

引用格式:徐欣彤,李学智,张笑妍,等.陶瓷增材制造技术在催化剂载体领域的研究进展[J].材料工程,2026,54(2):63-79.
XU Xintong, LI Xuezhi, ZHANG Xiaoyan, et al. Research progress in ceramic additive manufacturing technology in field of catalyst carriers[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2): 63-79.

陶瓷增材制造技术在催化剂载体领域的研究进展

徐欣彤¹, 李学智¹, 张笑妍^{1*}, 孔慧慧²

(1 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2 北京科技大学 数理学院, 北京 100083)

摘要:陶瓷增材制造技术通过高精度结构设计与多材料一体化成型,为催化领域提供了从载体定制到活性位点精准调控的新方法。基于陶瓷增材制造技术制备的催化剂载体具有更高的传质效率、自由成型的几何形态、优异的热稳定性,在降低成本的同时,推动了绿色能源发展。本文综述了应用于陶瓷催化剂载体的四种主要增材制造技术,包括墨水书写成型技术、立体光固化成型技术、数字光投影技术和熔融沉积技术,概述了四种常见的催化剂载体陶瓷体系,总结了陶瓷增材制造技术制备不同类型陶瓷催化剂载体的研究现状,着重讨论了在汽车尾气处理、脱硝处理、化学合成、固体氧化物燃料电池、太阳能热化学循环反应等不同应用场景下催化剂载体的研究进展,最后,对陶瓷增材制造催化剂载体所面临的关键挑战与未来发展方向进行了展望。未来研究应重点围绕新型多功能陶瓷材料体系开发、高精度与多尺度结构协同设计、活性位点与传质行为的耦合调控以及绿色低能耗成型与后处理工艺展开,以推动陶瓷增材制造催化剂载体在能源转化与环境催化等领域的规模化应用。

关键词:陶瓷增材制造;催化剂载体;结构设计

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000306 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000306

中图分类号: TB32; TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0063-17

Research progress in ceramic additive manufacturing technology in field of catalyst carriers

XU Xintong¹, LI Xuezhi¹, ZHANG Xiaoyan^{1*}, KONG Huihui²

(1 Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2 School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Ceramic additive manufacturing technology, through high-precision structural design and multi-material integrated molding, provides a new approach for the field of catalysis, ranging from carrier customization to precise regulation of active sites. Catalyst carriers prepared based on ceramic additive manufacturing technology feature higher mass transfer efficiency, freely formed geometric shapes, and excellent thermal stability, demonstrating significant potential in reducing production costs and advancing green energy initiatives. This review systematically examines four principal additive manufacturing technologies applied to ceramic catalyst carriers: direct ink writing, stereolithography, digital light processing, and fused deposition modeling. The review summarizes four major kinds of ceramics applied as catalyst carriers, and outlines the current research landscape of additive manufacturing in fabricating diverse ceramic catalyst carriers, with a focused analysis on their applications in automotive exhaust purification, denitrification processes, chemical synthesis, solid oxide fuel cells, and solar thermochemical cycle reactions. Finally, the key challenges and future development directions of additively manufactured ceramic catalyst supports are discussed. Future research should focus on the development of novel multifunctional ceramic material systems, the synergistic design of high-precision and multiscale architectures, the coupled regulation of active sites and mass transfer behavior, as well as green, low-energy fabrication and post-processing strategies, to promote the large-scale application of additively manufactured ceramic catalyst

supports in energy conversion and environmental catalysis.

Key words: ceramic additive manufacturing; catalyst carrier; structure design

催化剂载体是指在能源转化、环境保护及化工领域中用于负载催化剂的核心材料,其主要功能是分散活性组分,提升催化剂的活性和选择性,并通过扩大催化剂与反应物之间的接触界面来加速反应速率、提高目标产物转化效率。催化剂载体的常见材料体系包括 Al_2O_3 ^[1]、 TiO_2 ^[2]、 ZnO ^[3]、 CeO_2 ^[4]、沸石^[5]等,其性能通常须具备高比表面积、合适的孔结构、良好的机械强度、低压降、化学稳定性,常见应用场景包括汽车尾气处理、脱硝、化学合成、固体氧化物燃料电池及太阳能热化学循环反应等。因此,具有高活性位点密度(高比表面积)以及复杂三维结构的催化剂载体的设计制备至关重要。例如,在汽车尾气净化等高温催化应用中,传统的蜂窝陶瓷多采用挤出或注浆成型工艺,所得结构相对单一、可控性有限且缺陷较多,面临结构待优化、复杂孔道构建成本高等问题。

催化剂载体的传统制备方法包括模板法^[11]、溶胶-凝胶法^[12]和水热合成法^[13]等。模板法能够制备高度有序的分级孔道,孔径调控精度可达纳米级,但模板去除通常依赖高温煅烧或溶剂萃取,工艺复杂且能耗高。溶胶-凝胶法制备的介孔催化剂载体比表面积可达 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,可掺杂多种元素以降低载体材料的带隙,优化催化性能^[14],然而其有机溶剂使用量大、干燥阶段易产生裂纹,从而降低材料机械强度。水热合成法指在高温高压水溶液中,前驱体通过溶解-重结晶形成有序结构,晶型完整、热稳定性好,但设备投资大、能耗高、反应周期长,不利于规模化制备。相比之下,引入墨水书写成型(direct ink writing, DIW)、立体光固化成型(stereolithography, SLA)技术、数字光投影(digital light processing, DLP)技术、熔融沉积成型(fused deposition modeling, FDM)技术等增材制造(additive manufacturing, AM)技术可实现陶瓷催化剂载体的孔道结构设计,有助于提升贵金属的负载效率、优化气体扩散路径,从而显著改善整体催化性能^[6-10]。增材制造技术,又称3D打印,以逐层沉积的方式成型,由数字模型指引构建复杂几何结构零部件^[15],能够制备形貌复杂、高精度的三维陶瓷结构。近年来,陶瓷增材制造技术在催化剂载体领域展现出显著优势。Zhang等^[16]以堇青石、氧化锆(ZrO_2)、光敏树脂为主要原料,通过立体光固化成型技术制备堇青石- ZrO_2 复合陶瓷催化剂载体,优化 ZrO_2 添加量所得陶瓷的抗弯强度可达 136 MPa ,断裂韧度达到

$1.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Huo等^[17]通过墨水书写成型技术制备得到具有仿生叶脉结构的多级孔 Al_2O_3 催化剂载体,应用于干式甲烷重整领域,优化后的多级孔陶瓷表现出 60.03% 的孔隙率、 $109.870 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积以及 54.453 N/cm 的压碎强度,其性能相比于传统制备方法得到显著提升。此外,他们还利用熔融沉积技术制得具有多级孔结构的高比表面积 Al_2O_3 催化剂载体,其孔隙率为 72.88% ,比表面积为 $56.324 \text{ m}^2/\text{g}$,压碎强度为 45.88 N/cm ,可应用于挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的催化氧化和选择性加氢等领域^[18]。

本综述聚焦于陶瓷增材制造技术在催化剂载体领域的研究进展,重点关注用于催化剂载体制备的常见陶瓷增材制造技术、各种用作催化剂载体的不同3D打印材料、所得陶瓷催化剂载体的结构与性能,并总结其应用现状。最后,本文分析了目前存在的问题及未来发展趋势,旨在为相关领域的研究者提供有价值的参考,推动陶瓷增材制造技术在催化剂载体领域的进一步发展。

1 应用于催化剂载体的增材制造技术

1.1 DIW 技术

DIW 技术由美国桑迪亚国家实验室的 Cesarano 和 Calvert 于 1997 年首次提出^[19],是一种基于挤出成型的陶瓷增材制造技术^[20]。其核心机理是将陶瓷浆料作为墨水在计算机控制下由喷嘴挤出,并按照预设的模型从下而上逐层堆积成型;浆料在挤出后需迅速固化以保持结构稳定,其工作原理如图 1(a)所示^[21]。该技术具有成本低、工艺简单、材料适用性广等优点,但同时面临墨水配方优化难度大、打印精度与分辨率受限、生产效率较低等问题。墨水书写成型中的关键工艺参数主要包括喷嘴直径、挤出压力、打印速度及固化方式。基于陶瓷浆料的 DIW 成型设备喷嘴直径通常在 $200\sim 800 \mu\text{m}$ 之间,挤出压力在 $25\sim 240 \text{ kPa}$ 之间,打印速度可在 $3\sim 1000 \text{ mm/s}$ 范围内调节^[22-24]。在打印过程中,喷嘴需保持畅通,待挤出后,浆料还须具备一定自支撑力以维持结构形状,因此对陶瓷浆料的流变性能提出了以下要求:(1)浆料具有剪切变稀特性以便于挤出,即在高剪切速率下具有低黏度^[22]。(2)浆料须具备一定的屈服应力及弹性模量。张笑妍

等^[25]指出浆料的屈服应力应大于 200 Pa,且弹性模量应大于 2 kPa;Zocca 等^[26]指出 DIW 墨水需具有 $10^5\sim 10^6$ Pa 的储能模量和 $10^2\sim 10^3$ Pa 的屈服应力。(3)高固含量可有效降低后续干燥与烧结过程中的收缩率,保证结构件的完整性^[27]。Álvarez 等^[28]通过调控 α - Al_2O_3 陶瓷墨水固含量 (60%~75%, 质量分数) 及 Pluronic®F-127 水凝胶配比,系统研究流变性能与打印性的平衡关系,结果表明:固含量提升显著增强了陶瓷墨水的屈服应力(从 1.77×10^3 Pa 增至 4.32×10^3 Pa)和储能模量 G' (从 2.61×10^3 Pa 增至 58.0×10^3 Pa),同时保持较低的损耗模量 G'' ($G''/G'<0.25$)以实现顺利挤出(图 1(b))。其中,70%(质量分数)固含量的陶瓷墨水展现出最宽的线性黏弹性(LVE)范围(屈服应力

达 4.32×10^3 Pa),使其兼具低挤出压力与良好层间结构稳定性,所制备催化剂载体结构完整且具有互通孔道(图 1(c)^[28]),在气体通过该截面发生一系列的收缩-伸展变化(图 1(d)^[28]),从而提升催化效率。Kovač 等^[29]采用干法混合工艺将铈稳定氧化锆(Ce-TZP)粉末与 0.5%(质量分数)分散剂 Dolapix CE 64 预混后加入 Pluronic F-127 水凝胶,制备固含量为 40%(体积分数,下同)的 DIW 墨水,流变测试表明:在 16 °C 时,墨水黏度为 50 Pa·s(剪切速率为 10 s^{-1}),屈服应力为 22 Pa,且剪切变稀特性显著,即黏度由 0.01 s^{-1} 时的 $10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 降至 100 s^{-1} 时的 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$,浆料可通过直径为 0.25 mm 的喷嘴顺利挤出,并在沉积后快速恢复形状,有效减少了打印缺陷。

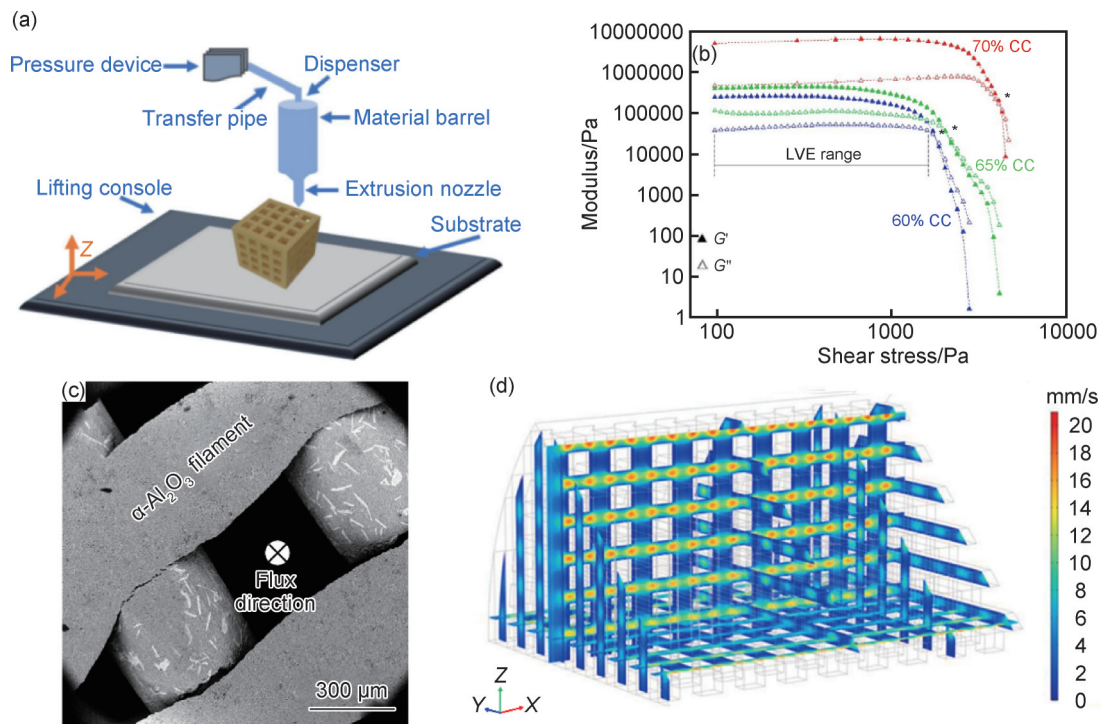


图 1 DIW 工艺示意图(a)^[21]、不同陶瓷墨水的储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切应力变化曲线(b)^[28]、高倍 SEM 图显示矩形通道内部的相互连接情况(c)^[28]及 DIW 打印直线几何结构催化剂中的气体流速情况(d)^[28]

