陶瓷内部孔隙大多随机分布,很难获得规则分 布或梯度分布的孔隙,材料的结构可设计性差。现代 工程材料的未来趋势是结构性能一体化 ,对结构和性 能的可设计性提出了更高的要求,迫切需要开发结构 功能精确可控的多孔陶瓷制备工艺。

通过 CAD 建模和材料分层堆积 ,3D 打印工艺可 以自由成型立体结构,为多孔陶瓷的结构可控提供了 一种有效的解决方案^[9-13]。直写成型工艺 (Direct Ink Writing, DIW)具有设备简单、制造成本低、成型精 度较高、工艺灵活等优势, 被广泛用于 3D 打印多孔 陶瓷^[14-15]。DIW 工艺源于美国 Sandia 国家实验室提出 的自动注浆成型技术(Robocasting),可以用于打印具 有合适流变行为的陶瓷浆料,是一种结合了零件设计 自由度、材料多功能性和工艺稳定性的先进陶瓷制备 方法。DIW 工艺不仅可以直接 3D 打印具有轻量化特 点的多孔陶瓷,而且通过结合冷冻干燥等方法可以实 现多孔陶瓷的层级结构和多功能化。文中介绍了 DIW 法 3D 打印多孔陶瓷的工艺原理,综述了 DIW 法直接 制备多孔陶瓷、DIW 结合乳液/泡沫法和冷冻干燥法制 备层级多孔陶瓷材料的研究进展,结构梗概见图1。

1 多孔陶瓷的 DIW 工艺原理

直写成型工艺示意图见图 2^[16]。首先,通过建模 软件设计 CAD 模型,在切片软件上设置好打印路径 和直写工艺参数,配制适合打印的陶瓷浆料。然后, 将陶瓷浆料装载于料筒中,通过挤出装置从喷嘴呈丝 状挤出 , 挤出头根据计算机控制的路径运动 , 将挤出 丝按一定规则在立体空间中逐层堆积成型,挤出丝按 一定的间隔规律排列,形成多孔结构素坯。最后,3D





图 2 直写成型工艺原理^[16] Fig.2 Schematic diagram of direct ink writing process^[16]

打印的素坯一般需经过脱胶和烧结等后期处理工艺 得到多孔陶瓷。

陶瓷浆料是 DIW 工艺的关键,需要具有良好的 挤出性和自支撑性。浆料若过于黏稠,很难从喷嘴挤 出;过于稀薄,可能导致打印制件变形或垮塌。因此, 陶瓷浆料应是类似图 3a 所示的具有剪切变稀特性的

非牛顿浆料,即黏度随着剪切速率或剪切应力的增大 而减小,使得浆料在一定的挤出压力和挤出速度下能 够从喷嘴顺利挤出;浆料还应具有储能模量大于损耗 模量的特征(图 3b),使得浆料挤出后保持形状不变、 结构稳定^[17-18]。为了改善浆料的流变性能,可以添加 增稠剂、表面活性剂或易挥发的溶剂。大部分陶瓷浆 料还要求有较高的固相含量,避免 3D 打印的素坯在 干燥或烧结过程中收缩变形过大。



图 3 DIW 工艺所用陶瓷浆料的性能^[17] Fig.3 Properties of ceramic ink for DIW process^[17]: a) apparent viscosity as a function of shear rate; b) G' and G" as a function of shear stress



图 4 DIW 工艺制备的典型框架模型 Fig.4 Typical scaffold model prepared by DIW process

为更好地满足不同情况下的使用要求,3D 打印 的多孔陶瓷结构应该进行特定设计以满足个性化需 求。但是到目前为止,对于多孔陶瓷的结构设计还没 有一套明确的标准来进行规范,不过有一些优化方向 可以作为参考,比如拓扑优化、形状优化及材料优化 等。图 4 是 DIW 工艺所制备多孔陶瓷的典型框架结 构模型,框架结构由挤出口直径和挤出丝间距等参数 决定,材料中的大尺寸规则孔隙可以通过挤出丝的分 层搭建进行调控。

DIW 工艺制备的素坯经过烧结才能获得最终的 多孔陶瓷,由于框架结构很难承受过高的压力,烧结 一般在常压或真空负压下进行。首先,干燥去除素坯 中残余的水分;然后,有机添加剂的脱脂排胶和某些 无机物的矿物反应随温度的升高而发生;最后,陶瓷 粉末和反应产物在高温下发生固液相烧结 ,多孔陶瓷 强度达到峰值并趋于稳定,挤出丝会出现不同程度的 收缩。烧结使挤出丝中陶瓷材料致密化,最终使多孔 陶瓷具有高强度。对 DIW 工艺制备的多孔陶瓷来说, 烧结过程不仅决定了材料性能,也对变形和精度有着 重要影响。除了最常见的常压烧结、真空烧结和气氛 烧结外, DIW 多孔陶瓷的烧结还可以采用放电等离 子烧结^[19]、微波烧结及闪光烧结^[20]等快速烧结方法, 除此以外,冷烧结工艺^[21]能够在低温下致密化陶瓷, 两步烧结(TSS)^[22]可以制备晶粒小、密度高的多孔 陶瓷。DIW 多孔陶瓷烧结涉及到方法、温度、气氛、 压力等因素,需要根据陶瓷材料、结构特点和具体工 艺要求选用烧结工艺。

