

综论

## 3D 打印气凝胶的研究现状

张克勤<sup>1</sup>, 李婷婷<sup>1</sup>, 蒋望凯<sup>1</sup>, 胡建臣<sup>1,2\*</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123; 2. 南通纺织丝绸产业技术研究院, 江苏 南通 226300)

**摘要:** 气凝胶材料具有高比表面积、高孔隙率、低密度以及低热导率等优良性能, 被认为是 21 世纪的十大新材料之一。然而, 传统气凝胶由于其力学性能有限, 难以经过后加工技术形成所需的复杂形状结构, 满足实际应用的需求。因此, 无需复杂后处理, 即定制化制备复杂形状结构材料的 3D 打印技术有望成为突破气凝胶材料应用瓶颈的先进制造技术。该文从 3D 打印气凝胶的技术种类和材料类型两个方面, 综述了 3D 打印气凝胶材料的研究进展; 归纳了 3D 打印气凝胶材料在阻燃隔热、介电和组织工程中的独特应用并展望了 3D 打印气凝胶的发展趋势。最后指出拓宽 3D 打印气凝胶材料材料体系、开发更适应气凝胶打印的 3D 打印技术、提升打印精度与速度和深入研究 3D 打印气凝胶的可控孔隙结构对其性能的影响是未来的几个重要的研究方向。3D 打印气凝胶材料的开发有望促进气凝胶材料的快速发展。

**关键词:** 3D 打印; 气凝胶; 挤出式; 光固化; 应用

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-1986-13

**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):**



## Research status of 3D printed aerogels

ZHANG Keqin<sup>1</sup>, LI Tingting<sup>1</sup>, JIANG Wangkai<sup>1</sup>, HU Jianchen<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2. Nantong Textile & Silk Industrial Technology Research Institute, Nantong 226300, Jiangsu, China)

**Abstract:** Aerogel materials, possessing numerous interesting features including high specific surface area, high porosity, low density, and low thermal conductivity, are regarded as one of the top ten novel materials in the 21st century. However, due to the limited mechanical properties of typical aerogels, it is difficult through post-processing to fabricate aerogels with complex shape and structure required by practical situations. Therefore, 3D printing, with the ability to customize materials with complex shapes and structures, is a promising advanced manufacturing technology for bottleneck breakthroughs of aerogel practical applicability with no complicated post-processing needed. Herein, the research progress of 3D printed aerogels in the aspects of printing methods and material classification was firstly discussed, followed by summarization of their unique applications in the fields of flame retardant thermal insulation, dielectric, and tissue engineering as well as the future development directions. Finally, 3D aerogel material system expansion, exploration of 3D printing technology more suitable for aerogel printing, printing accuracy and speed enhancement, and further investigation of the controllable pore structure influence on the performance of 3D printed aerogels are considered to be the future research directions. The development of 3D printed aerogel materials is expected to promote the rapid progress of aerogel materials.

**Key words:** 3D printing; aerogel; extrusion; photo-curing; development

气凝胶是指将湿凝胶中的液体组分替代成气体而形成的多孔固态纳米材料<sup>[1]</sup>, 气凝胶的独特结构

赋予其非凡的性能, 使其具有广泛的应用<sup>[2]</sup>, 在隔热<sup>[3]</sup>、能量储存<sup>[4]</sup>、催化<sup>[5]</sup>、环境处理<sup>[6]</sup>和电磁波屏

**收稿日期:** 2022-03-29; **定用日期:** 2022-06-13; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20220286

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目 (51873134); 江苏省高等学校自然科学基金重大项目 (17KJA540002); 南通市科技计划项目 (JC2021043)

**作者简介:** 张克勤 (1972—), 男, 博士, 教授, E-mail: kqzhang@suda.edu.cn. **联系人:** 胡建臣 (1981—), 男, 博士, 副教授, E-mail: hujianchen@suda.edu.cn.

蔽<sup>[7]</sup>等领域具有重要意义。自 1931 年二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 气凝胶<sup>[8]</sup>首次出现以来, 金属氧化物材料<sup>[9]</sup>、碳基材料<sup>[6]</sup>、有机聚合物材料<sup>[10]</sup>、无氧陶瓷材料<sup>[11]</sup>等都被成功制成了相应的气凝胶。但是气凝胶的低密度和低强度大幅度限制了气凝胶的后加工与可操作性。并且气凝胶的传统制备方法通过在相应的模具中制成凝胶, 再经过固化、干燥处理 (常压干燥、冷冻干燥或超临界干燥) 除去液体组分形成气凝胶材料<sup>[12]</sup>, 导致制备具有复杂形状的气凝胶材料通常需要定制对应的模具。这种方法价格昂贵也不够环保, 不符合绿色可持续发展的要求, 因此, 亟需可个性化定制具有复杂形状的新型制造技术来解决这一问题<sup>[13]</sup>。

相比之下, 利用 3D 打印技术制备气凝胶既不需要额外定制模具, 又可以创建更复杂的形状结构, 从而明显简化生产流程、降低生产成本。同时, 3D 打印气凝胶内部的宏观多孔结构可以借助数字化设

计进行调控, 从而达到调整 3D 打印气凝胶的吸附、传质和导电等性能的目的, 使其可以被应用在各种特殊场景中<sup>[14]</sup>。本文对 3D 打印气凝胶的发展进行了梳理和总结, 介绍了可用于气凝胶制备的 3D 打印技术, 并阐述了 3D 打印气凝胶的种类以及它们的可能应用方向和领域, 同时对其未来发展的机遇、挑战及如何助力相关领域的研究工作做出了展望。

### 1 基于气凝胶的 3D 打印技术

自 2015 年加利福尼亚大学的 ZHU 等<sup>[15]</sup>首次报道了通过 3D 打印制备的石墨烯气凝胶后, 3D 打印气凝胶逐渐成为研究热点。目前, 研究人员已开发了多种材料体系、基于不同 3D 打印方法 (挤出式、光固化等) 的 3D 打印气凝胶材料, 并逐渐实现了它们在纳米能源、保温隔热、超级电容器等领域的应用 (图 1)。

