

引用格式: 王威, 侯进波, 王梦宇, 等. 3D打印整体式催化剂研究进展[J]. 航空材料学报, 2026, 46(4): 29-44.

WANG Wei, HOU Jinbo, WANG Mengyu, et al. Research progress on 3D printing of monolithic catalyst[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(4): 29-44.

## 3D打印整体式催化剂研究进展

王威, 侯进波, 王梦宇, 王松, 余艺平, 李伟\*

(国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙410073)

**摘要:** 整体式催化剂的一体化结构在降低流动阻力、提高传质传热效率的同时, 规避了颗粒催化剂形态上的不足, 使其具有更为高效、稳定的催化效果, 在空间站、载人飞船、卫星姿态、轨道调控等领域中已有广泛应用。但传统成形方式在制备催化剂时无法实现宏观尺度上复杂结构的定制化生产以及微观尺度上孔道结构的灵活调控, 制备工艺的落后阻碍了整体式催化剂的进一步发展。目前, 国内外学者已开始使用增材制造技术进行整体式催化剂的设计与制造, 其中根据使用需求对催化剂的三维结构、成形方式以及载体材料进行设计与选用是研究的重点。本文首先概述整体式催化剂传统成形方法的应用缺陷与增材制造成形方法的技术优势, 进一步详细介绍催化剂结构的设计与调控方法, 分析不同成形方式下载体的结构特征与后处理方法, 总结常见的打印材料及载体性能, 最后结合3D打印整体式催化剂在航空航天及各行业的实际应用现状, 对催化剂增材制造的未来发展趋势, 以及高温成形过程中催化剂孔隙结构保护、比表面积维持、活性组分负载等进行系统展望。

**关键词:** 整体式催化剂; 增材制造; 结构设计; 成形方法; 载体材料; 功能应用

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000178

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2024.000178

中图分类号: TQ426; V259

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)04-0029-16

## Research progress on 3D printing of monolithic catalyst

WANG Wei, HOU Jinbo, WANG Mengyu, WANG Song, YU Yiping, LI Wei\*

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The integrated structure of monolithic catalysts not only reduces flow resistance and enhances mass and heat transfer efficiency, but also overcomes the inherent limitations of granular catalysts, thereby endowing them with more efficient and stable catalytic performance. They have been extensively employed in fields such as space stations, manned spacecraft and satellite attitude and orbit control. However, conventional molding techniques fail to achieve customized production of complex macroscale structures and flexible regulation of microscale pore structures during catalyst preparation, and the backwardness of preparation processes has hindered the further development of monolithic catalysts. Currently, scholars at home and abroad have begun to adopt additive manufacturing technology for the design and fabrication of monolithic catalysts, among which the design and selection of catalyst 3D structure, molding method and carrier material according to application requirements are the key research focuses. This paper firstly outlines the application limitations of traditional molding methods for monolithic catalysts and highlights the technical advantages of additive manufacturing techniques. Subsequently, it elaborates on the design and regulation methods of catalyst structures, analyzes the structural characteristics and post-processing methods of carriers under different molding approaches, and summarizes common printing materials and carrier properties. Finally, based on the practical application status of 3D-printed monolithic catalysts in aerospace and other industries, this paper systematically prospects the future development trends of catalyst additive manufacturing, as well as the core challenges, including the protection of catalyst pore structures, maintenance of specific surface area and loading of active components during high-temperature molding.

**Key words:** monolithic catalyst; additive manufacturing; structural design; forming method; carrier material; functional application

小尺寸的圆柱或球形颗粒是最为常见的催化剂形态<sup>[1-2]</sup>,颗粒催化剂具有催化效率高、催化效果稳定、使用条件受限小等优点<sup>[3-4]</sup>,但在实际使用过程中,也面临许多来自结构上的使用缺陷<sup>[5]</sup>。由颗粒堆积的催化床内部通道曲折复杂,流动阻力较大<sup>[6]</sup>。在相同进料压力、流量条件下,颗粒催化剂床层压力降可达同反应体积蜂窝催化剂的7~15倍<sup>[7-8]</sup>。部分催化床内部填充状态要求严格,保证填充规整度的同时还需控制合适的气液流阻,安装过程繁琐。在极端使用条件下,受高热压的气流作用,小型颗粒极易产生磨损、破碎,导致催化床内部形成孔洞,进而形成溢流<sup>[9]</sup>。例如, Aerojet 公司就以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为载体材料制备 Shell-405 颗粒催化剂用于单组元推进剂的催化点火,测试结果显示在硝酸羟胺(HAN)基单组元推进剂 1000 °C 的高温、高腐蚀(硝酸、水汽)性燃气侵蚀下,催化剂寿命仅有几秒钟, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体便迅速发生晶型转化并彼此烧结黏结。脉冲点火测试中,反复的机械/热振动条件下,催化剂甚至直接出现粉化<sup>[10-11]</sup>。同时小尺寸颗粒催化剂常需搭配挡板使用,挡板长时间使用后的腐蚀穿孔问题同样不可忽视,这些都将影响颗粒催化剂的正常使用。而整体式催化剂则通过一体化的结构设计,规避颗粒催化剂的填充需求及挡板的使用,简化安装流程<sup>[2]</sup>。可调控的孔道结构在降低流阻的同时也可以根据实际使用需求对流体的流动过程进行调控。因此,整体式催化剂具有床层压降低、传质传热效率高、催化效果稳定、放大效应小等优良性能<sup>[12-14]</sup>,在化工、环境、能源、航空航天等领域有着广泛的应用<sup>[15-18]</sup>。

传统的整体式催化剂根据成形方式的不同可以分为蜂窝催化剂和泡沫催化剂<sup>[6, 19]</sup>。受限于制备工艺及使用场景,各类催化剂在结构和功能上也各自存在着相应缺陷<sup>[4]</sup>。例如,蜂窝催化剂通过模具挤出成形,流体在通道内部只能单向流动,相邻通道间无径向传质,传热也只能通过通道壁传导实现,因此其热导率较低,易产生热应力集中而造成应力损伤<sup>[20]</sup>。同时载体比表面积较低,需涂覆涂层以负载催化活性成分,强冲击条件下涂层容易发生破碎、脱落,影响催化稳定性<sup>[21]</sup>;泡沫催化剂则通过发泡方式来制备多孔的骨架结构,结构上具备了三维传质传热的能力,克服了蜂窝结构的不足<sup>[22-23]</sup>,但由于发泡过程的随机性,泡沫催化剂不具备重现

性,且发泡产生的杆径长短、直径不均,薄弱区域仍存在破碎的隐患。多数陶瓷或金属基泡沫结构本身也不具备催化活性,同样需要涂层来负载活性成分<sup>[22]</sup>。

3D 打印,又称增材制造,是一种使用连接材料将三维模型制作成三维实体的技术<sup>[24-26]</sup>。表 1 列出了几类典型的陶瓷增材制造技术<sup>[27-28]</sup>,其中常用的增材制造技术主要有:光固化成形(SLA、DLP)<sup>[29]</sup>、直写成形(DLP)<sup>[30]</sup>、选择性激光烧结成形(SLS)<sup>[31]</sup>和熔融沉积成形(FDM)<sup>[32]</sup>。利用增材制造的方法来制备金属、陶瓷的多孔结构并以此作为催化剂载体,成为一种制备高性能整体式催化剂载体的有效手段<sup>[33]</sup>。相较于传统的催化剂成形方式,3D 打印在制备整体式催化剂载体上具有两大优势:一是结构的灵活设计性<sup>[34]</sup>,3D 打印的高精度制造使载体结构设计更为灵活精确,精细化调控的孔道结构可以优化流体的流动特征与载体的传质传热性能,从而提高催化活性与催化效率;二是载体的高稳定性,经设计与筛选后的载体结构与材料通常具有较高的强度与稳定性能,适用于高温、高压等苛刻条件,优良的结构与材料稳定性减少了催化剂破碎和失活的风险。

本工作从 3D 打印整体式催化剂的结构设计、成形方式和载体材料 3 个方面出发,详细分析 3D 打印技术对于优化颗粒型催化剂以及传统整体式催化剂反应体系的可能性,并总结 3D 打印整体式催化剂的应用研究进展。

## 1 3D 打印整体式催化剂的结构设计

运用 3D 打印技术可以实现载体结构的灵活成形,从而构建高效的流体通道,提高催化剂的负载率、周转频率以及催化效率。在组成催化剂载体结构的单元结构中,常用单元有以下 3 种:点阵结构、三周期极小曲面(triply periodic minimal surface, TPMS)结构和仿生结构。

### 1.1 点阵结构

点阵结构是一种由单元晶胞有序重复阵列组成的空间网架状多孔结构,单元晶胞由连接杆及节点连接而成<sup>[35-36]</sup>。使用点阵结构进行结构设计主要优势在于设计的简便性,只需调节单元晶胞中连接杆的长度和半径,即可实现对单元晶胞孔隙率的

表 1 典型的陶瓷增材制造技术及其原料与技术特点<sup>[27-28]</sup>Table 1 Typical ceramic additive manufacturing technologies and its raw materials and technical characteristics<sup>[27-28]</sup>