2 DIW 法直接制备多孔陶瓷

基于以上工艺原理,采用以树脂作为分散剂的陶 瓷浆料可以制备框架结构多孔陶瓷。Pierin等^[23]用有 机硅树脂作为预陶瓷聚合物,并加入少量氧化石墨烯 (GO)以减少开裂和降低收缩率,通过 DIW 工艺制 备了框架结构多孔 SiOC 陶瓷(图 5),孔隙率约为 64%,抗压强度为(2.5±0.97)MPa,挤出丝直径约 为 120 µm,证明了用 DIW 工艺打印微米级框架结构 多孔陶瓷的可行性。

树脂基浆料的组分选择较窄,且树脂对打印坯体 的后期脱胶烧结有一定影响,因此,DIW 工艺多使 用水基浆料来制备多孔陶瓷。Li 等^[24]配制了 40%(质 量分数)的水基 TiO2 浆料,制备了微米尺度的二维 螺旋结构、三维框架结构、圆柱形结构和半锥形结构, 体现了直写成型异型结构陶瓷的可设计性。水基浆料 中一般需加入有机助剂,以有效改善浆料的流变性能 和打印素坯的强度。Elsayed 等^[25]通过将 Ti₂AlC 粉末 分散在含 PVA 和 PEG 的水基溶液中,制备了适合 DIW 打印的浆料, 3D 打印出了具有可控孔隙率的多 孔 Ti₂AlC 材料(图 6), 其孔隙率为 44%~63%, 抗压 强度为 43~83 MPa。Tang 等^[26]配制了以 Al₂O₃-高岭 土-1%(质量分数)纳米 MgO 作为粉体、以 PVP 为 助剂的水基浆料体系,用于 DIW 工艺打印多孔陶瓷 (图 7),结果表明,陶瓷框架结构清晰,烧结后的 形状仍然保持完好不变形。



d 含质量分数0.1% GO 的打印素坯

e 交联后的含质量分数 0.1%GO 的打印件

f 热解后的含质量分数 0.1% GO 的打印件

图 5 DIW 法制备的框架结构多孔 SiOC 陶瓷^[23] Fig.5 Porous SiOC with scaffold structure prepared by DIW process^[23]: a) as printed (without GO); b) after cross-linking (without GO); c) after pyrolysis (without GO); d) as printed (with 0.1wt.% GO): e) after cross-linking (with 0.1wt.% GO); f) after pyrolysis (with 0.1wt.% GO)



d 图 a 中丝间距最小的试样微观形貌

e 图 a 中丝间距居中的试样微观形貌

f图 a 中丝间距最大的试样微观形貌



Fig.6 Porous Ti₂AlC prepared by DIW process^[25]: a) macro morphology of sintered scaffolds with different spacing between the filaments; b) macro morphology of cross-section of scaffolds; c) micro morphology of cross-section of scaffolds;
d) micro morphology of scaffolds with minimum spacing between the filaments in Fig.a; e) micro morphology of scaffolds with maximum spacing between the filaments in Fig.a; f) micro morphology of scaffolds with maximum spacing between the filaments in Fig.a;





如果浆料中添加有机黏结剂等物质,在后期干燥烧结过程中可能导致结构收缩和变形。Xu 等^[27]使用 无机黏结剂磷酸二氢铝(Al(H₂PO₄)₃, AP)作为陶瓷 前驱体,通过 DIW 工艺制备了框架结构 Al₂O₃多孔 陶瓷,结果表明,使用无机黏结剂制备的多孔陶瓷力 学性能好,收缩率低,其线性收缩率小于 5%,远低 于使用有机黏合剂的陶瓷,该项工作为制备收缩率 低、保真度高的多孔陶瓷提供了可行性。

DIW 工艺由于框架结构可设计和孔隙率可控, 在轻量化的前提下,能够实现多孔陶瓷的性能优化, 不仅是力学性能,在其他物理性能方面也体现出优势。Maurath等^[28]采用 DIW 工艺制备出了挤出丝直 径 200 µm 的多孔陶瓷材料,以六边形蜂窝结构打 印的材料在压缩状态下具有极高的比强度,比常规材 料高 2~3 倍。Sesso 等^[29]制备的多孔超高温二硼化锆 陶瓷整体材料的孔隙率在 72.5%~77%之间,单丝的性 能测试结果表明,其弯曲强度为 0.97~10.4 MPa,特 征强度为 3.58 MPa。Chen等^[30]制备了堇青石多孔陶 瓷,当固相含量为 68%时,其最大容重为 2.37 g/cm³, 平均收缩率为 1.58%,热膨胀系数仅为 1.69×10⁻⁶ K⁻¹, 打印样品在 1 400 ℃下烧结 4 h,其抗弯强度和抗压 强度分别可达(23.7±5.5)(65.6±7.3) MPa。Goulas 等^[31]通过 DIW 法制备了钼酸铋 (BMO) 微波介质陶 瓷,打印样品在 640~670 ℃烧结 2 h 后,相对介电常数 和介电损耗 tan δ 的最大值分别为 35.7±0.18 和 0.000 4, 最高密度为 (6.03±0.01) g/cm³,对应的相对密度约为 93%。