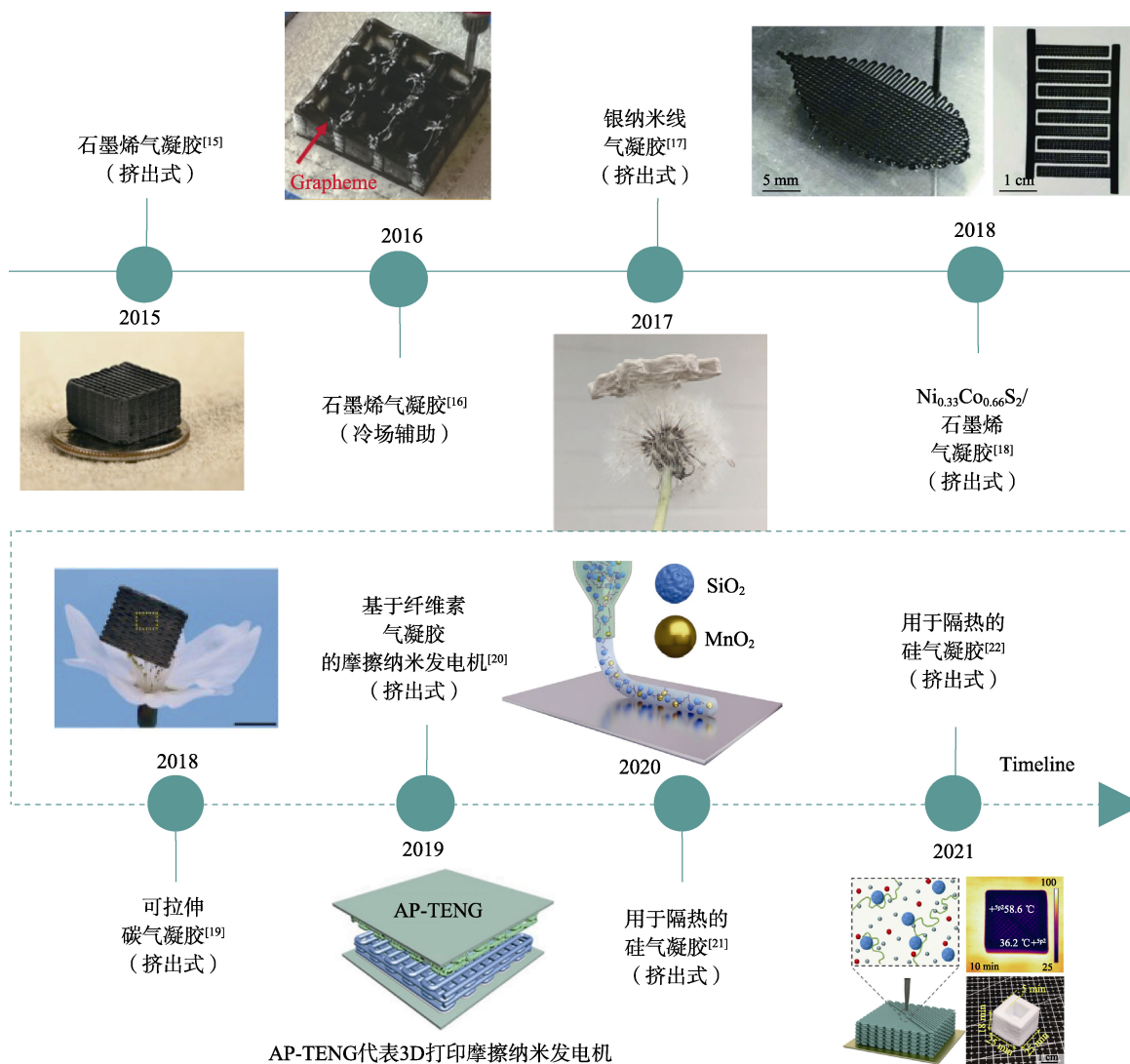


图 1 3D 打印气凝胶的发展历史<sup>[15-22]</sup>  
Fig.1 Timeline of 3D printed aerogels<sup>[15-22]</sup>

3D 打印气凝胶制备方法与传统气凝胶的制备方法类似, 首先是通过 3D 打印制备具有复杂几何形状的凝胶材料, 再经过固化、干燥等工序形成 3D 打印气凝胶材料。目前, 已被成功运用到 3D 打印气凝胶材料制备中的打印方法主要有挤出式(图 2a)、冷场辅助按需滴落(DOD)法(图 2b)和光固化法(图 2c、d)3 种方式。而光固化 3D 打印根据打印机理的不同又可以分为立体光固化(SLA)与选择区域光固化(LCD)。

### 1.1 挤出式 3D 打印技术

挤出式 3D 打印技术(图 2a), 是通过将高黏度墨水于针头挤出并沉积在制造平台上的一种打印技术<sup>[23]</sup>。挤出式 3D 打印的实质是墨水通过打印针头流出并在平台上稳定成型的过程, 所以墨水的流变性能对挤出式 3D 打印至关重要。而挤出式 3D 打印要求凝胶墨水具有假塑性流体的特性, 即它的黏度会随着剪切应变的增加而减小(剪切变稀)(图 3a)<sup>[24]</sup>, 使得墨水在剪切应力作用下可顺利通过针头挤出。而要想凝胶墨水受压时能从较小直径的针头被顺利挤出, 首先要求墨水浓度分布均匀, 分散性能稳定, 且能够长久维持胶体状态。当凝胶墨水在针孔中流

动时, 由于针孔直径与针筒直径相差过大, 所以, 被挤压进入针孔内的凝胶瞬时储存了大量能量, 随着墨水在针孔内部的移动, 这些瞬时储存的能量以法向应力差的形式被逐渐释放, 直至墨水完全从针孔离开。此时, 挤出的墨水直径大小与针孔直径比较接近, 有利于 3D 打印线条的精度控制。但实际上瞬时储存的能量并未被全部消耗掉, 所以墨水离开针孔的瞬间会有少量能量再次释放, 其表现形式就是挤出胀大现象(图 3c)。同时, 墨水在针孔内以法向应力差释放能量的过程, 需要凝胶墨水具有剪切变稀的特性才能顺利完成, 即墨水黏度会随着剪切应变的增强而降低。除此之外, 凝胶墨水的黏弹性能够使墨水被挤出后可以较好地实现三维结构的自支撑而不发生坍塌变形<sup>[24]</sup>。对此, 研究人员通常用储能模量( $G'$ )和耗损模量( $G''$ )两种参数来评判墨水的黏弹性(图 3b)。当  $G' > G''$  时, 墨水具有类固体的流体行为, 流体主要发生弹性形变, 此时流体可以维持形状稳定而不易变形; 当  $G' < G''$  时, 墨水具有类液体的流动行为, 此时墨水很难维持三维形状的稳定性。 $G'$  与  $G''$  相等的点被称为凝胶点(屈服点), 对应的剪切应力被称为屈服应力(图 3b)。

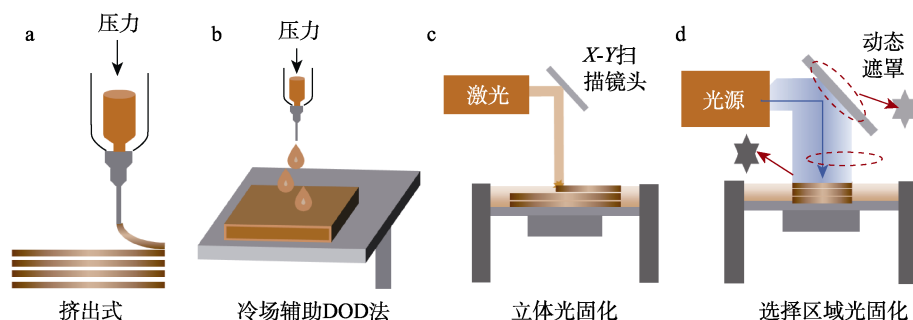


图 2 气凝胶的 3D 打印方法: 挤出式 3D 打印技术(a)、冷场辅助 DOD 法(b)、SLA 立体光固化法(c)和 LCD 选择区域光固化(d)

Fig. 2 3D printing methods of aerogels: Extrusion method (a), cold field assisted DOD method (b), SLA stereoscopic light curing method (c) and LCD selects area light curing (d)

在实际操作中, 通常需要凝胶墨水具有足够高的  $G'$  与  $G''$  的平台值与合适的屈服应力, 才能使打印的三维结构在撤去剪切应力后依然能保持三维结构的稳定而不发生坍塌, 这也是墨水是否具有可挤出式 3D 打印性能的关键要素。并且大多数凝胶可以通过杂化、交联等方法来提升其黏度与黏弹性, 因此, 挤出式 3D 打印是目前运用最广泛、可打印材料体系最丰富的一种气凝胶 3D 打印方式。而对于不具备上述流体特性的凝胶墨水, 研究人员在挤出式打印技术的基础上, 开发了通过在制备平台上施加低温冷场从而使得墨水在滴落到接触制造平台的同时冷却成固态的冷场辅助 DOD 技术(图 2b)。但是冷场辅助 DOD 技术难以精确制备具有精细复杂形状的气凝胶材料, 因此难以被广泛运用。

### 1.2 光固化 3D 打印技术

光固化打印技术是利用紫外(UV)光逐层固化光敏墨水并逐渐堆积成型的制造技术, 主要分为 SLA 和 LCD 两种方法(图 2c、d)<sup>[25]</sup>。SLA 打印技术是通过激光源根据扫描光敏墨水使之沿着扫描路径固化, 在完成一层的打印后移动制造平台并在固化后的墨水上再敷上一层未固化墨水, 重复上述步骤直至形成立体模型<sup>[23]</sup>。LCD 打印技术则是使用计算机控制动态遮罩(通常为液晶屏幕)的透明区域, 使得紫外光源的紫外光照射光敏墨水使之逐层固化从而形成三维几何结构。SLA 与 LCD 技术都要求光固化墨水能够快速填充到移动制造平台后形成的间隙中, 因此, 光固化墨水的黏度应当相对较低从而可以有效、快速地回填到打印间隙中<sup>[14]</sup>。