Fig.1 Schematic diagram of DIW process(a)^[21], storage modulus (G') and loss modulus (G'') as function of shear stress for different ceramic inks studied(b)^[28], high magnification SEM micrograph showing the interconnection among channels inside the rectilinear geometry(c)^[28], and gas velocity passing through the DIW printed catalyst with a rectilinear geometry(d)^[28]

1.2 SLA 技术

在 SLA 技术中,由陶瓷颗粒、分散剂、光敏树脂和光引发剂制成的光敏型陶瓷浆料,通过紫外激光按预设路径逐点扫描,引发光聚合反应并逐层固化成型。该工艺通过光固化动力学控制陶瓷颗粒的空间分布从而获得复杂三维结构的陶瓷坯体^[30],其工作原理如图 2(a)所示^[31]。SLA 技术可实现 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 的高精度打印,适用于多级孔结构构筑与复杂载体几何形

貌设计,可显著提升传质扩散效率,并支持梯度孔隙和催化活性组分的空间可控分布。然而,SLA 成型过程中仍需注意的问题包括:(1)具有强紫外光吸收率及高折射率的陶瓷粉体,例如 Si_3N_4 、 SiC 、 CeO_2 等,会导致固化深度低、难以成型等问题。通常需要对粉体进行表面化学/物理改性以改善其光学性能,并探究悬浮体分散稳定机制,以保证高固含量悬浮体的高固化深度。Li 等^[31]采用铝溶胶对 Ce-TZP 粉体进行表面

处理以形成 Al_2O_3 包覆层,改性后的 Ce-TZP 粉体在 405 nm 探测波长下的吸光度由 0.2113 降至 0.1384 (图 2(b)^[31])。在 1000 mm/s 扫描速度下,15% (质量分数) 铝溶胶包覆的 Ce-TZP 粉体制得浆料的光固化深度可达 97.31 μm ,较未包覆处理的样品 (71.92 μm) 提升 35%,并通过 SLA 成功打印出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 陶瓷 (图 2(a)^[31])。(2) 高固含量、低黏度、均匀稳定浆料的制备能够保证结构的均匀性以及后续排胶、烧结过程中的结构完整性。一方面,通过优化光敏树脂的组分和配比并调控其分子量,可以有效降低黏度以保证打印顺利进行^[32]。Zhou 等^[33]研究了光敏树脂的组分和配比对光固化浆料的影响,当丙烯酸-2-羟甲基酯 (HEA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、改性环氧丙烯酸酯 (modified-EA) 的质量比为 1.5:1.0:2.5:5.0 时,预混液黏度仅为 0.35 Pa·s,优化后的低黏度浆料成功实现了复杂异形薄壁结构 (壁厚 0.5 mm) 的打印。另一方面,通过微米-纳米级粉体级配与树脂体系相容性优化,可在保持低黏度的同时提高浆料固含量。Qu 等^[34]构建

了由 70% 的 $\alpha\text{-SiC}$ ($D_{50}=10 \mu\text{m}$) 与 30% 亲脂性 SiO_2 组成的纳米-微米级复配粉体体系,制得固含量高达 40%、黏度低至 0.34~1.83 Pa·s 且 72 h 沉降率低于 5% 的光固化浆料。此外,分散剂的选择及粉体表面改性处理也是调节浆料流变性能的常用方式。Fan 等^[35]研究了多种分散剂包括单分散剂和双分散剂组合对陶瓷浆料流变性能的影响,其中 13% 的 BYK111 和 BYK9076 复合分散剂可制得固含量达 70%,黏度为 10520 mPa·s (12.6 s^{-1}) 的陶瓷浆料。Liu 等^[36]使用硅烷偶联剂 (KH560) 作为表面改性剂和分散剂,其环氧基团与混合光敏树脂中的双酚 A 环氧丙烯酸酯 (EA) 形成醚共价键 (图 2(c)),显著改善颗粒分散性,并降低浆料与树脂的折射率差异,使固化深度较未改性浆料提升两个数量级,最终制备出固含量为 45%、剪切速率为 10 s^{-1} 下黏度为 0.25 Pa·s 的 Si_3N_4 陶瓷浆料。此外,同等条件下,提高陶瓷粉体粒径可降低浆料的黏度,提高光聚合温度有助于增加树脂分子的动能并降低陶瓷浆料的黏度^[37-38],超声处理、离心脱泡及机械搅拌等方法也常被用于浆料的均质化^[39-40]。

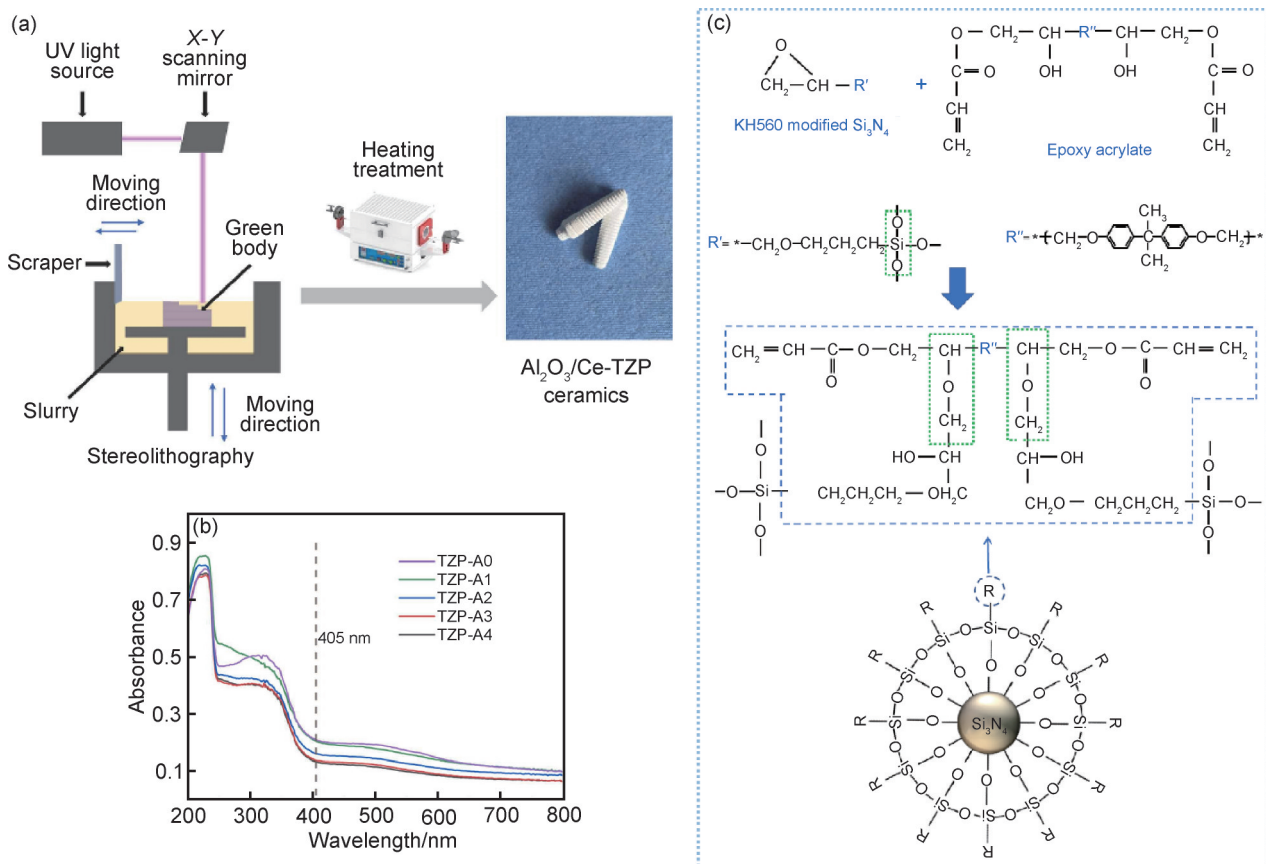


图2 立体光固化成型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ 陶瓷示意图(a)^[31]、不同样品吸光度(b)^[31]、EA与KH560改性 Si_3N_4 粉末表面间的桥接机理示意图(c)^[36]

Fig.2 Schematic diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce-TZP}$ ceramics printed by stereolithography(a)^[31], absorbance of different samples(b)^[31], schematic diagram of EA bridging to KH560-modified Si_3N_4 powder(c)^[36]

1.3 DLP 技术

DLP 技术属于光固化成型方式的一种,与立体光固化成型技术不同的是,DLP 依靠数字投影仪一次性曝光整个截面,快速固化聚合树脂,层层固化过程均匀,可实现光滑的表面处理,提供更快的扫描速度(< 5 s/层)和固化速度,且铺设精度更高,尤其适用于小尺寸精密陶瓷结构的制造,缺点是光源贵,故成本较高^[41-42],其工作原理如图 3(a)所示^[43]。DLP 和 SLA 技术都能够有效制备高精度三维结构,并灵活控制材料的宏观结构,在设计催化结构中更受青睐。然而,由光固化树脂和丰富的陶瓷颗粒组成的多材料 DLP 体系仍面临黏度高、多种材料间界面精度难以保证及清洗困难等挑战。为解决上述问题,Hu 等^[44]首次提出了一种基于数字光处理并适用于高黏度陶瓷浆料的新型多陶瓷打印系统(MC-DLP),“涂层-曝光-清洁-干

燥”为主要循环过程,逐层制备多陶瓷或陶瓷-金属组件。用于 DLP 打印的陶瓷浆料须具备易控制的流变行为,并能对二维投影图像快速响应以形成固化坯体。目前,研究者已将 DLP 与其他成型技术耦合,用于制备具有高活性位点的催化剂。Ho 等^[45]将 DLP 与颗粒稳定泡沫/乳液法相结合,制备得到多级孔 SiC 陶瓷(HPC),利用乳液固有的双相特性,将 Co/Ni 基催化剂加载到 SiC 结构中,而无需额外的加工步骤(图 3(b)),对于亚甲基蓝染料具有较高的降解速度常数(0.055 min^{-1})。Wang 等^[46]通过 DLP 打印出木堆状硅酸盐矿物催化剂载体(图 3(c)),其表面光滑且精度高(图 3(d))。经水热处理后,载体表面原位生长出厚度为 $60 \mu\text{m}$ 的沸石分子筛纳米晶体,该催化剂在 1, 3, 5-三异丙基苯及正辛烷裂化反应中转化率分别达到 65.2% 和 62.5%。