因此,DIW 工艺直接制备的多孔陶瓷结构和性 能可控性良好,可根据要求自由设计三维结构,可打 印的材料种类多。DIW 打印的素坯在后期需要进行 完全烧结,从而得到框架结构的大孔陶瓷材料,有 时也可在不完全烧结的情况下获得层级多孔陶瓷材 料,以满足特殊要求,比如通过熔体浸渗制备互穿 网络金属基复合材料^[32]等。图 8 是使用 DIW 工艺结 合部分烧结法来制备的层级孔隙结构的多孔 SiC 材 料^[17],在较低的烧结温度(1500℃)下,孔隙率可 控制在 60%~85%之间,宏观孔隙由打印框架结构决 定,挤出丝内颗粒间的微细孔隙通过控制部分烧结 工艺形成。

DIW 法的工艺柔性高,除了直接制备多孔陶瓷, 还可以和其他方法进一步融合以制备特殊结构和性 能的多孔材料^[33],尤其是层级多孔陶瓷。下面重点介 绍 DIW 法和乳液/泡沫法、冷冻干燥法相结合制备层 级多孔陶瓷的新工艺。



a 框架结构

b 丝材表面孔隙

c 丝材表面的 SiC 颗粒

图 8 DIW 法制备的层级多孔 SiC 材料^[17] Fig.8 Hierarchically porous SiC prepared by DIW process^[17]: a) scaffold structure; b) surface of filament: c) SiC particle on the surface of filament

3 DIW-乳液/泡沫法制备层级多孔 陶瓷

DIW 工艺结合乳液/泡沫法可以制备层级多孔陶 瓷,其工艺原理如图9所示^[34]。共有3条工艺路线: 路线I:配制初始陶瓷悬浮液,经凝胶化调控为适合 打印的陶瓷浆料,可用常规 DIW 工艺获得三维框架 结构的多孔陶瓷;路线 II:初始陶瓷悬浮液经乳化/ 泡沫化过程,可以直接注模成形为传统微米级多孔陶 瓷;路线 III:将 DIW 工艺和乳化/泡沫作用相结合, 将不同尺度的孔隙整合在同一陶瓷材料中,形成具有 层级孔隙结构的多孔陶瓷。

Minas 等^[34]通过改性 Al₂O₃ 粉体获得了稳定性和 流变性能优异的乳液/泡沫,采用 DIW 工艺制备了层 级多孔 Al₂O₃ 陶瓷(图 10),毫米级孔隙通过 3D 打 印框架结构进行调控,微米级孔隙由乳化工艺参数决 定,孔隙率可以通过表面活性粒子和聚乙烯醇进行调 控,得到孔隙率为 88%和 93%的样品,其抗压强度分



Scaffold with porous filaments

图 9 DIW-乳液/泡沫法制备多孔陶瓷的路线^[34] Fig.9 Routes of porous ceramics prepared by DIW-emulsion/foam process^[34]



图 10 DIW-乳液/泡沫法制备的层级多孔 Al₂O₃ 陶瓷^[34]

Fig.10 Hierarchical porous Al₂O₃ ceramics prepared by DIW-emulsion/foam^[34]: a) DIW process; b) printed scaffold; c) SEM images of porous structures printed by DIW

别为 16、8 MPa,表明具有高相对抗压强度和低密度 的陶瓷材料可以采用这种工艺制备。Chan 等^[35]将 Al₂O₃稳定乳液和 DIW 工艺结合,构建了具有分级孔 隙的框架结构,烧结后的多孔陶瓷平均孔隙率为 78.7%。Zhang 等^[36]通过调节悬浮液 pH 值使薄水铝 石泡沫凝胶化,使其流变特性适合 DIW 打印,制备 出层级多孔薄水铝石陶瓷,该陶瓷具有可调控的三级 孔隙结构,毫米级孔隙的框架结构由 DIW 工艺决定, 微米级孔隙由泡沫模板决定,纳米级孔隙由烧结温度 控制,当烧结温度在 1 200 ℃以下时,泡沫陶瓷的比 表面积可达 300~400 m²/g,这种工艺制备的层级多孔 陶瓷可以兼顾高强度、高孔隙率和形状可控性。

大多研究报道都是通过调节 pH 值使乳液/凝胶 适合于 DIW 打印,除此之外,还可以通过添加剂取 代 pH 值调节来控制打印材料的流变性能。Liu 等^[37] 在 Al₂O₃ 悬浮液中分别添加聚乙烯亚胺(PEI)或 Pluronic F-127 使之凝胶化,采用 DIW 工艺制备了层 级多孔 Al₂O₃ 陶瓷,其孔隙率为 73.7%~79.3%,抗压 强度为 1.53~9.61 MPa,比能吸收为 0.33~2.67 J/g, 由于两种添加剂的胶凝机理不同,得到的多孔陶瓷 微观结构也有所不同,可以通过添加剂调控材料结构 和性能。