材料 Material type	技术名称 Technology name	原料特点 Raw material characteristic	技术特点 Technical characteristic
固体材料 Solid material	分层实体制造 Laminated object manufacturing(LOM)	薄片材料 Sheet-like materials	致密度高、层间结合力弱 High density, weak interlayer bonding force
	熔融沉积制造 Fused deposition modeling(FDM)	线状材料、熔融温度低 Linear materials, low melting temperature	致密度高、成形精度低、速度快 High density, low forming accuracy, high printing speed
液体材料 Liquid material	数字光处理 Digital light processing(DLP)	浆料黏度低 Slurry with low viscosity	成形精度高、速度快、表面质量好 High forming accuracy, high printing speed, excellent surface quality
	立体光固化 Stereolithography apparatus(SLA)	浆料黏度可调 Slurry with adjustable viscosity	成形精度高、速度慢、成本高 High forming accuracy, low printing speed, high cost
	双光子聚合 Two-photon polymerization(TPP)	浆料需透明 Transparent slurry required	成形精度更高、部件尺寸小、成本昂 贵 Higher forming accuracy, small component size, expensive cost
	喷墨打印 Inkjet printing(IJP)	固含量低、粉体粒度要求高 Low solid content, strict requirement for powder particle size	适合薄层部件打印、无需支撑 Suitable for thin-layer component printing, no support required
粉末材料 Powder material	直写成形 Direct ink writing(DIW)	固含量高、多材料组合 High solid content, feasible for multi- material combination	精度较低、设备简单 Relatively low accuracy, simple equipment
	粘结剂喷射 Binder jetting(3DP)	需黏结剂、材料广泛 Binder required, wide range of applicable materials	逐层喷射打印、表面粗糙 Layer-by-layer jet printing, rough surface
	选择性激光烧结 Selective laser sintering(SLS)	材料广泛 Wide range of applicable materials	激光加热烧结、无需支撑 Laser heating and sintering, no support required
	选择性激光熔化 Selective laser melting(SLM)	主要为金属材料 Mainly metallic materials	致密度低、表面粗糙 Low density, rough surface

调控,进而实现对整体结构孔隙率的控制<sup>[37]</sup>。砖石型、立方体、体心立方和面心立方是常见的点阵单元,利用单元晶胞中相互连接的杆件分散结构压力,同时通过高密度的重复单元晶胞提供高比表面积是载体结构中常见的设计思路<sup>[38]</sup>。都方军等<sup>[39]</sup>基于陶瓷 3D 打印技术设计一种高比表面积的镂空点阵结构,通过拓扑优化软件进行镂空点阵划分,形成一个梯度、厚度和孔隙率可调的复杂空间结构。与传统蜂窝结构相比,比表面积提高了 2 倍,满足载体性能参数要求的同时,还使零件获得更大限度的轻量化,减少材料的使用。Zhang 等<sup>[40]</sup>针对常见晶格结构(FCC、BCC)孔隙率变化对载体抗压强度的影响进行仿真与实测。结果表明,孔隙率是影响结构抗压强度的主要因素,不同结构的抗压强度均随孔隙率增大而减小。因此,选取合适的单元晶胞种类和孔隙率是设计点阵结构载体的关键。

但与此同时,对于大多数点阵结构,由于斜向、悬空杆的存在,挤出成形的方式难以实现打印,常

需逐层增长的方式来实现成形,以 DLP 为例,通过调节光斑大小即可调节杆的直径,控制曝光时长及光强度可调节片层厚度,从而改变打印件的精度及层间结合能力,进而影响结构的力学性能。

## 1.2 三周期极小曲面结构

三周期极小曲面是一种在三维空间中沿 3 个正交坐标轴方向均为周期性排布的曲面,曲面上各个位置的平均曲率都为零<sup>[41-42]</sup>,常见 TPMS 结构如图 1(a)<sup>[47]</sup>所示。TPMS 结构具有两大特点:一是 TPMS 多孔结构可由数学表达式精确描述,孔隙形状、孔隙率、连通性、体积、表面积等特征可由函数表达式直接调控,因此 TPMS 结构在设计上更为灵活<sup>[38]</sup>;二是 TPMS 结构表面光滑,没有点阵结构的尖锐转折或连接点,整体结构互相贯通,这使得 TPMS 结构的应力、内部流场分布更为均匀<sup>[43-44]</sup>,传热性能也更为优良<sup>[45]</sup>,无悬空的连续曲面结构也更适合于增材制造。例如,Lu 等<sup>[46]</sup>制备了一种高导热性、低介电常数的 TPMS 结构 SiO<sub>2</sub> 复合材料

(图 1(b)), TPMS 构型的导热骨架构建连续高效的热传导路径, 大幅提高复合材料的导热性能, 同时与 h-BN 涂层还具有良好的相容性, 使热骨架从无序不可重复转变为有序可重复结构, 在热催化领域有着良好的应用前景。Yao 等<sup>[47]</sup> 通过有限元仿真和压缩测试证明了 TPMS 结构径向梯度多孔材料的弹性模量和屈服强度均高于均匀多孔结构, 晶格类型、大小、壁厚和中性面偏置值是决定其传质传热以及力学性能的关键, 高结构强度的载体更适用于反应剧烈、冲击较大的催化条件下使用。Jivrajh 等<sup>[48]</sup> 则从吸附动力学角度出发, 证明密集排列的光滑、相互连接的流体通道(图 1(c))可以有效促进分子运输, 产生比粉末更高的吸附动力学, 为 TPMS 结构促进催化过程中底物的快速运输与高效反应提供理论基础。

TPMS 结构相较于点阵结构还有一大优势在

于, 其曲面完全由函数表达式调控, 更适合于进行梯度设计及过渡融合设计<sup>[49-50]</sup>, 可以根据反应条件变化进行针对性设计。

### 1.3 仿生结构

自然界中存在着许多性能优异的多孔结构, 如动物骨骼、珊瑚礁、蜂巢、木材等<sup>[51-52]</sup>。长期的进化使其形成了轻量化、高强度、节能、耐用等优异特征。受自然结构的启发, 人工仿生多孔结构应运而生。在使用仿生结构制备催化剂载体时, 主要考虑的因素在于结构的力学性能及传质传热效率。例如, Zhang 等<sup>[53]</sup> 从道格拉斯冷杉超长距离的营养输送能力中获得启发, 将传统的周期性微晶格改进为重叠的双峰孔微晶格(图 2(a)), 通过重叠的设计来增加杆之间的节点数量、提高结构的相对密度, 进而提高结构刚度, 有效承受流体冲击, 同时重叠设计增加了每单位体积的表面积以及底物与载

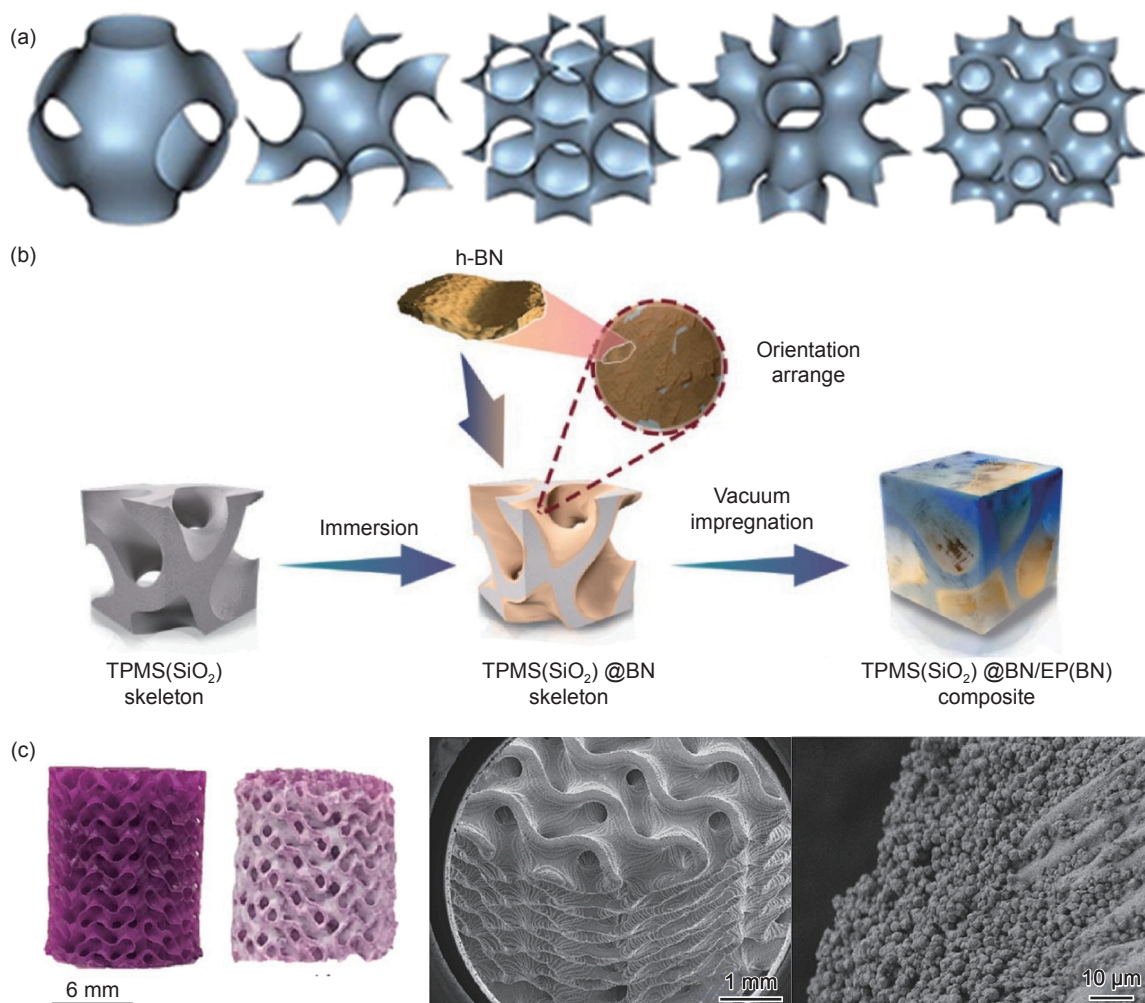


图 1 常见 TPMS 单元结构及其应用 (a)不同 TPMS 单元示意图: P 型、G 型、D 型、I-WP 型、F-RD 型<sup>[41]</sup>; (b)TPMS(SiO<sub>2</sub>)@BN/EP(BN)复合材料制备流程<sup>[46]</sup>; (c)用于 CO<sub>2</sub> 吸附的 3D 打印支架<sup>[48]</sup>

Fig. 1 Common TPMS unit structure and applications (a) schematic of different TPMS units: P, G, D, I-WP, F-RD<sup>[41]</sup>; (b) TPMS(SiO<sub>2</sub>)@BN/EP(BN) composite material preparation process<sup>[46]</sup>; (c) 3D printed holder for CO<sub>2</sub> adsorption<sup>[48]</sup>

