第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210221

综 合 评 述

基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷研究进展

张笑妍，杨君洁，李雯昊

(北京科技大学新材料技术研究院，北京 100083)

摘 要：多孔陶瓷因将多孔结构引入到陶瓷材料中而具备体积密度低、比表面积高、导热系数低、耐高温、耐腐蚀等特点，在催化过滤、生物支架、保温隔热、轻质结构部件等方面具有广泛的应用。多级孔陶瓷有效整合了多种孔结构带来的性能优势，实现了材料在同等体积水平的功能最大化，成为多孔陶瓷的发展趋势，然而其制备仍存在巨大挑战。陶瓷增材制造技术突破了传统陶瓷成形工艺需要特定模具且成形精度低的限制，仅通过层层连接的方式即可成形各种复杂形状、高精度陶瓷材料。打印前原材料形式包括粉体、块材、线材和浆料，其中基于浆料的陶瓷增材制造技术结合了陶瓷增材制造技术及胶态成形工艺的优势，不仅有利于复杂组分之间均匀混合，还为构建亚微米甚至纳米级别孔结构，实现复杂形状、精细结构多级孔陶瓷的制备提供了条件。首先概述了 5 类以浆料形式进行打印的陶瓷增材制造技术，包括立体光固化技术、数字光处理技术、双光子聚合技术、喷墨印刷技术以及浆料直写成形技术。进一步系统分析了基于浆料的陶瓷增材制造技术与现有多孔陶瓷制备工艺结合制备多级孔陶瓷的研究现状。最后，对基于浆料的陶瓷增材制造技术制得多孔陶瓷的具体应用及发展方向进行了分析与展望。

关键词：基于浆料的增材制造技术；多孔陶瓷；多级孔；应用
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1810–18
网络出版时间：2021–07–26

Porous Ceramics Based on Slurry-based Addictive Manufacturing Technique- A Short Review

ZHANG Xiaoyan, *YANG Junjie*, *LI Wenhao*
(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Porous ceramics are widely applied in catalysts supports, liquid/ gas filters, biological scaffolds, thermal isolation and lightweight structural materials due to their low bulk density, high specific surface area, low thermal conductivity, excellent high-temperature resistance as well as corrosion resistance. Hierarchically porous ceramics integrating superiorities of various pore structures have multifunctionalities benefited from pores at different length scales and become the development mainstream of porous ceramics. However, there are still some challenges in the fabrication of hierarchically porous ceramics. Unlike conventional methods that require specific molds and fabricate products with a low forming accuracy, adding raw materials layer by layer with the assistance of additive manufacturing technique can fabricate high-precision products with various complex shapes. The forms of materials before printing include powder, bulk solid, wire and slurry. Compared to powder-based, bulk-based and wire-based additive manufacturing techniques, slurry-based additive manufacturing technique has some advantages of both additive manufacturing technique and colloidal forming method, favoring homogeneously mixing of multi-components, and realizing the fabrication of hierarchically porous ceramics with complex shape and fine microstructure by introducing pores in submicron- or nano-scale *via* other approaches for porous ceramics. This review represented five types of slurry-based additive manufacturing techniques i.e., stereolithography apparatus, digital light processing, two-photon polymerization, inkjet printing and direct ink writing. Also, hierarchically porous ceramics fabricated by slurry-based additive manufacturing technique with the existing methods for porous ceramics were analyzed. In addition, representative application and future development of the obtained hierarchically porous ceramics based on the slurry-based additive manufacturing technique were also outlined.

Keywords: slurry-based additive manufacturing technique; porous ceramics; hierarchical pores; applications

收稿日期：2021–04–01。　修订日期：2021–05–17。
基金项目：北京市自然科学基金委员会青年项目(2214073)；中央高校基本科研业务费(06500141)。
第一作者：张笑妍(1990—)，女，博士，副研究员。

Received date: 2021–04–01.　**Revised date:** 2021–05–17.
First author: ZHANG Xiaoyan(1990–), female, Ph.D., Associate Research Fellow.
E-mail: zhangxiaoyan@ustb.edu.cn

多孔结构的引入赋予了陶瓷材料低体积密度、高比表面积、低导热系数、低介电常数、优异的比强度等优势，开拓了材料在气/液体过滤、催化剂载体、生物支架、热交换器、超级电容器、传感器等领域的应用[1–2]。相比于具有单一孔结构的多孔陶瓷，由不同尺度的孔径或不同类型的孔洞形态在三维空间中多层次构建而成的多级孔材料有效整合了各种孔结构带来的性能优势，使得材料可以兼具高渗透性、高比表面积、良好的机械性能及低体积密度等优异性能[3]，实现了材料在同等体积水平不同尺度孔结构的功能最大化，成为了多孔材料的发展趋势。受限于多孔材料制备工艺，多级孔材料的结构精细水平难以达到自然界中多级孔材料(如海绵、骨组织、木材等内部结构)的程度，制约了材料性能的提升。因此，开发新型工艺可用于成形具有复杂形状、精细结构的多级孔材料对于推动生物、环境、医学、能源、国防等领域的发展至关重要。

根据引入孔结构方式的不同，常用于制备多孔材料的工艺包括：有机泡沫浸渍法、添加造孔剂法、直接发泡法、冷冻干燥法、陶瓷增材制造技术(又称为 3D 打印技术)等[4–6]。与传统的陶瓷制备技术相比，增材制造技术因其无需特定模具、仅通过层层连接的方式即可成形各种复杂形状甚至具有微米级以下高精度材料而独具优势，该技术有效缩短了产品的更新周期，降低了原料浪费，现已成功用于制备具有复杂形状、精密结构的致密陶瓷或具有致密骨架结构的多孔陶瓷[7–10]。显然，通过增材制造技术制得多孔陶瓷的孔结构直接受到成形精度的制约，现有技术在可控成形孔结构尺寸由宏观维度毫米级尺寸跨越至微米级甚至纳米级别的多级孔材料仍面临巨大的挑战[11]。

增材制造技术选用的原料依据形态可分为浆料、粉体、块体和线材。其中，基于浆料的增材制造技术是以陶瓷颗粒均匀分散其中的液态墨水或半液态的膏体作为给料，进一步结合光聚合固化、喷墨打印或者挤出干燥后成形多孔坯体，主要包括：立体光固化技术(SL)、数字光处理技术(DLP)、双光子聚合技术(TPP)、喷墨印刷技术(IJP)以及浆料直写成形技术(DIW)[11]。这种形式的给料有利于造孔剂的引入及分散，同时溶剂的存在为冷冻干燥工艺中溶剂结晶升华获得直通孔结构或者颗粒稳定泡沫/乳液中软模板干燥成孔提供了条件，实现了复杂形状、精细结构、甚至具有多级孔结构陶瓷材料的制备。Moon 等[12]选用冻结的氧化铝/茨烯坯体作为给料，将冷冻干燥工艺与直写成形技术相结合获得具有三维连通框架结构的多级孔 Al_2O_3 陶瓷，其骨架显示具有微米级定向孔结构。Studart 等[13–15]将直写成形技术与颗粒稳定泡沫/乳液法、添加造孔剂法相结合，制备得到具有多尺度孔结构、孔径可控且力学性能具有显著优势的新型泡沫陶瓷。

本研究将围绕以浆料作为给料的陶瓷增材制造技术详细阐述其成形机理、及其在多孔陶瓷制备、多级孔结构的构筑及产品应用的研究进展。

1　基于浆料的陶瓷增材制造技术

1.1　立体光固化技术及其衍生技术

基于光固化原理的陶瓷增材制造技术的浆料通常由陶瓷粉体、光敏单体、光引发剂以及其它添加物组成。光固化机理为：当光引发剂吸收适当波长的光子后生成自由基或阳离子活性组分，这些活性组分与光敏单体的官能团反应促进链引发。在链引发阶段生成的自由基迅速与光敏单体中的不饱和基团进行链增长，从而使预聚物单体发生交联反应，陶瓷颗粒被包裹在由聚合物形成的交联网络中得以固化成型。目前被广泛应用于立体光固化技术的陶瓷粉体包括氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化锆(ZrO_2)、羟基磷灰石(HA)、碳化硅(SiC)、锆钛酸盐氧化物(PTZ)等[16–17]。常用的光敏单体可分为水基和非水基类。水基类的光敏单体以丙烯酰胺为主，非水基的光敏单体主要包括丙烯酸酯、丙烯酸甲酯、环氧化合物、乙烯基醚、硅氧烷、缩醛、环醚等。光引发剂根据吸收光子后所生成的活性组分可分为自由基型和阳离子型。自由基型光引发剂[18]因具有固化速度快的特性而被广泛使用，包括安息香及其衍生物、苯乙酮衍生物、苯偶酰类衍生物、蒽醌类、硫杂蒽酮类等。此类光引发剂可吸收的紫外光波长为 400 nm 左右，可作用于丙烯酸酯、丙烯酰胺等光敏基团。但自由基型光引发剂存在固化后样品内应力大、附着力小、产品收缩严重等缺陷，同时也存在氧阻聚现象从而使表层固化不充分。阳离子型光引发剂[19]主要包括：芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳茂铁盐等，可用于激发环氧树脂、乙烯基醚、苯乙烯等光敏单体，可吸收的紫外光波长为 300 nm 左右。但因其固化速度慢且制备工艺不成熟目前还没有被广泛应用。采用光固化技术制备多孔陶瓷的工艺参数见表 1。

表 1 基于光固化技术制备多孔陶瓷工艺参数

Table 1 Processing parameters of porous ceramics prepared by stereolithography technique

Slurry composition			Technology	Materials	η/(Pa·s)	λ/nm	Reference
CP	Monomer or resin	PIs					
25%(volume fraction) (Al_2O_3)	TMPTA+HDDA	BP	SL	Al_2O_3	4@45 s^{-1}		[22]
42%(volume fraction) (ZrO_2)	HDDA	TPO	DLP	ZrO_2	3.01@30 s^{-1}	405	[23]
45%(volume fraction) (Al_2O_3)	HDDA+HEA+TMPTA	TPO	SL	Al_2O_3	2@30 s^{-1}	405	[24]
10%(volume fraction)(Si_3N_4)	EA+HDDA	819+184	SL	Si_3N_4	0.25@10 s^{-1}	405	[25]
60%(mass fraction)(HA)	UVR-6105	UVI–6976	SL	HA	<3@100s^{-1}		[30]
ZrO_2+Al_2O_3	Di-TMPTA+HDDA	184	SL	ZTA			[31]
Polysiloxane+ Al_2O_3	Acrylates	819	DLP	Mullite		455-465	[38]
CaO+MgO+SiO_2	TGD		DLP	Glass		365	[39]
Zirconium n-propoxide	TMPTA	TPO	DLP	ZrOC	0.007@400s^{-1}		[40]
65%(mass fraction) (ZrO_2+Al_2O_3)	AM+MBAM	BA740	TPP	ATZ		780	[36]
Chitosan	PEGDA	2959	TPP	Chitosan		520	[44]

PIs are photo initiators; CP is ceramic powder; SL is stereolithography; DLP is digital light process; TPP is two-photon photopolymerization; η is viscosity; λ is laser wavelength; BP is benzophenone; TPO is diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide; HDDA is1,6-Hexanediol diacrylate; TMPTA is trimethylolpropane triacrylate; HEA is hydroxyethyl acrylate, EA is epoxy acrylate; 819 is phenylphosphine oxide; 184 is1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone; AM is acrylamide; MBAM is N,N'-methylene bisacrylamide; HA is hydroxyapatite; UVR-6105 is 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane carboxylate; UVI-6976 is 4-Thiophenyl phenyl diphenyl sulfonium hexafluoroantimonate; Di-TMPTA is di-trimethylopropane tetraacrylate; ZTA is zirconia toughened alumina; TGD is tripropylene glycol diacrylate; ATZ is alumina toughened zirconia; BA740 is 2,5-Bis [4-[N,N-Bis-[2-(Acetyloxy)Ethyl]Phenyl]-Methylene]-(2E,5E)-Cyclopentanone; PEGDA is polyethylene glycol diacrylate; 2959 is 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone.