Yang 等^[38]研制了一种基于超分子胶束的新型 3D 打印凝胶,利用 DIW 工艺制备了尺寸可控的层级多 孔 Al₂O₃ 陶瓷。超分子胶束的凝胶具有很好的剪切变 稀行为,而且不使用有机溶剂,有利于从喷嘴挤出, 适合 DIW 打印。除此之外,超分子胶束作为模板可 以精确控制微米级孔隙,同时,毫米级和纳米级孔隙 可分别通过 3D 打印工艺和干燥工艺进行精确调控, 这种结构的多孔氧化铝陶瓷具有良好的力学性能,同 时,多孔结构降低了热传导,使其具有良好的隔热性 能。Jin 等^[39]将 DIW 工艺与生物发泡 (Biomedical Foam, BF)相结合制备了多孔 Si₂N₂O 陶瓷,采用廉 价的商业酵母用作生物发泡剂。酵母含量会影响陶瓷 孔隙率和力学性能,随着酵母含量的增加,孔隙率从 (61.5±4.3)%增大到(71.0±4.5)%,相对的抗压强 度从(33.1±2.6) MPa 降低到(8.3±1.5) MPa, 该方法 进一步拓宽了 DIW 打印层级多孔陶瓷的工艺路径。

大部分用于打印的浆料需要加入预陶瓷树脂^[40-41] 和可光聚合的有机物^[42-43]以保证凝胶化效果。Ren 等 ^[44]配制了不添加聚合物的 Al₂O₃-MgO-SiO₂ 的凝胶 体系,MgO 水化后原位形成 Mg(OH)₂ 胶体网络,使 得打印凝胶具有较好的流变性能,并通过 DIW 工艺 制备了蜂窝状的层级多孔框架结构。结果表明,三角 形蜂窝结构材料的总孔隙率为 87.7%,抗压强度为 5.1 MPa。在总孔隙率为 95.3%时,四边形蜂窝框架 结构的抗压强度为 2.5 MPa。与其他类似报道相比, 该研究制备的框架结构在相对较高的孔隙率下具有 较好的力学性能。

因此,DIW 工艺结合乳液/泡沫法可以制备从纳 米级到毫米级的层级多孔陶瓷,使用泡沫或乳液制 备的孔隙可以是开孔的,也可以形成闭孔,更有利 于多尺度孔隙的控制。但是该工艺对打印材料的配 制及其流变性能要求很高,而且有些溶剂可能对环 境有害。

4 DIW-冷冻干燥法制备层级多孔陶瓷

将 DIW 打印和冷冻干燥法相结合是另一种制备 层级多孔陶瓷的新工艺。冷冻干燥法在低温条件下使 陶瓷浆料冻结,其中的液相定向或非定向结晶凝固, 然后在低压或真空环境中升华,成型的陶瓷相经烧结 得到多孔陶瓷^[45-46]。很多研究者将其与 DIW 工艺结 合制备层级多孔陶瓷,在冷冻条件下进行浆料挤出和 打印成形,打印过程中将浆料中的液相冻结,成形后 的坯体进行冷冻干燥,结晶液相升华后留下固相部 分,烧结后形成多孔陶瓷材料,材料中的孔隙实际上 是液相结晶后的形状。

将 DIW 工艺与冷冻干燥法相结合,用 Al₂O₃/莰 烯浆料可以制备具有仿生宏/微孔结构的多孔 Al₂O₃ 陶瓷^[47]。挤出丝可以按照互相垂直的堆积顺序搭接, 因此,可以构建相互连通的大孔和微孔框架结构。莰 烯可以通过冷冻干燥去除,提高了制备效率。多孔陶 瓷中平行微孔方向的抗压强度高于垂直微孔方向,说 明有序排列的微孔可以影响框架结构的力学性能。通 过调整浆料中的 Al₂O₃ 含量,可调节多孔陶瓷的孔隙 率和抗压强度。Al₂O₃ 含量(体积分数)从 25%降低 到 15%时,孔隙率从 37%增大到 58%,抗压强度由 (9.5±0.8) MPa 增大到(29.3±7.6) MPa。利用这种 工艺方案还可以由含有微孔的空心挤出丝构建层级 多孔 Al₂O₃ 陶瓷材料(图 11),材料的孔隙率高达 74%~86%,抗压强度为 5~12 MPa^[48]。

微电极需要在极小的面积上具有高的电容量,从 而为电子装置提供足够能量。低温直写成型技术是一 种结合了 DIW 工艺和冷冻干燥技术的微电极制备技 术,使用在低温(低于-20℃)下冻结的浆料已成功 制备了多孔 LiFePO₄(LFP)、Li₄Ti₅O₁₂(LTO)和 SiO@C/石墨烯电极^[49-50]。DIW 工艺可以制备出定制 设计的电极结构,再通过冷冻干燥处理形成层级孔, 增强了电解质的渗透和 Li⁺的传输,同时促使碳纳米 管(CNTs)在整个电极中形成互连的导电网络,从 而促进电子快速转移^[51]。与室温 DIW 工艺相比,这 种工艺具有可定制几何形状、多孔结构和电化学反应 动力学更好的优点,可以制造具有更高孔隙率 (>60%)的电极,与涂层法制备的电极相比,3D 打 印电极显示出更好的速率容量和循环稳定性。



a 3D 共挤工艺

b 由含大量微孔的空心丝构建的多孔陶瓷框架

图 11 DIW-冷冻干燥法制备由空心挤出丝构成的多孔陶瓷示意图^[48]