体的流动摩擦与周转频率, 70% 重叠率的仿生结构相较传统微晶格的强度和比表面积提高了 3 倍。而模仿木材的双峰孔旨在延缓底物的流体速度, 从而增加物质运输过程中的液固接触时间, 实现高效催化净化, 体现结构、功能设计在催化反应中的高度集成。图 2(b) 是 Huo 等<sup>[54]</sup> 通过模仿叶片的叶脉, 设计的一种仿生叶脉结构, 使用直写成形精准打印并结合后处理工艺制备的氧化铝载体具有从纳米至毫米尺寸的多级孔结构, 显著提高比表面积的同时还保留较高的结构强度, 多级孔结构在优化活性金属的尺寸和分散程度的同时, 还可以在焦油重整、脱硫等反应中减少碳、硫的沉积, 从而提高催化活性和抑焦性能。经多种有机物催化测试证明, 该仿生叶脉结构的氧化铝载体可以有效应用于多种工业催化反应。

## 2 3D 打印整体式催化剂的成形方式

3D 打印的成形方式种类繁多, 不同成形方式制备的载体性能差异较大。在使用 3D 打印制备多孔道结构的整体式催化剂时, 主要考虑的因素有成形精度、材料相容度、层间结合力、成形速度、后处理等, 常用于制备催化剂载体的成形方法有直写成形(图 3)<sup>[24]</sup>、熔融沉积成形(图 4)<sup>[55]</sup>、光固化成形(包括 SLA 和 DLP, 图 5)<sup>[29, 56]</sup> 这三类。

### 2.1 直写成形

DIW 3D 打印技术, 最早于 1997 年由 Cesarano 和 Grieco 两位科学家提出, 并命名为“自动浇注”技术<sup>[57]</sup>。这是一种通过挤出装置, 将调配好的混合浆料从出料筒中挤出, 喷头按照设定的运行轨迹逐层叠加打印, 最后制成三维实物的技术<sup>[58]</sup>。DIW

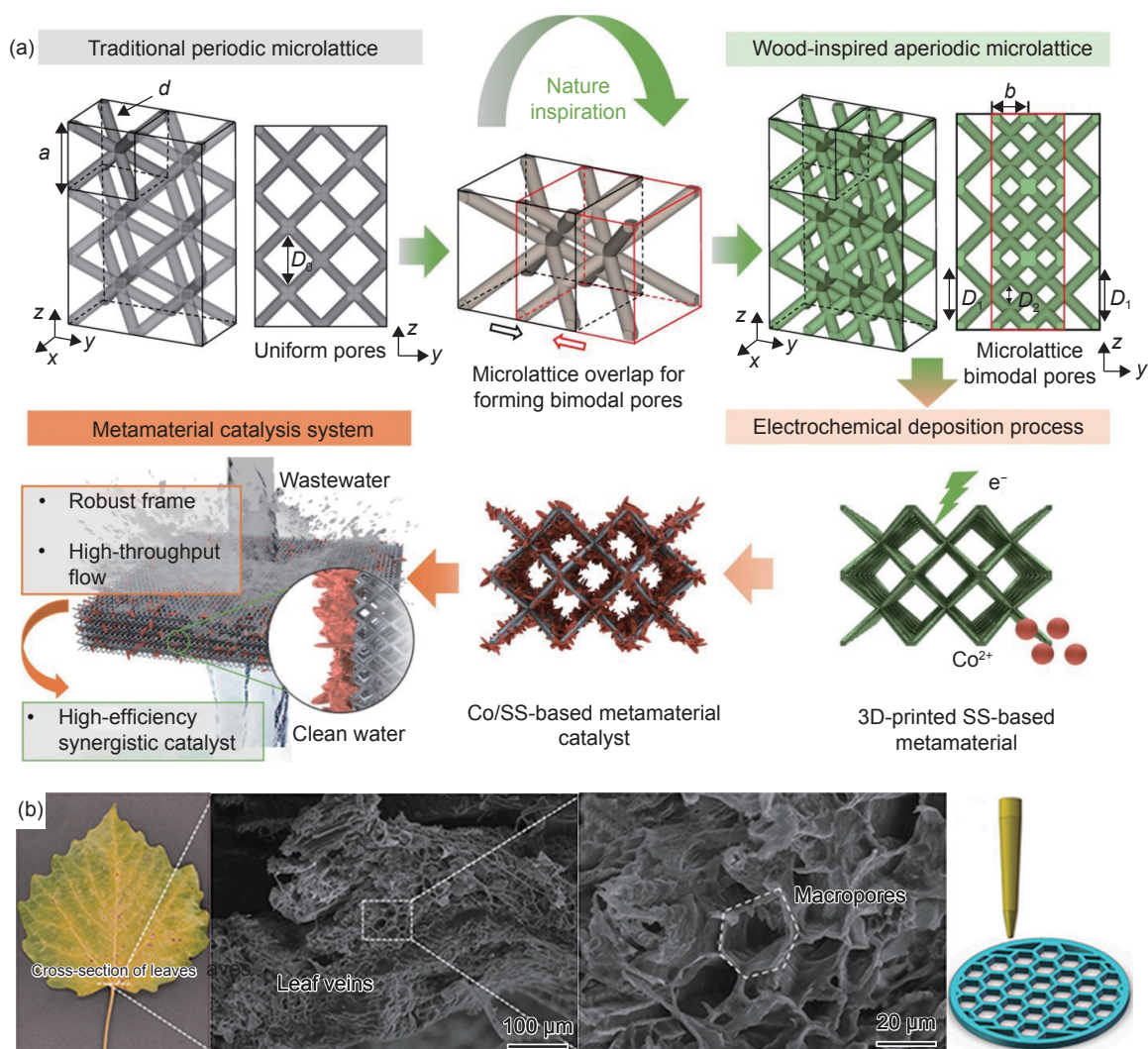
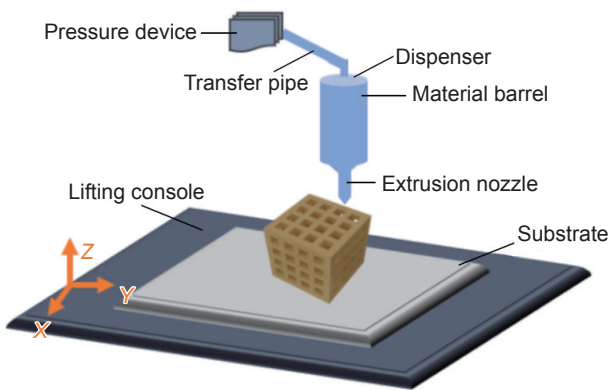


图 2 具有仿生结构的催化剂载体 (a) 重叠的双峰孔微晶格结构及载体微观形貌<sup>[53]</sup>; (b) 仿生叶脉结构及载体微观形貌<sup>[54]</sup>  
Fig. 2 Catalyst carrier of bionic structure (a) overlapping bimodal pore micro-lattice structure and carrier micromorphology<sup>[53]</sup>; (b) bionic leaf vein structure and carrier micromorphology<sup>[54]</sup>

图3 DIW 打印工艺示意图<sup>[24]</sup>Fig. 3 DIW printing process schematic<sup>[24]</sup>

浆料一般以陶瓷基为主,在挤出成形过程中,较大的剪切速率会大幅降低陶瓷浆料的黏度,这使得DIW用陶瓷浆料(墨水)可以具有更高的固含量<sup>[59]</sup>,在后续烧制成载体过程中,生坯收缩率小,外形尺寸保持完整。因此,结合复杂的孔道结构设计,DIW打印的多孔陶瓷作为载体使用时,可以增加活性成分的负载,进而提高催化效果。Chen等<sup>[60]</sup>系统性研究了DIW打印中油墨的成分和含量对于墨水流动性和黏性的影响,揭示了高质量打印油墨的形成机理,同时通过在前驱体油墨中引入离子液体和分散剂,辅助构建了催化反应所需的活性中心和反应通道,为催化反应的进行提供良好途径。Liu等<sup>[61]</sup>将DIW和后处理工艺相结合,采用化学浴的后处理方法在三维钛酸钡(BT)支架上包覆一层TiO<sub>2</sub>纳米针,制成具有TiO<sub>2</sub>阵列的BT压

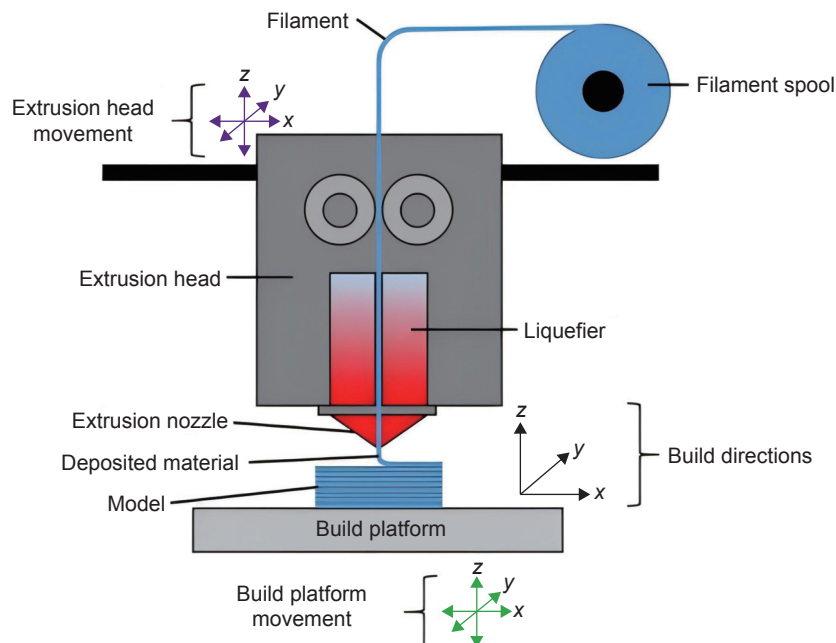
电陶瓷支架。该支架在降解有机污染物如染色颜料等方面表现出良好的应用价值。同时结合COMSOL模拟,进一步分析不同方向的力对三维打印结构产生的压电势能的影响,为催化剂的实际应用提供参考依据。