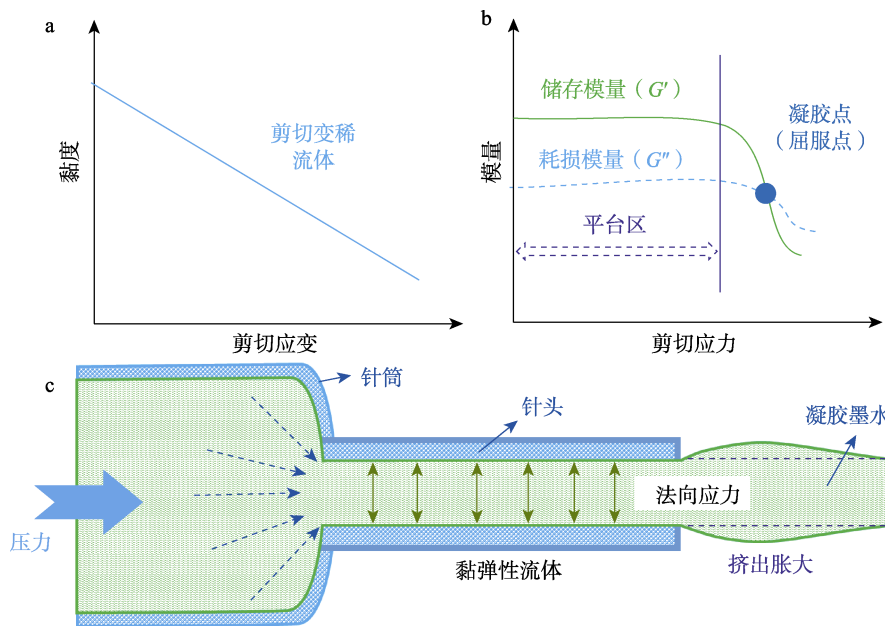


图 3 剪切变稀流体的黏度与剪切应变之间的关系 (a)<sup>[24]</sup>; 剪切变稀流体的储能模量 ( $G'$ ) 和耗损模量 ( $G''$ ) 与剪切应力的关系 (b)<sup>[24]</sup>; 具有剪切变稀特性的黏弹性流体的挤出胀大行为示意图 (c)

Fig. 3 Relationship between viscosity and shear strain of shear thinning fluid (a)<sup>[24]</sup>; Storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) modulus of shear-thinning fluid with different shear stress (b)<sup>[24]</sup>; Schematic illustration of extrusion swelling behavior of viscoelastic fluids with shear thinning properties (c)

相比于挤出式 3D 打印技术, 光固化 3D 打印技术对墨水的黏度与黏弹性要求低, 且具有打印速度快、打印精度高等优点, 也受到研究人员的关注。但由于光固化 3D 打印墨水需要具有针对特定波长光源的光交联能力, 目前可用于光固化 3D 打印的墨水开发较为缓慢, 而基于挤出式 3D 打印的气凝胶开发程度则相对较高。

## 2 3D 打印气凝胶的种类

对 3D 打印气凝胶而言, 首先需要考虑对应的凝胶墨水在打印过程中的可打印性, 也就是墨水流动的流畅性以及保型性等。而 3D 打印气凝胶的墨水的成型方式主要有两种: 一种是传统的“溶胶-凝胶”法, 另一种是通过纳米材料胶体均匀分散到连续相的“胶体分散”法<sup>[14]</sup>。目前, 仅开发出少数可用于 3D 打印凝胶墨水的材料, 根据其主要组成可分为 3D 打印碳气凝胶、3D 打印无机气凝胶和 3D 打印有机气凝胶。

### 2.1 碳气凝胶

自 2015 年 3D 打印石墨烯气凝胶<sup>[15]</sup>成功制备以来, 以碳纳米管 (CNT)、石墨烯为基础的碳气凝胶的 3D 打印技术逐步发展。得益于碳材料具有良好的低密度、高导电性和高热稳定性, 碳气凝胶材料的密度极低并具有高导电、耐热隔热等性能<sup>[26]</sup>。根据原材料的不同, 3D 打印碳气凝胶的制备可以分成以纳米碳材料 (CNT、石墨烯等) 为原材料制备的

3D 打印纳米碳气凝胶与将有机气凝胶炭化制备的 3D 打印无定形碳气凝胶。

#### 2.1.1 纳米碳气凝胶

3D 打印纳米碳气凝胶是以纳米碳材料 (CNT、石墨烯等) 为原材料, 通过“胶体分散”法制备具有良好挤出打印能力的墨水, 随后经过 3D 打印制成复杂的形状结构后并通过干燥处理去除液体组分获得。其中, 石墨烯是一种由碳原子组成的二维纳米片层材料, 但石墨烯本身的分散性较差使得凝胶墨水的浓度极难控制, 并且在挤出过程中石墨烯片层会紧密排列在一起, 难以形成稳定的三维网络结构。目前, 大多数 3D 打印石墨烯气凝胶的研究都是基于具有良好分散能力的氧化石墨烯 (GO) 进行开发, 但 GO 分子间缺乏有效的相互作用, 导致其分散液的黏度与黏弹性相对较差<sup>[16]</sup>。为了能够使 GO 凝胶墨水可以打印, ZHANG 等<sup>[16]</sup>采用冷场辅助 DOD 打印法, 具体操作是等 GO 墨水滴落在制造平面的同时使其冷却至冰点以下, 从而冻结 GO 墨水, 以此构建三维 GO 凝胶支架 (图 4a)。当 3D 打印 GO 凝胶经过液氮深层冷冻和冻干处理后就能形成相对稳定的 3D 打印 GO 气凝胶孔隙结构, 随后经过水合肼等还原剂处理去除含氧官能团形成具有 3D 打印结构的石墨烯气凝胶。但是冷场辅助 DOD 法精度较低、打印件精细度较差。因此, 提高 GO 墨水本身的黏度与黏弹性使之能够通过挤出式 3D 打印法来制备具有精细结构的石墨烯气凝胶是一种具有可行性的

方案。例如: JIANG 等<sup>[27]</sup>通过在 GO 分散液中添加少量的  $\text{Ca}^{2+}$  用以促进 GO 石墨烯片之间的交联, 使墨水的初始黏度从  $1 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  提升至  $1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 形成了具有良好挤出打印性能的 GO 墨水, 从而制备了 3D 打印 rGO 气凝胶材料(图 4b)。而 PENG 等<sup>[28]</sup>在 GO 分散液中添加少量还原剂(抗坏血酸)破坏了

GO 的分散体系从而形成部分还原的 GO 凝胶, 经过部分还原后, GO 墨水的初始黏度与模量均提升了约 1 倍, 在完成打印后经过深层冷冻、冷冻干燥、清洗(洗去还原剂和杂质)和热还原过程制备出了具有仿生燕麦草结构的 3D 打印还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶。

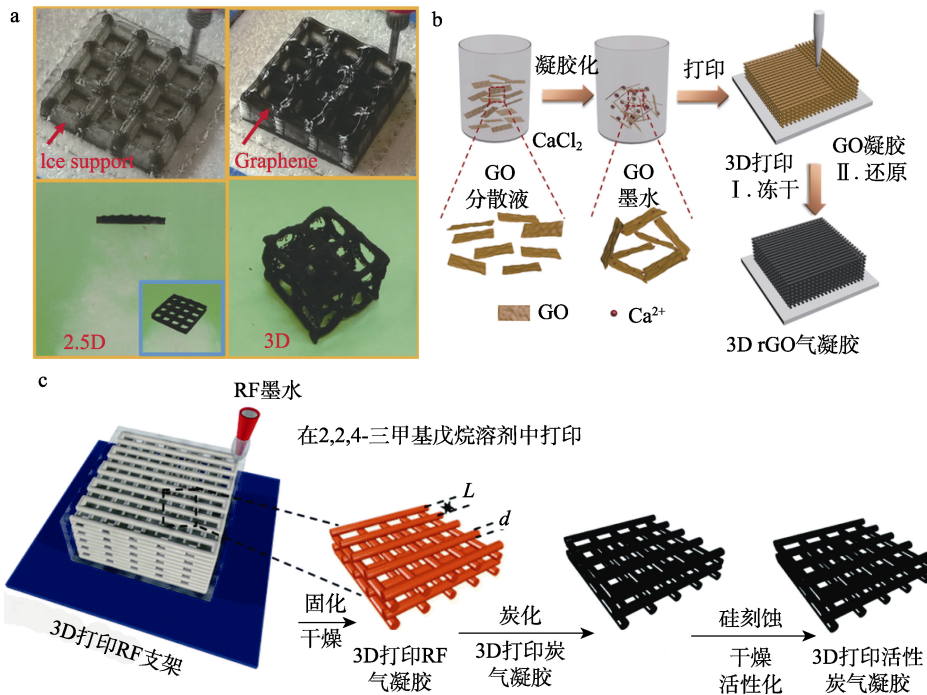


图 4 以冷场辅助 DOD 法制备 3D 打印石墨烯气凝胶 (a)<sup>[16]</sup>; 以挤出式 3D 打印法制备 3D 打印 rGO 气凝胶 (b)<sup>[27]</sup>; 以 3D 打印 RF 气凝胶为原材料制备 3D 打印活性炭气凝胶 (c)<sup>[30]</sup>  
 Fig. 4 3D printed graphene aerogel prepared by ice assisted DOD (a)<sup>[16]</sup>; 3D printed rGO aerogel prepared by extrusion method (b)<sup>[27]</sup>; 3D printed active carbon aerogel prepared by 3D printed RF aerogel (c)<sup>[30]</sup>