Fig.11 Schematic diagrams of porous ceramic scaffold structure prepare by DIW-freezing drying process with hollow filaments^[48]: a) 3D co-extrusion process; b) porous ceramic scaffolds consisting of highly microporous hollow filaments

层级多孔陶瓷在骨移植材料制备中也具有良好 的表现。Song 等^[52]结合 DIW 工艺和冷冻干燥法,制 备了用于骨细胞培养的层级多孔羟基磷灰石(HAP) 材料,打印工艺决定了毫米或亚毫米尺度大孔隙的形 成,微观孔隙则由冷冻干燥过程进行调控,该框架结 构具有各向异性的的抗压强度,与冷冻铸造方向平行 的压应力可达到 22 MPa,极限应变为 4.4%。

将 DIW 工艺与冷冻干燥法相结合制备的多孔陶 瓷材料中孔隙大部分为开放孔,与基于乳液/泡沫法 相比,浆料配制简单,对环境友好,可在骨架中形成 各向异性微孔隙且孔隙可控性良好。

总结和展望 5

为了更直观地了解不同工艺和材料的特点,表 1 总结了以上工艺所制备的典型多孔陶瓷的材料和 性能。

DIW 工艺操作简单、制造成本低、适用范围广, 可用于多孔陶瓷的高柔性制造,只要预先设计出 CAD 模型即可打印成型,但是 DIW 工艺制备多孔陶

瓷也存在一些局限。目前,打印制件往往规格较小、 效率较低,打印过程对浆料的性能要求高,浆料的制 备、保存和使用过程需要小心处理,组分、环境和工 艺的波动对成型质量可能造成较为严重的影响。 浆料 中的水基或有机溶剂容易挥发,需要及时处理打印素 坯,避免造成变形和开裂。采用 DIW 工艺制备的多 孔陶瓷虽然具有大孔径,但精度相对较低,挤出丝层 积形成的外观显得比较粗糙。因此,除了陶瓷浆料和 制造工艺,新的制造路径和制造过程的精确控制还需 要进一步完善。

目前,大多数陶瓷材料 3D 打印的研究还集中在 陶瓷制备致密化方面。随着 3D 打印技术的进步和应 用领域的更高需求,多孔陶瓷 3D 打印的研究和应用 越来越多。DIW 工艺制备的多孔陶瓷不仅具有陶瓷 材料的本征特性,还兼具多孔结构连通性好、比表面 积大和抗热震性好等优点,在吸附和催化载体^[53-55]、 能量储存传输^[56-57]等领域已经展示出较强的应用潜 力,在骨组织制备方面的研究和应用最多。动物骨骼 具有多孔性和个体差异性的特征,而且骨外层和内部 的结构和孔隙率也不同, DIW 工艺可定制大孔隙及

DIW 工艺制备典型多孔陶瓷的材料和性能 表 1

Tab.1 Materials and properties of typical porous certaintes prepared by D1W process				
Process	Material	Compressive strength/MPa	Porosity/vol.%	Reference
DIW	SiOC	2.5±0.97	64	[23]
	Ti ₂ AlC	43-89	44-63	[25]
	ZrB_2	3.58	72.5-77	[29]
	Cordierite	65.6±7.3		[30]
DIW+Emulsion/Foam	Al_2O_3	16	88	[34]
	Al_2O_3		78.7	[35]
	Al_2O_3	1.53-9.61	73.7-79.3	[37]
	Si_2N_2O	33.1±2.6	61.5±4.3	[39]
DIW+Freezing drying	Al_2O_3	29.3±7.6	58	[47]
	Al_2O_3	5-12	74-86	[48]
	HAP	22		[52]

martial of trained normal commiss premared h Tab 1 Matariala DIW -

层级多孔陶瓷的优势非常适合骨组织的需求。打印材 料是能否制备出力学性能和生物匹配性良好的多孔 结构骨组织的关键,磷灰石基材料^[52,58]的力学性能相 对较差;硅酸盐基材料^[59]虽然强度较高,但降解速率 较快;对多孔玻璃材料也进行了应用尝试^[60],今后还 需进一步研究和探索骨组织的 DIW 打印材料。DIW 打印设备设计的新方案也在不断研发,在目前常用单 材料挤出设备的基础上,开发面向形状更复杂制件的 多材料挤出设备是未来的发展方向。已经有研究用双 材料挤出制备了高岭土-重晶石梯度功能陶瓷^[61],三 材料挤出设备也为多孔陶瓷的 DIW 制备提供了新的 选择^[62]。