用于光固化的陶瓷浆料需具有较低的黏度，从而拥有良好的流动性。在光固化成形过程中，浆料中陶瓷颗粒必须均匀、稳定分散在光聚合介质中，并且在一定时间内保持稳定而不出现严重的颗粒偏析。固相含量的提高有助于降低制品收缩率，烧结后更加致密，从而保证了机械强度；然而高固相含量会引起浆料黏度升高、流动性降低，不利于坯体自平整。因此，需调控浆料流变性以获得高固相含量、低黏度、均匀稳定的陶瓷浆料，通常悬浮液的黏度应低于 3.0 Pa·s(剪切速率一般为 30 s^{-1})[20]。目前已有大量关于制得高固相含量且黏度较低的光敏性陶瓷浆料研究。主要解决方法包括：1) 向浆料中添加分散剂。分散剂吸附在陶瓷颗粒表面可形成具有静电斥力的双电层，同时可引入空间位阻效应，从而获得稳定且黏度较低的浆料[21]。Goswami 等[22]在以 Al_2O_3 为陶瓷粉体，1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为光敏单体的浆料中添加分散剂三正辛基氧化膦(TOPO)，研究发现当分散剂的含量在 3%(质量分数)时陶瓷粉体具有最好的分散性，浆料具有较好的流变性能，Al_2O_3 含量为 25%(体积分数)时黏度为 4 Pa·s(剪切速率为 45 s^{-1})。优化浆料的其他组成后 Al_2O_3 固相含量可高达 40%(体积分数)。Chen 等[23]在 ZrO_2 和 1,6–己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的陶瓷浆料中添加分散剂 Solsprese 41 000，研究发现：当分散剂含量为 5%(质量分数)时，浆料具有最低的黏度，该条件最适合数字光处理技术。2) 对陶瓷颗粒表面进行改性。使用羧酸或硅烷偶联剂等表面改性剂与陶瓷颗粒相互作用来减少颗粒表层未配位的羟基并降低表面能，从而改善与液相的润湿性，降低浆料黏度。Zhang 等[24]用二元羧酸对 Al_2O_3 粉体进行表面改性，成功配制出 45%(体积分数)的 Al_2O_3 悬浮液，在剪切速率为 30 s^{-1} 时，其黏度小于 2 Pa·s。Liu 等[25]使用硅烷偶联剂对 Si_3N_4 进行表面改性，在固相含量为 10%(体积分数）时，其黏度相比未改性的陶瓷粉体浆料降低了 2~4 倍，在 10 s^{-1} 的剪切速率下，黏度为 0.25 Pa·s；并且经 KH560 改性后的 Si_3N_4 浆料，固相含量可达 45%(体积分数)。3) 确定合适的光敏单体配比。浆料的黏度与光敏树脂的分子量以及光敏单体的官能团数有关。通常分子量越大，黏度越高；官能团数目越多，光敏单体黏度越大，但光固化速度较快。丁桐桐等[26]选用官能团数目不同的光敏单体：1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)，按 2:1:1 混合配制，既实现了快速光固化，又使浆料具有较低的黏度。Zhang 等[24]在制备光固化 Al_2O_3 悬浮液时，在光敏单体 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA):丙烯酸羟已酯(HEA):三

羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为 6:3:1 的条件下获得了最佳黏度。

1.1.1　立体光固化技术(SL)　立体光固化技术的工作原理如图 1a 所示，主要特点在于打印装置可以发出特定波长光束(一般为紫外光)，同时陶瓷浆料中包含可发生光聚合反应的光敏单体以及光引发剂等光敏物质[27]。基于软件切片三维模型获得扫描路径，利用感光物质在特定波长光的照射下发生聚合固化反应，对浆料进行选择性扫描使其固化。该技术是一种由点到线再到面逐层加载陶瓷浆料的三维块体制备方法。立体光固化技术的主要技术参数包括曝光功率、扫描速率、扫描线间距、分层厚度、光斑直径等。其中，扫描速率通常在 1 000~2 500 mm/s；扫描线间距影响固化层的表面形貌，扫描线间距过大会造成底部出现波纹，通常扫描线间距增加或扫描速率过快都会使固化厚度降低。光固化成形过程中固化厚度要大于切片厚度才能保证相邻固化层之间的紧密连接，切片层厚一般在 25~250 μm 范围内，同时也要综合考量扫描速度和扫描线间距。由光斑尺寸决定的横向分辨率一般在 25~50 μm 范围内，因此该技术具有成形精度高、高深宽比、制品表面质量优异的特点。Halloran 等[28]1996 年提出将立体光刻技术应用到陶瓷材料的制备中，分别以 SiO_2、Al_2O_3、Si_3N_4 作为陶瓷粉体，并以水基的丙烯酰胺和非水基的 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)分别作为光敏溶液通过立体光固化技术获得了简单的陶瓷零件。研究发现：紫外线在含有陶瓷颗粒的浆料中传播时出现散射现象，这一现象会使扫描线变宽、固化深度降低从而影响成形精度。Halloran 等对此提出了陶瓷浆料固化深度的修正公式：

$$C_{\mathrm{d}} \propto \frac{d}{\phi}\frac{1}{Q}\ln\left(\frac{E_0}{E_{\mathrm{c}}}\right) \tag{1}$$

其中：C_{d} 为浆料固化深度；d 为陶瓷颗粒的平均粒径；E_0 为曝光能量；E_{c} 为该浆料体系实现固化的最低能量；ϕ为陶瓷的体积分数；Q 与陶瓷粉体和可光固化溶液的散射指数 n 的差值有关。

$$Q = \beta\Delta n^2 = \beta[n(\mathrm{ceramic}) - n(\mathrm{solution})]^2 \tag{2}$$

其中：β 与颗粒半径及散射波长有关。

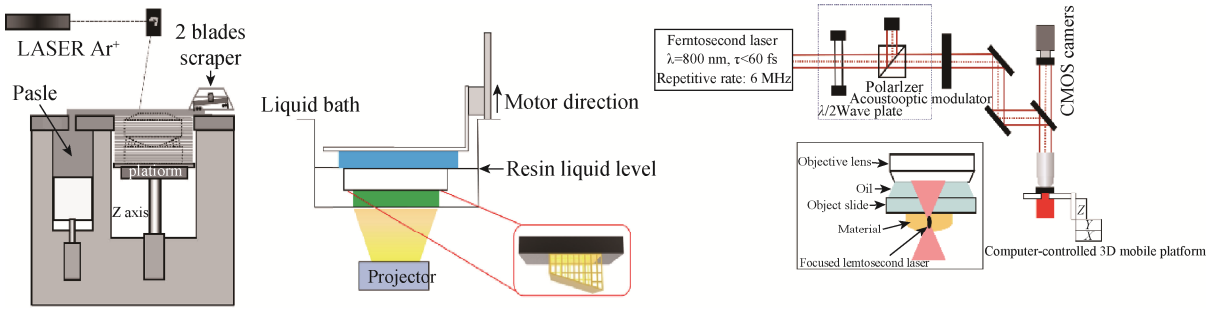
目前，立体光固化技术已被广泛用于生产结构部件、骨支架植入材料等[29–30]。Nguyen 等[29]使用固相含量高于 50%的 Al_2O_3 陶瓷光敏悬浮液通过立体光固化技术制备出 Al_2O_3 集成透镜天线。打印层厚为 50 μm，在 60 GHz 的频段上总损耗小于 0.9 dB，辐射效率超过 80%。Scalera 等[30]将羟基磷灰石(HA)粉末分散在紫外光可固化的环氧树脂中，研究了 HA 浓度对光学反应的影响，并分析了其流变行为。实验将高达 60%(质量分数)的 HA 粉体分散在 UVR-6105(3,4-环氧环己基甲基–3,4-环氧环己基甲酸酯)中，但该陶瓷光敏悬浮液渗透深度为 0.96 mm，使浆料实现固化的最低能量为 25.4 J/cm^2，黏度低于 3 Pa·s，因此仍然适合于立体光固化技术。研究者使用该原料利用立体光固化技术制备了简单的零部件，获得了良好的力学性能，证明立体光固化技术在医用材料方面具有应用前景。

Liu 等[31]以 ZrO_2 粉体、Al_2O_3 粉体、二甲基丙烷四丙烯酸酯(Di–TMPTA)、1,6-乙二醇二丙烯酸酯(HDDA)为主要原料通过立体光固化技术及后烧结脱脂工艺制备得到密度为 3.75 g/cm^3，硬度为 14.1 GPa，断裂韧性为 4.05 MPa·m$^{1/2}$ 的多孔 ZrO_2–Al_2O_3 陶瓷。Jin 等[32]选用立体光固化技术与硅反应渗透结合的方法制得形状复杂，硬度达 76 HV 且表面质量良好的 C/SiC 零部件。

1.1.2　数字光处理技术(DLP)　数字光处理技术与立体光固化技术类似，同样以光敏树脂为载体，在特定波长光束照射下实现浆料的固化成形，区别在于该技术通过动态掩膜实现面曝光[33]。图 1b 为数字光处理技术工作示意图，光源透过光掩膜照射到浆料表面，浆料中的光敏树脂在光照和光引发剂的作用下发生聚合反应，牵动浆料中的陶瓷颗粒形成分层截面形状的薄层[34]；随着工作台向下或向上移动，逐层累积打印，直至零部件成形。数字光处理技术具有打印周期短及表面质量高的特点，打印精度可达到 10 μm 以下，尤其适用于具有小尺寸特征的蜂窝状陶瓷[35]。数字光处理技术的打印层厚可低至 2 μm[17, 36]，所制备零件尺寸通常较小。数字光处理技术在 1993 年由 Takagi 等提出，他们使用石英掩膜实现整体面曝光，但其分辨率很低。而后数字光处理技术的动态掩膜发生器经历了从液态显示器到数字微镜设备的改进[37]，目前数字微镜设备的分辨率大多为 1 080。数字光处理技术通常用于自由基型光引发剂及其作用的光敏单体，因此该技术所使用的紫外光通常较长(其中以 405 nm 最为普遍)。Schmidt 等[38–39]将玻璃添加到丙烯酸树脂中，用数字光处理技术打印出 Kelvin 细胞结构的点阵，经 1 100 ℃烧结后获得具有生物活性的硅灰石–透辉石多孔微晶玻璃，该多孔微晶玻璃在孔隙率为 83%时，体积密度为 0.47 g/cm^3，抗压强度超过 3 MPa。此外，

以微米级 Al_2O_3 粉体及加入丙烯酰胺的光敏型聚硅氧烷混合物为原料利用数字光处理技术及高温热解反应制备得到气孔率为 90%，抗压强度为 1.8 MPa 且具备复杂结构的多孔莫来石陶瓷。Fu 等[40]以正丙醇锆和甲基丙烯酸为原料制备了陶瓷前驱体，后向该陶瓷前驱体中加入三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)光敏单体、TPO 光引发剂制得低黏度(黏度为 7 mPa·s)、高光敏性(*Ec* 为 6.95 mJ/m^2)的锆基光敏树脂。而后，通过数字光处理技术制备了一种八角点阵结构的 ZrOC 陶瓷零件，1 200 ℃在氮气氛围下烧结后抗压强度达 2.72 MPa、硬度达 12.67 GPa。

1.1.3　双光子聚合技术(TPP)　双光子聚合技术是指利用可以同时吸收近红外(780 nm)或绿色激光(515 nm)处 2 个光子的活性成分，以激活只有在高强度聚焦的光束焦点处才能发生的光敏树脂聚合反应，工作原理如图 1c 所示。双光子聚合技术的突出优势在于可以制造纳米级的精细结构，它能够通过双光子在聚合物液体中聚合亚微米级粒子[41]，可获得小于 100 nm 的分辨率[42]，在精细加工高度复杂陶瓷零件方面独具优势。只有在极少数情况下，物质具有特殊的能级跃迁模式，才能发生双光子吸收[43]，因此对原料物质要求苛刻且耗时较长；所制备浆料要求具有高透明度、低黏度的特征。Olga 等[44]首先将壳聚糖进行水溶性和光敏性改性后利用双光子聚合技术制成可降解生物支架，打破了在亚细胞尺度上设计水凝胶材料的限制。Sänger 等[36]以由 Al_2O_3 溶胶、ZrO_2 溶胶、丙烯酰胺、N,N'–亚甲基双丙烯酰胺、BA740 光引发剂混合制备的陶瓷悬浮液为打印原料，利用双光子聚合技术和后烧结脱脂处理获得了 Al_2O_3 增韧 ZrO_2 陶瓷。



(a) Stereolithography apparatus　(b) Digital light processing　(c) Two-photon polymerization process

图 1　立体光固化技术及其衍生技术工作示意图[45–47]

Fig. 1　Schematic diagram of the stereolithography apparatus and its derivatives [45–47]

1.2　喷墨打印成形技术(IJP)

喷墨打印成形技术是将喷墨打印机原理与增材制造技术结合而成[48]，将陶瓷粉体、有机添加剂等混入溶剂中制成液态的陶瓷浆料，即陶瓷墨水，随后将其按照预设的计算机模型通过打印喷嘴喷射到基底上，最终得到预设的陶瓷坯体，其工作原理如图 2 所示。利用喷墨打印成形技术所得制品的性能取决于陶瓷粉体原料及油墨配方，油墨应具有高分散性、高稳定性、低黏度等特征。此外，油墨必须保持合适的 pH 值，以防止墨水对喷射系统造成腐蚀。喷墨打印成形设备喷嘴直径在 110 ~ 800 μm 之间，切片层厚度 *h* 随喷嘴直径 *d* 变化，经验公式为：$h = 0.8d \pm 0.02$ μm，线间距在 500~1 400 μm 之间[49]。陶瓷颗粒的粒径和固相含量是油墨配方的重要因素，粒径小不易堵塞喷嘴但容易形成团聚；低固相含量将降低油墨黏度，但延长了样品干燥时间，同时提高了收缩率，也易出现“咖啡环”效应[50]。固相含量较高时，油墨黏度增加，流变特性也发生相应变化。