除了石墨烯外, CNT 也是一种重要的纳米碳材料, 但由于 CNT 之间强烈的范德华相互作用, 导致纯 CNT 分散液难以被制成具有良好打印性能的墨水, 研究人员通常会将 CNT 分散到其他材料中以改善其打印性能。比如: GUO 等<sup>[19]</sup>以  $\text{Ca}^{2+}$  为交联剂, 利用 CNT 和 GO 之间强烈的协同作用以 GO 辅助 CNT 均匀分散制成了具有良好挤出式打印能力的 GO/CNT 复合墨水, 并借助 3D 打印设计了特殊的几何模型结构, 从而制备了具有超强拉伸性能的 3D 打印 GO/CNT 复合气凝胶, 这种通过 3D 打印设计气凝胶的几何结构突破了传统碳基气凝胶难以反复拉伸的局限性。

纳米碳气凝胶是最早被开发的 3D 打印气凝胶材料。目前, 已有大量通过挤出式 3D 打印和冷场辅助 DOD 法打印出来的纳米碳气凝胶, 其研究重心也逐渐从墨水的可打印性转移到 3D 打印纳米碳气凝胶的多功能应用。

### 2.1.2 无定形碳气凝胶

除纳米碳气凝胶外, 无定形碳气凝胶也是碳气凝胶中的一种重要材料, 它通常是由有机气凝胶炭化处理得到。因此, 这种碳气凝胶的墨水制备过程实际上就是对应有机气凝胶墨水的制备。以间二苯酚-甲醛 (RF) 有机气凝胶的 3D 打印为例, 由于 RF 墨水的黏度较低不满足挤出式 3D 打印的要求, 通常通过添加一定量添加剂调节 RF 墨水的黏度和流动性, 以便 RF 墨水能够流畅地通过挤出针头并能在基板上维持稳定的形状<sup>[29]</sup>。例如: CHANDRASEKARAN 等<sup>[30]</sup>通过在 RF 溶胶中添加纤维素和  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒, 制成具有良好打印性能的挤出式打印墨水, 其具有高达  $2 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  的初始黏度和  $5 \times 10^3 \text{ Pa}$  的储存模量平台, 打印后的三维凝胶结构经过固化、超临界二氧化碳 ( $\text{ScCO}_2$ ) 干燥和炭化后可形成 3D 打印无定形碳气凝胶(图 4c)。此外, 该 3D 打印无定形碳气凝胶可以经过活化转变成活性炭气凝胶, 同时具有高比表面积 ( $> 2 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和高电导率 ( $> 200 \text{ S/m}$ )

等优良性能, 并且可以运用在超级电容器中, 其比电容超过 200 F/g。除了传统的 RF 凝胶外, YUAN 等<sup>[31]</sup>将水溶性聚酰胺酸盐 (PAAS) 与 GO 的复合水凝胶作为墨水, PAAS 的加入极大地增加了墨水的初始黏度 ( $> 4 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) 与模量 ( $G' > 5 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,  $G'' > 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ ), 进而通过挤出式 3D 打印制成 3D 打印聚酰胺 (PAA)/GO 复合气凝胶, 再经过高温炭化形成了具有优异电学性能的 3D 打印碳气凝胶。将石墨烯与聚合物材料复合再经过炭化处理的气凝胶, 可以极大地改善普通石墨烯气凝胶的力学性能, 其压缩模量高达 306.9 kPa, 能够承受自身质量 200 倍的物体。

由于 3D 打印无定形碳气凝胶受限于其前驱体——有机气凝胶的可 3D 打印性, 且其微纳孔隙结构也与其前驱体直接相关。因此, 3D 打印无定形碳气凝胶的开发较为缓慢。由于纳米碳材料 (石墨烯、GO、CNT 等) 的产能有限, 所以制备 3D 打印无定形碳气凝胶依然是获得 3D 打印碳气凝胶最具有性价比的方式之一。并且 3D 打印有机气凝胶的不断发展也为 3D 打印无定形碳气凝胶奠定了一定的基础。

## 2.2 3D 打印无机气凝胶

氧化物气凝胶 [如  $\text{SiO}_2$ <sup>[21]</sup>、二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )<sup>[32]</sup> 等]、金属气凝胶 (如金<sup>[33]</sup>、铂<sup>[34]</sup>、银<sup>[35]</sup>等) 和非氧化物气凝胶 [如氮化硼<sup>[36]</sup>、氮化硅<sup>[37]</sup>、MXene (一种过渡态金属的碳化物或氮化物二维片层)<sup>[38]</sup>等] 等无机气凝胶具有优异的热稳定性、极高的孔隙率与比表面积, 是近几年的研究热点之一。但是无机气凝胶通常强力极低、脆性极大导致它们难以形成复杂的形状结构, 因此, 3D 打印无机气凝胶的开发有望解决这一难题。近年来, 3D 打印无机气凝胶的开发主要集中于氧化物气凝胶上, 其他金属气凝胶与非氧化物气凝胶的 3D 打印技术也取得了一定成果。

### 2.2.1 氧化物气凝胶

以  $\text{SiO}_2$  为代表的多数氧化物气凝胶通常是用“溶胶-凝胶”法制备, 但是溶胶的黏度相对较低, 无法满足挤出式 3D 打印对墨水的要求。为了实现  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有挤出式 3D 打印要求, 研究人员使用两种不同的策略: 第一种策略是在墨水添加一定量的添加剂 (化学交联剂或有机增稠剂), 用来调整墨水的黏度与黏弹性, 以此满足挤出式 3D 打印的要求<sup>[14]</sup>。比如: WANG 等<sup>[22]</sup>通过在硅溶胶中添加少量纳米  $\text{SiO}_2$  粉末与聚乙烯醇, 利用三者之间的氢键交联作用使墨水黏度从  $2 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  提升至  $1 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 该墨水表现出明显的黏弹性流体特征, 满足了挤出式 3D 打印对墨水的需求 (图 5a)。在墨水中添加少量尿素, 当温度达到 60 °C 时, 会分解产生二氧化碳与氨水, 这在一定程度上使墨水在高于 60 °C 时呈碱性,

加速了墨水的固化过程, 从而制备了具有低密度 ( $0.27 \text{ g/cm}^3$ ) 和低导热系数 [ $0.037 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ] 的 3D 打印隔热气凝胶。而 ZHAO 等<sup>[21]</sup>将“溶胶-凝胶”法与“胶体分散法”结合, 将  $\text{SiO}_2$  气凝胶的前驱体溶胶 (硅酸乙酯) 与高含量 (质量分数  $> 40\%$ ) 工业级  $\text{SiO}_2$  气凝胶粉末混合制成具有高初始黏度 ( $4 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) 的挤出式 3D 打印墨水, 将打印成的三维结构经过氨蒸汽处理、溶剂交换以及  $\text{ScCO}_2$  干燥处理, 最终制得了 3D 打印纯  $\text{SiO}_2$  气凝胶。此工作为多种基于“溶胶-凝胶”法的氧化物气凝胶的 3D 打印提供了现实依据, 具有重要的借鉴意义。第二种策略是在溶胶中引入光固化聚合物, 使溶胶可在光照条件下迅速形成凝胶, 从而使墨水可以通过 SLA 或 LCD 方式进行打印。比如: FARREL 等<sup>[39]</sup>在正硅酸乙酯 (TEOS) 溶胶中引入 3-(三甲氧基甲硅基) 丙烯酸丙酯 (APTMS), APTMS 既能与 TEOS 交联, 也能通过丙烯酸的光诱导链聚合自交联, 从而通过光固化 3D 打印、溶胶交换、 $\text{ScCO}_2$  干燥和煅烧工序制备具有极高精度、低密度 ( $157 \text{ mg/cm}^3$ ) 和高比表面积 ( $580 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的 3D 打印  $\text{SiO}_2$  气凝胶 (图 5b)。

氧化物气凝胶作为最早被开发出来的气凝胶材料, 在航空航天、工业隔热等领域具有重要的应用。但由于大多数是由“溶胶-凝胶”法制得, 因此, 想要制备出能用于挤出式 3D 打印的凝胶墨水依然较为困难。除了  $\text{SiO}_2$  气凝胶外,  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等气凝胶的 3D 打印化进程相对缓慢。而将“溶胶-凝胶”与“胶体分散法”结合, 制备可用于挤出式 3D 打印的墨水, 或者添加光固化聚合物实现此类墨水的光固化 3D 打印均有望成为 3D 打印氧化物气凝胶开发的突破点。