6 结语

本文主要介绍了 DIW 工艺直接制备的多孔陶 瓷,以及 DIW 工艺结合乳液/泡沫法和冷冻干燥法制 备的层级多孔陶瓷。DIW 工艺制备多孔陶瓷能够实 现大比表面积和孔隙率可控,生成的周期性特征孔隙 有规律而不是随机的,从而更有效地调控多孔陶瓷的 性能,还可结合其他工艺获得从纳米级到毫米级孔隙 的层级多孔,尤其适合功能材料器件的制造。未来还 需要进一步提高 DIW 工艺的制备精度,研发新型设 备,并对工艺流程进行优化,提高生产效率,拓展其 应用领域。

参考文献:

- 周爱萍,魏春成,李培江,等.多孔陶瓷的性能及其应用[J].陶瓷,2020(3):9-13.
 ZHOU Ai-ping, WEI Chun-cheng, LI Pei-jiang, et al. Property and Application of Porous Ceramics[J]. Ceramics, 2020(3): 9-13.
- [2] FEDOTOV A S, TSODIKOV M V, YAROSLAVTSEV A B. Hydrogen Production in Catalytic Membrane Reactors Based on Porous Ceramic Converters[J]. Processes, 2022, 10(10): 2060.
- [3] KAPUSTIN R D, NIKOLAENKO P A. Porous Refractory Ceramics as a Protective Material in Explosive Loading of Metal Container[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2018, 9(5): 906-909.
- [4] HE Chao, DU Bin, MA Juan, et al. Enhanced Sound Absorption Properties of Porous Ceramics Modified by Graphene Oxide Films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(5): 3177-3188.
- [5] YAN Xin-hua, YUAN Lei, LIU Zhen-li, et al. Preparation of Porous Mullite Ceramic for High Temperature Flue Gas Filtration Application by Gel Casting Method[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2021, 57(4): 1189-1198.
- [6] GAO Jiaqi, HUA Zhongqiu, XU Shu, et al. Amperomet-

ric Gas Sensors Based on Screen Printed Electrodes with Porous Ceramic Substrates[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 342: 130045.

- [7] GUZZO C M, NYCHKA J. Fabrication of a Porous and Formable Ceramic Composite Bone Tissue Scaffold at Ambient Temperature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(12): 6110-6126.
- [8] 袁绮, 谭划, 杨廷旺, 等. 多孔陶瓷的制备方法及研 究现状[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(8): 2687-2701. YUAN Qi, TAN Hua, YANG Ting-wang, et al. Preparation Methods and Research Status of Porous Ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(8): 2687-2701.
- [9] ZHANG F, LI Z, XU M, et al. A Review of 3D Printed Porous Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(8): 3351-3373.
- [10] 李丹, 刘洪军, 李亚敏. 石墨烯/陶瓷复合材料制备工 艺研究进展[J]. 精密成形工程, 2022, 14(2): 51-59.
 LI Dan, LIU Hong-jun, LI Ya-min. Research Progress of Preparation Process of Graphene/Ceramic Composites[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2022, 14(2): 51-59.
- [11] 裘芸寧, 胡可辉, 吕志刚. 基于光固化增材制造技术的陶瓷成形方法[J]. 精密成形工程, 2020, 12(5): 117-121.
 QIU Yun-ning, HU Ke-hui, LYU Zhi-gang. Ceramic Forming Method Based on Sterolighography Additive Manufacturing[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(5): 117-121.
 [12] HWA L C. RAJOO S. NOOR A M. et al. Recent Adv.
- [12] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent Advances in 3D Printing of Porous Ceramics: A Review[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2017, 21(6): 323-347.
- [13] KAMBOJ N, KAZANTSEVA J, RAHMANI R, et al. Selective Laser Sintered Bio-Inspired Silicon-Wollastonite Scaffolds for Bone Tissue Engineering[J]. Materials Science and Engineering: C, 2020, 116: 111223.
- [14] GUO Zi-peng, ZHOU Chi. Recent Advances in Ink-Based Additive Manufacturing for Porous Structures[J]. Additive Manufacturing, 2021, 48: 102405.
- [15] HUO Cun-bao, TIAN Xiao-yong, CHEN Cun-zhuang. Hierarchically Porous Alumina Catalyst Carrier with Biomimetic Vein Structure Prepared by Direct Ink Writing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(7): 4231-4241.
- [16] KHAN S A, LAZOGLU I. Development of Additively Manufacturable and Electrically Conductive Graphite-Polymer Composites[J]. Progress in Additive Manufacturing, 2020, 5(2): 153-162.
- [17] GÓMEZ-GÓMEZ A, MOYANO J J, ROMÁN-MANSO B, et al. Highly-Porous Hierarchical SiC Structures Obtained by Filament Printing and Partial Sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 688-695.
- [18] 南博, 张海波, 贺跃辉. 适用于直写式 3D 打印陶瓷浆

料的流变学性能研究[J]. 精密成形工程, 2021, 13(2): 1-6.

NAN Bo, ZHANG Hai-bo, HE Yue-hui. Investigation on the Rheological Behaviour of Ceramic Pastes Suitable for Direct Ink Writing[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(2): 1-6.