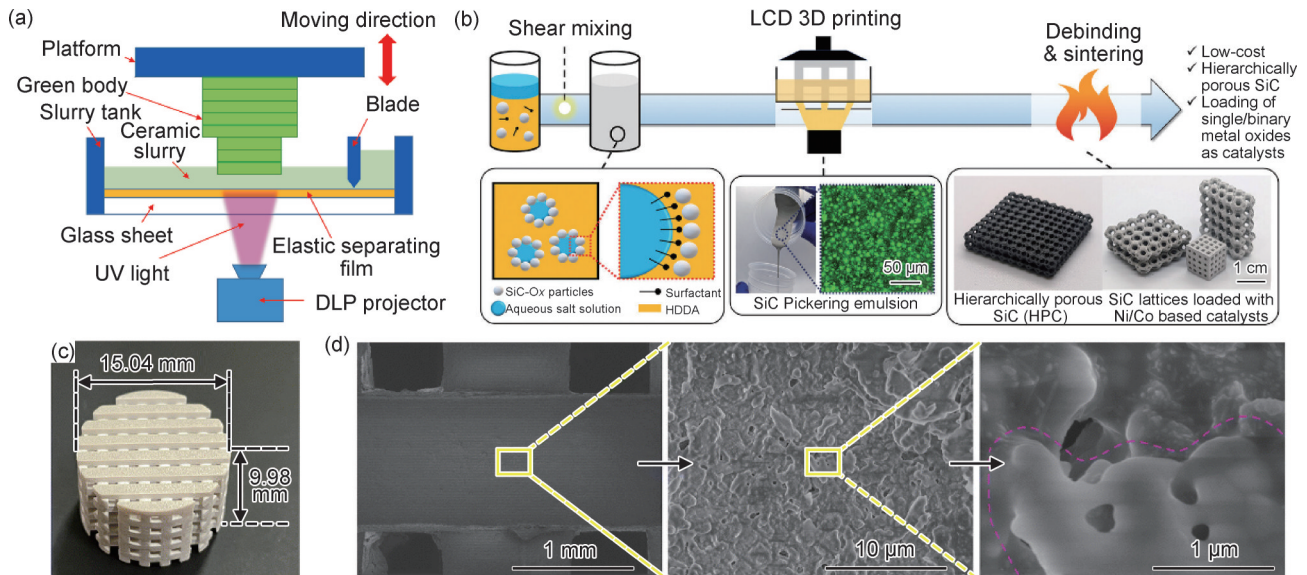


图 3 DLP 系统的典型设备示意图(a)^[43]、制备负载 Ni/Co 基催化剂的 HPC 的总体示意图(b)^[45]、DLP 打印坯体(c)^[46]及不同倍率下 WP 支架的 SEM 图(d)^[46]

Fig.3 A typical apparatus for DLP system(a)^[43], overall schematic flowchart for preparation of HPC loaded with Ni/Co based catalysts(b)^[45], DLP printed green body(c)^[46], and SEM images of WP scaffold at different magnifications(d)^[46]

1.4 FDM 技术

熔融沉积成型技术的发展相对较早,其在化学工程和催化中的应用更为成熟和普遍^[29,47]。FDM 技术的基本原理是将陶瓷粉体与热塑性有机物(如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚乳酸(PLA)和高抗冲苯乙烯等)或其他聚合物复合丝材经热喷嘴加热至熔融状态后挤出,通过喷涂材料的快速冷却,形成厚度约为 0.1 mm 的轮廓层^[47-48],并逐层沉积成型,而后脱脂、烧结获得陶瓷构件。FDM 适用于多材料成型,不受材料体系限制,成型工艺简单,无污染且成本低,支撑结构易去除。然而,与 DIW 技术相比,FDM 技术虽具备一

定的打印精度,但成型零件表面常呈现明显层纹,表面粗糙度较高,其精度受限于工艺参数(如喷丝宽度、分层厚度、成型方向)和材料收缩率,且厚度方向的结构强度较弱,层间黏结力有限。为此,He 等^[49]通过优化螺杆结构(螺杆直径 12 mm ,长径比 $17:1$ (L/D ,其中 L 为总长度, D 为螺杆外径),压缩比 2.45)、确定合适的加工参数(喷嘴直径 0.6 mm ,螺杆转速为 15 r/min)、提高打印温度($190 \text{ }^\circ\text{C}$)等方法,有效解决 FDM 技术面临的复杂形状零部件制造及其层间结合强度等关键难点,其打印流程图如图 4(a)所示,并最终得到理论密度为 99% 的致密 ZrO_2 陶瓷。此外,将振动辅助沉

积、超声波增强等工艺与FDM结合^[50-51],进一步促进了熔融材料在层间的扩散融合,有助于改善层间结合力和整体结构强度。

在催化领域,FDM技术已被应用于制备多种高性能催化剂载体。例如,Do等^[52]以ABS为原料,采用FDM技术成功制备出基于金刚石晶格单元的互穿周期性开放式蜂窝结构的催化剂载体,在催化过程中有

助于改善热-质传递问题。Jo等^[53]采用FDM技术通过逐层沉积半熔融的热塑性材料聚乳酸构建三维结构,嵌入TiO₂纳米颗粒后得到gyroid型三周期极小曲面结构,该方法打印多孔结构的思路如图4(b)所示。此结构对光催化降解亚甲基蓝的降解率可达81.5%,在长期光催化测试第二个循环中降解时间缩短至8 h,显示出随着TiO₂暴露增强而显著提升的光催化效率。

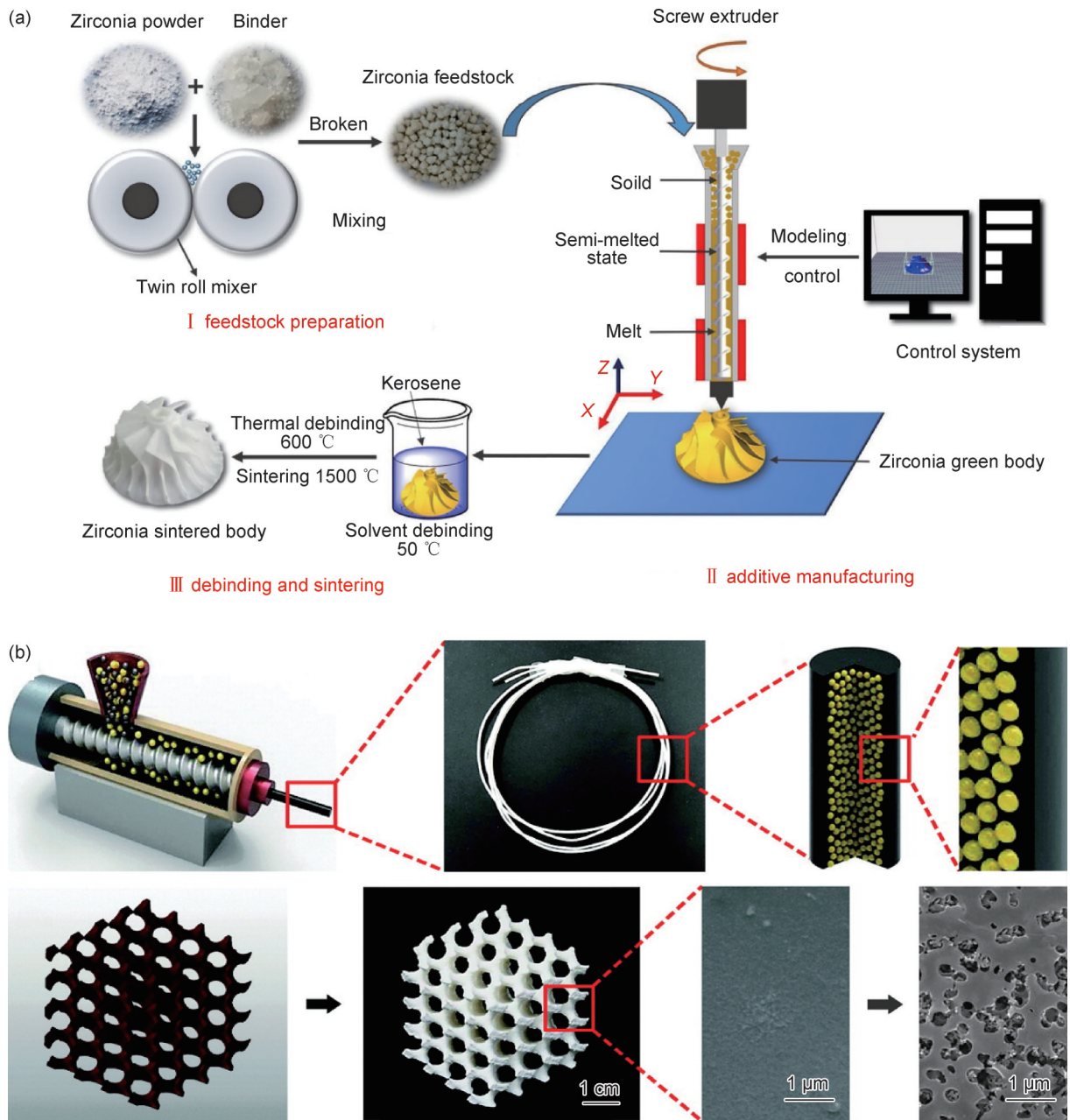


图4 基于螺杆挤出法的FDM工艺流程图(a)^[49]及用于光催化的3D打印嵌入式gyroid结构的概念流程图(b)^[53]
Fig.4 Processing workflow of the FDM method based upon screw extrusion(a)^[49], and conceptual flow chart for the 3D printing gyroid for photocatalytic applications(b)^[53]

2 应用于催化剂载体的3D打印陶瓷材料

2.1 Al₂O₃陶瓷

Al₂O₃陶瓷因其具有较高的热导率(约30 W/(m·K))、

较低的压降、优异的热稳定性、良好的机械强度及化学惰性,被广泛用作传统催化剂载体。其适中的比表面积和可调控的孔隙结构使其能够满足多类催化反应的性能需求。根据晶体结构与性质,Al₂O₃陶瓷通常

分为 θ 相、 γ 相、 δ 相和 α 相,其中亚稳态的 γ - Al_2O_3 具有小晶粒尺寸,高表面积和低表面能($\gamma_s=1.5\sim 1.7\text{ J/m}^2$),因而更适合于高表面积应用^[54-56]。在陶瓷增材制造制备 Al_2O_3 催化剂载体方面,DLP和DIW均已实现较成熟的应用。针对 Al_2O_3 光固化浆料在DLP打印成型中存在的分散稳定性差、固含量高导致黏度提升及陶瓷颗粒光散射问题,Moshkovitz等^[55]提出了基于溶胶-凝胶反应的无颗粒透明聚合物体系,实现了多孔 γ - Al_2O_3 三维结构的DLP成型。含有 Al_2O_3 、环氧丙烷、乙醇和丙烯酸的水溶性透明胶体在打印后快速发生光聚合反应,经老化、超临界干燥和高温烧结处理,可获得在600 nm波长下透光率超过80%、比表面积大于 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 的多孔 Al_2O_3 催化剂载体。通过调整树脂体系配方,可有效缓解DLP成型与烧结收缩的矛盾,有利于制备高精度、高比表面积的制品。Wang等^[57]将 γ - Al_2O_3 和膨润土混合粉体与改性丙烯酸酯、光引发剂、苏丹红Ⅲ、甘油、无水乙醇和羟乙基甲基纤维素按一定比例混合,得到适用于DLP技术的混合浆料,并打印出层厚为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面积高达 $163\text{ m}^2/\text{g}$ 的 γ - Al_2O_3 催化剂载体。相比之下,DIW技术在 Al_2O_3 浆料打印方面更为成熟,通过调节喷嘴直径与打印速度即可有效控制材料孔结构与比表面积。有研究指出,在喷嘴直径为 $800\text{ }\mu\text{m}$ 、打印速度为 $450\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ 的DIW条件下,能够直接打印负载Ni的 γ - Al_2O_3 催化剂,且该制品的比表面积可达 $157\text{ m}^2/\text{g}$ ^[58]。

2.2 ZrO₂陶瓷

ZrO_2 陶瓷因具有耐高温、耐腐蚀性、高比表面积、良好的机械稳定性及离子导电性,在催化领域受到广泛关注, ZrO_2 的结构缺陷(具有氧空位)可作为重要的催化活性位点。其主要存在三种可相互转化的晶体结构:单斜晶系(m - ZrO_2)、四方晶系(t - ZrO_2)和立方晶系(c - ZrO_2),这些结构对发生在载体表面的催化过程具有重要的影响^[59-60]。通过掺杂改性, ZrO_2 可形成酸性或碱性位点。若掺杂过渡金属元素,则可显著提升其光催化性能。因此, ZrO_2 作为催化剂载体,被广泛应用于甲醇合成、加氢脱氧、碳酸二甲酯合成等反应中^[61-63]。使用DIW技术打印 ZrO_2 催化剂载体时,浆料中需加入分散剂以防止颗粒团聚,优化黏结剂/增稠剂以确保浆料稳定性及打印质量。Irene等^[64]选用聚乙烯亚胺(高分子量及低分子量)为分散剂,甲基纤维素为增稠剂,通过DIW技术制备出孔隙率达86%、抗压强度为 3.7 MPa 的立方 ZrO_2 陶瓷支架。负载钯(Pd)后在甲酸催化脱氢制氢反应中的甲酸转化率达32%。Guan等^[65]则利用DLP技术制备了gyroid结构的 CuO-ZnO-ZrO_2 整体式催化剂,该结构通过三维连