与其他打印方法相比,DIW所使用设备更为简单便宜、打印的成本也更低,可以根据实际使用需求进行改造或自主搭建,设备使用灵活度更高<sup>[62]</sup>。

尽管DIW具备以上众多优势,但受限于浆料黏度和喷头尺寸,DIW无法直接实现微米级甚至纳米级尺寸调控,在打印微米级多孔结构时存在一定限制。因此,研究人员提出将DIW技术与传统造孔方法结合的新思路,如:直接发泡法<sup>[63-64]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[65-67]</sup>、牺牲模板法<sup>[68-69]</sup>、冷冻浇注法<sup>[70]</sup>等。结合传统方法制备的载体宏观上保留了3D打印的复杂结构,微观上又生成了微米级的孔洞,实现多级孔结构载体的增材制造。

## 2.2 熔融沉积成形

FDM与DIW成形方式相似,丝状的热塑性材料首先经喷嘴加热至略高于其熔点的温度,使耗材变成半流动状态,再由打印喷嘴按照预定轨迹进行挤出,冷却固化后形成单层固体物质,后续不断重复加热挤出步骤,各层叠加后便构建出整个三维物体<sup>[32, 71]</sup>。FDM的打印成本低、操作流程相对简单,适用于快速成形制造和小批量生产。但同时FDM打印精度相对较低(通常在数百微米到毫米的范围内)、表面质量不高,且相较于DIW广泛的

图4 FDM 打印工艺示意图<sup>[55]</sup>Fig. 4 FDM printing process schematic<sup>[55]</sup>

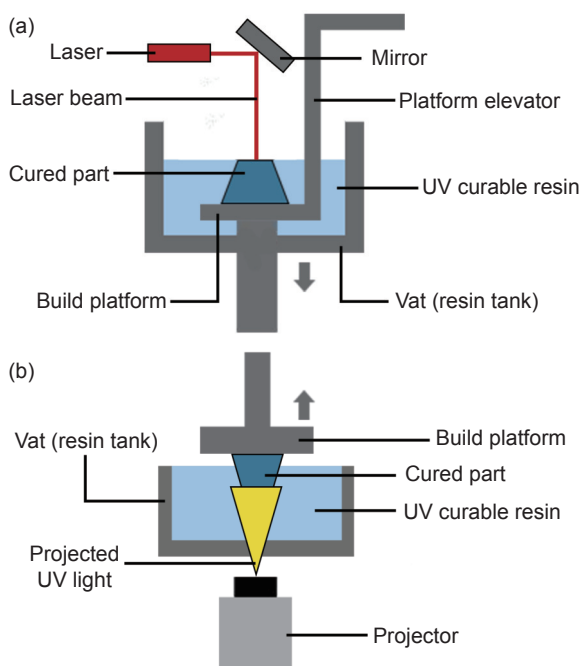


图5 光固化成形工艺示意图<sup>[29, 56]</sup> (a)立体光固化;  
(b)数字光处理

Fig. 5 Stereolithography process schematic<sup>[29, 56]</sup> (a) SLA;  
(b) DLP

材料体系, FDM 的耗材相对单一, 一般是热塑性塑料以及金属丝, 热塑性材料在熔化过程中易产生热应力, 部分应用场景需要进行特殊的后处理以提高部件的性能和表面质量<sup>[72]</sup>。例如, Li 等<sup>[73]</sup> 通过 FDM 方法打印一种铁基金属有机框架(Fe-MOF), 结合等离子体放电方法来接枝催化活性物质 ZnO 和 TiO<sub>2</sub>, 用于光催化降解有机污染物, 在利用 FDM 打印复杂分枝结构的同时, 铁基金属框架的光催化位点也能得到充分利用。Mackiewicz 等<sup>[74]</sup> 利用类似于牺牲模板法的方式, 将热塑性材料与镍颗粒混合, 调制成复合材料后使用 FDM 打印, 最后进行热处理, 去除聚合物并烧结镍颗粒, 最终得到高孔隙率和结构强度的载体, 金属镍组成的载体具有优良的导热/导电性能, 可直接应用于高温催化或电催化。

### 2.3 光固化成形

光固化成形是通过使用紫外光或可见光, 将光敏树脂逐层固化形成既定形状生坯的过程。从 CAD 模型切片开始, 每层树脂在光束或光斑的精确控制下, 按照设计要求逐层固化, 直至形成完整的三维结构<sup>[29, 56]</sup>。光固化成形方式相对于 DIW、FDM 有着更高的成形精度、表面质量以及层间结合力<sup>[75]</sup>。通过改变光敏树脂中掺杂的粉体种类、含量以及后续后处理工艺, 可以实现整体式催化剂的定制化制备。目前, 光固化成形也是精度最高的

成形方式。例如, Ramírez-Lomán 等<sup>[76]</sup> 利用光固化成形技术制备一种基于锰的催化剂载体, 微观形貌显示活性成分 Mn 和 Ce 在载体表面大量、均匀负载, 甲苯氧化测试效果良好。这不仅得益于表面活性成分的高催化性能, 还与其高精度打印, 实现通道孔形状精确调控, 促进整体通道内流体的湍流有关。同时光固化成形的载体结构可以很好地将预设模型进行等比还原, 结合仿真软件的使用, 可以对载体内部的流体状态进行精确地预测分析<sup>[77]</sup>。Hajimirzaee 等<sup>[78]</sup> 制备具有非线性通道结构的催化转换器, 并对双燃料发动机中甲烷的氧化过程进行模拟测试, 经计算流体动力学分析证实, 与 3D 打印基板相比, 非线性通道催化剂能够实现高效甲烷氧化主要是因为较高的湍流动能。这说明构建复杂载体结构, 增加底物与活性成分的接触时长与接触频率对于提高整体式催化剂催化性能具有重要意义, 而利用光固化成形的高精度特征, 可以很好地实现这一需求。

## 3 3D 打印整体式催化剂的载体材料

载体材料是决定 3D 打印可行性以及载体性能的关键因素, 不同使用场景对于载体的结构强度、抗热震、抗高温等各项性能有着不同的参数指标。目前, 常用于 3D 打印制备催化剂载体的材料主要有陶瓷和金属两大类, 同时使用异质材料进行改性也是常用的高性能载体制备方法。

### 3.1 氧化铝

氧化铝是 3D 打印制备载体最常用的原料, 多孔的氧化铝具有比表面积高、热稳定性好、耐腐蚀和抗冲击的优点<sup>[3, 40, 79]</sup>。同时, 氧化铝粉体对于打印设备的依赖性小, 适用于多种成形工艺<sup>[80]</sup>。例如, Moshkovitz 等<sup>[81]</sup> 将溶胶-凝胶法与 DLP 成形相结合, 制备一种透明且无裂纹的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品。使用传统模具制备的样品比表面积仅为 363 m<sup>2</sup>/g, 而运用 3D 打印制备的样品比表面积却达到 1842 m<sup>2</sup>/g, 并且载体在 600 nm 波长处的透光率达到 80%, 高比表面积和高透光性能使其在光催化领域中具有有良好的应用前景。Xu 等<sup>[82]</sup> 还通过水热反应, 加入 3%(质量分数)油酸钠进行表面改性, 制备出一种高度分散的微球形  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体, 调制后的光固化浆料固含量高、黏度低, 制备的载体高温下可以维持一定的比表面积。Liu 等<sup>[83]</sup> 用碳化硼作为无机添加剂对氧化铝的激光烧结性能进行改进, 扩展了氧化铝的 SLS 工艺窗口, 载体抗压强度

随氮化硼的添加而升高。

值得一提的是,与高温下氧化铝晶型转换相类似,氮化硼的添加会使氧化铝陶瓷致密化程度加剧、孔体积快速减小,比面积的急剧下降对于催化过程而言是不利的,因此氧化铝基催化剂通常用在较为温和的催化反应中。

### 3.2 堇青石

堇青石( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )的热膨胀系数低、热导率小、强度高,是制造结构陶瓷的首选材料<sup>[84]</sup>。工业中最常见的是堇青石蜂窝陶瓷。相较于金属基体,堇青石在酸化刻蚀后易于负载<sup>[85]</sup>,在挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)处理过程的强热冲击下依旧可以保持活性物质与载体的高结合强度,延长了催化剂的使用寿命。生产成本的低廉及组织结构的易调控性使其在废气处理、高温催化等领域有着广泛应用<sup>[86]</sup>,常见的有汽车尾气处理用的三相催化剂。针对其较低的热膨胀系数,Chen等<sup>[87]</sup>采用直接油墨书写的方法制备具有复杂结构的堇青石载体,通过相变引起体积膨胀,实现堇青石陶瓷的近网状结构打印,获得一种1400℃条件下平均收缩率仅为1.58%的堇青石陶瓷,解决了3D打印生坯在烧结过程中收缩率需反复摸索的难题,有望实现模型与实物的等比打印。Zhang等<sup>[88]</sup>研究发现在堇青石中添加微米级氧化锆粉体可以进一步提高堇青石载体的力学性能,添加2%(质量分数,下同)和6%的氧化锆时抗弯强度和断裂韧度均达到最大值,分别为136 MPa和 $1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,相较于纯堇青石载体分别提高了44%和66%。同时,在载体烧制过程中,氧化锆会部分反应生成锆英石,促进烧结区域不同程度的孔穴和孔隙的形成,提高力学性能的同时还为催化反应提供了更多活性位点。

尽管堇青石力学性能优异,是制作高强度载体的优良材料,但其比表面积非常小(约 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ),即使经过预处理后比表面积也并不理想<sup>[83]</sup>。因此,堇青石载体大多需要制备涂层来提高活性成分的负载能力。

### 3.3 其他氧化物

除常见的氧化铝、堇青石陶瓷,一些具有独特性能(如压电性能、介电性能、生物相容性等)的氧化物也可通过3D打印的方法制备成具有特定功能的催化剂载体使用<sup>[61, 89-91]</sup>。Liu等<sup>[92]</sup>将化学性能稳定、成本低廉的 $\text{TiO}_2$ 打印成了多孔的支架,负载Pd纳米颗粒后,制成了稳定、高效的Pd/ $\text{TiO}_2$ 支架催化剂(图6(a)),分层多孔的结构使其周