- [19] OLEVSKY E A, ALEKSANDROVA E V, ILYINA A M, et al. Outside Mainstream Electronic Databases: Review of Studies Conducted in the USSR and Post-Soviet Countries on Electric Current-Assisted Consolidation of Powder Materials[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2013, 6(10): 4375-4440.
- [20] RIQUET G, MARINEL S, LECHEVALLIER-BOISSEL C, et al. Flash Microwave Sintering of Alumina[J]. Materials Letters, 2023, 330: 133327.
- [21] GUO Han-zheng, BAYER T J M, GUO Jing, et al. Current Progress and Perspectives of Applying Cold Sintering Process to ZrO₂-Based Ceramics[J]. Scripta Materialia, 2017, 136: 141-148.
- [22] LI Hai-yan. Synthesis of Lithium Zinc Ceramics with a High Saturation Magnetization and a Low Ferromagnetic Resonance Line-Width via Two-Step Sintering Strategy Using Low Temperature Co-Fired Ceramic Technology[J]. Ceramics International, 2019, 45(14): 16814-16820.
- [23] PIERIN G, GROTTA C, COLOMBO P, et al. Direct Ink Writing of Micrometric SiOC Ceramic Structures Using a Preceramic Polymer[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(7): 1589-1594.
- [24] LI Ya-yun, LI Long-tu, LI Bo. Direct Ink Writing of Special-Shaped Structures Based on TiO₂ Inks[J]. Modern Physics Letters B, 2016, 30(11): 1650212.
- [25] ELSAYED H, CHMIELARZ A, POTOCZEK M, et al. Direct Ink Writing of Three Dimensional Ti₂AlC Porous Structures[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 365-372.
- [26] TANG Shi-yan, YANG Li, LIU Xin-wang, et al. Direct Ink Writing Additive Manufacturing of Porous Alumina-Based Ceramic Cores Modified with Nanosized MgO[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5758-5766.
- [27] XU Xin, ZHANG Jun-yi, JIANG Pan, et al. Direct Ink Writing of Aluminum-Phosphate-Bonded Al₂O₃ Ceramic with Ultra-Low Dimensional Shrinkage[J]. Ceramics International, 2022, 48(1): 864-871.
- [28] MAURATH J, WILLENBACHER N. 3D Printing of Open-Porous Cellular Ceramics with High Specific Strength[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 4833-4842.
- [29] SESSO MITCHELL L, SONYA S, JOHN T, et al. Direct Ink Writing of Hierarchical Porous Ultra-High Temperature Ceramics (ZrB₂)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(10): 4977-4990.
- [30] CHEN Z, XU Z, CUI F, et al. Direct Ink Writing of Cordierite Ceramics with Low Thermal Expansion Co-

efficient[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(4): 1685-1693.

- [31] GOULAS A, CHI-TANGYIE G, ZHANG Shi-yu, et al. Direct Ink Writing of Bismuth Molybdate Microwave Dielectric Ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 7625-7631.
- [32] 王琼,刘洪军. 基于 3D 打印预制体的 SiC/Al-Mg 复合 材料组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(5): 614-620.
 WANG Qiong, LIU Hong-jun. Microstructure and Properties of SiC/Al-Mg Composites Based on 3D-Printed Preforms[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5): 614-620.
- [33] COPPOLA B, TARDIVAT C, RICHAUD S, et al. 3D Printing of Dense and Porous Alkali-Activated Refractory Wastes via Direct Ink Writing (DIW)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3798-3808.
- [34] MINAS C, CARNELLI D, TERVOORT E, et al. 3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2016, 28(45): 9993-9999.
- [35] CHAN S S L, SESSO M L, FRANKS G V. Direct Ink Writing of Hierarchical Porous Alumina-Stabilized Emulsions: Rheology and Printability[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(10): 5554-5566.
- [36] ZHANG Xiao-yan, HUO Wen-long, LIU Jing-jing, et al. 3D Printing Boehmite Gel Foams into Lightweight Porous Ceramics with Hierarchical Pore Structure[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(3): 930-934.
- [37] LIU Qu-yang, ZHAI Wei. Hierarchical Porous Ceramics with Distinctive Microstructures by Emulsion-Based Direct Ink Writing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(28): 32196-32205.
- [38] YANG Gui-yan, GUAN Rui-hua, ZHEN Heng-yu, et al. Tunable Size of Hierarchically Porous Alumina Ceramics Based on DIW 3D Printing Supramolecular Gel[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(8): 10998-11005.
- [39] JIN Hai-ze, YANG Zhi-hua, LI Hai-liang, et al. Fabrication of Si₂N₂O Ceramic Foam by Combination of Direct Ink Writing and Biological Foaming Techniques[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(4): 1901541.
- [40] KOTIKIAN A, TRUBY R L, BOLEY J W, et al. 3D Printing of Liquid Crystal Elastomeric Actuators with Spatially Programed Nematic Order[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2018, 30(10): 1706164.
- [41] SIQUEIRA G, KOKKINIS D, LIBANORI R, et al. Cellulose Nanocrystal Inks for 3D Printing of Textured Cellular Architectures[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(12): 1604619.
- [42] MEZA L R, DAS S, GREER J R. Strong, Lightweight, and Recoverable Three-Dimensional Ceramic Nanolattices[J]. Science, 2014, 345(6202): 1322-1326.
- [43] ZHENG Xiao-yu, SMITH W, JACKSON J, et al. Mul-

tiscale Metallic Metamaterials[J]. Nature Materials, 2016, 15(10): 1100-1106.