通孔道与梯度孔隙设计,显著提升了传质效率与机械稳定性。研究发现,在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下,gyroid结构的 CO_2 转化率与甲醇产率为传统圆柱结构的4倍;此外, ZrO_2 在复合氧化物界面更具稳定性,经一步煅烧法($350\text{ }^\circ\text{C}$ 同步去除树脂并煅烧前驱体)及提升固含量至40%(质量分数)的策略,可避免传统工艺中结构易坍塌与活性位点烧结问题,进一步保证整体性能。

2.3 CeO₂陶瓷

CeO_2 陶瓷可在高温及较宽的化学计量比范围内稳定保持萤石结构,与其他氧化还原材料相比, CeO_2 与氧交换相关的熵变异常高,使其在还原和氧化循环中表现出更小的温度波动,且具有更高的氧迁移能力、良好的燃料生产动力学、循环稳定性及抗烧结特性^[66-67],是太阳能燃料合成体系中最具研究前景的材料体系。其独特的储放氧能力和氧化还原催化活性($\text{Ce}^{3+}\rightleftharpoons\text{Ce}^{4+}$)不仅赋予其优异的催化活性,也使其能够同时充当载体与催化活性组分。在氨的催化分解中,DIW技术制备的 CeO_2 性能明显优于传统的堇青石蜂窝陶瓷^[4]。进一步优化打印材料的结构可提高其催化性能。Ilaria等^[68]利用DIW技术制得孔隙率在40%~60%范围内的圆柱形 CeO_2 陶瓷(CeO_2 -3D),并负载Ni和Ru作为氨分解制氢的催化剂;在氨分解反应测试中, $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,活性组分为 $0.5\text{Ni}0.1\text{Ru}$ (质量比)的 CeO_2 -3D催化剂的 H_2 生成速率相比未优化结构提高了约20%; $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氨转化率达到约80%。

2.4 SiC陶瓷

SiC陶瓷,尤其是多孔SiC,凭借高热导率、优异的高温强度与稳定性、卓越的化学惰性(耐强酸强碱和熔融金属侵蚀)、耐烧结性以及良好的抗热震性成为非氧化物陶瓷中重要的催化剂载体,被广泛应用于气相或液相催化,其半导体性质在某些光/电催化中也有应用^[69-70]。研究表明,增材制造技术制备的SiC陶瓷催化剂载体在强酸/碱的湿式过氧化氢氧化(catalytic wet peroxide oxidation, CWPO)环境中展现出优异的化学稳定性。Quintanilla等^[71]使用DIW技术与放电等离子烧结工艺相结合制备出多孔蜂窝状SiC催化剂载体($74\text{ 孔}/\text{cm}^2$),进一步调整热处理温度($1200\text{ }^\circ\text{C}$)后负载Fe的SiC陶瓷的抗压强度为 3.5 MPa ,苯酚转化率达到100%,总有机碳去除率达到70%, H_2O_2 消耗率达到72%,有效平衡了催化剂的活性和力学性能。Guo等^[72]采用DLP技术得到的多孔SiC导电陶瓷的密度低至 $0.366\text{ g}/\text{cm}^3$,抗压强度高达 57.947 MPa ,且在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温环境下电学性能保持稳定,可用作电催化反应载体。

3 陶瓷增材制造技术在催化剂载体的应用

传统催化剂载体的几何构型与孔隙分布往往受限于模具成型工艺,难以满足新一代催化反应对传质效率、活性位点分布及机械稳定性的协同需求。第一章所述的增材制造技术凭借其高精度结构调控能力、复杂多孔结构的可设计性以及材料成分的灵活兼容性等优势为催化剂载体的功能化创新提供了新方法,第二章则着重介绍了几类用作催化剂载体的3D打印陶瓷材料,而本章将聚焦于常见的应用场景,详细阐述相关陶瓷增材制造技术在汽车尾气净化、脱硝、化学合成、固体氧化物燃料电池、太阳能热化学循环等领域催化剂载体的研究进展。

3.1 汽车尾气催化剂载体

汽车尾气(如CO、NO_x、HC等)排放对环境 and 人类健康构成日益严峻的威胁,通过催化反应将有害气体转化为无害物质(如CO₂、N₂、H₂O)是当前最有效的净化途径。其中,Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、复合氧化物和堇青石等陶瓷材料常作为汽车催化剂载体运用到汽车尾气处理系统中。这些材料不仅需提供足够的比表面积以负载活性催化组分,还应具备良好的热稳定性、孔隙结构、机械强度,以确保其在高温和高速气流等苛刻环境下保持性能稳定。多孔陶瓷尤其多级孔陶瓷兼具高比表面积、优良的传质性能和高渗透性^[73-74],常用作催化还原CO、NO_x等有害气体的催化剂载体。汽车尾气用多孔陶瓷催化剂载体的增材制造技术主要包括SLA、DLP和DIW技术,一般结合有

机泡沫浸渍法、添加造孔剂法等常见孔隙形成方法来优化其孔隙结构和催化性能。相较于传统成型方式,陶瓷增材制造技术能够实现快速、高精度成型,并显著提升材料利用率。Zakeri等^[75]在 γ -Al₂O₃浆料中加入5%的CeO₂,将光固化深度从408.06 μ m降低到75.20 μ m,并通过DLP技术成功制备蜂窝状分级多孔陶瓷,该材料在900 $^{\circ}$ C烧结后比表面积高达82.00 m²/g,且收缩率仅为3.1%,是汽车催化转化器中载体材料的理想选择。Kovacev等^[76]通过DLP技术打印出两种新型金刚石晶格结构D45(支撑结构角度 $\theta=45^{\circ}$)和ED($\theta=20^{\circ}$)的催化剂载体,并与传统蜂窝状HC结构对比(图5(a))。在真实汽车尾气环境测试中,D45和ED在CO、四氢大麻酚和NO转化上优于HC结构,特别是D45,在300~400 $^{\circ}$ C范围内NO转化效率最高且达到40%,而HC结构仅为7%。这是由于金刚石晶格的三维交错支柱结构会扰动气体流动,破坏紧贴结构表面的低速、有序的层流边界层,使其失稳,诱导产生湍流以强化气体径向/轴向混合,且比表面积较传统结构高,易于催化剂涂层的均匀覆盖,确保活性位点充分暴露,并与还原性氛围(H₂)产生动力学协同,共同驱动了低温下污染物转化效率的显著提升,该结构设计适用于商用和混合动力电动汽车的催化转化器系统。此外,他们还以4-丙烯酰吗啉、1,6-己二醇二丙烯酸酯为树脂体系制得固含量为57%的浆料,并利用DLP技术打印出三种互锁结构的新型混合整体式陶瓷基底(图5(b)),为汽车尾气后处理系统的优化提供了新途径^[77]。Wei等^[78]提出了一种简便的同轴3D

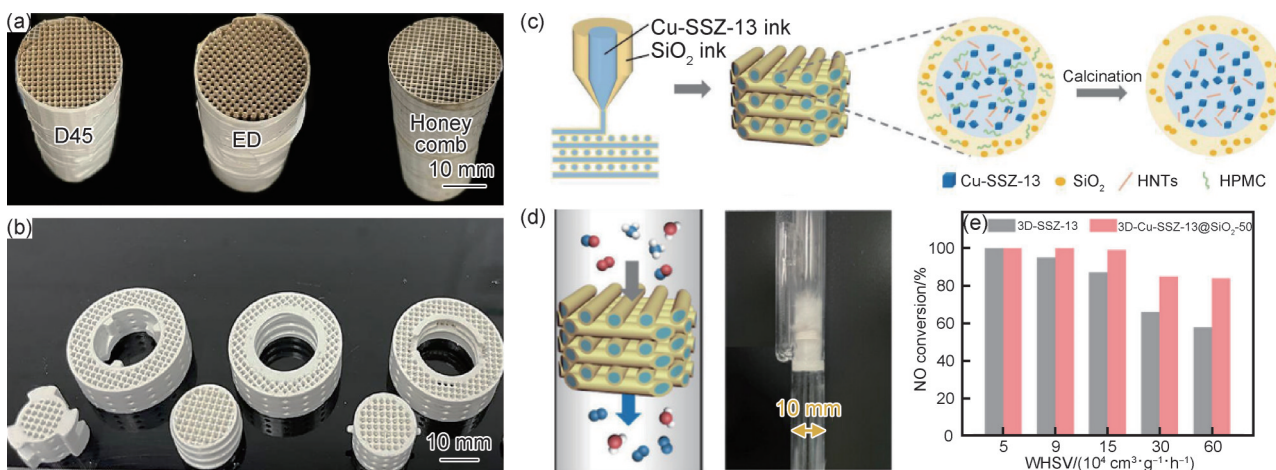


图5 涂覆过催化剂的催化剂载体(a)^[76],坯体部件(从左到右:U型锁、螺纹、旋锁)(b)^[77],3D-Cu-SSZ-13@SiO₂整体式催化剂的制备过程示意图(c)^[78],催化试验原理图及照片(d)^[78]及不同WHSV下3D-Cu-SSZ-13和3D-Cu-SSZ-13@SiO₂-50在300 $^{\circ}$ C下NO的转化率(e)^[78]

Fig. 5 Catalyst carriers coated with catalysts (a)^[76], green parts (from left to right: U-lock, thread, and twist-lock) (b)^[77], schematic illustration of fabrication procedure for 3D-Cu-SSZ-13@SiO₂ monolithic catalysts (c)^[78], schematic diagram and digital photograph of catalytic testing (d)^[78], and NO conversion of 3D-Cu-SSZ-13 and 3D-Cu-SSZ-13@SiO₂-50 at 300 $^{\circ}$ C with different WHSV (e)^[78]

打印策略(图 5(c)),以亲水性非致密 SiO_2 为壳, Cu-SSZ-13 沸石为核,将装有 Cu-SSZ-13 和 SiO_2 浆料的独立注射器在各自压力作用下,通过同心喷嘴挤出,直接打印形成具有互连蜂窝结构的沸石核壳整体式催化剂,应用于柴油尾气处理;其中, SiO_2 壳层可以增加 Cu-SSZ-13@ SiO_2 上的活性位点可及性,在催化实验中(原理如图 5(d)所示), 3D-Cu-SSZ-13@ SiO_2 -50(芯直径约 $450\ \mu\text{m}$,壳厚约 $50\ \mu\text{m}$, SiO_2 质量分数 19%) 在质量小时空速(WHSV)为 $150000\ \text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的条件下, $200\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内 NO 转化率高于 90%(图 5(e))。

3.2 脱硝催化剂载体

燃煤锅炉中的烟气、化石燃料燃烧产生的气体及环境中的污染气体含有大量的氮氧化物(NO_x),常用的钒基、锰基、铈基等脱硝催化剂是一种用于选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)技术中的关键材料,其主要作用是降低 NO_x 还原反应的活化能,通过引入 NH_3 、 CO 、 H_2 等还原剂和烃类化合物与氮氧化物(NO_x)在一定温度下发生化学反应,生成 N_2 和 H_2O ,从而实现脱硝的目的^[79-81],其反应过程如图 6(a)所示^[82]。目前,制备脱硝催化剂常见的成型方式有挤

出成型、涂覆和 3D 打印^[83]。传统挤出成型可获得蜂窝状、管状或条状结构,适合大规模生产,效率高,但存在模具成本高、复杂结构难以实现的问题。涂覆法通常形成薄涂层,适合低温脱硝应用场景,但涂层易剥落。而增材制造技术可获得定制三维多孔结构,设计自由度高,可优化流体动力学性能,减少压降,提升传质效率。Santoliquido 等^[84]利用 SLA 技术打印出用于 SCR 反应的 Al_2O_3 陶瓷催化剂载体(图 6(b)),而后涂覆 V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 催化剂获得催化性能,结果显示,在较低体积小时空速($20200\ \text{h}^{-1}$)下,SLA 打印载体的性能得到显著提升, NO_x 转化率在 $300\ ^\circ\text{C}$ 时达到 72%, $350\ ^\circ\text{C}$ 时达到 100%。DIW 技术则进一步提供了宏观结构与内部流道的可编程设计能力,可根据脱硝反应器的几何特征,打印出与之匹配的异形载体,改善气体分布均匀性。Li 等^[85]首先通过优化活性组分合成 Mn-Ce-Fe 粉末催化剂,并采用 DIW 技术制备出 Mn-Ce-Fe/凹凸棒石(ATP)整体式催化剂(图 6(c)),该整体式结构不仅降低了系统体积和质量,还显著简化了制造工艺。所得 Mn-Ce-Fe 整体式催化剂的孔隙率为 42.82%,在 $400\ ^\circ\text{C}$ 、空速为 $2000\ \text{h}^{-1}$ 下的 NO_x 转化率达 70%,表现出优异的 NH_3 -SCR 性能。