转频率较同尺寸的大块材料提高1063倍, $\text{TiO}_2$ 的高稳定性使其在20次循环测试中表现出良好的催化稳定性和可重复使用性。Yao等<sup>[93]</sup>以 $\text{SiO}_2$ 为载体材料,制作一种层状多孔的单片 $\text{SiO}_2$ 基底,再采用真空自组装的方式将活性物质Co-MOFs封装到单片催化剂基底中,形成一种新型层状整体OM- $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -S催化剂(图6(b))。这种形式的催化剂类似于热床催化剂,3D打印制作固定外壳,内部镶嵌活性成分,催化剂既在宏观上保持多孔层状结构,又在微观上富含有序的介孔,比表面积大,活性离子锚点丰富,在工业应用上具有良好前景。

### 3.4 金属

金属材料打印时一般采用两种方法:熔融沉积成形和选择性激光烧结。两者都是通过将金属熔化的方式来形成所需形状部件<sup>[31-32, 94]</sup>。相比于氧化铝等陶瓷载体,金属载体的表面较为光滑,活性成分难以固定,一般需要对金属表面进行改性或者构建催化剂涂层<sup>[6, 21]</sup>。例如,图7(a)、(b)是Zhao等<sup>[95]</sup>使用激光烧结方法制备的Fe-Cu双金属载体,利用Fe、Cu抗腐蚀性能的差异,对载体进行刻蚀,通过调控刻蚀时间,实现孔径20~40 nm的可控调节,刻蚀后载体表面粗糙度增加,涂层的稳定性得到大幅提升。相较于陶瓷载体,金属具有更优良的热稳定性和力学强度。图7(c)是Wang等<sup>[96]</sup>利用Fe的高导热性使用DIW制备的一种铁基金属有机框架,通过多次浸渍焙烧将碱金属钠固定在铁框架上,螺旋形结构的铁基催化剂具有极高的烯烃选择性(52.6%)和二氧化碳氢化的时空产量;良好的传质效应,降低催化界面上中间体和产物的覆盖范围,从而最大限度地利用活性位点,及时终止碳链进一步生长;铁基载体良好的传热性能(图7(d)),减少不理想的活性位点聚集和碳沉积,延长催化剂的使用寿命。此外,金属的导电性使其在电催化领域中具有独特的优势。李伟<sup>[97]</sup>通过熔融沉积方法打印制备多孔的金属镍催化剂,与商用泡沫镍相比,其电流密度提高7倍,多孔结构与高导电性能使其在水解制氢上展现出明显优势。在镍粉中掺杂铜粉,发现两者在形成合金后,可进一步提高催化剂的电流密度及拉伸强度。

## 4 3D打印整体式催化剂的应用

3D打印整体式催化剂定制化的外形尺寸与灵活的孔道结构设计,使其在结构强度、催化稳定性

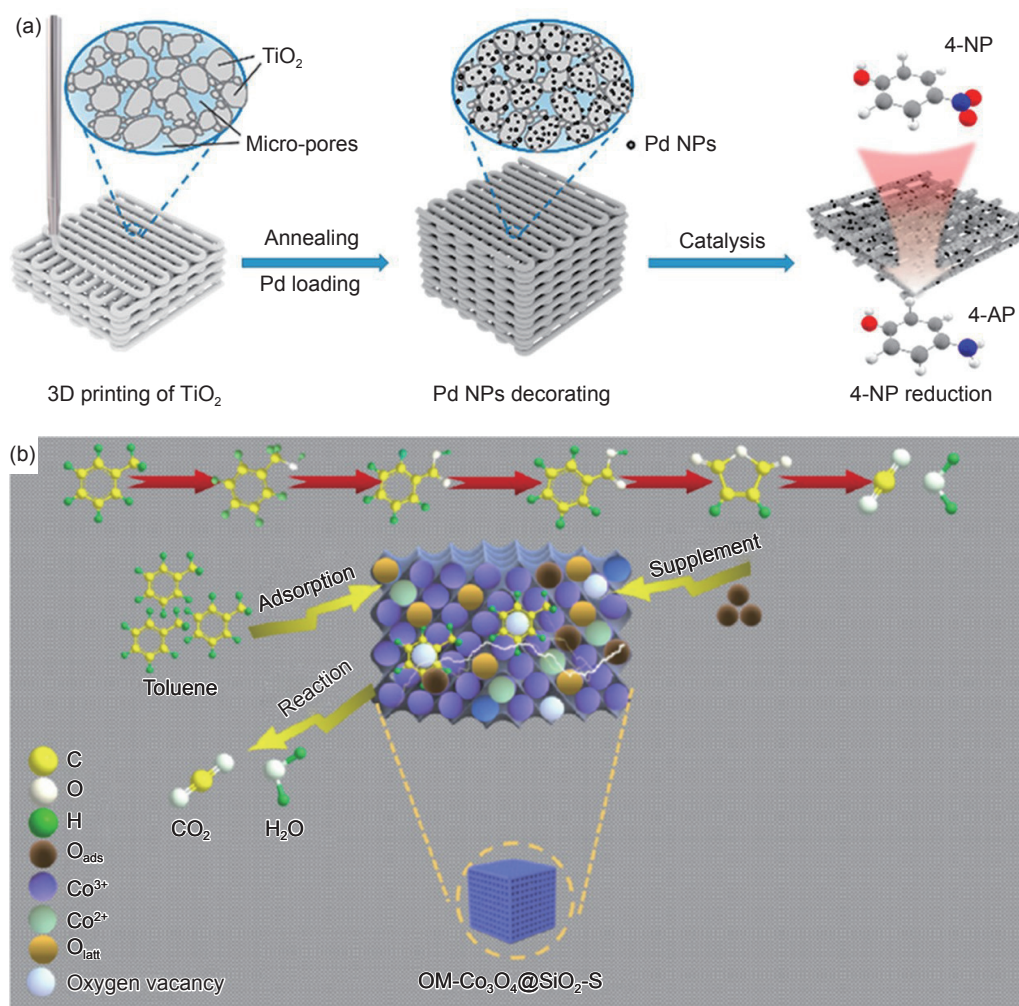


图6 其他氧化物3D打印制备的整体式催化剂 (a)Pd/TiO<sub>2</sub> 支架催化剂制备流程及微观形貌<sup>[92]</sup>;  
(b)OM-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-S 催化剂及甲苯的催化燃烧反应机理<sup>[93]</sup>

Fig. 6 Monolithic catalysts produced by 3D printing of other oxides (a) production process and micromorphology of Pd/TiO<sub>2</sub> scaffold catalyst<sup>[92]</sup>; (b) OM-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-S catalyst and catalytic combustion reaction mechanism of toluene<sup>[93]</sup>

等方面表现优异,在各行业中不断突破创新,典型应用有以下4个方面:化工产品生产、燃料脱硫、污染物处理、航天飞行器发动机。

#### 4.1 化工产品生产

催化裂解是生产化工产品的主要手段,其核心在于高性能催化剂的选择与使用,高性能具体表现在催化剂微观上活性成分的高负载与均匀分散以及宏观上底物与活性成分的高频接触<sup>[98-99]</sup>。而使用3D打印生产的整体式催化剂可以很好地满足这两点需求。上海高等研究院<sup>[100]</sup>采用光固化3D打印制备的一种兼具高机械强度高催化活性甲醇重整制氢催化剂,单位质量催化剂氢气的时空产率可达 536 mol · kg · cat<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>, 远超目前报道的大部分同类型催化剂,同时其力学强度高,径向压溃强度达 152.4 N/mm, 是传统颗粒催化剂的4倍。周有慧等<sup>[101]</sup>在传统的 ZSM-5 分子筛<sup>[102]</sup>基础上利用直

写3D打印技术制备了一种整体式的 ZSM-5 催化剂,其丙烯催化选择性达到 41.93%,较传统压片成形的 ZSM-5 催化剂提高了 10%,进一步经 1.0%(质量分数)金属镁改性后,催化稳定性、选择性再次提高,使用寿命也较传统催化剂提高了 3~4 倍。Wang 等<sup>[103]</sup>进一步从增加活性位点分布、核壳层减少表面副反应、介孔结构促进扩散 3 方面阐述了 3D 打印制备的 ZSM-5@nano-ZSM-5 核壳催化剂在聚乙烯裂解油生产中的巨大优势以及该类催化剂在化工行业中广泛的应用前景。

#### 4.2 燃料脱硫

脱硫是燃料生产的必要环节,脱硫催化剂所负载活性成分的种类、含量、分散均匀度以及与底物的周转频率是决定脱硫是否彻底的关键因素<sup>[29, 104]</sup>。受益于复杂的孔道结构特征,3D 打印的多孔催化剂体积比表面积高、流体通道复杂,是高