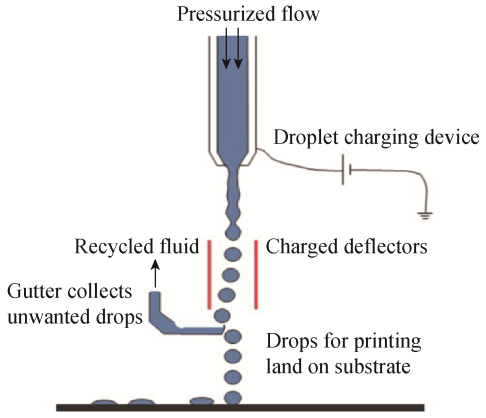


图 2　喷墨打印成形技术工作示意图[53]

Fig. 2　Schematic diagram of the ink jet printing[53]

喷墨打印成形技术是一种用于打印小型陶瓷零件的通用增材制造技术，尽管无法打印悬垂或中空

结构，但其成本低、工艺路线简单、材料选择多样，在先进陶瓷制造领域有很广泛的应用前景。Shi 等[51]以 ZrO_2 牙科粉为原料，制备了固相含量为 55%(体积分数)的水基悬浮液作为喷墨打印墨水，并成功打印出三维 ZrO_2 陶瓷牙齿。Chen 等[52]以水基 Al_2O_3 油墨为原料，利用喷墨打印成形技术制得多孔 Al_2O_3 叠层膜。

1.3　浆料直写成形技术(DIW)

浆料直写成形技术的主要原理为高黏度的浆料通过喷嘴挤出成形。由于所使用的浆料黏度较高，其喷嘴直径较喷墨打印成形技术所用喷嘴直径大[54]。通过移动喷嘴，一层一层地将物体直接“写入”设计的形状，其工作原理如图 3 所示。浆料直写成形对油墨的流变特性有较高要求：1) 浆料需要具备剪切变稀的特性，使浆料在高剪切速率下具有良好的流动性从而不堵塞喷嘴；2) 浆料应分散均匀，避免颗粒团聚；3) 浆料应具有高的屈服应力(大于 200 Pa)和高弹性模量(大于 2 kPa)使浆料在挤出成形后有良好的保形性而不坍塌；4) 浆料直写成形技术的浆料通常需具有高固相含量(大于 40%)，使浆料具有较高的黏度，同时可降低烧结收缩率。在制备水基浆料时通常可通过改变 pH 值、添加盐类物质或者聚合物电解质等方法来获得合适的流变性能[8]；通常加入分散剂以及甲基纤维素、聚乙烯醇等高分子粘结剂等添加物来分别起到促进陶瓷颗粒分散均匀和提高湿坯强度的作用。在打印参数的设置方面：打印层高通常为挤出头内径的 60%~70%；打印速度通常为 10~25 mm/s，在打印过程中需调节打印气压以配合打印速度得到理想宽度的打印丝材[55]。与光固化增材制造技术相比，浆料直写成形技术成本更低，无需光照辐射；且固相含量通常较高，经干燥、烧结后收缩较小。在生产小型电子元件、光子晶体、能源器件、催化剂载体、滤波器等方面具有十分可观的前景。Alison 等[13]通过浆料直写成形技术打印含有聚己内酯(PCL)微粒子的纳米乳液，随后在 850 ℃对材料进行热处理，最终制得具有多级孔结构的螺旋几何物体。Jin 等[56]首先在固相含量为 22.51%(体积分数)、聚乙烯醇(PVA)添加量为 2.91%(质量分数)的条件下获得了具有剪切变稀特征的浆料，其储能模量约为 10^5 Pa，屈服应力为 563.4 Pa，进而通过浆料直写成形技术制备了强度达 74.1~104.9 MPa、介电常数小于 4.68 的多孔 Si_2N_2O 陶瓷。

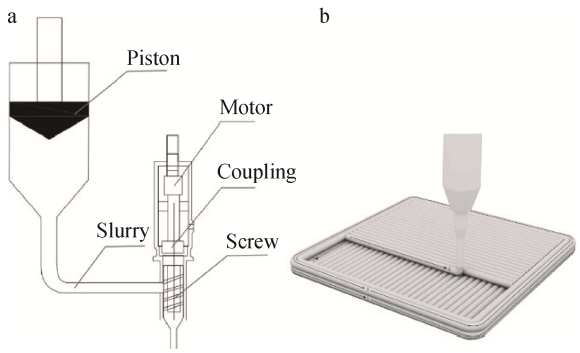


图 3　浆料直写成形的工作示意图[57]

Fig. 3　Schematic diagram of the direct ink writing process [57]

2　基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多级孔陶瓷

由第一章可知利用基于浆料的陶瓷增材制造技术可以通过逐层堆积的方式制得各种三维网格结构的陶瓷零部件，但由于增材制造成形精度的限制，所得孔隙尺寸在毫米级别。将增材制造技术与其他制备多孔陶瓷的方法相结合可将不同尺度的孔隙整合在同一材料中，从而实现材料功能的最大化。基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多级孔陶瓷的方法及其孔结构特征如表 2 所示。

2.1　基于浆料的陶瓷增材制造技术制备二级孔陶瓷

常见的制备多孔陶瓷的方法包括：添加造孔剂法、冷冻干燥工艺、乳液模板法及直接发泡法。上述方法为基于浆料的陶瓷增材制造技术构建微米级甚至纳米级孔结构提供了重要前提，所得多孔陶瓷的多级孔结构一方面来源于宏观尺度上由陶瓷增材制造技术构建的多孔结构，另一方面通过传统多孔陶瓷制备工艺引入的聚合物颗粒、无机盐、陶瓷空心微珠、泡沫或乳液等模板以获得微米级、亚微米级甚至纳米级孔结构[54]。

2.1.1　基于添加造孔剂浆料的陶瓷增材制造技术

陶瓷增材制造技术与添加造孔剂法相结合可实现宏观孔与内部微孔结构的组合。Huang 等[58]采用聚甲基丙烯酸甲酯微珠(PMMA)为造孔剂，将聚甲基硅氧烷 SILRES® MK 硅树脂溶于异丙醇配成陶瓷前驱体悬浮液。所配浆料与浆料直写成形技术结合制得具有多级孔结构的 SiOC 陶瓷部件。打印完成后将初始样品在高温下交联热解，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在高温下分解形成孔洞(原理见图 4)。通过控制 PMMA 颗粒尺寸和含量，可以调节气孔率和孔径大小。此外，提高 PMMA 微珠的含量有助于提高内部相邻孔隙之间的连通性。通过不同直径模板组合，可制得微孔直径在 100 nm~1 mm 之间尺寸不等

的多级孔结构。与上述方法相似，Levengood 等[59]以羟基磷灰石为主要原料，以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微珠作为挥发性造孔剂，通过调节 pH 改变黏度，同时加入聚乙烯亚胺(PEI)作胶凝剂。随后将配好的浆料通过增材制造技术构筑成矩形晶格，最后经烧结去除 PMMA 模板。经测试，PMMA 造孔剂会形成直径为 5.31±4.07 μm 的微孔，实现了双相磷酸钙(BCP)支架在宏观和微观尺度孔结构的整合(其形貌如图 5 所示)。Troksa 等[60]以 3%Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (3YSZ)的陶瓷纳米颗粒为主要原料，利用聚乙二醇二丙烯酸酯聚合物作造孔剂，分别采用立体光固化技术和浆料直写成形技术打印形状各异的陶瓷零部件，经烧结后每个零件表面都有 100 nm 量级的纳米孔。

表 2 基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多级孔陶瓷性能对比

Table 2 Performance comparison of hierarchically porous ceramics prepared by slurry-based additive manufacturing technique

Material	Technology	Pore size			*P*/%	CS/MPa	Reference
		F/mm	*S*/μm	*T*/nm			
PMMA+70%(volume fraction) (SILRES® MK)	DIW+PFA	0.1–1.0	5–50	100–200	74.9	8.19	[58]
PMMA+55%(volume fraction) (HA)	DIW+PFA	0.36	1.24–9.38		46		[59]
30%(volume fraction) (3YSZ+PEGDA)	DIW+PFA	0.37	0.1				[60]
CaP+60%(volume fraction) (C-C)	DLP+FD	1.0–1.5	1.5–3.0		74.6	3.2	[64]
HA+Water	DIW+FD	1	10			22	[65]
25%(volume fraction) (CF+SiC)	SL+CVI+FD	>0.1	15–70		53	99	[66]
20%(volume fraction) (HA+β-TCP)	SL+FD	0.3	20	200	65–75	1.09	[72]
35%(volume fraction) (Al_2O_3)	DIW+PSF	5	9.7–37.7		82–88		[70]
30%(volume fraction) (Al_2O_3)	DIW+PSF	1–3	4–5	100–200			[71]
46%(volume fraction) (Al_2O_3)	DIW+PSE	0.1–0.5	5–20	2 000	93	8	[14]
8.7%(mass fraction) (SiO_2)	DIW+PSE	0.5–1.0	10–50				[15]
50%(mass fraction) (CeO_2)+SHS	DIW+PSF+PFA	0.5–0.7	35–105	5–65	81–92	5–20	[69]
Al	DIW+PSF+ISO	0.5–7.0	10–100	300–2 000	90–95	5.3–14.8	[73]

CS is compressive strength; *P* is porosity; F is first scale pore; S is second scale pore; *T* is third scale pore; DIW is direct ink writing; DLP is digital light process; SL is stereolithography; PFA is pore–forming agent; FD is freeze drying; PSF is particle-stabilized foam; PSE is particle-stabilized emulsion; SILRES® MK is polymethylsiloxane; PMMA is polymethyl methacrylate; HA is hydroxyapatite; 3YSZ is 3% yttria partially stabilized zirconia; PEGDA is polyethylene glycol diacrylate; C–C is camphene–camphor mixture; CF is carbon fiber; *β*-TCP is *β*-ricalcium phosphate; SHS is silica hollow spheres; ISO is *in-situ* oxidation.

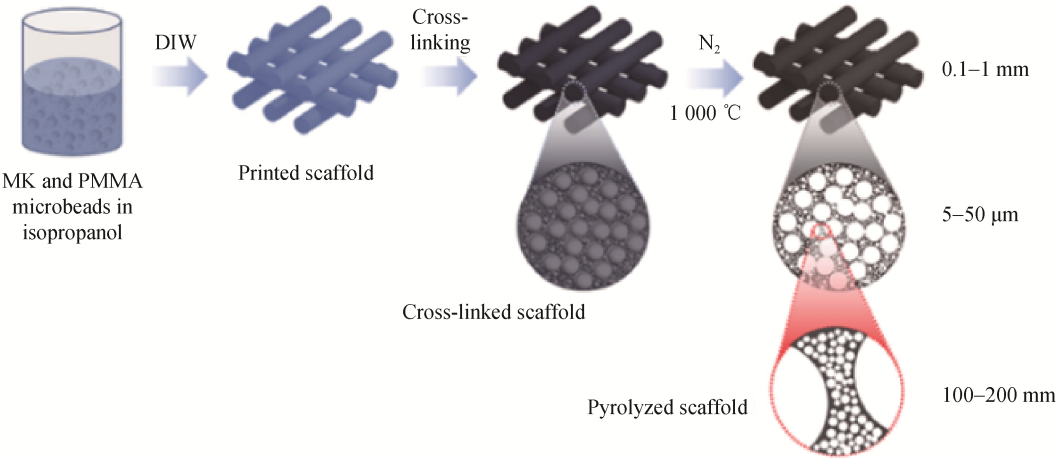


图 4 多级孔 SiOC 支架的制作工艺[58]

Fig. 4 Fabrication procedure of hierarchically porous SiOC scaffolds [58]

2.1.2 基于含冷冻溶剂浆料的陶瓷增材制造技术

基于含冷冻溶剂浆料的陶瓷增材制造技术是指将冷冻干燥法与陶瓷增材制造技术相结合制备多级孔陶瓷的方法。冷冻干燥法[61]是将陶瓷浆料在无孔模具中冷冻，使液相凝固结晶，同时陶瓷颗粒固定于结晶体之间，随后通过低真空升华等方式控制排除凝固相从而获得具有定向孔结构的多孔陶瓷坯体。在冷冻干燥过程中，浆料的均匀分散十分重要，通常需加入粘结剂来防止孔壁结构坍塌；一般以水、茨烯和叔丁醇作溶剂，具有高效低廉、无污染

等特点，水和莰烯的冰晶通常生长为树枝状，叔丁醇的冰晶则为长而直的冰柱[62]。通过控制冷却速率、溶质含量等，可以有效调节制品的孔隙率、微观结构和形貌。随悬浮液固相含量增加，陶瓷气孔率降低，大孔比例降低，小孔比例增加[63]。冷冻干燥法所产生微孔的形状和分布特点与温度场密切相关，在有温度梯度的温度场中，冰晶单向生长，所形成孔呈薄片状。若在样品冷却过程中保持各部分温度均匀则冰晶定向生长被抑制，易得到呈蜂窝状的孔洞[61]。由于冷冻干燥法可生产各向异性和连通孔结构，被广泛用于骨移植材料、过滤材料、保温材料等领域。