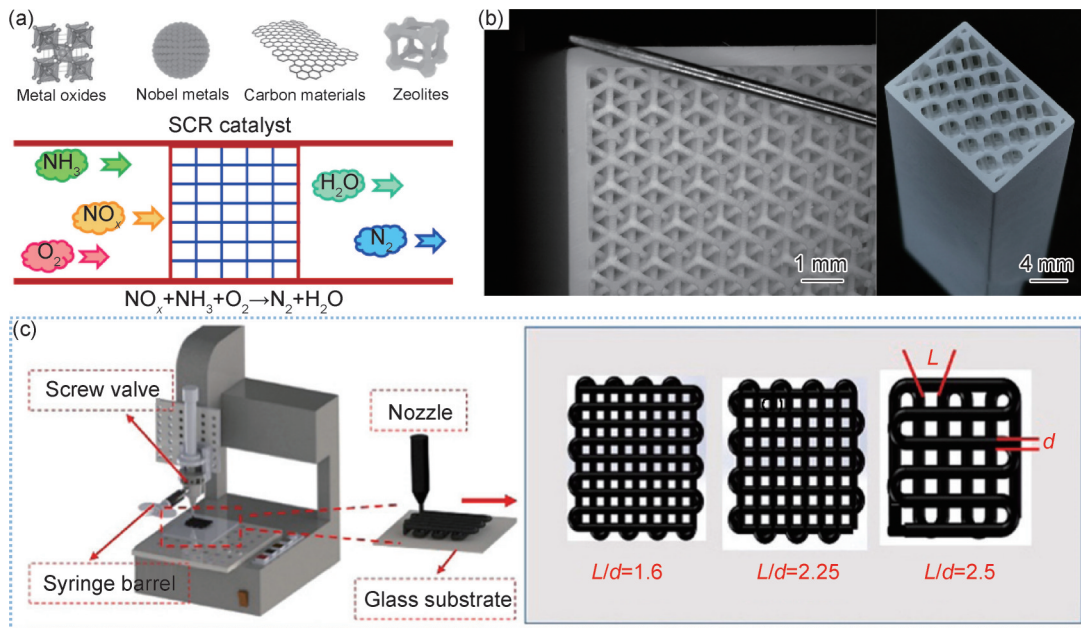


图 6 NH_3 -SCR 反应过程(a)^[82]、3D 打印闭合壁晶格(左图)和 3D 打印烧结闭合壁晶格的最终形态(右图)(b)^[84]、打印的木堆结构 Mn-Ce-Fe/ATP 示意图(c)^[85]

Fig.6 NH_3 -SCR process(a)^[82], 3D-printed closed-walls lattice (left), and 3D-printed and sintered closed-walls lattice in its final configuration (right)(b)^[84], and schematic diagram of printed Mn-Ce-Fe/ATP monolithic woodpile structure(c)^[85]

3.3 化学合成催化剂载体

在甲醇合成、甲烷转化、氨分解等化工合成反应过程中,陶瓷催化剂载体经增材制造技术实现的定制化孔道结构和活性位点分布,能显著提升催化反应的

选择性和转化效率,满足了此类催化剂载体高比表面积与多级孔隙、三维连通孔道、定制化几何结构、优异力学性能等需求,优化了反应物扩散路径,避免反应物/产物发生副反应。目前普遍采用 SLA、DLP 技术

制备高精度复杂结构陶瓷催化剂载体,而DIW技术常以高固含量陶瓷浆料为给料,适合成型相对简单的多孔几何结构。Zhang等^[86]利用SLA制备具有拓扑结构的 Al_2O_3 催化剂载体(图7(a))并负载活性成分Ni,经不同温度煅烧和氢气还原得到 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体式结构催化剂,形成的尖晶石结构 NiAl_2O_4 增强了Ni与 Al_2O_3 的金属-载体相互作用,有效锚定Ni颗粒并抑制其迁移与团聚。在850℃甲烷干重整反应中, $\text{Ni}/\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 整体式催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率均能达到90%以上(图7(b))^[86],突破了传统催化剂的结构限制,为工业级甲烷干重整反应催化剂的开发提供了新思路。Mastroianni等^[87]以含勃姆石的树脂为原料,运用DLP技术制备出方形蜂窝、三维网状泡沫(Schwarz P)、gyroid、面心立方(FCC)结构的 Al_2O_3 催化剂载体(图7(c)),系统探究多孔拓扑结构对乙醇脱水制乙醚过程中传质-反应耦合行为的影响。研究指出:Schwarz P结构凭借其周期性对称孔道(孔隙率55%)具备高贯通性,可促进径向混合、缓解轴向浓度梯度;而FCC结构通过多面体孔道锐利曲率诱导局部湍流,结合其最大外比表面积

(2320 mm^2)强化界面传质,使乙醇转化率提升至77%左右,较传统蜂窝结构提高20%。Wang等^[88]通过DLP技术制得具有分层多孔结构的 $\text{PtO}_2\text{-WO}_3$ 陶瓷催化剂,该结构在干燥及450℃热解过程中仍保持了三维管状结构并呈现明显分层特征。在苯乙炔氢化反应中, $\text{PtO}_2\text{-WO}_3$ 催化剂的转化率达100%,同时对目标产物苯乙烯选择性为82%,而商业 Pt/C (10%)和 PtO_2 催化剂虽实现100%转化率,但选择性为0%(完全生成副产物乙苯),展现出选择性优势。Dal Molin等^[89]利用DIW技术打印体心立方BCC和FCC两种几何结构的 ZrO_2 催化剂载体(见图7(d)~(g)),再经 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍制得 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 负载型催化剂。结果表明,FCC结构因层间错位通道设计形成“之”字形通道,且具备更均匀的流速分布与更薄的边界层(经计算流体动力学模拟(CFD)验证)。在高质量小时空速($\text{WHSV}=50000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$)和较低温度(250~275℃)下,FCC结构的 CO_2 转化速率更高(达0.0246 $\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$),甲醇合成反应受质量传输限制影响较小,甲醇产率更高(0.15 $\text{g}/(\text{h}\cdot\text{g})$),适用于大规模 CO_2 制甲醇反应器设计。基于结构设计的DIW成型催化剂载

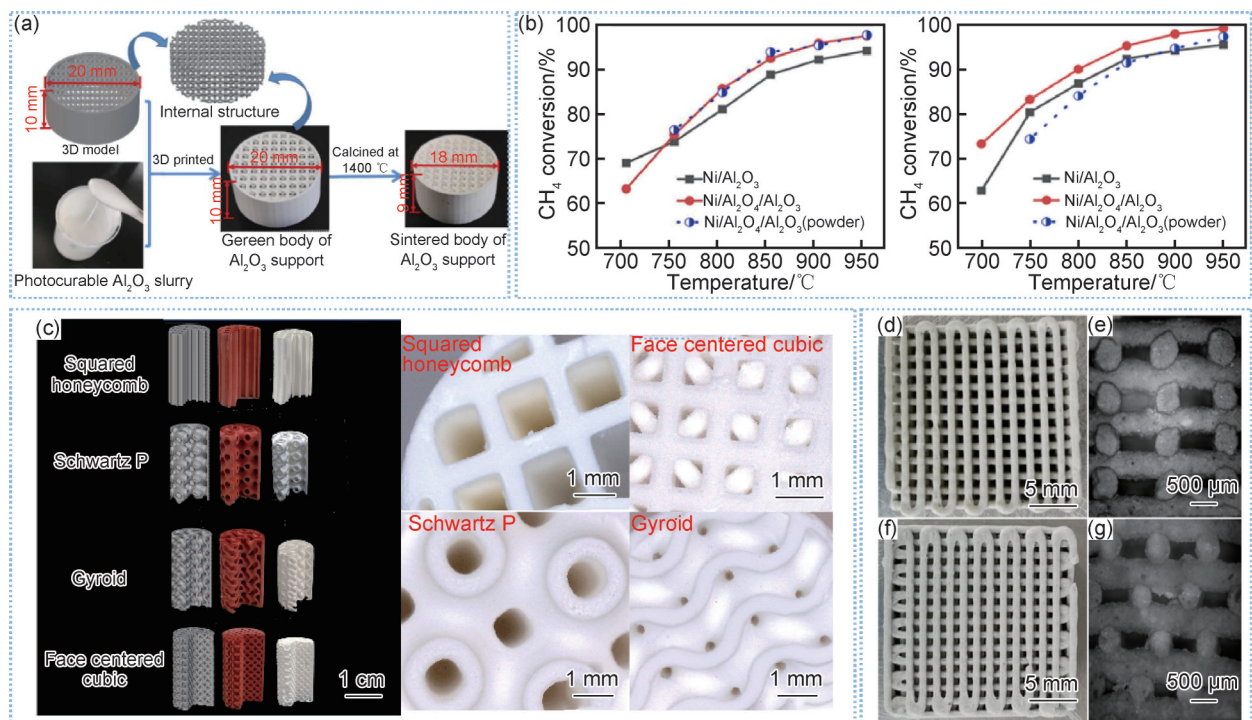


图7 SLA打印的拓扑结构 Al_2O_3 载体(a)^[86]、 CH_4 和 CO_2 的转化率(b)^[86]、催化剂结构的数字化设计及其光学显微镜照片(c)^[87]、打印BCC结构的俯视图(d)^[89]、BCC结构烧结后的光学显微镜图像(横截面)(e)^[89]、打印FCC结构的俯视图(f)^[89]及FCC结构烧结后的光学显微镜图像(横截面)(g)^[89]

Fig.7 The topological structured Al_2O_3 carrier printed by SLA(a)^[86], conversion of CH_4 and CO_2 (b)^[86], digital design of the catalyst architectures and optical microscope micrographs of the catalyst architectures(c)^[87], BCC structure as printed (top view)(d)^[89], optical microscope image of a calcined BCC structure(cross-sectional view)(e)^[89], FCC structure, as printed (top view)(f)^[89], and optical microscope image of a calcined FCC structure(cross-sectional view)(g)^[89]

体的增材制造策略具有普适性,可拓展至多元催化体系,采用此技术制备的Ni/SiO₂陶瓷结构化催化剂在CO₂甲烷化、加氢反应、氢化反应、交叉偶联反应等催化过程中展现出高效传质与活性位点可控分布的优势^[90],进一步验证DIW在复杂反应体系中的广泛适用性。

3.4 固体氧化物燃料电池载体

为应对能源危机,以太阳能、风能为代表的清洁能源快速发展,其中,固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)因可直接将CO、碳氢燃料等通过电化学反应高效转化为电能,具有效率高、燃料适应性广等优势,成为能源领域的重要研究方向^[91-92]。固体氧化物燃料电池载体中常采用氧化钇稳定氧化锆、锆酸镧、CeO₂基材料等电解质材料及镍基复合材料,须具备高孔隙率(30%~50%)、优异的离子/电子混合导电性及高温稳定性,其性能提升关键在于催化剂载体的热机械耐久性 & 多相反应界面设计。陶瓷增材制造技术通过精准调控三维结构(如梯度孔隙、仿生通道)和多材料一体化成型,显著提升SOFC的传质效率与耐久性。目前主要采用SLA、DLP和DIW技术,相比传统工艺提高了气体扩散效率,同时还能有效降低流体在骨架中的压降,提高传质速率。此外,增材