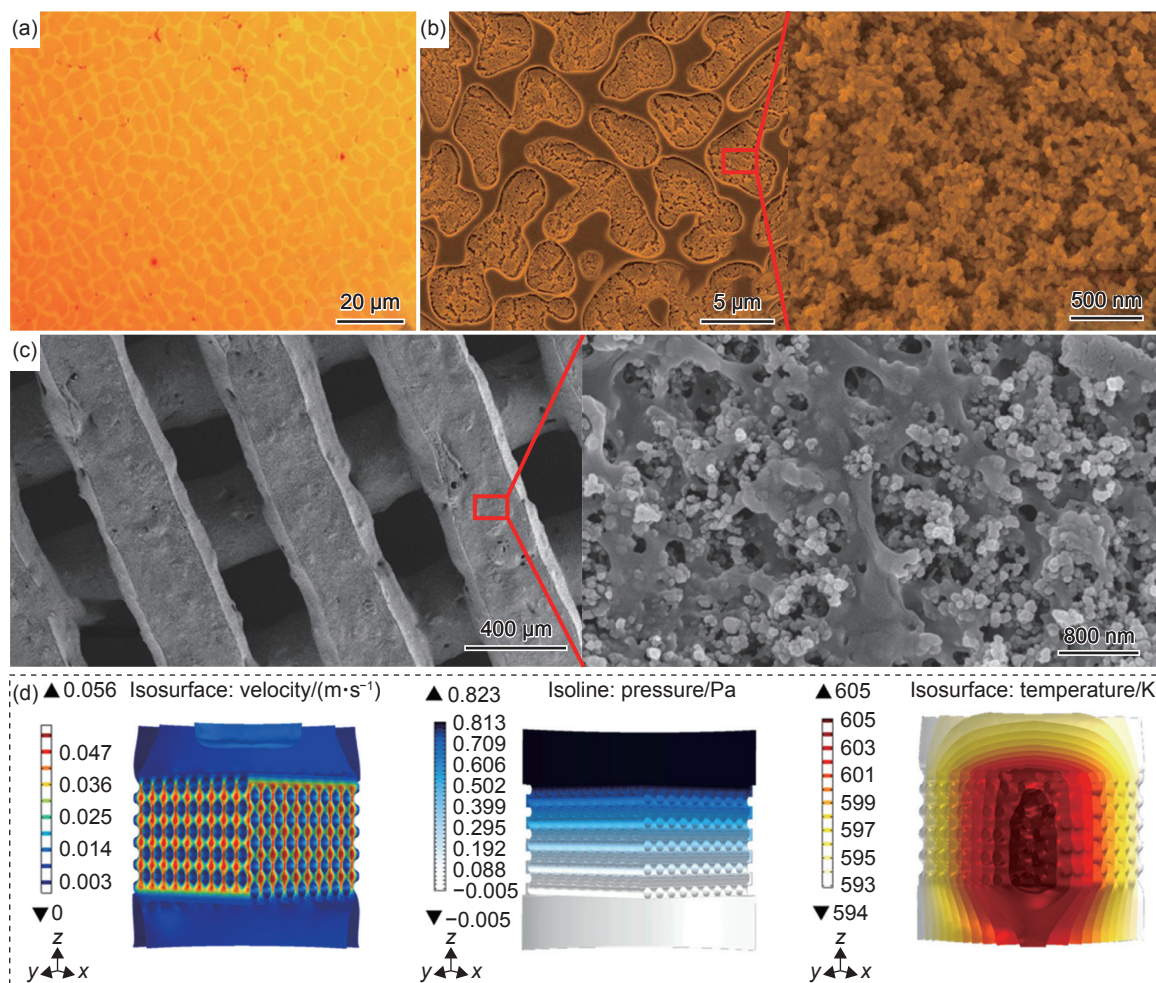


图 7 3D 打印金属载体的微观形貌与内部流场仿真 (a)刻蚀前 Fe-Cu 载体的表面微观形貌<sup>[95]</sup>; (b)刻蚀后 Fe-Cu 载体的表面微观形貌<sup>[95]</sup>; (c)铁基金属有机框架的微观形貌<sup>[96]</sup>; (d)内部流体的速度、压力和温度分布仿真<sup>[96]</sup>

Fig. 7 Microscopic morphology and internal flow field simulation of 3D printed metal carrier (a) the surface micro-morphology of the Fe-Cu carrier before etching<sup>[95]</sup>; (b) the surface micro-morphology of the Fe-Cu carrier after etching<sup>[95]</sup>; (c) simulation of the micromorphology of iron-based metal-organic frameworks<sup>[96]</sup>; (d) the velocity, pressure and temperature distribution of internal fluids<sup>[96]</sup>

性能脱硫催化剂的理想载体。例如, Wu 等<sup>[104]</sup>利用光固化成形的梯阶效应对载体表观面积进行扩展,并在多孔结构上负载了大量具有高密度氧空位的氧化钨纳米颗粒,制备的钨基结构催化剂脱硫效果优异,  $C_{12}H_8S$  的转化率达到 99.2%。Zhu 等<sup>[105]</sup>从催化剂形态出发设计的一种名为 3D-PSs 的球形多孔空心结构,相较传统球形颗粒催化剂,3D-PSs 可为底物提供更多活性位点,在模型油除硫测试中脱硫率达到了 100%,经 5 次重复测试后,催化性能依旧稳定。同时烧结后的空心载体抗压性能优良,使用过程中不易破碎,对比于传统的粉末催化剂,颗粒结构使其更易从底物体系中分离。

#### 4.3 污染物处理

污染物的处理方法主要有回收式和消除式两大类,两者对于捕捉污染物的基体材料都有着较高要求,更大的接触面积、更长的接触时间是成功捕

捉的关键<sup>[106-107]</sup>。借助高精度 3D 打印技术,可以实现多孔载体内部输送孔道的分级精准制造、优化活性位点分布,从而提升化学反应与催化效率,加速污染物的去除<sup>[53, 108]</sup>。例如, Wei 等<sup>[109]</sup>使用同轴 3D 打印制备柴油尾气处理催化剂,以亲水性非致密的  $SiO_2$  作为外壳, Cu-SSZ-13 沸石作为核心,构建成具有互联蜂窝结构的核壳单片催化剂。多孔壳层提高了内部活性位点的可及性,测试结果显示其 NO 转化率提高了 10%~20%。同时较厚的  $SiO_2$  壳层抑制了核心的氧化,进一步增强了催化剂的水热稳定性。Kim 等<sup>[110]</sup>将 3D 打印与生物催化相结合,制作了一个密度可调的 3D 打印平台用于容纳固定碳酸酐酶(CA),固定化的 CA 可以精准定位在气液界面上,提高界面二氧化碳转换的速率和产率,3D 打印的平台也为酶的长时间保存与重复使用提供了基础。

#### 4.4 航天飞行器发动机

催化剂在航天飞行器中主要用于推进剂的催化分解,为其飞行、转向提供动力<sup>[9,111]</sup>。然而在飞行器发动机内部高温高压、强水氧腐蚀条件下,催化剂的烧结、破碎不可避免,选用耐高温材料、设计高强度结构是解决催化剂应对极端环境最直接的手段<sup>[112]</sup>,3D打印则为制造高强度催化剂宏观结构提供了新方法。Lithoz公司<sup>[113-115]</sup>运用其自主研发的基于光刻技术的陶瓷制造(lithography-based ceramic manufacture, LCM)方法制作了多种带涂层的整体式催化剂,用于ADN、HAN等推进剂在不同点火方式下的催化燃烧测试。与传统颗粒催化剂相比,部分型号催化剂对于ADN的点火温度降低约44℃,适用于1200℃下长时间使用以及1500℃下短脉冲冲使用,直接证明3D打印整体式催化剂在航天飞行器领域应用的可能性。

## 5 总结与展望

3D打印技术凭借其独特的成形方式,可以定制化设计并成形具有复杂结构的整体式催化剂,为催化领域带来更优选择。然而,现阶段3D打印制备催化剂同样面临着一个关键性挑战:经高温成形后的载体比表面积下降严重,活性成分负载量低。无论是激光烧结、熔融沉积的直接成形,还是光固化、直写的两步成形,高温下晶体的烧结长大都不可避免。因此,如何在高温成形过程中保证孔隙结构不被破坏,维持较高比表面积以负载更多的活性物质成为一个亟待解决的难题。未来可以尝试在以下方向进行探索突破:(1)表面修饰,通过腐蚀造孔、涂覆涂层等方法,对载体表面进行微米/纳米级改性,优化表面形貌与孔道结构,提升比表面积及活性位点暴露程度,提高催化效率;(2)纳米岛结构,引入纳米岛对载体表面进行修饰改良,耦合整体式结构与单原子催化剂优势,提升催化稳定性;(3)复合材料设计,添加第二组分构建复合载体,借助组分间协同作用,改善载体综合性能,弥补单一材质短板;(4)一锅法打印,原料端直接引入活性组分,将载体与活性物质同步打印,通过将活性组分嵌入载体来提升分散性与结合力,避免活性组分的团聚与脱落。

综上所述,3D打印的整体式催化剂在催化领域有着广阔的应用前景,凭借其独特的成形方法、可控的精细结构以及良好的材料兼容性,可进一步优化颗粒型催化剂和传统整体式催化剂的反应体系,为催化领域提供更优方案。

#### 参考文献:

- [1] 路勇, 巩金龙, 朱吉钦, 等. 结构催化剂与反应器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.  
LU Y, GONG J L, ZHU J Q, et al. Structured catalysts and reactors[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [2] LUO J B, ZHANG H G, CHEN X F, et al. The evaluation of catalytic activity, reaction mechanism and catalyst classification in diesel particulate filter: a review[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2024, 26(10): 3183-3225.
- [3] BURGOS N, PAULIS M, MIRARI ANTXUSTEGI M, et al. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38(4): 251-258.
- [4] SRIPADA S, KASTNER J R. Continuous catalytic esterification using a solid acid activated carbon monolith: comparison of granular and monolith forms with a commercial catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146586.
- [5] GENG Z F, LI S, GAO J Q, et al. Particle-scale simulation on the effect of catalyst shape on the strongly exothermic Fischer-Tropsch synthesis process[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2023, 136(5): 2481-2498.
- [6] ORTH M R, POURPOINT T L, BULLARD B. Coating techniques for 3D printed catalyst beds[C]//AIAA SCITECH 2023 Forum. National Harbor: AIAA, 2023: 1836.
- [7] AN S, LEE J, BRAHMI R, et al. Comparison of catalyst support between monolith and pellet in hydrogen peroxide thrusters[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(3): 439-445.
- [8] AMROUSSE R, KATSUMI T, BACHAR A, et al. Chemical engineering study for hydroxylammonium nitrate monopropellant decomposition over monolith and grain metal-based catalysts[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2014, 111(1): 71-88.
- [9] ESSA K, HASSANIN H, ATTALLAH M M, et al. Development and testing of an additively manufactured monolithic catalyst bed for HTP thruster applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 542: 125-135.
- [10] REED B D. High-performance monopropellants and catalysts evaluated[R]. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2004.
- [11] ARAI H, MACHIDA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138(2): 161-176.