### 2.2.2 非氧化物气凝胶

除了氧化物气凝胶外, 金属气凝胶与非氧化物气凝胶也是典型的无机气凝胶。由于它们的原材料难以制备成墨水, 因此, 通常需要将它们制成相应的纳米材料再通过“胶体分散”法制成 3D 打印墨水。但是通过“胶体分散法”制备的非氧化物墨水的黏度依然较低且难以调控, 难以满足挤出式 3D 打印的要求, 因此, 冷场辅助 DOD 法成为打印该类气凝胶的有效方法。比如: YAN 等<sup>[17]</sup>借助冷场辅助 DOD 法在基板上喷印银纳米线分散液并逐层冷冻从而形成三维结构, 通过设计不同的特殊结构, 所获得的 3D 打印银纳米线气凝胶具有高度的压缩回弹性和拉伸伸长率。这种方式在塑造形状方面具有更多的选择性和可控性, 但是在打印速度和推注气压方面的要求则更加苛刻与精确。TETIK 等<sup>[40]</sup>使用 MXene 纳米片层 ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片) 作为原材料, 同样借助冷场辅助 DOD 法制成具有高电导率和强压缩

性能的 3D 打印 MXene 气凝胶。但是由于冷场辅助 DOD 法难以构建复杂的几何形状与结构，开发出能使用挤出式打印或光固化打印的墨水至关重要。而 LIU 等<sup>[41]</sup>提出以二维纳米片层材料(GO、Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>等)为物理交联剂辅助银纳米线材料分散并与之交

联提升墨水的黏度 (~1×10<sup>5</sup> Pa·s)，通过挤出式打印成功制备了相应的 3D 打印无机气凝胶材料，该法也可用来制备以二氧化锰纳米线与氧化锌纳米线等一维金属氧化物纳米线气凝胶的挤出式打印墨水。

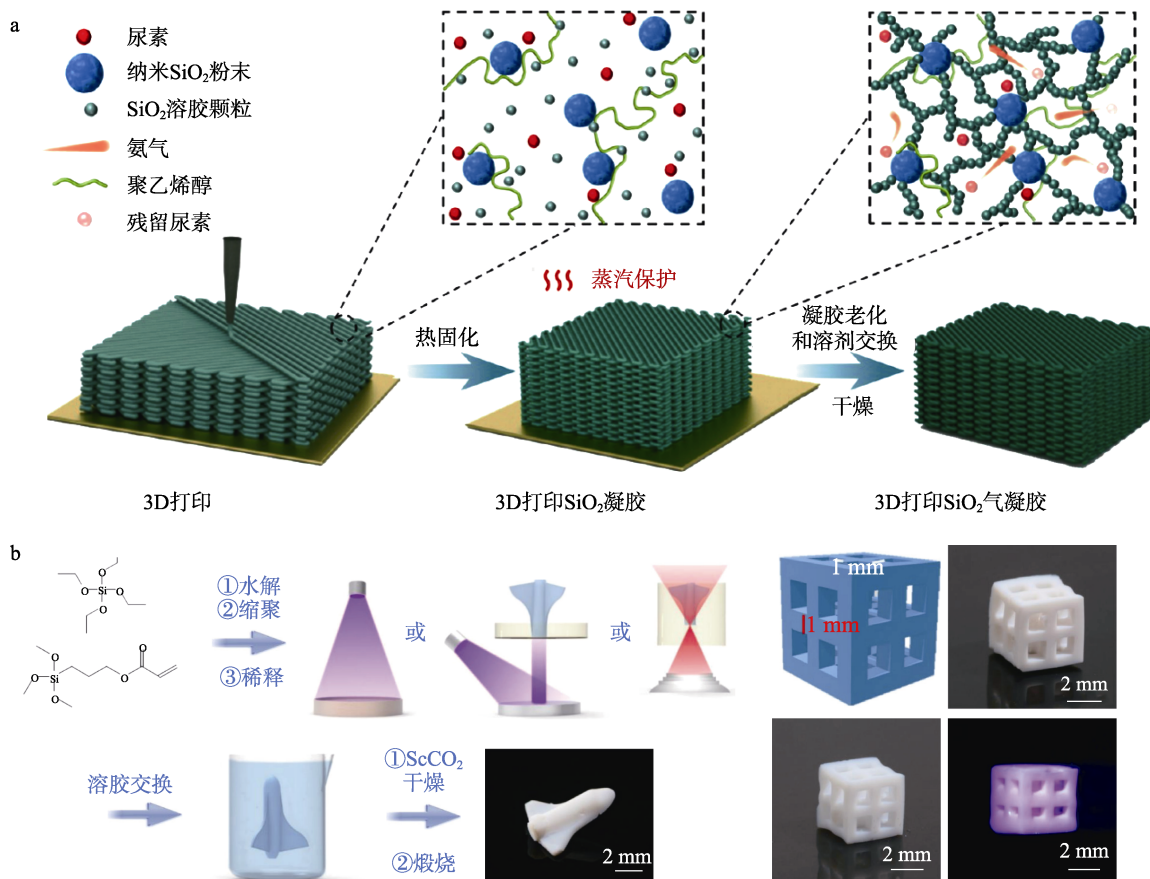


图 5 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的挤出式打印 (a)<sup>[22]</sup>; SiO<sub>2</sub> 气凝胶的光固化打印 (b)<sup>[39]</sup>  
 Fig. 5 Extrusion printing of SiO<sub>2</sub> aerogel (a)<sup>[22]</sup>; Photo-curing printing of SiO<sub>2</sub> aerogel (b)<sup>[39]</sup>

### 2.3 3D 打印有机气凝胶

相比于无机气凝胶，有机气凝胶以高聚合物分子为基础形成多孔结构，因而具有远超无机气凝胶的高强度与柔韧性，并且保持了无机气凝胶材料的高孔隙率和低密度等特点。自 1990 年发展至今开发了 RF<sup>[42]</sup>、聚酰亚胺 (PI)<sup>[43]</sup>和聚苯并噁唑 (PBO)<sup>[44]</sup>等各式各样的有机聚合物气凝胶，它们通常是通过单体聚合法合成得到的。但是，有机气凝胶在制备和应用过程中使用大量有机溶剂，也会对环境造成危害<sup>[45]</sup>。以蚕茧、木材和海贝等天然材料为原料的丝素蛋白、纤维素和海藻蛋白等材料，通过所含大分子之间的交联形成的对应有机生物质气凝胶应运而生，其最大的优点是具有良好的生物降解性和生物相容性<sup>[46]</sup>，符合中国双碳背景下的绿色可持续发展要求。

#### 2.3.1 有机聚合物气凝胶

由于大多数有机聚合物气凝胶的制备方法也是基于“溶胶-凝胶”法，为了实现此类有机聚合物气凝胶的挤出式打印，通常需要在前驱体溶胶中添加特定的添加剂以调控其凝胶墨水的流动性能，比如：CHANDRASEKARAN 等<sup>[30]</sup>通过在 RF 溶胶中添加羟丙基甲基纤维素和气相 SiO<sub>2</sub> 以提高黏度和获得剪切变稀的流变性能。但是有机聚合物气凝胶的“溶胶-凝胶”依然难以精确控制，难以稳定配制具有良好可挤出打印性能的墨水。因此，CHENG 等<sup>[47]</sup>通过将芳纶制成纳米纤维，再通过“胶体分散”法将该纳米纤维作为原材料分散在二甲基亚砷中形成具有良好流动性能与黏度 (约 200 Pa·s) 的 3D 打印墨水，经过挤出式打印形成三维结构后再通过 ScCO<sub>2</sub> 干燥制成了具有高压缩强度 (压缩模量为 470 kPa)

和高柔性的 3D 打印芳纶纳米纤维气凝胶 (图 6a)。通过将有机聚合物加工成纳米材料再分散进合适的介质中制成具有良好挤出打印效果的墨水的方法为其他有机聚合物气凝胶的 3D 打印开发起到了重要的引领作用。但是有机聚合物气凝胶在生产 and 制造过程中的高环境污染性, 使得研究人员更愿意将目光投入到 3D 打印有机生物质气凝胶的开发中。