制造过程对材料分布和孔结构具有高度可控性,因而材料利用率更高,并能实现宏-中-微多尺度孔结构的一体化设计,为提升SOFC载体的电化性能提供了新的结构优化途径。Rath等^[93]使用DIW技术制得氧化镍-钪稳定氧化锆(NiO-ScSZ)阳极载体和阴极镧锶锰氧化物(LSM)多孔结构作为催化剂载体,运用到固体氧化物燃料电池中,所得3D-SOFC在800℃时的峰值功率达到368 mW/cm²,在引入由喷雾涂覆5 μm和磁控溅射2 μm的ScSZ层后所得含ScSZ层3D打印电池(MS-3DC型电池)性能显著提升(图8(a)),800℃时最大功率密度达442.7 mW/cm²,相比未插入的无ScSZ层的电池提高了21%。在100 h恒电流测试(700℃)和18次热循环(400~700℃)中,MS-3DC型电池中的ScSZ层抑制了高温下阳极功能层/电解质间的界面反应,DIW打印电极均匀的多孔结构亦抵抗热应力导致的形变,经18次热循环无分层,从而表现出优异的热机械耐久性(电压衰减率仅0.845%/h)和电化活性恢复能力(开路电压稳定在1.22 V)。通过DIW技术精确打印多孔电极结合喷涂和旋涂工艺,实现了阳极-功能层-电解质的梯度结构集成,解决了界面接触不均导致的欧姆极化问题。Miyamoto等^[94]采用SLA技术,以氧化镍-钇稳定氧化锆(NiO-YSZ)混

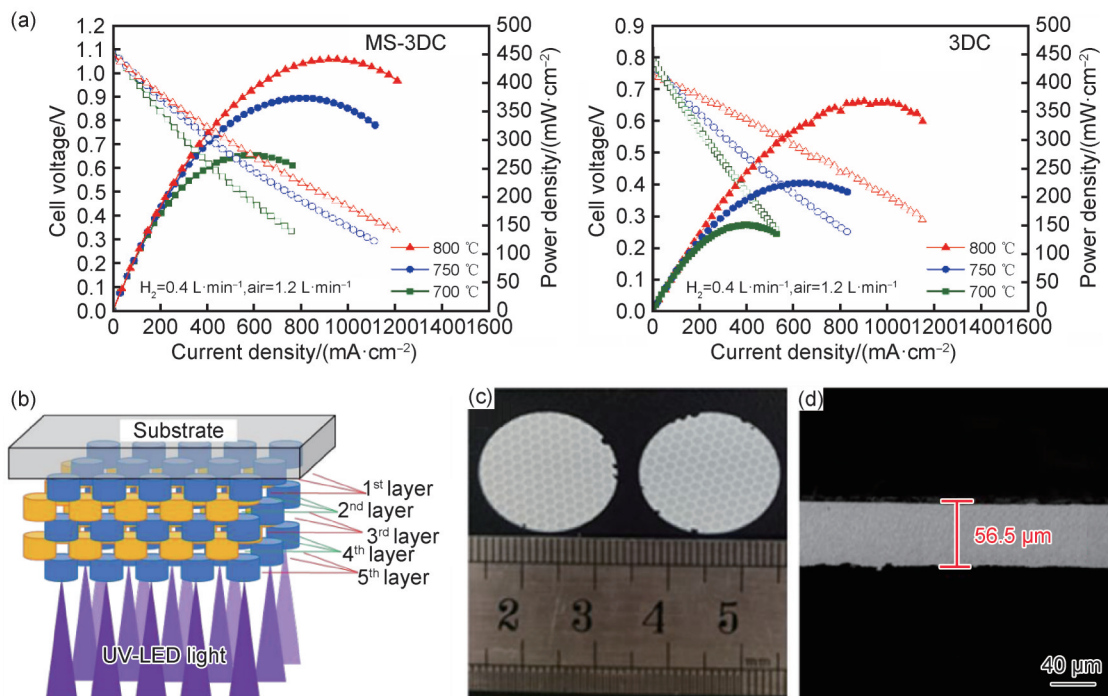


图8 3D打印阳极支撑电池MS-3DC和3DC在700~800℃条件下的电流密度、电压、功率特性(供给条件分别为加湿H₂=0.4 L/min,空气=1.2 L/min)(a)^[93]、形成多圆柱形物体和堆叠层的过程(b)^[94]、DLP打印的蜂窝结构(c)^[95]及DLP打印蜂窝结构的横截面微观结构(d)^[95]

Fig.8 Current density-voltage-power characteristics of the 3D-printed anode-supported cell MS-3DC and 3DC at 700-800 °C with the supply of humidified H₂=0.4 L·min⁻¹ and air 1.2 L·min⁻¹, respectively(a)^[93], procedure of forming multi-cylindrical objects and stacking layers(b)^[94], DLP-printed honeycomb structure(c)^[95], and a cross-sectional microstructure of honeycomb structure printed by DLP(d)^[95]

合粉末和光固化树脂(Henkel LOCTITE363)为原料,通过紫外光(365 nm)固化配合多孔板设计制备多孔阳极结构。该方法通过配置两种规格的可控针孔板,孔径分别为200 μm (16孔阵列)和300 μm (9孔阵列),以实现圆柱体单元的逐层堆叠构(层厚约28 μm ,堆叠过程如图8(b)所示),形成规则孔隙(平均孔径68 μm),有效优化三相界面分布并提升燃料气体输运效率,克服了传统湿法制造中孔隙分布不可控的问题。除阳极和阴极材料外,DLP技术还用于制备电解质载体。Zhang等^[95]通过DLP技术制备了超薄蜂窝状电解质支撑SOFCs(如图8(c),(d)所示)。其中,具有正方形蜂窝结构的电解质显示出最强的力学性能,平均破坏载荷为1.01 N,功率密度可达215.4 mW/cm^2 ,是平面电池的2倍。

3.5 太阳能燃料合成反应载体

太阳能两步热化学循环通过聚焦太阳能技术驱动载体的高温化学反应,分解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 以产生 H_2 或 CO 等燃料,是实现碳中和及清洁能源生产的重要技术路线。 CeO_2 具有可逆的氧空位生成能力、高温热稳定性及优异的表面氧活化性能,因此成为最具潜力的热化学循环载体之一。在高温还原阶段, CeO_2 晶格中产生氧空位;在氧化阶段,氧离子迁移参与分解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$,从而实现循环产氢/产 CO 。Anita等^[96]通过FDM技术制备了具有垂直梯度孔隙(11~20 ppi)的 CeO_2 有序多孔陶瓷,并引入木质颗粒形成双尺度孔隙网络结构,该结构可分解 CO_2 和 H_2O ,并产生 CO 燃料,产率高达333 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。Ben-Arfa等^[97]通过DIW技术制备了具有分级孔隙结构的 CeO_2 支架(图9(a))。

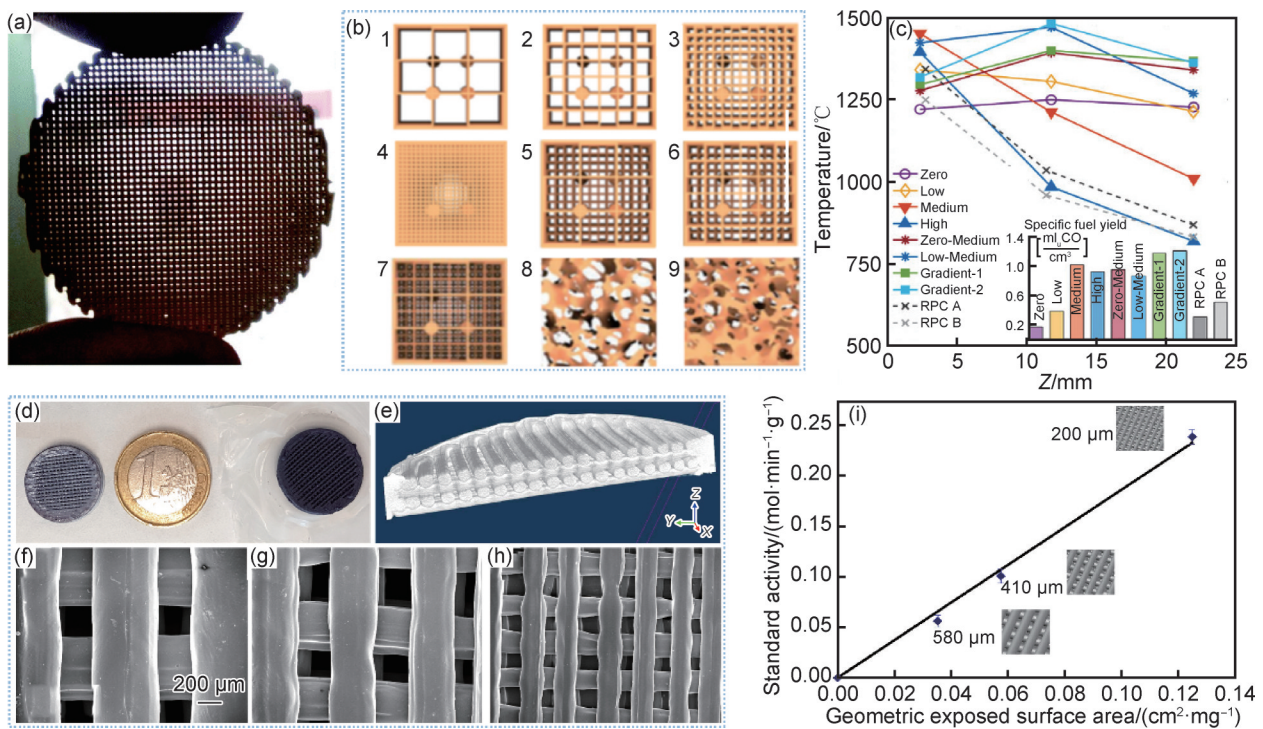


图9 DIW打印的 CeO_2 支架照片(a)^[97],不同梯度通道 CeO_2 结构的形态比较(梯度孔隙结构由一张图片表示)(b)^[98],10种结构在还原过程中样品的稳态温度分布(插入图:在 CO_2 分解循环的氧化步骤中,体积比燃料产量(单位体积产生的百万 CO))(c)^[98],3D打印的 Au/TiO_2 单体,浸渍后(左)和预浸渍(右) Au/TiO_2 单体的照片(d)^[100], Au/TiO_2 整体式催化剂内部结构的三维可视化图(micro-CT)(e)^[100],不同喷嘴直径580 μm (f)、410 μm (g)、200 μm (h)打印的 Au/TiO_2 SEM图像^[100],微丝厚度对400 $^\circ\text{C}$ 煅烧后浸渍 Au/TiO_2 单体光催化制氢的影响(含4层,Au质量分数为0.005%)(X轴对应于每个微丝厚度的几何暴露面与整体重量之比,Y轴对应于以Au质量为基础的标准化活性)(i)^[100]

Fig.9 Photograph of DIW-printed CeO_2 scaffolds(a)^[97], morphology comparison of CeO_2 structures with different gradient channels the two pore structures with different effective density gradients are presented in one image(b)^[98], steady-state temperature profiles across the sample during the reduction step for the 10 structures(insert: volume-specific fuel yield ($\text{mL}_n \text{CO}$ generated per unit volume) during the oxidation step of the CO_2 -splitting cycle)(c)^[98], 3D printed Au/TiO_2 monoliths, photographs of a post-impregnated(left) and a pre-impregnated(right) Au/TiO_2 monoliths(d)^[100], micro-CT 3D visualization of the internal section of an Au/TiO_2 monolith(e), SEM images of the Au/TiO_2 monoliths printed with nozzle diameters of 580 μm (f), 410 μm (g), and 200 μm (h)^[100], and effect of microfilament thickness on photocatalytic hydrogen production using post-impregnated Au/TiO_2 monoliths calcined at 400 $^\circ\text{C}$ containing 4 layers and a mass fraction of 0.005% Au loading (X-axis corresponds to the ratio between geometric exposed surface and monolith weight for each microfilament thickness,

Y-axis corresponds to the normalized activity on an Au mass basis)(i)^[100]

在循环反应中,CO总产量为78 $\mu\text{mol/g}$,其中,90%的CO在10 min内产生,且该 CeO_2 支架表现出良好的循环稳定性。Sas Brunser等^[98]基于DIW技术制备了8种不同 CeO_2 结构(图9(b)中1~7)及两个对照组(图9(b)中8,9)。其中梯度孔隙 CeO_2 多级通道结构(图9(b)中7),克服了传统均质多孔结构因辐射指数衰减导致的温度梯度大及深层材料利用率低的问题。在太阳能热重分析仪测试中发现,该结构通过逐层调控光学厚度,在相同太阳辐射通量下实现更均匀温度分布及更高的体积比燃料产率(图9(c)),其CO产率达传统均质结构的2.3~3倍。