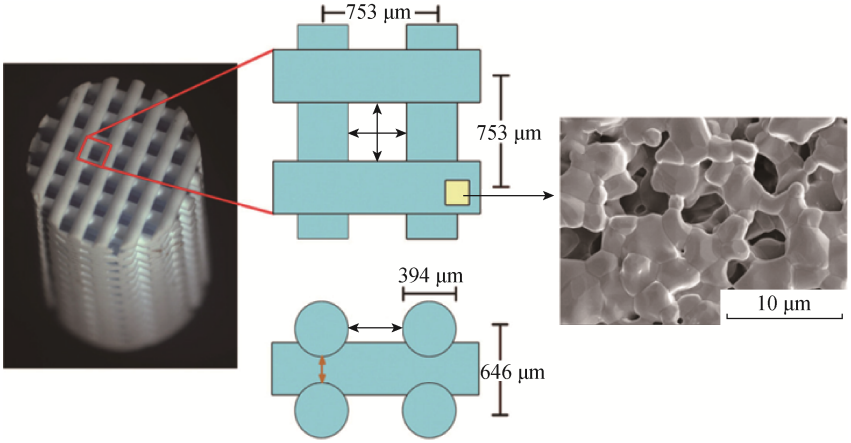


图 5　双相磷酸钙支架的宏观结构和微观结构[59]

Fig. 5　Photograph and microstructure of biphasic calcium phosphate scaffolds [59]

冷冻干燥法与陶瓷增材制造技术结合制备多级孔陶瓷：一种方法是指以含有冷冻溶剂的浆料作打印机的给料，可同时获得增材制造技术构建的宏观尺度的大孔与冷冻干燥方法形成的微孔。Kim 等[64]将数字光处理技术与冷冻干燥技术相结合，生产了螺旋状的多级孔磷酸钙支架(见图 6)。该研究以莰烯–樟脑为造孔剂，制备了以磷酸钙粉体为主要原料，含二脲烷二甲基丙烯酸酯(UDMA)单体和光引发剂 PPO 的悬浮体，然后通过数字光处理技术使含有 UDMA 的悬浮体光聚合固化形成三维网状结构坯体，最后在高温下脱脂、烧结(其过程示意图见图 7)。磷酸钙因光聚合作用形成大孔，莰烯–樟脑作微孔的来源，经冷冻干燥后消失形成微孔。数字光处理技术要求陶瓷浆料的黏度不超过 3 Pa·s；同时利用冷冻干燥法制备多孔陶瓷时也要求较低黏度，否则陶瓷颗粒在冷冻固化过程中无法被冰晶排斥开，最终无法得到孔结构。在选用莰烯作为造孔剂时通常以樟脑作溶剂起到降低黏度的作用。为调控浆料的黏度，通常会加入分散剂等添加剂，并根据光敏单体的黏度选择最终的浆料配方。Song 等[65]将增材制造技术与冷冻干燥结合制备了多级孔结构的羟基磷灰石生物支架。挤出的浆料沉积到冷板上后被冻结，将正在打印的样品下降继而叠加下一层物料直至三维支架构建完成。在冷冻过程中，冰晶从底部成核并沿着温度梯度结晶，羟基磷灰石粉末被挤压在冰晶两侧，经过冰晶的冷冻干燥升华形成具有相互连通的多孔结构。所得样品的多级孔结构来自于浆料挤出成形过程中形成的毫米级大孔和冷冻干燥过程中形成的直径为 10 μm 左右的微孔，该材料抗压强度高达 22 MPa。另一种方法为首先利用增材制造技术制造出聚合物的模具，而后将含冷冻溶剂的陶瓷浆料注入模具中，经后续冷冻及烧结过程，去除冰晶得到微米尺度的微孔，去除聚合物模具得到毫米尺度的大孔。Cao 等[66]将 SiC 粉体、碳纤维、丙烯酰胺、N,N'–亚甲基双丙烯酰胺等制成陶瓷浆料，将其倒入利用增材制造技术制作出树脂模具中，通过冷冻干燥和化学气相渗透技术制得具有单向通道的碳纤维增强碳化硅基复合材料。样品具有由增材制造模具所产生的宏孔和冷冻干燥过程中冰晶生长产生定向孔洞(孔径在 15~70 μm 范围内)。该 SiC 基复合材料的弯曲强度和压缩强度分别为 123±20 MPa、99±15 MPa，远远优于其他方法制备的相同气孔率的多孔 SiC 陶瓷。

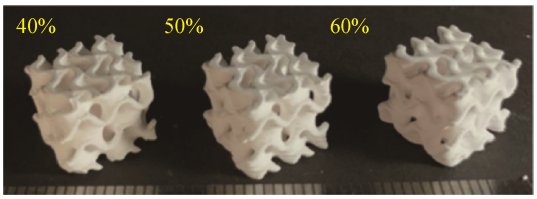


图 6　磷酸钙支架的宏观照片[64]

Fig. 6　Photograph of calcium phosphate scaffold[64]

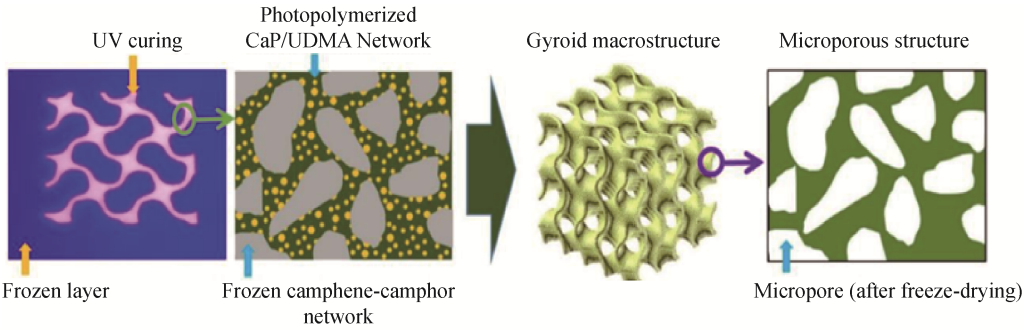


图 7 数字光处理技术与冷冻干燥结合制备磷酸钙支架示意图[64]

Fig. 7 Illustrations of the calcium phosphate scaffold prepared by digital light process and freeze-drying method[64]

2.1.3 基于颗粒稳定泡沫/乳液的陶瓷增材制造技术 基于颗粒稳定泡沫/乳液的陶瓷增材制造技术是指首先制备出颗粒稳定泡沫/乳液，而后通过增材制造技术将此类陶瓷浆料成形，经干燥、烧结后可获得多级孔陶瓷成品。颗粒稳定泡沫/乳液法制备多孔陶瓷[67]需首先采用表面改性剂对陶瓷颗粒进行表面疏水改性，而后通过高速搅拌或超声等方法对悬浮体进行发泡或乳化[68]。在颗粒稳定泡沫的机制中，气泡为孔洞来源；在颗粒稳定乳液中，油性溶液与水性溶液相互分散形成孔洞模板，经过干燥和烧结，由于油相的挥发，使其在原位置上形成孔洞。在该方法中泡沫和乳液的稳定性直接影响最终多孔制品的形貌，一般用于稳定泡沫或乳液的物质包括表面活性剂、聚合物分子以及颗粒。相比于前两者，颗粒具有极强的稳定泡沫的效果，可以阻止气泡合并或歧化长达多天。采用颗粒稳定泡沫/乳液法制备的多孔陶瓷具有高孔隙率的特点(可达 90%以上)，且具有较高的比强度和比刚度[69]。

浆料直写成形技术与乳液/泡沫模板结合在制备复杂形状的多级孔结构零部件具有广阔的应用前景。浆料直写成形技术打印的孔隙尺寸在毫米级范围内，由乳液或泡沫模板所产生的气孔在微米级范围内。二者结合可以得到具备 2 种孔径范围的多级孔结构。Muth 等[70]用颗粒稳定泡沫的方法制备丝状骨架，用表面活性剂丁酸对 Al_2O_3 颗粒进行疏水改性，配成稳定的水基悬浮液，由于悬浮液中气泡被胶体颗粒包裹，颗粒稳定泡沫浆料中含有微小的孔隙，与增材制造技术结合制得含有闭孔型微孔结构的蜂窝状陶瓷。该材料的比刚度大于 10^7 Pa/(kg·m^3)，相比于其他添加剂法制备的多孔陶瓷优势突出。

Sommer 等[15]用浆料直写成形技术打印颗粒稳定乳液(见图 8)，该乳液由被壳聚糖低聚物改性的硅溶胶纳米颗粒作为油/水界面稳定剂，以玉米油为油相，经搅拌乳化制得颗粒稳定乳液。在乳液配方中使用高浓度的 6.0%~8.7%(质量分数)改性 SiO_2 可以满足浆料直写打印所需流变性能。最终由颗粒稳定乳液所获得的微孔尺寸在 10~75 μm 之间。

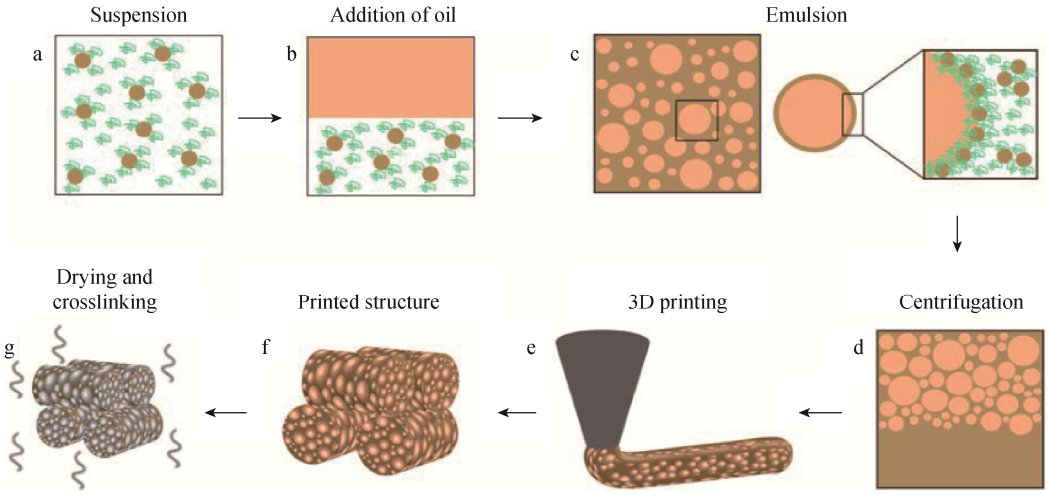


图 8 颗粒稳定乳液的直写成形技术示意图[15]

Fig. 8 Illustrations of printing particle-stabilized emulsion through direct ink writing[15]

为满足浆料直写成形技术浆料高弹性模量、高屈服应力和剪切变稀的要求，通常需要以溶胶为原料的陶瓷浆料体系实现从流体向凝胶的转变。Zhang 等[71]采用浆料直写打印技术打印铝溶胶纳米颗粒稳定泡沫，制备得到了三维复杂形状的多孔陶瓷。通过提高 pH 值，实现了铝溶胶泡沫在几分钟内的快速凝胶化，从而赋予铝溶胶颗粒稳定泡沫合适的流变特性，满足浆料直写成形技术对浆料的要求。Muth 等[70]通过调节 pH 值使促进 Al_2O_3 溶胶的凝胶化转变，使浆料的黏度、弹性模量与屈服应力得到提高。这是因为 pH 值会对颗粒的 zeta 电位产生影响，使胶体粒子之间相互吸引，形成凝胶网络。此时，浆料的黏度增加，弹性模量和屈服应力也随之增加。在以颗粒稳定泡沫/乳液为给料，利用浆料直写成形技术制备多级孔陶瓷时，泡沫或乳液的稳定性是非常重要的因素。只有稳定的泡沫或乳液在压力下经喷嘴挤出时才能不发生泡沫/乳液的失稳，保障了孔结构的形成。泡沫/乳液的稳定性与陶瓷颗粒固相含量、表面改性剂含量、添加剂含量、pH 值等因素有关。Minas 等[14]向颗粒稳定泡沫中加入聚乙烯醇，发现聚乙烯醇会降低浆料的弹性模量和屈服应力，但通过提高表面改性剂含量可改善浆料流变特性。Sommer 等[15]实验证明，6.0%~8.7%(质量分数)的 SiO_2 浆料经离心后相比 4.0%~6.0%(质量分数)的浆料，乳滴尺寸变化小，说明该固相含量的浆料较稳定。在液滴或气泡表面吸附胶体粒子可防止气泡发生歧化或合并；pH 值影响颗粒的电荷分布，从而影响颗粒与表面活性剂在水/油或水/气界面上相互作用，进而影响乳液或气泡的稳定性。总之，改性颗粒在液滴或气泡周围形成网络有助于提高乳液或泡沫的稳定性，同时提高屈服应力及弹性模量使其更加适合于基于浆料的陶瓷增材制造技术。