- [12] 赵阳, 郑亚锋, 辛峰. 整体式催化剂性能及应用的研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2004, 20(4): 357-362. ZHAO Y, ZHENG Y F, XIN F. Properties and applications of monolithic catalysts[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2004, 20(4): 357-362.
- [13] HECK R M, GULATI S, FARRAUTO R J. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 82(1/2/3): 149-156.
- [14] GOVENDER S, FRIEDRICH H. Monoliths: a review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation[J]. *Catalysts*, 2017, 7(2): 62.
- [15] 马瑞平, 熊春燕, 乔永志, 等. 整体式催化剂的应用及研究进展[C]//第八届全国工业催化技术及应用年会论文集. 西安: 工业催化杂志社, 2011: 26-30.
- [16] WANG Y, LI W C, ZHOU Y X, et al. Boron nitride wash-coated cordierite monolithic catalyst showing high selectivity and productivity for oxidative dehydrogenation of propane[J]. *Catalysis Today*, 2020, 339: 62-66.
- [17] CHOI J H, HWANG J, KIM G, et al. Catalyst adhesion enhancement by porous TiO<sub>2</sub> layer formed on anodized titanium honeycomb substrate[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 7241-7247.
- [18] AVILA P, MONTES M, MIRÓ E E. Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 109(1/2/3): 11-36.
- [19] NIJHUIS T A, BEERS A E W, VERGUNST T, et al. Preparation of monolithic catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2001, 43(4): 345-380.
- [20] FU K X, SU Y, ZHENG Y F, et al. Novel monolithic catalysts for VOCs removal: a review on preparation, carrier and energy supply[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136256.
- [21] JIA J S, ZHOU J, ZHANG J G, et al. The influence of preparative parameters on the adhesion of alumina wash-coats deposited on metallic supports[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(23): 9099-9104.
- [22] MAKHANIA M, UPADHYAYULA S. Foam: imparting structure to heterogeneous catalysis[J]. *ChemBio-Eng Reviews*, 2022, 9(6): 591-604.
- [23] ZHAO G F, MOULIJN J A, KAPTEIJN F, et al. Monolithic fiber/foam-structured catalysts: beyond honeycombs and micro-channels[J]. *Catalysis Reviews*, 2024, 66(5): 1870-1950.
- [24] 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.
- [25] GAO Y Y, LALEVÉE J, SIMON-MASSERON A. An overview on 3D printing of structured porous materials and their applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(17): 2300377.
- [26] ZHANG F, LI Z A, XU M J, et al. A review of 3D printed porous ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(8): 3351-3373.
- [27] JANG S, PARK S, BAE C J. Development of ceramic additive manufacturing: process and materials technology[J]. *Biomedical Engineering Letters*, 2020, 10(4): 493-503.
- [28] 胡松, 唐雨馨, 周国红, 等. 光固化 3D 打印钇铝石榴石透明陶瓷及其微结构调控[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(3): 882-889. HU S, TANG Y X, ZHOU G H, et al. Digital light processing 3D printing of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics and microstructure regulation[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(3): 882-889.
- [29] WU Y C, HE J, HUANG W F, et al. Tailored monolithic catalyst and reactor by direct photo-curing 3D printing for oxidative desulfurization of fuels[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124826.
- [30] ZHANG J J, PANG X N, ZHOU X L, et al. Facile preparation of patterned anode substrate for solid oxide fuel cells by direct-writing 3D printing technology[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(2): 2689-2697.
- [31] SONG Y Z, GHAFARI Y, ASEFNEJAD A, et al. An overview of selective laser sintering 3D printing technology for biomedical and sports device applications: processes, materials, and applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 171: 110459.
- [32] DRUMMOND M, ELTAGGAZ A, DEIAB I. 3D Printing of high melting iron alloys using metal-fused deposition modeling: a comprehensive review[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 129(1): 1-22.
- [33] PARRA-MARFIL A, PÉREZ-CADENAS A F, CARRASCO-MARÍN F, et al. Revolutionizing monolithic catalysts: the breakthroughs of design control through computer-aided-manufacturing[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(12): 2400064.
- [34] 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.
- [35] 黄安坤, 温耀杰, 张百成, 等. 增材制造金属点阵结构性能研究进展[J]. *航空制造技术*, 2023, 66(11): 90-101. HUANG A K, WEN Y J, ZHANG B C, et al. Research progress on properties of metal lattice structure by additive manufacturing[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2023, 66(11): 90-101.

- [36] LI L B, GUO Z M, YANG F, et al. Additively manufactured acoustic-mechanical multifunctional hybrid lattice structures[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2024, 269: 109071.
- [37] 雷鸿源. 面向多孔功能结构主动设计的参数化建模研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.  
LEI H Y. A study of parametric modeling for active design of porous functional structure[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [38] PAN C, HAN Y F, LU J P. Design and optimization of lattice structures: a review[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(18): 6374.
- [39] 都方军, 贾晓钦, 邹慧, 等. 基于陶瓷 3d 打印技术的高比表面积催化剂载体设计[J]. *电子世界*, 2020(16): 178-180.  
DU F J, JIA X Q, ZHI H, et al. Design of catalyst carrier with high specific surface area based on ceramic 3d printing technology[J]. *Electronics World*, 2020(16): 178-180.
- [40] ZHANG L Z, LIU H, YAO H H, et al. 3D printing of hollow lattice structures of  $ZrO_2(3Y)/Al_2O_3$  ceramics by vat photopolymerization: process optimization, microstructure evolution and mechanical properties[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 83: 756-767.
- [41] FENG J W, FU J Z, YAO X H, et al. Triply periodic minimal surface (TPMS) porous structures: from multi-scale design, precise additive manufacturing to multidisciplinary applications[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2022, 4(2): 022001.
- [42] IWANISZYN M, SINDERA K, MASZYBROCKA J, et al. 3D-printed triply periodic minimal surface (TPMS) structures as catalyst carriers[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2024, 209: 37-51.
- [43] LU J X, DONG P, ZHAO Y T, et al. 3D printing of TPMS structural ZnO ceramics with good mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 12897-12905.
- [44] ASBAI-GHOUDAN R, RUIZ DE GALARRETA S, RODRIGUEZ-FLOREZ N. Analytical model for the prediction of permeability of triply periodic minimal surfaces[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 124: 104804.
- [45] WANG F Z, JIANG H, CHEN Y Y, et al. Predicting thermal and mechanical performance of stochastic and architected foams[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 171: 121139.
- [46] LU R, ZHANG Y K, SHEN M H, et al. 3D printing of a  $SiO_2@BN$  TPMS structure: efficient heat transfer strategy for BN/epoxy composites[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(2): 3820-3828.
- [47] YAO B B, ZHANG Z X, LI Z H, et al. Compressive properties and energy absorption of selective laser melting formed Ti-6Al-4V porous radial gradient scaffold[J]. *Powder Technology*, 2024, 442: 119856.
- [48] JIVRAKH B K, KUPPIREDDY S, TAHER S E, et al. Zeolite-coated 3D-printed gyroid scaffolds for carbon dioxide adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127523.
- [49] DENG Z L, PAN M Z, HUA S B, et al. Mechanical and degradation properties of triply periodic minimal surface (TPMS) hydroxyapatite & akermanite scaffolds with functional gradient structure[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(12): 20808-20816.
- [50] CHI Z P, YANG G H, WANG Q H. Multi-morphological design of TPMS-based microchannels for thermal performance optimization[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 255: 124050.
- [51] YANG Y, SONG X, LI X J, et al. Recent progress in biomimetic additive manufacturing technology: from materials to functional structures[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(36): 1706539.
- [52] YEO S J, OH M J, YOO P J. Structurally controlled cellular architectures for high-performance ultralightweight materials[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1803670.
- [53] ZHANG L, LIU H W, SONG B, et al. Wood-inspired metamaterial catalyst for robust and high-throughput water purification[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2046.
- [54] 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.
- [55] MISHRA A, SRIVASTAVA V, GUPTA N K. Additive manufacturing for fused deposition modeling of carbon fiber-poly(lactic acid) composites: the effects of process parameters on tensile and flexural properties[J]. *Functional Composites and Structures*, 2021, 3(4): 045007.
- [56] ANA C B, ROGERIO C, CELIO G F P, et al. Recent advances on 3D-printed zirconia-based dental materials: a review[J]. *American Journal of Health Promotion*, 2019, 33(4): 549-557.
- [57] 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.
- [58] YANG L L, ZENG X J, DITTA A, et al. Preliminary 3D printing of large inclined-shaped alumina ceramic parts by direct ink writing[J]. *Journal of Advanced Ceram-*