### 2.3.2 有机生物质气凝胶

3D 打印有机生物质气凝胶的制备流程与 3D 打印有机聚合物气凝胶不同, 通常是将获得的生物质材料溶解/分散在对应溶剂中并添加一定量添加剂提升墨水的黏度与黏弹性以满足挤出式 3D 打印的要求。如: JIANG 等<sup>[48]</sup>将纤维素溶解到氢氧化钠-尿素-水体系中制成了可挤出式打印的纤维素墨水, 将打印后的蜂窝状支架结构放在水中再生 (去除溶剂, 恢复纤维素分子间的氢键交联) 和冷冻干燥制成了蜂窝状 3D 打印再生纤维素气凝胶。该 3D 打印再生纤维素气凝胶依然维持着高达 93.4% 的孔隙率, 并且在湿态下具有极佳的柔韧性 (图 6b), 干态下具有较高的压缩强度, 杨氏模量高达 11.1 MPa。而纤维素材料除了可以将其直接溶解配制成 3D 打

印墨水以外, 将其加工成纳米材料 (纳米纤维素) 后再配成相应的墨水也是一种十分有效的方法。并且由于纤维素之间存在强氢键作用, 对应的纳米纤维素墨水在不需要任何额外添加剂的条件下就具有适用于挤出式打印的高黏度与黏弹性。如: LI 等<sup>[49-50]</sup>分别以纤维素纳米纤维、纤维素纳米晶体为原材料将其分散到水中制成了具有良好打印性能的纳米纤维素墨水, 相应的 3D 打印纤维素气凝胶都具有优良的机械性能 (压缩强度 > 2.0 MPa) 和高孔隙率 (> 90%), 在化学吸附<sup>[50]</sup>中具有独特的应用价值。

除了纤维素外, 丝素作为一种高生物相容性的有机生物质材料, 3D 打印丝素气凝胶的开发也具有一定的吸引力。丝素可通过添加一定量添加剂 (乙二醇<sup>[51]</sup>、明胶<sup>[52]</sup>等) 等方法形成具有良好挤出式打印能力的丝素凝胶墨水并打印出具有复杂形状的凝胶结构, 展现出良好的可打印性与生物相容性, 有望进一步制成相应的气凝胶材料并开展更深入的研究。3D 打印有机生物质气凝胶不仅具有丰富的墨水配制方法、流程简单、且具有绿色环保等诸多优点, 能保持极高的孔隙率与优异的力学性能, 因而, 具有极高的应用价值与广阔的应用前景。

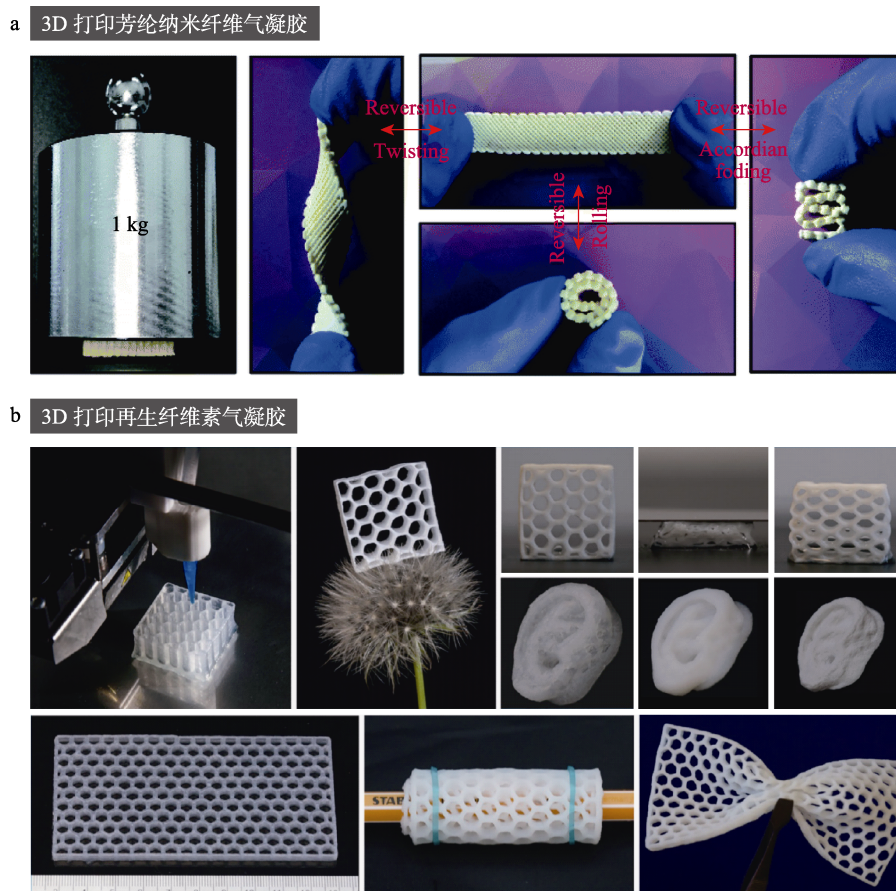


图 6 具有良好柔韧性的 3D 打印芳纶纳米纤维气凝胶 (a)<sup>[47]</sup>与 3D 打印再生纤维素气凝胶 (b)<sup>[48]</sup>  
Fig. 6 3D printed aramid nanofiber aerogel (a)<sup>[47]</sup> and regenerated cellulose aerogel (b)<sup>[48]</sup> with high flexibility



### 3 3D 打印气凝胶的应用

传统模板法制备的气凝胶材料在诸多领域中有巨大的应用潜能，但是模板法制备的气凝胶材料的力学性能难以应对后期的结构切割和裁剪，脆性和力学强度不足，使其难以用在需要复杂形状和结构的应用场景中。因此，气凝胶的结构多样化显得尤为重要，而 3D 打印技术的出现在结构上赋予气凝胶材料可定制性，进一步拓宽了气凝胶材料在隔热、电子、生物等领域中的应用和发展。

#### 3.1 在隔热领域的应用

由于气凝胶是具有超低热导率的固体材料之一，它们在航空航天、石油化工、建筑防护与军工国防等领域具有十分重要的作用，展现了其在隔热领域中的极高应用价值。但传统气凝胶产品形状单一（多为气凝胶砖、气凝胶板），难以被应用到需

要高度复杂形状且能与被隔热对象紧密结合的定制化隔热领域。而 3D 打印技术在复杂形状设计制备中具有一定的优势，并且可以使得气凝胶材料具有精密复杂的结构和定制化生产的能力。目前，基于挤出式打印的纯  $\text{SiO}_2$ <sup>[21]</sup>及其复合<sup>[22]</sup>气凝胶都展现了具有可与传统“溶胶-凝胶”法制备的  $\text{SiO}_2$  气凝胶相媲美的超低热导率 [ $< 0.039 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]。这些 3D 打印气凝胶材料有望应用于电子元件的个性化隔热防护，用来阻隔过高的工作温度对人体与环境的危害或者保护温度敏感器件。如图 7 所示，3D 打印  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有出色的个性化设计能力（图 7a、b）与优异的隔热性能（图 7c~e），可以用于发热组件的精确隔热防护中<sup>[22]</sup>。但是，以  $\text{SiO}_2$  气凝胶为首的 3D 打印隔热气凝胶的机械性能尚有欠缺，难以应用到实际生活中，还需要研究人员探索能兼顾隔热和力学性能的 3D 打印隔热气凝胶材料。