2.2　基于浆料的陶瓷增材制造技术制备三级孔陶瓷

三级孔陶瓷是指在二级孔陶瓷的基础上，增加了具有更小尺度(亚微米级甚至纳米级)的孔隙。三级孔的产生通常包括以下 2 类。

2.2.1　在二级孔孔壁上引入开孔结构　　此类开孔结构可以通过控制颗粒稳定泡沫/乳液的稳定性，添加界面活性分子等改变陶瓷颗粒、活性分子在水/气或水/油界面上的吸附状态，再经干燥、烧结后形成连通孔结构。Minas 等[14]用丙酸改性 Al_2O_3 粉体制备出气孔率和孔径分布可控的多级孔 Al_2O_3 支架，通过加入水解聚乙烯醇(PVA)成功在颗粒稳定泡沫的二级孔壁上开窗口，并通过改变添加量调控孔之间的连通程度。如图 9 所示，通过对凝胶的高浓度悬浮体进行挤出成形，获得了带有密集细丝的立方点阵结构支架。孔结构呈现连通性，孔壁上均匀分布的开孔直径为(1.7±0.6) μm。得到此类开孔结构还可以通过向颗粒稳定泡沫中添加造孔剂，造孔剂经烧结后在颗粒稳定泡沫的二级孔壁上形成开孔结构。Zhang 等[69]选用十二烷基硫酸钠(SDS)作为 CeO_2 颗粒的疏水改性剂，引入直径为 24 μm 的单壁 SiO_2 空心微珠作为造孔剂，在高速机械搅拌下制得屈服应力为 242.9 Pa 的 CeO_2 稳定泡沫，经过浆料直写成形、干燥、烧结后得到多级孔 CeO_2 陶瓷(微观形貌见图 10)。所得多级孔陶瓷具有 3 种孔结构：由浆料直写成形技术获得的挤出细丝之间孔隙形成的毫米级孔洞，由气泡模板产生的 35~105 μm 的微米级孔，以及由 SiO_2 空心微珠反应烧结后产生的平均直径为 19.6 μm 的开孔结构。所得 CeO_2 多级孔陶瓷的气孔率在 81%~92%范围内，抗压强度为 5~20 MPa。此外，基于含造孔剂浆料的陶瓷增材制造技术，可通过后处理过程来控制孔的微观形貌：造孔剂分解温度越低易被浆料填补形成闭孔结构，反之，则因逸出气体较晚易形成开孔结构。

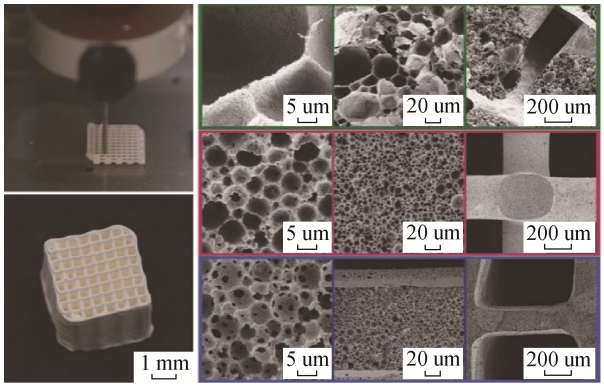
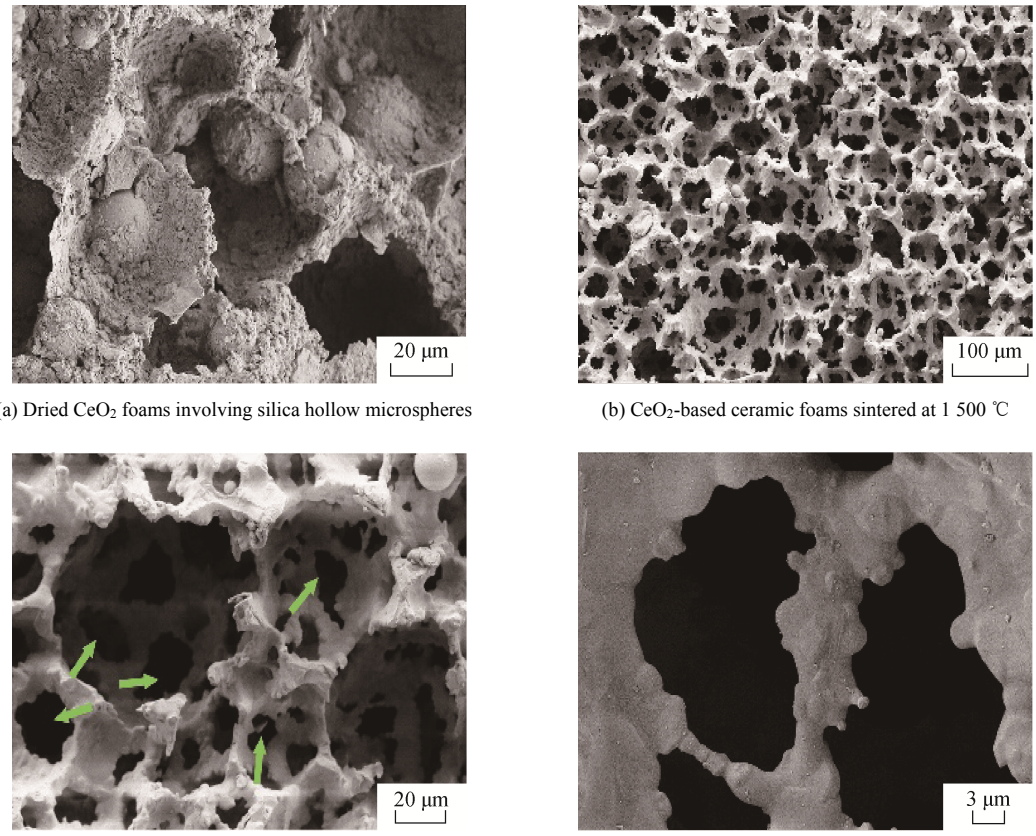


图 9a　浆料直写成形技术制得的多孔陶瓷结构，图 9b 浆料直写成形技术打印的立方格子支架，图 9c 浆料直写成形技术打印的多孔 Al_2O_3 陶瓷 SEM 照片[14]

Fig. 9(a)　Direct ink writing of ceramic porous structure, Fig.9(b) Printed cubic lattice scaffold, Fig.9(c) SEM images of Al_2O_3 porous structures obtained through direct ink writing[14]

2.2.2　二级孔孔壁上由纳米颗粒堆积可形成纳米级孔　　Liu 等[72]首先以聚合物为原料利用立体光固化技术打印有序排列的立方框架结构作为冷冻成形的反模板；后将制备好的羟基磷灰石/*β*–磷酸三钙浆料注入该模具中，经冻结固化冰晶生长形成多孔模板；而后冷冻干燥去除冰晶，并在烧结过程中去除增材制造技术的聚合物模板以及其他有机添加剂。



(a) Dried CeO_2 foams involving silica hollow microspheres (b) CeO_2-based ceramic foams sintered at 1 500 ℃

(c) Open pores on cell wall (d) High-magnification SEM image of cell wall

图 10 干燥后含有 SiO_2 空心微珠的 CeO_2 泡沫及 1500℃烧结、孔壁上开孔的 CeO_2 基泡沫陶瓷的 SEM 照片[69]

Fig. 10 SEM images of dried CeO_2 foams involving silica hollow microspheres and CeO_2-based ceramic foams sintered at 1500℃ with open pores on cell wall[69]

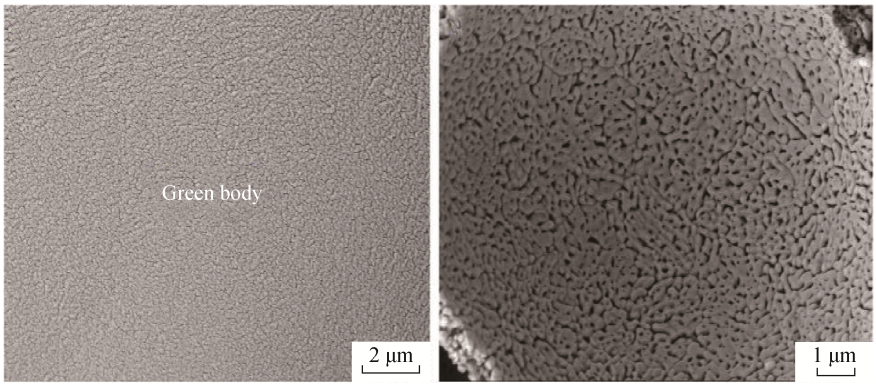
通过该方法制备的样品具有三级孔结构：增材制造技术打印的聚合物立方格在烧结后留下了直径约 300 μm 的横纵交错的孔道、冰晶升华成形的直径为 20 μm 的定向孔道、孔壁上由陶瓷颗粒堆积而形成的孔径小于 200 nm 的孔隙。该多级孔支架的细胞渗透长度高达 2.76 mm，更适合细胞黏附和增值，且抗压强度低至 1.09 MPa，更接近疏松骨的抗压强度。Zhang 等[71]采用浆料直写打印技术打印铝溶胶纳米颗粒稳定泡沫，制备得到了三维复杂形状的多孔陶瓷。所得多孔陶瓷具有多级孔结构，包括百微米级的细丝组装孔结构、微米级的泡沫模板衍生的球形孔和孔壁上由纳米颗粒间的孔隙形成纳米孔(多级孔形貌见图 11)，该结构使其在 1 200 ℃以下烧结的泡沫比表面积可高达 300~400 m^2/g。

此外，Huo 等[73]以十二烷基硫酸钠(SDS)作为预氧化处理的微米级单质铝颗粒的表面疏水改性剂，经过直接搅拌发泡制得单质铝稳定泡沫，进一步通过浆料直写打印成形获得多孔坯体，最后结合基于柯肯达尔效应的金属铝颗粒原位氧化空心化过程获得具有三级孔结构的 Al_2O_3 或 Al/Al_2O_3 复合泡沫材料。该材料的多级孔结构跨越 3 个数量级：由挤出的细丝之间的空隙形成的毫米级孔，气泡为模板构建的 10~100 μm 的气孔以及金属铝颗粒热氧化形成的 0.3~2.0 μm 的气孔(见图 12)。这种新型的空心球组装材料具有超高的力学性能，强度是传统多孔块体材料强度的 5~10 倍，也是目前报道的相同容重下强度最高的陶瓷基泡沫材料。

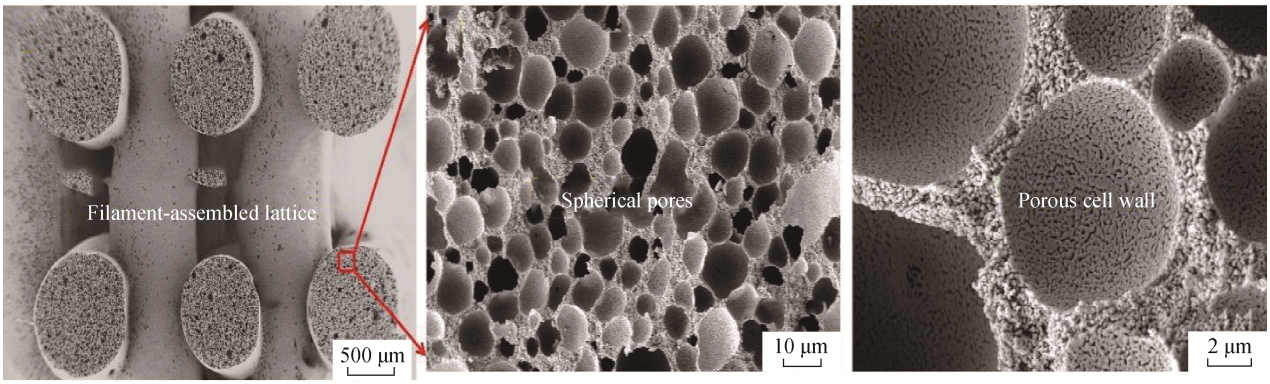
3 基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷的应用

以浆料为增材制造技术的给料制备多孔陶瓷，可引入不同尺度的承重结构单元，大大提高陶瓷材料比强度、比刚度等机械性能；同时多级孔材料具有负泊松比，在制备热导材料和压电材料方面具有很大的潜力[74]。具有闭孔结构的多孔陶瓷可有效抑制空气对流、反射声波电磁波等，是良好的屏蔽材料。具有开孔结构的多孔陶瓷具

有高的比表面积与渗透率，有利于物质附着与气体/液体渗透，可用于生物植入体和催化过滤元件等。增材制造技术可实现个性化制备和快速成形，将增材制造技术与多孔陶瓷成形技术相结合，在生物医用、过滤材料、隔热材料、电子元器件等许多方面有广泛的应用[75]。



(a) Nanoparticles-assembled cell wall of dried foams　(b) Cell wall of 1 300 ℃ sintered Al_2O_3 foams



(c) Filament-assembled lattice of Al_2O_3 foams　(d) Uniform, spherical pores of Al_2O_3 foams　(e) Porous cell wall of Al_2O_3 foams

图 11　增材制造的具有立方点阵结构的 Al_2O_3 泡沫陶瓷的 SEM 照片[71]

Fig. 11　SEM images of 3D printed Al_2O_3 foams with lattice structure[71]