- ics, 2020, 9(3): 312-319.
- [59] 刘文进, 周国相, 林坤鹏, 等. 基于浆料形态的陶瓷3D打印技术的浆料体系研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(6): 1918-1926.
- LIU W J, ZHOU G X, LIN K P, et al. Research progress on slurry system of ceramic 3D printing technology based on slurry morphology[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(6): 1918-1926.
- [60] CHEN W W, WU Y C, HE J, et al. Ionic liquids assisted construction of efficient ceramic-based catalyst by direct ink writing 3D printing for ultra-deep oxidative desulfurization of diesel[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(7): 10990-11002.
- [61] LIU Q, LI Z Y, LI J, et al. Three dimensional BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics coated with TiO<sub>2</sub> nanoarray for high performance of piezo-photoelectric catalysis[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107267.
- [62] ROCHA V G, SAIZ E, TIRICHENKO I S, et al. Direct ink writing advances in multi-material structures for a sustainable future[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15646-15657.
- [63] MINAS C, CARNELLI D, TERVOORT E, et al. 3D printing of emulsions and foams into hierarchical porous ceramics[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 9993-9999.
- [64] MUTH J T, DIXON P G, WOISH L, et al. Architected cellular ceramics with tailored stiffness *via* direct foam writing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(8): 1832-1837.
- [65] ZHAO S Y, SIQUEIRA G, DRDOVA S, et al. Additive manufacturing of silica aerogels[J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 387-392.
- [66] WANG L K, FENG J Z, LUO Y, et al. Three-dimensional-printed silica aerogels for thermal insulation by directly writing temperature-induced solidifiable inks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(34): 40964-40975.
- [67] WANG L K, FENG J Z, LUO Y, et al. Versatile thermal-solidifying direct-write assembly towards heat-resistant 3D-printed ceramic aerogels for thermal insulation[J]. *Small Methods*, 2022, 6(5): 2200045.
- [68] HUANG K, ELSAYED H, FRANCHIN G, et al. 3D printing of polymer-derived SiOC with hierarchical and tunable porosity[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101549.
- [69] YANG G Y, GUAN R H, ZHEN H Y, 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.
- [70] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/microporous structure using three-dimensional (3-D) ceramic/camphene-based extrusion[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 12371-12377.
- [71] FLORES D, NOBOA J, TARAPUES M, et al. Simple preparation of metal-impregnated FDM 3D-printed structures[J]. *Micromachines*, 2022, 13(10): 1675.
- [72] KÓNYA G. Investigating the impact of productivity on surface roughness and dimensional accuracy in FDM 3D printing[J]. *Periodica Polytechnica Transportation Engineering*, 2024, 52(2): 128-133.
- [73] LI K, De RANCOURT De MIMÉRAND Y, JIN X Y, et al. Metal oxide (ZnO and TiO<sub>2</sub>) and Fe-based metal-organic-framework nanoparticles on 3D-printed fractal polymer surfaces for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2830-2845.
- [74] MACKIEWICZ E, WEJRZANOWSKI T, ADAMCZYK-CIEŚLAK B, et al. Polymer-nickel composite filaments for 3D printing of open porous materials[J]. *Materials*, 2022, 15(4): 1360.
- [75] YILDIZ K B. Assessment of mechanical performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic honeycomb sandwich structures produced with SLA 3D-printing regarding unpolymerized slurry removal strategy[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2024, 60(4): 1199-1208.
- [76] RAMÍREZ-LOMÁN J F, CRUZ-LÓPEZ A, ZANELLA R, et al. Effect of the surface composition of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>x</sub> 3D-printed monolithic catalysts toward total oxidation of toluene[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113449.
- [77] ZHANG G X, ZOU B, WANG X F, et al. Design, manufacturing and properties of controllable porosity of ceramic filters based on SLA-3D printing technology[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(1): 1009-1019.
- [78] HAJIMIRZAEI S, DOYLE A M. 3D printed catalytic converters with enhanced activity for low-temperature methane oxidation in dual-fuel engines[J]. *Fuel*, 2020, 274: 117848.
- [79] 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.
- [80] KADAM A, NIKOLAY D. 3D printing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics using material extrusion[J]. *Interceram-International Ceramic Review*, 2022, 71(4): 30-37.
- [81] MOSHKOVITZ M Y, PAZ D, MAGDASSI S. 3D print-

- ing transparent  $\gamma$ -alumina porous structures based on photopolymerizable sol-gel inks[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(23): 2300123.
- [82] XU X H, ZHOU S X, WU J F, et al. Preparation of highly dispersive solid microspherical  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with a hydrophobic surface for stereolithography-based 3D printing technology[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 1895-1906.
- [83] LIU R Z, CHEN P, WU J M, et al. Effects of  $\text{B}_4\text{C}$  addition on the microstructure and properties of porous alumina ceramics fabricated by direct selective laser sintering[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19678-19685.
- [84] 韩文, 唐晓龙, 李建新, 等. 堇青石整体式催化剂涂层制备及研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(6): 43-48.  
HAN W, TANG X L, LI J X, et al. Research progress and preparation of cordierite monolithic catalyst coating[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(6): 43-48.
- [85] BAO L, WU D F. Catalytic properties of  $\text{SmMnO}_3$ /cordierite monolithic catalysts: acid treatment and calcination process optimization using response surface methodology[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2022, 134(2): 46.
- [86] 王博磊, 钟和香, 张晶, 等. 陶瓷基整体式催化剂催化燃烧挥发性有机物的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(14): 124-132.  
WANG B L, ZHONG H X, ZHANG J, et al. Research progress of ceramic-based monolithic catalysts for the catalytic combustion of VOCs[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(14): 124-132.
- [87] CHEN Z, XU Z K, CUI F D, et al. Direct ink writing of cordierite ceramics with low thermal expansion coefficient[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(4): 1685-1693.
- [88] 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.
- [89] LI Z Y, LI J, LUO H, et al. Direct ink writing of 3D piezoelectric ceramics with complex unsupported structures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(9): 3841-3847.
- [90] CHEN C, WANG X, WANG Y, et al. Additive manufacturing of piezoelectric materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2005141.
- [91] MOHAMMADI ZERANKESHI M, MOFAKHAMI S, SALAHINEJAD E. 3D porous HA/TCP composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(16): 22647-22663.
- [92] LIU T, SUN Y H, JIANG B, et al. Pd nanoparticle-decorated 3D-printed hierarchically porous  $\text{TiO}_2$  scaffolds for the efficient reduction of a highly concentrated 4-nitrophenol solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(25): 28100-28109.
- [93] YAO J F, DONG F, XU X, et al. Rational design and construction of monolithic ordered mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  catalyst by a novel 3D printed technology for catalytic oxidation of toluene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(19): 22170-22185.
- [94] POLLER M J, RENZ C, WOLF T, et al. 3D-printed raney-Cu POCS as promising new catalysts for methanol synthesis[J]. *Catalysts*, 2022, 12(10): 1288.
- [95] ZHAO L, YU Y D, CHEN T X, et al. Directional hierarchical porous Cu prepared by one-step etching 3D printed Fe-Cu alloy with two-stage phase separation structure[J]. *Vacuum*, 2020, 174: 109211.
- [96] WANG Y, LIN S Y, LI M, et al. Boosting  $\text{CO}_2$  hydrogenation of Fe-based monolithic catalysts via 3D printing technology-induced heat/mass-transfer enhancements[J]. *Applied Catalysis B*, 2024, 340: 123211.
- [97] 李伟. 金属催化剂 3D 打印制备技术与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.  
LI W. Preparation technology and properties of metal catalysts for 3D printing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [98] URAZOV K K, SVIRIDENKO N N, SVIRIDENKO Y A, et al. Influence of a precursor catalyst on the composition of products in catalytic cracking of heavy oil[J]. *Energies*, 2024, 17(9): 2016.
- [99] ZHAO F J, LIU Y J, LU N, et al. A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking[J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 4249-4272.
- [100] 中国科学院上海高等研究院 3D 打印制备车载甲醇重整制氢催化剂研究取得进展[J]. *科技促进发展*, 2021, 17(12): 2066-2067.  
Research progress in preparation of on-board methanol reforming catalyst for hydrogen production by 3D printing in Shanghai Institute of Advanced Studies, Chinese Academy of Sciences[J]. *Science & Technology for Development*, 2021, 17(12): 2066-2067.
- [101] 周有慧. 3D 打印整体式 ZSM-5 分子筛催化剂及应用[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.  
ZHOU Y H. 3D printing monolithic ZSM-5 zeolite catalyst and application[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [102] 李正宇, 张忠东, 王刚, 等. 用于催化裂解多产低碳烯烃的 ZSM-5 分子筛改性[J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(6): 462-468.

- LI Z Y, ZHANG Z D, WANG G, et al. Modified ZSM-5 zeolites for maximizing light olefins by catalytic pyrolysis[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2021, 39(6): 462-468.
- [ 103 ] WANG R Y, GONG Y X, WANG P, et al. 3D-printed monolithic ZSM-5@nano-ZSM-5: hierarchical core-shell structured catalysts for enhanced cracking of polyethylene-derived pyrolysis oils[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 79: 103890.
- [ 104 ] WU Y C, HE J, HUANG W F, et al. Stereolithography 3D printed monolithic catalyst for highly efficient oxidative desulfurization of fuels[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126021.
- [ 105 ] ZHU J, WU P W, CHEN L L, et al. 3D-printing of integrated spheres as a superior support of phosphotungstic acid for deep oxidative desulfurization of fuel[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 45: 91-97.
- [ 106 ] LIU D S, JIANG P, LI X C, et al. 3D printing of metal-organic frameworks decorated hierarchical porous ceramics for high-efficiency catalytic degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125392.
- [ 107 ] HOSLETT J, MASSARA T M, MALAMIS S, et al. Surface water filtration using granular media and membranes: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 1268-1282.
- [ 108 ] NADAGOUDA M N, GINN M, RASTOGI V. A review of 3D printing techniques for environmental applications[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2020, 28: 173-178.
- [ 109 ] WEI Y Z, WANG S, CHEN M Y, et al. Coaxial 3D printing of zeolite-based core-shell monolithic Cu-SSZ-13@SiO<sub>2</sub> catalysts for diesel exhaust treatment[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(17): 2302912.
- [ 110 ] KIM H S, HONG S G, YANG J S, et al. 3D-Printed interfacial devices for biocatalytic CO<sub>2</sub> conversion at gas-liquid interface[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 38: 291-298.
- [ 111 ] 刘川, 赵峰, 刘俊. HAN基无毒单组元1N发动机设计研究[J]. *上海航天*, 2016, 33(4): 32-37.  
LIU C, ZHAO F, LIU J. Research on HAN-based green 1 N monopropellant thruster[J]. *Aerospace Shanghai*, 2016, 33(4): 32-37.
- [ 112 ] OMAR R M, ZACHARY J, OMAR R. Additive manufactured ultra-fine lattice structures for propulsion catalysts[J]. *AIAA Propulsion and Energy Forum*, 2020: 24-28.
- [ 113 ] NEGRI M, WILHELM M, HENDRICH C, et al. New technologies for ammonium dinitramide based monopropellant thrusters-the project RHEFORM[J]. *Acta Astronautica*, 2018, 143: 105-117.
- [ 114 ] MALEIX C, CHABERNAUD P, BRAHMI R, et al. Development of catalytic materials for decomposition of ADN-based monopropellants[J]. *Acta Astronautica*, 2019, 158: 407-415.
- [ 115 ] LANTADA A D, De BLAS ROMERO A, SCHWEN-TENWEIN M, et al. Lithography-based ceramic manufacture (LCM) of auxetic structures: present capabilities and challenges[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(5): 054015.

收稿日期: 2024-12-05; 录用日期: 2025-02-13

通讯作者: 李伟(1979—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为  
空天动力催化, 联系地址: 湖南省长沙市开福区德雅路  
109号(410073), E-mail: liwei79@nudt.edu.cn

( 本文责编: 张 琴 )