除热化学循环外,半导体材料的光催化性能在光催化制氢、 CO_2 转化及降解有机污染物领域有广泛应用价值^[99]。 TiO_2 掺杂金属纳米粒子可以延迟其快速的电子-空穴复合率,提高 TiO_2 光催化活性,可用于光催化制氢。Elkoro等^[100]利用DIW技术打印 TiO_2 催化剂载体,通过后浸渍方法提高金属Au在 TiO_2 上的分布,避免了因材料收缩差异导致的烧结变形、后处理复杂等问题,从而制备出Au/ TiO_2 整体式催化剂(如图9(d)~(h))。光催化测试结果(图9(i)^[100])显示,在气体小时空速为55700 h^{-1} 时,质量分数为0.005% Au负载的200 μm 微丝产氢速率达0.24 $\text{mol}/(\text{min}\cdot\text{g})$ 。

综上,陶瓷增材制造技术通过定制化孔隙网络与梯度结构,突破了传统均质材料在光热/热化学燃料中的传热与反应效率瓶颈,为太阳能驱动燃料生产的高效化与规模化应用提供了更具优势的载体材料。

4 存在的问题及未来发展趋势

催化剂载体作为催化剂的重要组成部分,主要用于支撑和负载活性成分,并影响催化剂的活性、选择性及稳定性等关键性能指标。因此,选择高比表面积、高热稳定性、具备化学惰性及耐腐蚀性的材料体系,通过掺杂或表面修饰提高载体活性,优化载体结构及开发低成本绿色成型工艺是当前催化剂载体的主要制备需求。陶瓷增材制造技术突破了传统工艺限制,能够制造具有多级孔道、仿生结构或梯度功能化的陶瓷材料,在众多催化剂载体的制备方法中具有显著优势,但该技术在进入广泛应用时仍面临以下挑战:

(1)材料体系受限:材料体系比较单一且具有一定局限性,仍以氧化物、氮化物、碳化物为主,种类单一难以满足复杂催化反应对载体成分与性能的多元化需求。

(2)成型困难:需改善粉体的粒度均匀性与分散

稳定性,并通过合理调控固含量、分散体系及有机添加剂实现低黏度、高稳定性的浆料流变性能。同时,进一步优化增材制造设备的运动与曝光精度,以提升成型一致性。

(3)高温稳定性差:在高温催化环境($>1000\text{ }^\circ\text{C}$)下,部分材料易发生相变或过度烧结,造成载体结构坍塌或活性位点失活,降低催化性能和循环寿命。

(4)界面结合机制不够清晰:催化剂活性组分(如贵金属、过渡金属)与陶瓷基体间的界面结合及稳定性问题有待深入研究,以提升复合催化剂载体的综合性能。

(5)后处理工艺问题:脱脂与烧结过程易导致结构变形或缺陷,需开发低应力、高精度且绿色节能的后处理工艺,表面改性与催化活性位点负载的协同优化方法仍需继续探索。

目前,高能材料如三元层状碳氮化合物(MAX)相、高熵陶瓷及复相陶瓷发展迅速,引入新材料并通过优化浆料配方和打印工艺,有望提高陶瓷增材制造的成型精度,制造出结构更复杂精细的催化剂载体;结合低温烧结工艺与节能后处理技术,将推动陶瓷增材制造技术向绿色化、高效化方向发展,契合可持续发展的要求;借助智能工艺调控技术,精准把握宏观结构与微观活性位点调控,从而提高载体综合性能。我国国家发展和改革委员会在《产业结构调整指导目录(2024年版)》中将3D打印方向列为鼓励类,并明确支持增材制造装备和专用材料发展,凸显国家战略导向。在催化剂载体领域,国内许多高校及科研机构正积极探索3D打印在复杂结构定制、高比表面积构筑与传质性能提升等方面的应用潜力。因此,随着政策持续支持、新材料与新技术的突破,以及研究成果的不断积累,3D打印催化剂载体有望加速化工、环保等领域的产业化进程。

参考文献

- [1] HUO C B, TIAN X Y, NAN Y, et al. Hierarchically porous alumina ceramic catalyst carrier prepared by powder bed fusion [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40 (12): 4253-4264.
- [2] ZHANG Y, KAMALI A, ZHANG S, et al. Laser-engraved defects in TiO_2 support: enhancing reducibility and redox capability of Pt/ TiO_2 catalyst for reactive and selective hydrogenation [J]. *Molecular Catalysis*, 2024, 569: 114602.
- [3] COŞKUNER FILİZ B. The role of catalyst support on activity of copper oxide nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(9): 3845-3859.
- [4] LUCENTINI I, SERRANO I, SOLER L, et al. Ammonia decomposition over 3D-printed CeO_2 structures loaded with Ni [J]. *Ap-*

- plied Catalysis A:General,2020,591:117382.
- [5] CHU X Y, TANG X J, CHEN W, et al. Direct-ink-write printing performance of zeolite catalysts with porous structures [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(9):13531-13541.
- [6] HUANG X H, MA C S, SUN T J, et al. A novel honeycomb ceramic for gas treatment prepared by microarc oxidation [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(10):12525-12533.
- [7] PAPETTI V, DIMOPOULOS EGGENSCHWILER P, DELLA TORRE A, et al. Instationary heat and mass transfer phenomena in additive manufactured open cell polyhedral structures for automotive catalysis [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 234:116448.
- [8] 邹无有, 杜纯, 艾建平, 等. 面向催化剂载体应用的TiO₂多孔陶瓷结构优化设计 [J]. *中国机械工程*, 2022, 33(23):2833-2843.
- ZOU W Y, DU C, AI J P, et al. Optimization design of TiO₂ porous ceramic structures for catalyst carrier applications [J]. *China Mechanical Engineering*, 2022, 33(23):2833-2843.
- [9] KWAO S, VEDACHALAM S, DALAI A K, et al. Review of current advances in hydrotreating catalyst support [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 135:1-16.
- [10] 黄硕, 熊芬, 刘丹丹, 等. 低热膨胀系数堇青石蜂窝陶瓷载体制备及性能研究 [J]. *陶瓷学报*, 2024(6):1185-1192.
- HUANG S, XIONG F, LIU D D, et al. Preparation and properties of low thermal expansion coefficient cordierite honeycomb ceramic carriers [J]. *Journal of Ceramics*, 2024(6):1185-1192.
- [11] PARK K W, KIM J Y, SEO H J, et al. Preparation of mesoporous silica by nonionic surfactant micelle-templated gelation of Na₂SiO₃ and H₂SiF₆ and application as a catalyst carrier for the partial oxidation of CH₄ [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9:13360.
- [12] HE X L, WANG M, JIN T, et al. Characterization and photocatalytic properties of porous ZrO₂/Al₂O₃ ceramic bead supported BiOI catalyst [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(7):12529-12538.
- [13] FEDYNA M, ŚLIWA M, JAROSZEWSKA K, et al. Effect of zeolite amount on the properties of Pt/(AISBA-15 + Beta zeolite) micro-mesoporous catalysts for the hydroisomerization of n-heptane [J]. *Fuel*, 2020, 280:118607.
- [14] KONG F Q, ALIPOUR MOGHADAM ESFAHANI R, STRONG O K L, et al. Cu-doped titanium suboxide fuel cell catalyst support prepared by sol-gel method: unveiling the role of Cu as a lone dopant [J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 524:146067.
- [15] SINGH R, PRATAP R, ARACKAL NARAYANAN J, et al. Advances in additive manufacturing of fuel cells: a review of technologies, materials, and challenges [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2025, 43:e01317.
- [16] ZHANG C, LUO Z Q, CAO J W, et al. Mechanical reinforcement of 3D printed cordierite-zirconia composites [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(4):5636-5645.
- [17] HUO C B, TIAN X Y, CHEN C Z, et al. 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.
- [18] HUO C B, TIAN X Y, NAN Y, et al. Regulation mechanism of the specific surface area of alumina ceramic carriers with hierarchical porosity fabricated by powder bed fusion [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(21):30954-30962.
- [19] CESARANO J, GRIECO S. Robocasting: a new technique for the freeform fabrication of near-net-shape ceramics [J]. *Materials Technology*, 1997, 12(3/4):98-100.
- [20] SAADI M A S R, MAGUIRE A, POTTACKAL N T, et al. Direct ink writing: a 3D printing technology for diverse materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28):e2108855.
- [21] ZHU J, WU P W, CHAO Y H, et al. Recent advances in 3D printing for catalytic applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433:134341.
- [22] HOSSAIN S S, LU K. Recent progress of alumina ceramics by direct ink writing: ink design, printing and post-processing [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(7):10199-10212.
- [23] TROKSA A L, ESHELMAN H V, CHANDRASEKARAN S, et al. 3D-printed nanoporous ceramics: tunable feedstock for direct ink write and projection microstereolithography [J]. *Materials & Design*, 2021, 198:109337.
- [24] SHAHZAD A, LAZOGLU I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: recent achievements and future challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225:109249.
- [25] 张笑妍, 杨君洁, 李雯昊. 基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9):1810-1827.
- ZHANG X Y, YANG J J, LI W H. Porous ceramics based on slurry-based additive manufacturing technique—a short review [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(9):1810-1827.
- [26] ZOCCA A, COLOMBO P, GOMES C M, et al. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(7):1983-2001.
- [27] LIN Y W, CHEN H T, ZHAO J B, et al. Optical and mechanical properties of MgAl₂O₄ doped AlON transparent ceramics via direct ink writing [J]. *Ceramics International*, 2025, 51(4):5351-5361.
- [28] ÁLVAREZ F, CIFUENTES A, SERRANO I, et al. Optimization of the sintering thermal treatment and the ceramic ink used in direct ink writing of α -Al₂O₃: Characterization and catalytic application [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(6):2921-2930.
- [29] KOVAČ M, KOOS E, VAN MEERBEEK B, et al. Optimisation of ink preparation for direct ink writing of defect-free, high-density Ce-TZP ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(7):117245.
- [30] NABAVIAN KALAT M, ZIAI Y, DZIEDZIC K, et al. Experimental evaluation of build orientation effects on the microstructure, thermal, mechanical, and shape memory properties of SLA 3D-printed epoxy resin [J]. *European Polymer Journal*, 2025, 228:113829.
- [31] LI Z, WU J X, LUO J, et al. Effects of alumina modification on curing performance of ceria-stabilized zirconia in stereolithography [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1012:178438.
- [32] 陈敏翼, 陈锡强, 尚学峰. 立体光固化增材制造用陶瓷浆料流变性能优化的研究进展 [J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(5):633-643.
- CHEN M Y, CHEN X Q, SHANG X F. Research progress on rheological property optimization of ceramic slurries for stereo li-