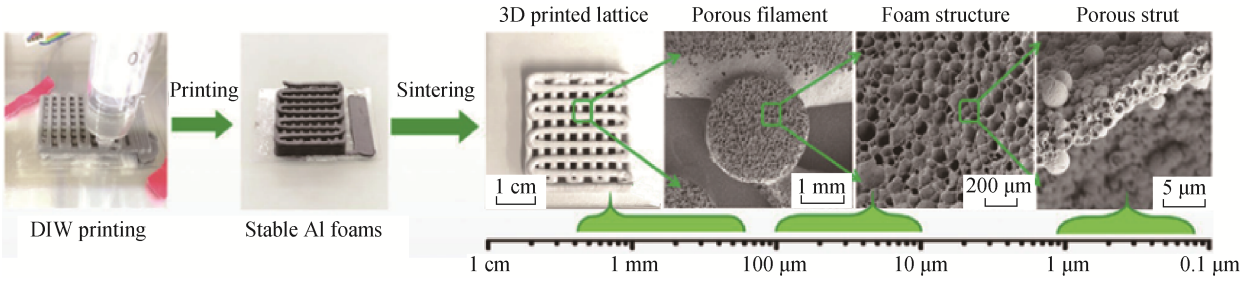


图 12　多级孔 Al_2O_3 陶瓷制备过程、宏观照片与微观形貌[73]

Fig. 12　Illustration of the process, photograph and microstructure of hierarchically porous Al_2O_3 ceramics[73]

3.1　生物医用材料

天然骨组织由多级孔结构组成，多孔结构可为细胞附着生长、营养物质运输提供空间，同时可承受不同类型的环境负荷，并且多孔结构赋予了骨植入体药物释放的功效。基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷除满足上述要求外，与金属、复合材料、高应力聚合物类的骨移植材料[76]相比，也不易产生移位、过敏反应等不良现象。此外，利用增材制造技术可定制特定形状，满足个性化的需求，因此在生物医用材料方面有很广泛的应用前景。

羟基磷灰石(HA)纳米粉体具有促进骨细胞黏附和增殖的功能，磷酸三钙(TCP)作为天然骨和牙齿的主要成分，具有良好的生物学特性，广泛应用于骨支架的制备。Li 等[77]开发了一种微尺度掩模图像

投影立体光刻工艺，利用该方法成功制备了具有多级孔结构的支架，孔结构包括直径为 20~1 000 μm 的小孔及在后处理过程中聚合物挥发衍生的直径<5 μm 的连通孔。将小鼠胚胎成纤维细胞(NIH3T3)附着在所制备的仿生支架和微晶格结构支架上，发现与单一尺度孔结构的生物陶瓷相比，多级孔陶瓷更适合骨组织生长，且仿生支架具有良好的生物相容性。体内植入手术证明 HA/TCP 支架具有足够的机械强度，可以在带有颅神经嵴细胞和骨髓间充质干细胞的长骨裸鼠体内进行手术。Cao 等[78]采用数字光处理技术制备了 ZrO_2/HA 复合材料多孔支架，其抗压强度在模拟体液环境中静置 28 d 后达到 20 MPa 以上，且对细胞增殖和生长有促进作用。Lee 等[79]将冷冻干燥法与数字光处理系统相结合，制备了多级孔磷酸钙支架。随着冷冻溶剂含量从 40%增加到 60%，支架机械强度从(28.2±1.8) MPa 降低到(11.4±1.2) MPa，符合疏松骨的强度要求(如图 13 所示)。Bian 等[80]以 β-TCP 粉末为原料，采用陶瓷立体光固化技术和后续烧结技术制备了具有血管植入通道的多孔陶瓷支架。通过对立体模型的设计，支架外形与植入部位的几何形状相匹配；内部预设的血管植入通道与旁支通道相互连接，有助于营养物质的运输；具有大量微孔的粗糙颗粒表面有利于细胞粘附和增殖。烧结后的样品有机物全部分解，具有良好的生物相容性；经测试，抗压强度为 23.54 MPa，接近天然松质骨。该植入物在早期股骨头坏死的修复中显示出良好的临床应用前景。

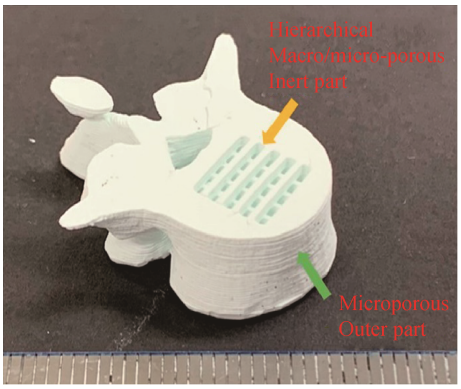


图13 设计的内部有分级的宏/微孔，外层致密骨支架的图像[79]

Fig. 13 Image of the designed bone scaffold with a hierarchical macro/micro-porous intern part surrounded by a dense outer part[79]

在牙科领域，生物陶瓷具有一些与天然牙相似的特性，如抗压强度、导热性、辐射不透明度、颜色稳定性、美观性等。结合陶瓷增材制造技术可生产具有复杂形状(如不规则沟槽、缝隙、沟谷)的定制牙齿件。牙科中最常见的生物陶瓷[81]包括 ZrO_2、Al_2O_3、白榴石、云母等。Chen 等[23]利用数字光处理技术制备出 ZrO_2 陶瓷牙齿，烧结后其相对密度高达(98.02±0.32)%、Viekers 硬度与断裂韧性分别为(12.62±0.15) GPa 和(6.11±0.36) MPa·$m^{1/2}$。Ebert 等[82]通过将固含量为 27%(体积分数)的 ZrO_2 基陶瓷浆料利用喷墨打印技术制得陶瓷牙齿，试样烧结后强度为 763 MPa，平均断裂韧性为 6.7 MPa·$m^{1/2}$。

3.2 过滤材料

多孔陶瓷过滤元件的过滤机制为：相较于过滤元件的孔径大小，流体中大粒径颗粒被截留在表面形成滤饼层，而小粒径颗粒则因惯性和受布朗运动影响而离开流线和微孔壁接触，其中部份颗粒被截留在表面或沉积在孔道内。具有多级孔的过滤材料由于综合了不同孔径孔结构的优势，在过滤材料中表现出卓越的性能。微孔和介孔为捕捉相应尺寸和形状颗粒提供了合适的空间，同时大孔的存在可增加流通量，提高过滤效率。因此，相互连通且不同尺寸孔隙交织的材料是理想的过滤材料[83]。Roman–Manso 等[84]利用浆料直写成形技术与颗粒稳定泡沫的多孔陶瓷制备方法相结合，成功制备出多级孔陶瓷过滤材料。该多孔陶瓷具有增材制造技术所构建的毫米级网格多孔结构、Al_2O_3 颗粒包裹气泡所形成的微米级小孔、炭黑在烧结过程中挥发而在孔壁上形成的纳米孔。经测量其代表渗透性的 k 值在 9×10^{-13}~2×10^{-13} m^2 范围内；以直径 1 μm 的荧光聚苯乙烯微珠配成的悬浮液测量其过滤微粒的能力，结果表明 99%的聚苯乙烯粒子被拦截在过滤陶瓷前 100 μm 范围内，具有优异的颗粒过滤性能。TiO_2 作为一种具有优良抗菌性能和良好光催化活性的材料而被广泛应用于污水净化，然而其附着力差，易脱落。Guo 等[85]采用数字光处理技术制备了气孔率为 50%~80%的细晶格结构 TiO_2 陶瓷坯体(如图 14 所示)，多孔结构使 TiO_2 比表面积增大从而提高了化学反应速率，该实验为生产高效率光催化材料提供了思路。Chen 等[86]首先利用数字光处理技术制备了孔径 100 μm 的 Al_2O_3 格栅，随后将具有超亲水性、水下超疏油性的硼酸盐晶须通过原位生长附着在 Al_2O_3 格栅上。这些打印网格与过滤框架组装在一起，对于各种油水混合物的平均分离效率都达到 99%，在高温 800 ℃循环做 50 次实验后分离效率仍保持在 99%以上，没有出现污垢现象。

多孔陶瓷高比表面积、高渗透性、高孔隙率等

特征使其成为一种高效的催化剂载体，相互连通的孔道及周期性排布的多孔结构有助于活性位点在多孔陶瓷内部高密度分布[87]。Liu 等[88]以 SiO_2 为原料，利用浆料直写成形技术制备三维网格式多孔陶瓷催化剂载体，然后通过水热处理原位负载有机金属离子基催化剂。其去除率和染料降解速率分别达到 99.68%和 0.291 5 min^{-1}。此外，它的催化降解率远高于其他 Fe/Cu 基金属有机骨架非均相 Fenton 催化剂，该多级孔陶瓷负载催化剂在超 50 次重复使用后，降解效率仍大于 75%。除此之外，增材制造技术还可应用于过滤膜的制备。与静电纺丝、相转变和溶剂注模等传统制膜技术相比，增材制造技术能够制备出具有复杂几何形状的产品，如网状零件、悬挂状零件。Ray 等[89]利用浆料立体刻蚀技术制备 Al_2O_3 亲水性超滤陶瓷膜。膜的厚度在 225~230 μm 范围内；孔径范围为 7.9 ~ 9.8 nm；光滑、不易污染，符合理想的超滤膜的标准。

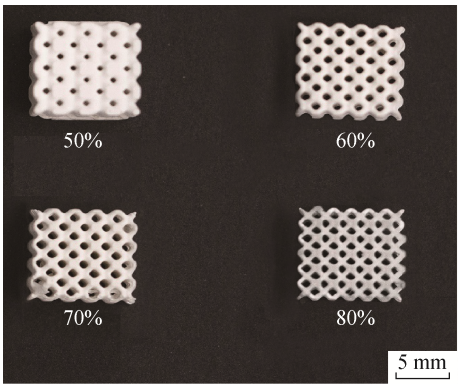
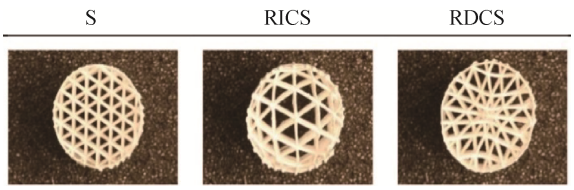


图 14　不同孔隙率的 TiO_2 素坯[85]

Fig. 14　TiO_2 green body with different porosity[85]

3.3　隔热材料

多孔陶瓷具有优异的隔热效果，其热导率比致密陶瓷低很多，这是因为孔壁可散射声子与光子，从而降低导热系数[90]。另外，空气的热导率很低，仅为 0.025 W/(m·K)，可以看作是绝缘相。导热系数与气孔率、孔形貌，孔径大小有密切关系[62]，通常气孔率增加会因空气比重增加而降低导热系数；孔径过大会促进空气对流而增加导热系数；开孔结构或较薄的孔壁都不利于多孔材料的保温性能。Huo 等[91]利用颗粒稳定泡沫法制备气孔率为 97.9%的 ZrO_2 泡沫陶瓷，其导热系数为(0.027±0.004) W/(m·K)，该材料导热系数与空气相近，是良好的保温材料和耐火材料。Pelanconi 等[92]利用立体光固化技术打印 Al_2O_3 三维网格状陶瓷(如图 15 所示)，将其加入到中空传热管中，相对于空管，加入陶瓷网格管的径向热传递增加 160%~280%，同时发现径向网格尺寸增加的结构最有利于传热。



S is for lattice with a constant unit cell of 4 mm size; RICS is for lattices having an external 4 mm cell size increasing inward to 8 mm in the center; RDCS is for lattices having an external 4 mm cell size decreasing inward to 2 mm in the center.