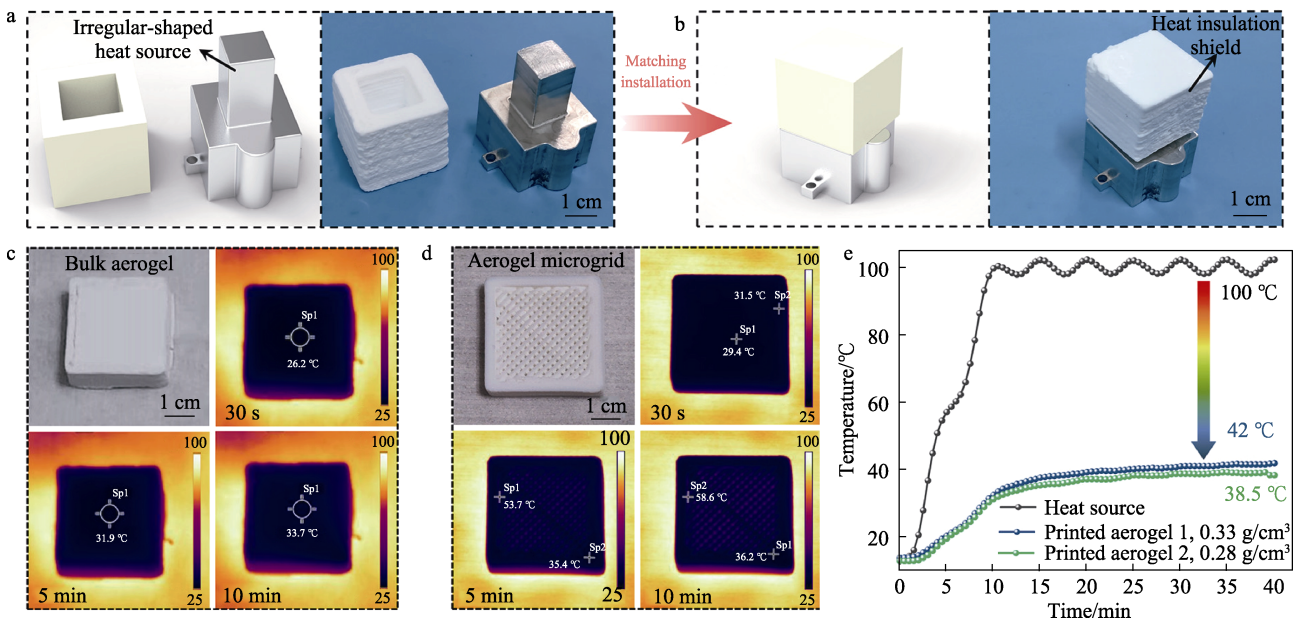


图 7 3D 打印  $\text{SiO}_2$  气凝胶的个性化隔热防护性能及 3D 打印  $\text{SiO}_2$  气凝胶隔热罩的精密隔热安装演示（a、b）；气凝胶块（厚度 12 mm）与 3D 打印气凝胶框架（厚度 10 mm）在 100 °C 的加热台上放置不同时间的光学和红外热成像图（c、d）；不同气凝胶隔热罩冷端和热端的温度变化曲线（e）<sup>[22]</sup>

Fig. 7 Thermal insulation of 3D printed  $\text{SiO}_2$  aerogels and application demonstration of precise marching installation of a 3D printed aerogel heat insulation shield (a, b); Optical and infrared thermal images of the aerogel monolith (thickness: 12 mm) and 3D printed aerogel microgrid (thickness: 10 mm) on a 100 °C heating stage for different times (c, d); Temperature evolution of the cold-side and hot-side surfaces of different heat insulation shields with time (e)<sup>[22]</sup>

#### 3.2 在介电领域的应用

各种具备高比表面积、高电导率以及可压缩性的导电气凝胶，在介电领域中具有广阔的应用场景。YAO 等<sup>[53]</sup>以纳米纤维素与  $\text{SiO}_2$  微球复合凝胶为打印墨水，将打印后的凝胶框架经过冻干、炭化处理制成复合碳气凝胶，然后去除  $\text{SiO}_2$ ，并使用 KOH 进行活化处理制成具有多级多孔结构的 3D 打印碳气凝胶，其比表面积可达  $1750 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时对 3D 打

印多孔碳气凝胶和块状多孔碳气凝胶在低温（-70 °C）下的电容性能进行了对比，发现 3D 打印多孔碳气凝胶在低扫描速率（5 mV/s）下比电容高达  $148.6 \text{ F/g}$ ，当扫描速率提升至 200 mV/s 时依然保持  $71.4 \text{ F/g}$  的高比电容，可达块状多孔碳气凝胶的 6.5 倍（图 8a）。另外，3D 打印气凝胶材料所具有的良好压缩性能也使其在传感<sup>[54]</sup>和摩擦纳米发电机<sup>[55]</sup>等领域中具有独特的应用优势。比如：PENG 等<sup>[28]</sup>以 3D 打印石

石墨烯气凝胶为可压缩电极, 四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 为摩擦层, 铝片为另一种摩擦层和电极材料构建了具有高输出性能的摩擦纳米发电机。3D 打印石墨烯气凝胶的多级孔隙结构使得摩擦过程中能产生更多电荷, 使仅有 2 cm× 3 cm 摩擦面积的摩

擦纳米发电机在 2.5 Hz 的工作频率下能够产生高达 117.6 V 的开路电压和 1.48  $\mu$ A 的短路电压, 足以驱动 10 个 LED 灯泡 (图 8b)。由此可见, 3D 打印气凝胶能解决传统气凝胶无法形成复杂结构的缺点, 其独特的多级孔隙结构在介电领域中有潜在的应用前景。

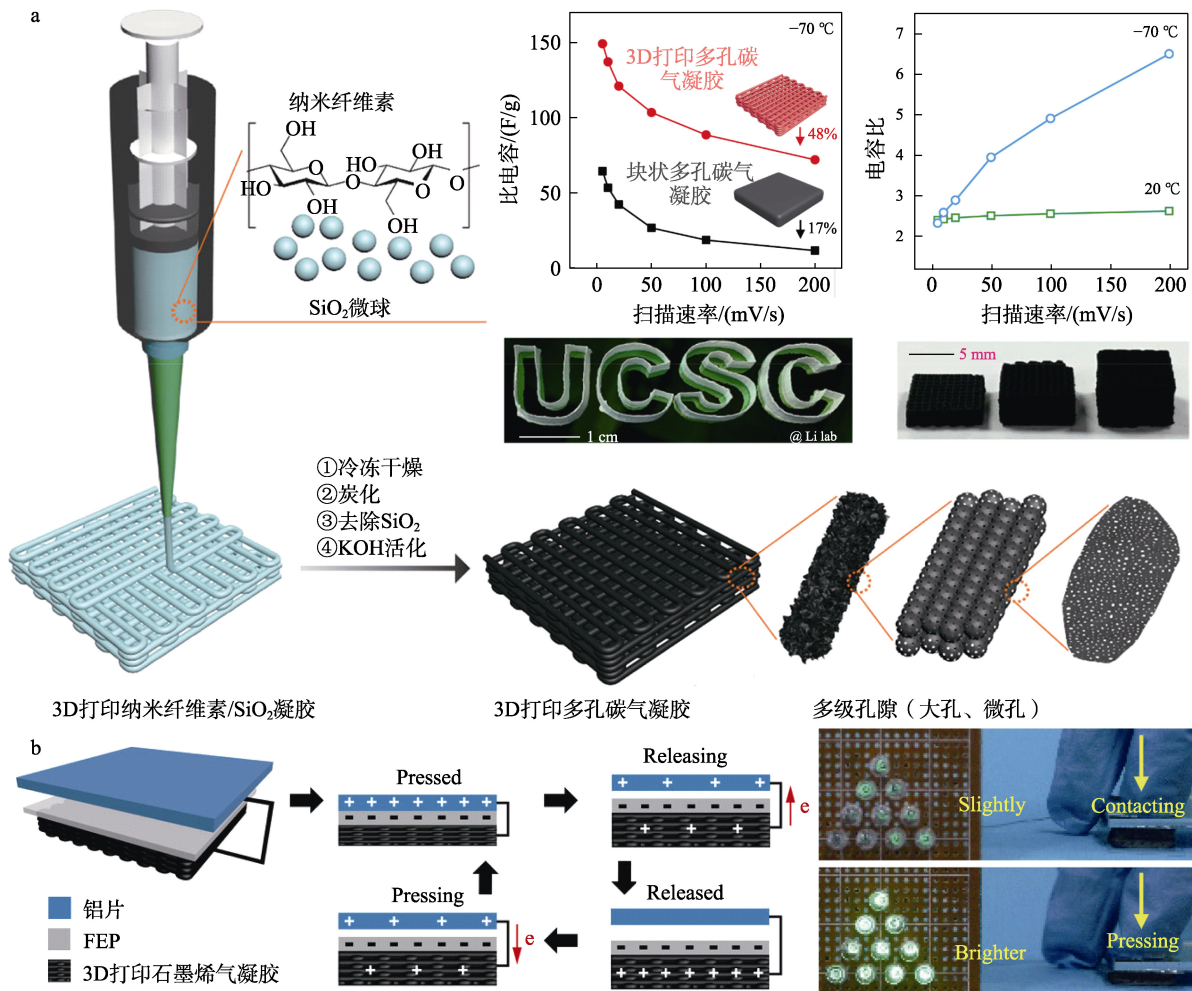


图 8 基于 3D 打印多孔碳气凝胶的低温超级电容器 (a) <sup>[53]</sup>; 基于 3D 打印石墨烯气凝胶构建的摩擦纳米发电机 (b) <sup>[28]</sup>  
 Fig. 8 3D printed porous carbon aerogels for low temperature supercapacitors(a) <sup>[53]</sup>; Triboelectric nanogenerator accomplished by 3D printed graphene aerogel (b) <sup>[28]</sup>