- thography additive manufacturing [J]. *Journal of Ceramics*, 2020, 41(5):633-643.
- [33] ZHOU G H, LIU Y, SHI Y, et al. Slurry preparation and stereolithography for activated alumina catalyst carrier [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(3):297.
- [34] QU P, LIANG G Z, HAMZA M, et al. 3D printing of high-purity complex SiC structures based on stereolithography [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(13):23763-23774.
- [35] FAN J, LI Q L, JIN F N, et al. High solid loading, low viscosity stereolithography 3D printing ceramic cores slurry [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(24):40705-40715.
- [36] LIU Y, CHENG L J, LI H, et al. Formation mechanism of stereolithography of Si_3N_4 slurry using silane coupling agent as modifier and dispersant [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10):14583-14590.
- [37] LIU F, HE H W, CHENG L J, et al. Influence of temperature field on the rheological properties and photopolymerization process of Mg_2TiO_4 microwave ceramic slurry during vat photopolymerization process [J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 75:103757.
- [38] WANG C L, ZHANG J Y, LEI L W. Effect of particle size on silicon nitride ceramic slurry by stereolithography [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2023, 38(3):514-519.
- [39] AKBAS H Z, AYDIN Z, YILMAZ O, et al. Effects of ultrasonication and conventional mechanical homogenization processes on the structures and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34:873-880.
- [40] XU S Q, FANG M, YAN X K. Research on rheology and formability of SiO_2 ceramic slurry based on additive manufacturing technology *via* a light curing method [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(36):32754-32763.
- [41] SUN H W, ZOU B, WANG X F, et al. Advancements in multi-material additive manufacturing of advanced ceramics: a review of strategies, techniques and equipment [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 319:129337.
- [42] NAM J, KIM M. Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing [J]. *Nano Convergence*, 2024, 11(1):45.
- [43] ZHAO P C, HU K H, WANG H Y, et al. Effect of organic fibers addition on digital light processing for Al_2O_3 porous ceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16):23144-23152.
- [44] HU K H, ZHAO P C, LI J J, et al. High-resolution multiceramic additive manufacturing based on digital light processing [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 54:102732.
- [45] HO T Y K, PUNG K S, LOCK D W H, et al. Direct vat-photopolymerization 3D printing of hierarchically porous SiC loaded with Co/Ni based catalysts by using pickering emulsions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(45):2406132.
- [46] WANG R Y, GONG Y X, WANG P, et al. *In situ* crystal engineering on 3D-printed woodpile scaffolds: a monolith catalyst with highly accessible active sites for enhanced catalytic cracking [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(26):13945-13955.
- [47] CHEN X B, CHEN G, WANG G, et al. Recent progress on 3D-printed polylactic acid and its applications in bone repair [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(4):1901065.
- [48] 杨小乐, 牛富荣, 罗焯阳, 等. 熔融沉积成型制备致密氮化硅陶瓷 [J]. *航空制造技术*, 2023, 66(16):69-75, 102.
- YANG X L, NIU F R, LUO H Y, et al. Dense silicon nitride ceramics prepared by fused deposition modeling [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2023, 66(16):69-75, 102.
- [49] HE Q L, JIANG J, YANG X F, et al. Additive manufacturing of dense zirconia ceramics by fused deposition modeling *via* screw extrusion [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1):1033-1040.
- [50] KELEŞ Ö, ANDERSON E H, HUYNH J. Mechanical reliability of short carbon fiber reinforced ABS produced *via* vibration assisted fused deposition modeling [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 24(9):1572-1578.
- [51] WU W Z, LI J L, JIANG J L, et al. Influence mechanism of ultrasonic vibration substrate on strengthening the mechanical properties of fused deposition modeling [J]. *Polymers*, 2022, 14(5):904.
- [52] DO G, GEIBELBRECHT M, SCHWIEGER W, et al. Additive manufacturing of interpenetrating periodic open cellular structures (interPOCS) with in operando adjustable flow characteristics [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, 148:107786.
- [53] JO W, YOON B J, LEE H, et al. 3D printed hierarchical gyroid structure with embedded photocatalyst TiO_2 nanoparticles [J]. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2017, 4(4):222-230.
- [54] BALLA P, SHIN D, PARK S J, et al. Investigating copper impregnated 3D printed Al_2O_3 catalyst for methanol steam reforming [J]. *Fuel*, 2025, 390:134772.
- [55] MOSHKOVITZ M Y, PAZ D, MAGDASSI S. 3D printing transparent γ -alumina porous structures based on photopolymerizable sol-gel inks [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(23):2300123.
- [56] TAVAKOLI A H, MARAM P S, WIDGEON S J, et al. Amorphous alumina nanoparticles: structure, surface energy, and thermodynamic phase stability [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(33):17123-17130.
- [57] WANG H Y, WANG P F, WANG Q, et al. Preparation of a high-precision gamma- Al_2O_3 structured catalyst by DLP 3D direct printing for hydrogen production from methanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(35):13107-13114.
- [58] MIDDELKOOP V, VAMVAKEROS A, DE WIT D, et al. 3D printed Ni/ Al_2O_3 based catalysts for CO_2 methanation—a comparative and operando XRD-CT study [J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2019, 33:478-487.
- [59] HUANG Y L, DUAN Z K. Research progress in Cu-Zr O_2 catalysts: a systematic review of their preparation, doping, and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(6):4043-4089.
- [60] WITTOON T, CHALORNGTHAM J, DUMRONGBUNDITKUL P, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/Zr O_2 catalysts: effects of zirconia phases [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,

- 293:327-336.
- [61] LAL S, KUMAR V U, NABGAN W, et al. NiO wrapped Cu-ZrO₂ as a multifunctional visible-light-sensitive catalyst for advanced oxidation of pollutants and CO₂ reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107679.
- [62] WANG X H, ZHAO J X, SUN W, et al. A DFT study of dimethyl carbonate synthesis from methanol and CO₂ on zirconia: effect of crystalline phases [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 159: 210-221.
- [63] ZHANG C C, WANG L T, CHEN Y Z, et al. Shifting CO₂ hydrogenation from producing CO to CH₃OH by engineering defect structures of Cu/ZrO₂ and Cu/ZnO catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146102.
- [64] IRENE D, MARTIN K, ASUNCION Q, et al. 3D printing of cubic zirconia lattice supports for hydrogen production [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 22529-22536.
- [65] GUAN P Y, ZHAO Y J, WU Y H, et al. One-step calcination strategy of 3D printing CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation using digital light processing (DLP) [J]. *Materials Today Sustainability*, 2025, 29: 101086.
- [66] CHUEH W C, HAILE S M. A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation [J]. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2010, 368(1923): 3269-3294.
- [67] PULLAR R C, NOVAIS R M, CAETANO A P F, et al. A review of solar thermochemical CO₂ splitting using ceria-based ceramics with designed morphologies and microstructures [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 601.
- [68] ILARIA L, GERMÁN C G, CARLOS L, et al. Modelling and simulation of catalytic ammonia decomposition over Ni-Ru deposited on 3D-printed CeO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131756.
- [69] NGUYEN P, PHAM C. Innovative porous SiC-based materials: from nanoscopic understandings to tunable carriers serving catalytic needs [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 391(1/2): 443-454.
- [70] ZANG J B, DONG L, JIA Y D, et al. Core-shell structured SiC@C supported platinum electrocatalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 166-173.
- [71] QUINTANILLA A, CASAS J A, MIRANZO P, et al. 3D-printed Fe-doped silicon carbide monolithic catalysts for wet peroxide oxidation processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 246-255.
- [72] GUO Z P, AN L, KHUJE S, et al. 3D-printed electrically conductive silicon carbide [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103109.
- [73] 王鲁凯, 冯军宗, 姜勇刚, 等. 直写3D打印陶瓷基多孔结构的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2023, 38(10): 1133-1148.
- WANG L K, FENG J Z, JIANG Y G, et al. Direct-ink-writing 3D printing of ceramic-based porous structures: a review [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(10): 1133-1148.
- [74] 陈张伟. 多孔陶瓷的增材制造及构性表征与关系研究 [J]. *现代技术陶瓷*, 2021, 42(1): 43-63.
- CHEN Z W. Additive manufacturing of porous ceramics, structure-property characterization and relationship [J]. *Advanced Ceramics*, 2021, 42(1): 43-63.
- [75] ZAKERI S, VASTAMÁKI T, HONKANEN M, et al. Fabrication of self-supporting structures made of washcoat materials (γ -Al₂O₃-CeO₂) by ceramic stereolithography: towards digital manufacturing of enhanced catalytic converters [J]. *Materials & Design*, 2021, 210: 110115.
- [76] KOVACEV N, DOUSTDAR O, LI S, et al. The synergy between substrate architecture of 3D-printed catalytic converters and hydrogen for low-temperature aftertreatment systems [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 269: 118490.
- [77] KOVACEV N, LI S, LI W N, et al. Additive manufacturing of novel hybrid monolithic ceramic substrates [J]. *Aerospace*, 2022, 9(5): 255.
- [78] WEI Y Z, WANG S, CHEN M Y, et al. Coaxial 3D printing of zeolite-based core-shell monolithic Cu-SSZ-13@SiO₂ catalysts for diesel exhaust treatment [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(17): 2302912.
- [79] JIA C M, GAO J J, HUANG K W, et al. Selective catalytic reduction of NO_x in marine engine exhaust gas over supported transition metal oxide catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128794.
- [80] TANG X G, WU P J, WANG Y, et al. Recent advances in heavy metal poisoning mechanism and regeneration methods of selective catalytic reduction (SCR) denitration catalyst [J]. *Fuel*, 2024, 355: 129429.
- [81] ZHANG K Y, LUO N, HUANG Z S, et al. Recent advances in low-temperature NH₃-SCR of NO_x over Ce-based catalysts: performance optimizations, reaction mechanisms and anti-poisoning countermeasures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146889.
- [82] SUN T, WANG X, ZHANG J S, et al. A short review of layered double oxide-based catalysts for NH₃-SCR: synthesis and NO_x removal [J]. *Catalysts*, 2024, 14(11): 755.
- [83] GAO F, TANG Y, LIU J B, et al. Nickel foam supported CuCe mixed metal oxide as monolith catalyst for NO removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145713.
- [84] SANTOLIVUDDO O, CAMEROTA F, PELANCONI M, et al. Structured alumina substrates for environmental catalysis produced by stereolithography [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(17): 8239.
- [85] LI Y Q, JIANG P, TIAN J Q, et al. 3D-printed monolithic catalyst of Mn-Ce-Fe/attapulgite for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperature [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105753.
- [86] ZHANG J J, ZHANG G C, SONG J, et al. Highly stable 3D-printed monolithic Al₂O₃-supported Ni-based structured catalysts for dry reforming of methane [J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 80: 103983.
- [87] MASTROIANNI L, DE JESUS MEDINA FERRER A, DE DOMENICO A M, et al. DLP 3D printing of alumina catalyst ar-

- chitectures: design, kinetics and modeling of structure effects on catalyst performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501:157691.
- [88] WANG X F, GUO W, ABU-REZIQ R, et al. High-complexity WO_3 -based catalyst with multi-catalytic species *via* 3D printing [J]. *Catalysts*, 2020, 10(8):840.
- [89] DAL MOLIN E S, JAVED M, BRÖSIGKE G, et al. Additively manufactured zirconia-supported indium oxide catalysts and their performance in direct methanol synthesis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(2):1032-1045.
- [90] MACKIEWICZ E, WEJRZANOWSKI T, NOWACKI R, et al. 3D hierarchical porous structures printed from a silica-nickel composite paste [J]. *Applied Materials Today*, 2023, 33:101859.
- [91] 韦童, 李箭, 贾礼超, 等. 钙钛矿材料在固体氧化物燃料电池燃料重整中的应用 [J]. *电化学*, 2020, 26(2):198-211.
- WEI T, LI J, JIA L C, et al. Perovskite catalysts for fuel reforming in SOFC: a review and perspective [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020, 26(2):198-211.
- [92] YA Y C, XU Y S, ELBANNA A M, et al. Review of direct ammonia solid oxide fuel cells: low temperature cell structure and ammonia decomposition strategies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2025, 213:115350.
- [93] RATH M K, KOSSENKO A, DANCHUK V, et al. Development of highly efficient and durable large-area solid oxide fuel cell by a direct-ink-writing three-dimensional printer [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 552:232225.
- [94] MIYAMOTO K, KOGA H, IZUMI M, et al. Study on fabrication of anodes for SOFCs with 3D printing technology [J]. *ECS Transactions*, 2020, 96(1):219-226.
- [95] ZHANG X Y, PENG L J, ZHU C X, et al. Electrolyte-supported solid oxide fuel cells with ultra-thin honeycomb structure prepared by digital light processing 3D printing technology [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(2):3232-3240.
- [96] ANITA H, STÉPHANE A. Additive manufacturing and two-step redox cycling of ordered porous ceria structures for solar-driven thermochemical fuel production [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 246:116999.
- [97] BEN-ARFA B A E, ABANADES S, SALVADO I M M, et al. Robocasting of 3D printed and sintered ceria scaffold structures with hierarchical porosity for solar thermochemical fuel production from the splitting of CO_2 [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(13):4994-5001.
- [98] SAS BRUNSER S, BARGARDI F L, LIBANORI R, et al. Solar-driven redox splitting of CO_2 using 3D-printed hierarchically channeled ceria structures [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(30):2300452.
- [99] LI N N, TONG K, YANG L J, et al. Review of 3D printing in photocatalytic substrates and catalysts [J]. *Materials Today Energy*, 2022, 29:101100.
- [100] ELKORO A, SOLER L, LLORCA J, et al. 3D printed microstructured Au/ TiO_2 catalyst for hydrogen photoproduction [J]. *Applied Materials Today*, 2019, 16:265-272.
-
- 基金项目:**北京市自然科学基金面上项目(2242046);北京科技大学青年教师学科交叉研究项目(中央高校基本科研业务费专项资金)(FRF-IDRY-24-020)
- 收稿日期:**2025-05-24;**录用日期:**2025-06-23
- 通讯作者:**张笑妍(1990—),女,副研究员,博士,研究方向为多孔陶瓷,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学金物楼(100083),E-mail: zhangxiaoyan@ustb.edu.cn

(本文责编:齐书涵)