图 15　烧结后的 Al_2O_3 网格[92]

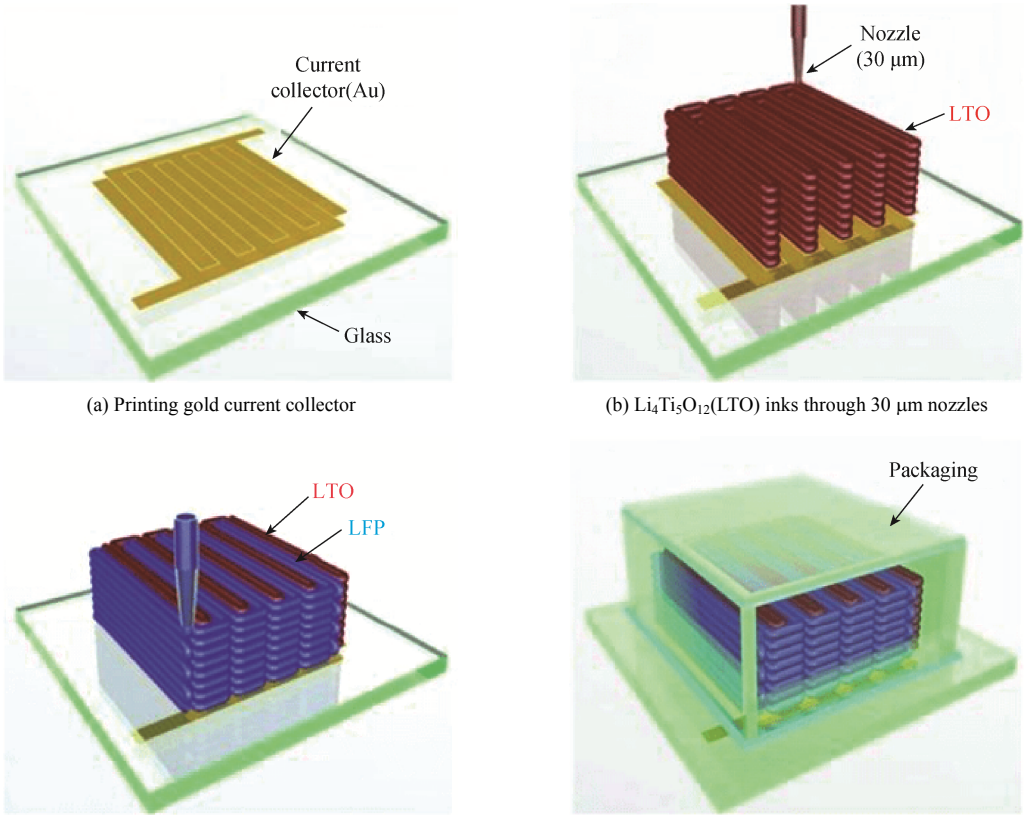
Fig. 15　3D printed Al_2O_3 lattices after sintering [92]

3.4　电子元器件

随着电子设备的飞速发展，电池和超级电容器等储能装置在社会中占有举足轻重的地位。但传统的二维电极制造技术因比表面积有限，抑制了活性材料的利用率，从而限制了电池的性能和容量。基于微米结构和纳米结构的 3D 电池设计可通过充分利用空间来提高电极的比表面积，从而突破传统电极容量小的瓶颈。现已出现利用增材制造技术优化电极结构的研究[93]，主要包括：制备正负极交错的电极、制备多级孔结构的电极、打印阵列结构的电极。

多级孔结构的电极综合了不同孔径的孔结构，具有超高的比表面积，同时这些宏孔与微孔结合可有效降低充放电过程中的局部电流密度；并可减轻电极上的机械应力，从而提高机械性能；此类结构还有利于电解质的传递，从而提高离子迁移效率[94]。Lacey 等[95]以多孔氧化石墨烯为原料，结合浆料直写成形技术与冷冻干燥技术制备了具有三级孔结构的网状锂–氧电极。该电极具有多孔氧化石墨烯薄片上 4~25 nm 的微孔、冷冻溶剂挥发后留下的微米级孔隙以及浆料直写成形技术直接构建的毫米级宏观孔隙。这些孔洞的引入提高了活性位点的利用率，促进了界面反应；有助于电解质和氧气的运输，提高了空气电极的容量。将该网状锂–氧电极与另一参比电极组成电池后，对其性能进行测试。结果表明：多孔氧化石墨网格电极在电流密度为 0.1 mA/cm^2 的条件下深度放电，其面积比容量为 13.3 mAh/cm^2(传统二维真空过滤膜的面积比容量只有 0.21 mAh/cm^2)；在放电比容量为 1 mAh/cm^2 的循环测试中，网状锂–氧电极循环 13 次后才达到 4.5 V 的电压上限(二维薄膜甚至不能完成一次循环)。Sun 等[96]以 LTO($Li_4Ti_5O_{12}$)和 LFP($LiFePO_4$)分

别作阳极和阴极材料通过浆料直写打印技术将阴阳极材料交错沉积在平面上，在纵轴方向上层层累积，最终制得具有高纵横比的电池构架(如图 16 所示)。该构架的多孔结构有助于电解液渗透、交错的电极结构使阳极与阴极之间的移动距离减小，从而提高离子传输效率。经测量，在放电比容量为 1 C 时，由浆料直写成形技术所制备的 8 层堆积 LTO 和 LFP 电极的质量比容量分别为 160 mAh/g 和 131 mAh/g；在 5 ℃和 10 ℃的条件下，8 层堆积和 16 层堆积的 LFP 电极电流密度均为 8.33 mA/cm^2；在功率密度为 2.7 mWh/cm^2 时，面能量密度高达 9.7 J/cm^2。Gao 等[97]利用浆料直写成形技术层层累积打印网格状硫/碳阴极(如图 17 所示)，该电极具备增材制造所打印的毫米级大孔与聚合物黏结剂相转变所产生的纳米孔，这些孔隙增加了离子传输通道的表面积，在高负载硫的条件下表现出优异的电化学性能。当活性负载量为 5.5 mg/cm^2 时，初始放电比容量为 912 mAh/cm^2；在 1 C 下经 200 次循环，放电比容量仍为原来的 85%。Sun 等[98]通过挤出成形的方式在柔性基板上层层叠加石墨烯物料制造了平面微型超级电容器。该研究以石墨烯氧化物作电极，聚乙烯醇–硫酸为电解液，经测试该双层微型超级电容器在电流密度为 0.06 A/cm^3 的条件下，面积能量密度为 7.6 J/cm^2，面积功率密度为 30 mWh/cm^2。在 300 次循环性能测试后，体积电容从 38.4 F/cm^3 下降到 25.0 F/cm^3，之后便一直稳定在 20.3 F/cm^3(1 000 次循环之后)。



(a) Printing gold current collector

(b) $Li_4Ti_5O_{12}$(LTO) inks through 30 μm nozzles

(c) $LiFePO_4$(LFP) inks through 30 μm nozzles

(d) Packing

图 16 制备 3D 正负极交错微电池示意图[96]

Fig. 16 Schematic illustration of 3D interdigitated microbattery architectures [96]

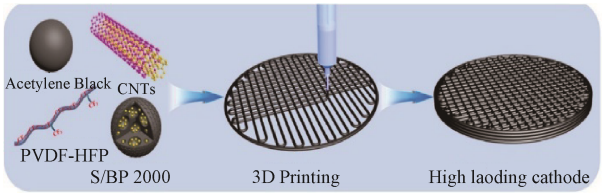


图 17 增材制造技术制备硫/炭黑 2 000 阴极示意图[97]

Fig. 17 Schematic illustration of the additive manufacturing process for S/BP 2 000 cathodes[97]

4 存在问题及发展前景

基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷具有以下优势：1) 可以制备高分辨率且形状复杂的部件，满足个性化定制需求，如在骨再生移植技术方面，可根据患者尺寸通过陶瓷增材制造技术定制匹配的支架；2) 可通过调节浆料组分、固相含量、模板类型/尺寸或含量实现多孔陶瓷骨架孔结构的调

控，以适应多种应用场合。然而，基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷仍存在以下问题：1) 调控浆料的流变特性以满足其均匀性及可打印性具有一定的难度，需深入探索固相含量、pH 值、分散剂等因素对浆料黏度和弹性模量的影响；2) 陶瓷制品在干燥、排胶、烧结等后处理过程中会产生严重的收缩，影响产品精度，有时甚至产生变形开裂等问题；3) 面向工业化生产大批量、大尺寸陶瓷部件的低成本、绿色制备仍面临挑战。

多孔陶瓷的增材制造具有节能、快速的特征，近年来在成型精度、材料使用范围、打印速率等各个方面都得到了提升，可应用于催化、生物医学、过滤和汽车零部件的替换制造等领域。对于基于浆料的陶瓷增材制造技术，需进一步探索浆料制备的普遍规律，通过调节浆料配方或后处理工艺参数以减小对样品精度和质量造成的影响。同时，也需要继续开发成形精度高、控制方式简便灵活的成形设备，也可将“4D 打印”[99]的理念融入其中，即以时间作为第四维度，通过程序控制，基于材料本身的性质，所打印物体的形状会随时间的推移发生指定的变化。如控制生物移植体在人体内存留的时间；或在受到外界的刺激下，材料形态可发生变化的自动折叠–展开系统。总之，基于浆料的陶瓷增材制造技术制备多孔陶瓷具有独特的优势，尤其在制备高性能多级孔陶瓷方面具有广阔的推广前景。

参考文献:

[1] 葛胜涛, 邓先功, 毕玉保, 等. 多级孔材料研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(13): 2195–2201.
GE S T, DNG X G, BI Y B, et al. Mater Rev(in Chinese), 2018, 32(13): 2195–2201.

[2] HAMMEL E C, IGHODARO O L R, OKOLI O I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review [J]. Ceram Int, 2014, 40(10): 15351–15370.

[3] MAURATH J, WILLENBACHER N. 3D printing of open-porous cellular ceramics with high specific strength [J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(15): 4833–4842.

[4] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1771–1789.

[5] ZHANG X Y, HUO W L, LU Y J, et al. Porous Si_3N_4-based ceramics with uniform pore structure originated from single-shell hollow microspheres [J]. J Mater Sci, 2019, 54(6): 4484–4494.

[6] VAKIFAHMETOGLU C, ZEYDANLI D, COLOMBO P. Porous polymer derived ceramics [J]. Mater Sci Eng, 2016, 106: 1–30.

[7] ZENG Y, YAN Y Z, YAN H F, et al. 3D printing of hydroxyapatite scaffolds with good mechanical and biocompatible properties by digital light processing [J]. J Mater Sci, 2018, 53(9): 6291–6301.

[8] 李亚运, 司云晖, 熊信柏, 等. 陶瓷 3D 打印技术的研究与进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 793–805.
LI Y Y, SI Y H, XIONG X B, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 793–805.

[9] YU W, SUN X, MENG H H, et al. 3D printed porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering: a review [J]. Biomater Sci, 2017, 5(9): 1690–1698.

[10] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review [J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2017, 21(6): 323–347.

[11] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, et al. 3D printing of ceramics: A review [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 661–687.

[12] MOON Y W, CHOI I J, KOH Y H, et al. Porous alumina ceramic scaffolds with biomimetic macro/micro-porous structure using three-dimensional (3-D) ceramic/camphene-based extrusion [J]. Ceram Int, 2015, 41(9, Part B): 12371–12377.

[13] ALISON L, MENASCE S, BOUVILLE F, et al. 3D printing of sacrificial templates into hierarchical porous materials [J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 23–26.

[14] MINAS C, CARNELLI D, TERVOORT E, et al. 3D printing of emulsions and foams into hierarchical porous ceramics [J]. Adv Mater, 2016, 28(45): 9993–9999.

[15] SOMMER M R, ALISON L, MINAS C, et al. 3D printing of concentrated emulsions into multiphase biocompatible soft materials [J]. Soft matter, 2017, 13(9): 1794–1803.

[16] RASAKI S A, XIONG D Y, XIONG S F, et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review [J]. J Adv Ceram, 2021.

[17] KIRIHARA S, NIKI T. Three-dimensional stereolithography of alumina photonic crystals for terahertz wave localization [J]. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(1): 32-37.

[18] 李雪纯, 孙芳. 自由基型光引发剂简介及研究进展 [J]. 大学化学, 2021, 36: 1–10.
LI X C, SUN F. Univ Chem(in Chinese), 2021, 36: 1–10.

[19] 张洪. 阳离子及混杂光固化树脂体系研究与应用 [D]. 广州：华南理工大学, 2013.
ZHANG H. Study on cationic and hybrid UV curing resin systems and their application (in Chinese). Guangzhou: South China University of Technology, 2013.

[20] ITALO L D C, MOTA M M, ALBERTO F C, et al. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization [J]. Ceram Int, 2021, (prepublish).

[21] 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, SANG X F. J Ceram(in Chinese), 2020, 41(5): 633–643.

[22] GOSWAMI A, ANKIT K, BALASHANMUGAM N, et al. Optimization of rheological properties of photopolymerizable alumina suspensions for ceramic microstereolithography [J]. Ceram Int, 2014, 40(2): 3655–3665.

[23] CHEN F, ZHU H, WU J M, et al. Preparation and biological evaluation of ZrO_2 all-ceramic teeth by DLP technology [J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 11268–11274.

[24] ZHANG S, SHA N, ZHAO Z. Surface modification of alpha-Al_2O_3 with dicarboxylic acids for the preparation of UV-curable ceramic suspensions [J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(4): 1607–1616.

[25] LIU Y, CHENG L, LI H, et al. Formation mechanism of stereolithography of Si_3N_4 slurry using silane coupling agent as

modifier and dispersant [J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 14583–14590.

[26] 丁桐桐. 基于光固化树脂基陶瓷浆料的全瓷牙冠成型研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
DING T T. Study on the all-ceramic crown formation of photocurable resin based ceramic slurry(in Chinese,). Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018.

[27] 蒋三生. 基于 SLA 成型的光敏树脂 3D 打印工艺及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 76–81.
JING S S.ENG. Plast. Appl(in Chinese), 2019, 47(1): 76–81.

[28] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Freeform fabrication of ceramics *via* stereolithography [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(10): 2601–2608.

[29] NGUYEN N T, DELHOTE N, ETTORRE M, et al. Design and characterization of 60-GHz integrated lens antennas fabricated through ceramic stereolithography [J]. IEEE T Antenn Propag, 2010, 58(8): 2757–2762.

[30] SCALERA F, ESPOSITO CORCIONE C, MONTAGNA F, et al. Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering [J]. Ceram Int, 2014, 40(10, Part A): 15455–15462.