- [44] REN Bo, LIU Jing-jing, WANG Ya-li, et al. Hierarchical Cellular Scaffolds Fabricated via Direct Foam Writing Using Gelled Colloidal Particle-Stabilized Foams as the Ink[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(11): 6498-6506.
- [45] 张颖, 王宁, 杜艺, 等. 冷冻浇注制备多孔陶瓷的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 26-34.
 ZHANG Ying, WANG Ning, DU Yi, et al. Research Progress in Porous Ceramics Prepared by Freeze Casting[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 26-34.
- [46] SABAT S, SIKDER S, BEHERA S K, et al. Effect of Freezing Velocity and Platelet Size on Structural Parameters and Morphology of Freeze-Cast Porous Alumina Scaffolds[J]. Ceramics International, 2021, 47(12): 16661-16673.
- [47] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Porous Alumina Ceramic Scaffolds with Biomimetic Macro/Micro-Porous Structure Using Three-Dimensional (3-D) Ceramic/Camphene-Based Extrusion[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 12371-12377.
- [48] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Macroporous Alumina Scaffolds Consisting of Highly Microporous Hollow Filaments Using Three-Dimensional Ceramic/Camphene-Based Co-Extrusion[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(16): 4623-4627.
- [49] LIU Chang-yong, ZHAO Ning, XU Kun, et al. High-Performance LiFePO₄ and SiO@C/Graphite Interdigitated Full Lithium-Ion Battery Fabricated via Low Temperature Direct Write 3D Printing[J]. Materials Today Energy, 2022, 29: 101098.
- [50] LIU Chang-yong, XU Feng, LIU Yan-liang, et al. High Mass Loading Ultrathick Porous Li₄Ti₅O₁₂ Electrodes with Improved Areal Capacity Fabricated via Low Temperature Direct Writing[J]. Electrochimica Acta, 2019, 314: 81-88.
- [51] ZHOU Lin, NING Wei-wei, WU Chen, et al. 3D-Printed Microelectrodes with a Developed Conductive Network and Hierarchical Pores Toward High Areal Capacity for Microbatteries[J]. Advanced Materials Technologies, 2018: 1800402.
- [52] SONG Xiao-lei, TETIK H, JIRAKITTSONTHON T, et al. Biomimetic 3D Printing of Hierarchical and Inter-

connected Porous Hydroxyapatite Structures with High Mechanical Strength for Bone Cell Culture[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(1): 1800678.

- [53] COUCK S, COUSIN-SAINT-REMI J, VAN DER PERRE S, et al. 3D-Printed SAPO-34 Monoliths for Gas Separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 255: 185-191.
- [54] WANG Yan-cheng, LIU Hai-yu, MEI De-qing, et al. Direct Ink Writing of 3D SiC Scaffold as Catalyst Support for Thermally Autonomous Methanol Steam Reforming Microreactor[J]. Renewable Energy, 2022, 187: 923-932.
- [55] XI Yun-tai, DONG Fang, JI Zhong-ying, et al. Design Order Macro-Meso Porous Structure Monolithic Co₃O₄/SiO₂ Catalyst via a Novel 3D Printing for the Highly Efficient Catalytic Combustion of Toluene[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 379: 134694.
- [56] LEE J W, LEE K H, LEE S S, et al. On-Demand Solid-State Artistic Ultrahigh Areal Energy Density Microsupercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2022, 47: 569-578.
- [57] CARDENAS J A, BULLIVANT J P, KOLESNICHENKO I V, et al. 3D Printing of Ridged FeS₂ Cathodes for Improved Rate Capability and Custom-Form Lithium Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40): 45342-45351.
- [58] MONDAL D, SRINIVASAN A, COMEAU P, et al. Acrylated Epoxidized Soybean Oil/Hydroxyapatite-Based Nanocomposite Scaffolds Prepared by Additive Manufacturing for Bone Tissue Engineering[J]. Materials Science and Engineering: C, 2021, 118: 111400.
- [59] ZHANG Hong-jian, QIN Chen, ZHANG Meng, et al. Calcium Silicate Nanowires-Containing Multicellular Bioinks for 3D Bioprinting of Neural-Bone Constructs[J]. Nano Today, 2022, 46: 101584.
- [60] NOMMEOTS-NOMM A, LEE P D, JONES J R. Direct Ink Writing of Highly Bioactive Glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(3): 837-844.
- [61] TANG Dan-na, HAO Liang, LI Yan, et al. Dual Gradient Direct Ink Writing for Formation of Kaolinite Ceramic Functionally Graded Materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 814: 152275.
- [62] LEU M C, DEUSER B K, TANG L, et al. Freeze-Form Extrusion Fabrication of Functionally Graded Materials[J]. CIRP Annals, 2012, 61(1): 223-226.