[31] LIU X Y, ZOU B, XING H Y, et al. The preparation of ZrO_2–Al_2O_3 composite ceramic by SLA-3D printing and sintering processing [J]. Ceram Int, 2020, 46(1): 937–944.

[32] JIN J, WANG S H. Preparetion of C/SiC composites by SLA-intergrated liquid silicon infiltration method [M]. Stafa-Zurich; Trans Technol Publications Ltd. 2011: 1146–1150.

[33] YAO Y X, WEI Q, HANG X B, et al. High performance hydroxyapatite ceramics and a triply periodic minimum surface structure fabricated by digital light processing 3D printing [J]. J Adv Ceram, 2021, 10(1): 39–48.

[34] NINA G, OLIVIA G, SéBASTIEN B, et al. Photoinduced ring-opening polymerizations [J]. Prog Org Coat, 2021, 153: 106159.

[35] SCHEITHAUER U, SCHWARZER E, MORITZ T, et al. Additive manufacturing of ceramic heat exchanger: opportunities and limits of the lithography-based ceramic manufacturing (LCM) [J]. J Mater Eng Perform, 2018, 27(1): 14–20.

[36] SANGER J C, PAUW B R, STURM H, et al. First time additively manufactured advanced ceramics by using two-photon polymerization for powder processing [J]. Open Ceram, 2020, 4: 100040.

[37] 吴甲民, 杨源祺, 王操, 等. 陶瓷光固化技术及其应用[J]. 机械工程学报, 2020, 56(19): 221–238.
WU J M, YANG Q Y, WANG C, et al. Chin J Mech(in Chinese), 2020, 56(19): 221–238.

[38] SCHMIDT J, ALTUN A A, SCHWENTENWEIN M, et al. Complex mullite structures fabricated via digital light processing of a preceramic polysiloxane with active alumina fillers [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1336–1343.

[39] SCHMIDT J, ELSAYED H, BERNARDO E, et al. Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures [J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(13): 4580–4584.

[40] FU Y L, CHEN Z W, XU G, et al. Preparation and stereolithography 3D printing of ultralight and ultrastrong ZrOC porous ceramics [J]. J Alloys Compd, 2019, 789: 867–873.

[41] KIM J M, PARK J J, LEE H J, et al. Development of glucose sensor using two-photon adsorbed photopolymerization [J]. Bioproc Biosyst Eng, 2009, 33(1): 47–53.

[42] BURMEISTER F, ZEITNER U D, NOLTE S, et al. High numerical aperture hybrid optics for two-photon polymerization [J]. Opt Express, 2012, 20(7): 7994–8005.

[43] FANG N, SUN C, ZHANG X. Diffusion-limited photopolymerization in scanning micro-stereolithography [J]. Appl Phys A, 2004, 79(8): 1839–1842.

[44] KUFELT O, EL-TAMER A, SEHRING C, et al. Water-soluble photopolymerizable chitosan hydrogels for biofabrication via two-photon polymerization [J]. Acta Biomater, 2015, 18: 186–195.

[45] DOREAU F, CHAPUT C, CHARTIER T. Stereolithography for manufacturing ceramic parts [J]. Adv Eng Mater, 2000, 2(8): 493–496.

[46] CAO L X, TIAN L H, PENG H, et al. Constrained stacking in DLP 3D printing [J]. Comput Graph, 2021, 95: 60–68.

[47] 赵光华, 刘志涛, 李耀棠. 光固化 3D 打印:原理、技术、应用及新进展[J]. 机电工程技术, 2020, 49(08): 1–6.
ZHAO G H, LIU Z T, LI Y H . M & E Eng Technol(in Chinese)，2020, 49(08): 1–6.

[48] DERBY B. Inkjet printing ceramics: From drops to solid [J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(14): 2543–2550.

[49] ZHANG B Q, PEI X, SONG P, et al. Porous bioceramics produced by inkjet 3D printing: Effect of printing ink formulation on the ceramic macro and micro porous architectures control [J]. Compos Part B-Eng, 2018, 155: 112–121.

[50] HERTAEG M J, REES- ZIMMERMAN C, TABOR R F, et al. Predicting coffee ring formation upon drying in droplets of particle suspensions [J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 591: 52–57.

[51] SHI Y, WANG W. 3D inkjet printing of the zirconia ceramic implanted teeth [J]. Mater Lett, 2020, 261: 127131.

[52] CHEN Z W, BRANDON N. Inkjet printing and nanoindentation of porous alumina multilayers [J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 8316–8324.

[53] DERBY B. Additive Manufacture of Ceramics components by inkjet printing [J]. Engineering-Prc, 2015, 1(1): 113–123.

[54] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review [J]. Curr Opin Soild ST M, 2017, 21(6): 323–327.

[55] 唐世艳. 分层挤出成形铸造用陶瓷型芯的精度控制及特性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
TANG S Y. Study on the precision control and characteristics of the layered extrusion forming casting ceramic mold or core (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.

[56] JIN H Z, JIA D C, YANG Z H, et al. Mechanical and dielectric properties of direct ink writing Si_2N_2O composites [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(4): 2579–2586.

[57] ZHU K, YANG D Y, YU Z F, et al. Additive manufacturing of SiO_2-Al_2O_3 refractory products via Direct Ink Writing [J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27254–27261.

[58] HUANG K, ELSAYED H, FRANCHIN G, et al. 3D printing of polymer-derived SiOC with hierarchical and tunable porosity [J]. Addit Manuf, 2020, 36: 101549.

[59] LEVENGOOD S K L, POLAK S J, WHEELER M B, et al. Multiscale osteointegration as a new paradigm for the design of calcium phosphate scaffolds for bone regeneration [J]. Biomater, 2010, 31(13): 3552–3563.

[60] TROKSA A L, ESHELMAN H V, CHANDRASEKARAN S, et al. 3D-printed nanoporous ceramics: Tunable feedstock for direct ink write and projection microstereolithography [J]. Mater Des, 2021, 198: 109337.

[61] LI W L, LU K, WALZ Y J. Freeze casting of porous materials: review

of critical factors in microstructure evolution [J]. Int Mater Rev, 2012, 57(1): 37–60.

[62] LI D Y, LI M S. Porous Y_2SiO_5 ceramic with low thermal conductivity [J]. J Mater Sci Technol, 2012, 28(9): 799–802.

[63] QI Y S, JIANG K, ZHOU C L, et al. Preparation and properties of high-porosity ZrB_2–SiC ceramics by water-based freeze casting [J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(4): 2239–2246.

[64] KIM J W, LEE J B, KOH Y H, et al. Digital Light Processing of freeze-cast ceramic layers for macroporous calcium phosphate scaffolds with tailored microporous frameworks [J]. Materials, 2019, 12(18): 2893.

[65] SONG X L, TETIK H, JIRAKITTSONTHON T, et al. Biomimetic 3D printing of hierarchical and interconnected porous hydroxyapatite structures with high mechanical strength for bone cell culture [J]. Adv Eng Mater, 2019, 21(1): 6.

[66] CAO J W, LU Z L, MIAO K, et al. Fabrication of high-strength porous SiC-based composites with unidirectional channels [J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(8): 4888–4898.

[67] FARIAS B V, BROWN D, HEARN A, et al. Nanodiamond-stabilized Pickering emulsions: Microstructure and rheology [J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 580: 180–191.

[68] SUPHATRA H, AKIHISA O, YUTA A, et al. Particle-stabilized oil-in-water emulsions as a platform for topical lipophilic drug delivery [J]. Colloids Surf, B, 2021, 197: 111423.

[69] ZHANG X Y, ZHANG Y F, LU Y J, et al. Hierarchically porous ceria with tunable pore structure from particle-stabilized foams [J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 4366–4372.

[70] MUTH J T, DIXON P G, WOISH L, et al. Architected cellular ceramics with tailored stiffness via direct foam writing [J]. P Natl Acad Sci, 2017, 114(8): 1832–1837.

[71] ZHANG X Y, HUO W L, LIU J J, et al. 3D printing boehmite gel foams into lightweight porous ceramics with hierarchical pore structure [J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(3): 930–934.

[72] LIU J Y, XU C, XU Y N, et al. Bioinspired scaffolds with hierarchical structures for tailored mechanical behaviour and cell migration [J]. Ceram Int, 2020, 46(15): 24102–24109.

[73] HUO W L, ZHANG X Y, TERVOORT E, et al. Ultrastrong hierarchical porous materials via colloidal assembly and oxidation of metal particles [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(38): 2203350.

[74] LAKES R. Materials with structural hierarchy [J]. Nature, 1993, 361(6412): 511–515.

[75] HO C M B, NG S H, YOON Y J. A review on 3D printed bioimplants [J]. Int J Precis Eng Man, 2015, 16(5): 1035–1046.

[76] WANG Q, XU J X, JIN H M, et al. Artificial periosteum in bone defect repair——A review [J]. Chin Chem Lett, 2017, 28(09): 1801–1807.

[77] LI X J, YUAN Y, LIU L Y, et al. 3D printing of hydroxyapatite/tricalcium phosphate scaffold with hierarchical porous structure for bone regeneration[J]. Bio-Des Manuf, 2020, 3(1): 15–29.

[78] CAO Y, SHI T S, JIAO C, et al. Fabrication and properties of zirconia/hydroxyapatite composite scaffold based on digital light processing [J]. Ceram Int, 2020, 46(2): 2300–2308.

[79] LEE L B, MAENG W Y, KOH Y H, et al. Novel additive manufacturing of photocurable ceramic slurry containing freezing vehicle as porogen for hierarchical porous structure [J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 21321–21327.

[80] BIAN W G, LI D C, LIAN Q, et al. Design and fabrication of a novel porous implant with pre-set channels based on ceramic stereolithography for vascular implantation [J]. Biofabrication, 2011, 3(3): 034103.

[81] RUESCHHOFF L, COSTAKIS W, MICHIE M, et al. Additive manufacturing of dense ceramic parts via direct ink writing of aqueous alumina suspensions [J]. Int J Appl Ceram Tec, 2016, 13(5): 821–830.

[82] EBERT J, ÖZKOL E, ZEICHNER A, et al. Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia [J]. J Dent Res, 2009, 88(7): 673–676.

[83] KIM Y, KIM C, YI J. Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution [J]. Mater Res Bull, 2004, 39(13): 21032112.

[84] ROMAN-MANSO B, MUTH J, GIBSON L J, et al. Hierarchically porous ceramics *via* direct writing of binary colloidal gel foams [J]. ACS Appl Mater Inter, 2021, 13(7): 8976–8984.

[85] GUO J, ZENG Y, LI P, et al. Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D Printing [J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 23007–23012.

[86] CHEN Z, ZHANG D, PENG E, et al. 3D-printed ceramic structures with in situ grown whiskers for effective oil/water separation [J]. Chem Eng J, 2019, 373: 1223–1232.

[87] LIU J Y, LI X N, LIU B, et al. Shape-controlled synthesis of metal–organic frameworks with adjustable fenton-like catalytic activity [J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(44): 38051–38056.

[88] 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]. Chem Eng J, 2020, 397: 13.

[89] SAIKAT S R, HITESH D, WANG J C, et al. Solvent based slurry stereolithography 3D printed hydrophilic ceramic membrane for ultrafiltration application [J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 12480–12488.

[90] JIN H Q, YAO X L, FAN L W, et al. Experimental determination and fractal modeling of the effective thermal conductivity of autoclaved aerated concrete: Effects of moisture content [J]. Int J Heat Mass Transfer, 2016, 92: 589–602.

[91] HUO W L, ZHANG X Y, CHEN Y G, et al. Highly porous zirconia ceramic foams with low thermal conductivity from particle-stabilized foams [J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(11): 3512–3515.

[92] PELANCONI M, BARBATO M, ZAVATTONI S, et al. Thermal design, optimization and additive manufacturing of ceramic regular structures to maximize the radiative heat transfer [J]. Mater Des, 2019, 163: 107539.

[93] CHU T, PARK S, FU K. 3D printing-enabled advanced electrode architecture design [J]. Carbon Energy, 2021, 1–16.

[94] SUN H T, ZHU J, BAUMANN D, et al. Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage [J]. Nat Rev Mater, 2019, 4(1): 45–60.

[95] LACEY S D, KIRSCH D J, LI Y, et al. Extrusion-based 3D printing of hierarchically porous advanced battery electrodes [J]. Adv Mater, 2018, 30(12): 9.

[96] SUN K, WEI T-S, AHN B Y, et al. 3D Printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures [J]. Adv Mater, 2013, 25(33): 4539–4543.

[97] GAO X J, SUN Q, YANG X F, et al. Toward a remarkable Li-S battery via 3D printing [J]. Nano Energy, 2019, 56: 595–603.

[98] SUN G Z, AN J, CHUA C K, et al. Layer-by-layer printing of laminated graphene-based interdigitated microelectrodes for flexible planar micro-supercapacitors [J]. Electrochem Commun, 2015, 51: 33–36.

[99] BAHNINI I, RIVETTE M, RECHIA A, et al. Additive manufacturing technology: the status, applications, and prospects [J]. Int J Adv Manfu Tech, 2018, 97(1): 147–161.