### 3.3 在组织工程中的应用

以纤维素<sup>[56]</sup>、丝素<sup>[57]</sup>等生物质气凝胶材料为代表的凝胶支架在组织工程中具有重要的作用。这是由于气凝胶支架具有相互连通的极多孔隙结构, 它能够为细胞生长提供所需的营养物质, 并为细胞的生长提供空间模板。因此, 需要气凝胶支架具有一定的机械性能并且能够被制成所需的特定结构。组织工程中通常要求三维生物支架具有较宽的孔隙范围, 但是传统的气凝胶材料缺乏大尺寸孔隙。基于此, 将 3D 打印应用到气凝胶生物支架中, 不仅可以制备具有高度复杂结构的可定制化支架结构, 也可以通过 3D 打印赋予气凝胶支架可设计的大孔

结构。比如: IGLESIAS-MEJUTO 等<sup>[58]</sup>以海藻酸盐/羟基磷灰石 (HA) 复合凝胶为墨水, 通过 3D 打印和  $\text{ScCO}_2$  干燥制备了具有良好生物相容性的 3D 打印气凝胶支架, 并利用体外划痕测试表明, 不同 HA 含量的海藻酸盐/HA 气凝胶支架可以有效刺激小鼠胚胎成纤维细胞 (BALB) 迁移。CHEN 等<sup>[59]</sup>以明胶/聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (PLGA) 气凝胶为研究对象, 测试比较了 3D 打印气凝胶支架与非 3D 打印气凝胶支架在体外软骨再生中的效果, 均证实 3D 打印气凝胶支架具有比非 3D 打印气凝胶支架更好的效果。YUAN 等<sup>[60]</sup>制备了具有不同聚丙交酯/明胶纳米短纤维 (PLLA/gel TSF) 含量的筒状 3D 打印

聚丙烯酯/明胶 (PLLA/gel) 气凝胶支架, 并比较了其在气管再生中的作用。在具有不同 PLLA/gel TSF 含量的 3D 打印气凝胶支架上体外接种软骨细胞并在管状结构下培养 7 d (图 9a~c), 观察纵向截面图表明, 软骨组织不仅在 3D 打印气凝胶支架表面积累且能够有效浸润到支架内部 (图 9d~i)。

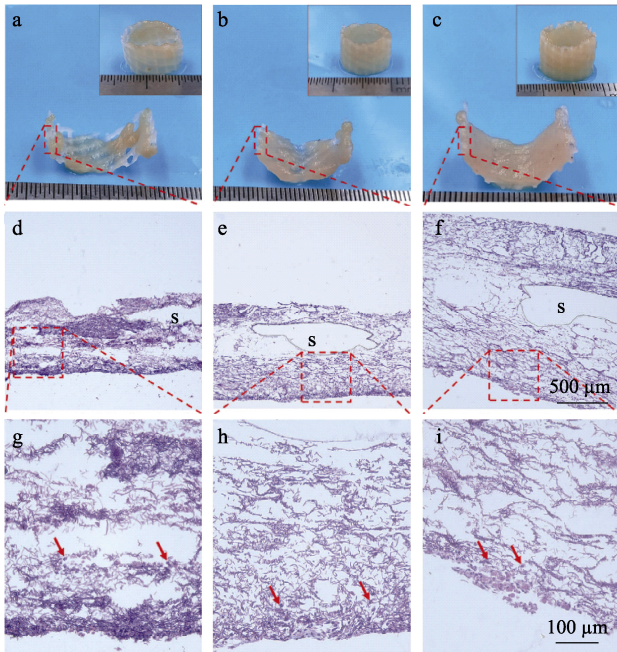


图 9 具有不同 PLLA/gel TSF 含量的 3D 打印 PLLA/gel 气凝胶支架体外接种软骨细胞 7 d 后的实物图 (a~c); 苏木精-伊红染色后, 不同 PLLA/gel TSF 含量的 3D 打印 PLLA/gel 气凝胶支架的组织学分析, PLLA/gel TSF 含量分别为 0.5% (d、g)、1.0% (e、h) 和 1.5% (f、i), 红色箭头处为软骨细胞 (S 代表管状支架结构) [60]

Fig 9 Images of 3D printed aerogel scaffolds with different PLLA/gel TSF contents (a~c) after *in vitro* chondrocytes-seeding 7 d; Histological analysis of PLLA/gel 3D scaffolds printed with PLLA/gel TSF contents of 0.5% (d, g), 1.0% (e, h), and 1.5% (f, i) after hematoxylin-eosin staining marked with red arrows indicate chondrocytes (S=tubular scaffold structure) [60]

#### 4 结论与展望

气凝胶材料发展至今已有百年历史, 在各领域中的作用备受人们关注。但是传统模板法制备的气凝胶材料结构单一, 经济成本高, 难以快速形成多种所需的定制化结构, 阻碍了气凝胶在隔热、生物、电子等领域的应用。3D 打印气凝胶材料的开发有效解决了上述问题, 并结合结构优化实现了传统气凝胶不具备的性能。尽管在近年来的 3D 打印气凝胶的发展历程中, 研究人员逐步发现且实现了材料多样化、结构复杂化以及多功能化等特性。但 3D 打

印气凝胶仍处于发展的初级阶段, 而在进一步的发展与应用方面依然面临着诸多问题。

(1) 3D 打印气凝胶材料的开发方面。在诸多气凝胶材料中, 仅部分材料或其复合材料可成功用于 3D 打印技术, 且大部分使用“胶体分散”法制作可供打印的墨水。相比于“胶体分散”法, “溶胶-凝胶”法是典型的凝胶形成方法并且依然是可以控制气凝胶孔隙率和孔隙结构的最优方法之一, 但绝大部分以此法制备的有机或无机气凝胶都难以制备出可用于 3D 打印或光固化打印的墨水, 所以, 这些材料的可 3D 打印化进度依然比较缓慢。而冷场辅助 DOD 法可有效打印此类不适合挤出式打印的墨水, 但这种方法的精度有限难以胜任高精度要求的应用场景。因此, 提高冷场辅助 DOD 法打印精度与提高此类墨水的黏度、黏弹性也是亟需解决的一大问题。并且有限的材料体系也限制了 3D 打印气凝胶在各领域中的应用, 开发具有多功能的 3D 打印气凝胶十分重要。

(2) 3D 打印气凝胶材料打印精度与速度的提升。迄今为止, 虽然已有部分气凝胶材料可通过挤出式打印制备具有一定精细度的三维结构。但是在部分领域 (介电、组织工程等) 中, 需要 3D 打印气凝胶具有较高的精度从而设计并制造高精度的 3D 打印气凝胶产品。但目前广泛使用的挤出式 3D 打印技术受制于打印器械的精度与打印墨水的流变学性能, 其打印精度有限。因此, 开发具有超高打印精度且可用于气凝胶 3D 打印方法十分重要, 例如: 3D 飞秒激光纳米打印技术已实现微米级别的打印精度。

除了打印精度以外, 打印速度也是制约包括 3D 打印气凝胶在内的各类 3D 打印材料发展的重要因素。由于常用的挤出式打印法的打印过程是通过 0.2~1.0 mm 粗细的线条不断堆叠成型 (即“线-面-体”的打印流程), 其打印速度较低 (10~30 mm/s), 导致其产能有限难以满足工业级生产的需求。而以光固化打印尤其是 LCD 打印为代表的由“面”到“体”的打印方法的打印速度十分可观, 但目前可用于 3D 打印气凝胶的光固化墨水的制备仍存在较大的困难, 需要深入研究。

(3) 3D 打印气凝胶的结构设计。在 3D 打印气凝胶的开发过程中, 研究人员发现通过 3D 打印实现具有可设计多级孔隙结构的气凝胶性能 (热导率、能源储存能力) 会因外加赋予的结构而发生变化。到目前为止, 少有研究人员关注如何通过优化这些多级孔隙结构从而获得区别于或强于传统气凝胶的特殊性能 (几何拉伸、多级孔隙等)。

(4) 3D 打印气凝胶的行业发展前景。21 世纪

初, 随着气凝胶制备技术的成熟, 在美国出现了以 Aspen Aerogel 公司和美国卡博特公司为首的一批气凝胶材料生产商, 它们的出现推动了全球气凝胶产业化进程。至 2004 年, 国内也陆续涌现出一批致力于气凝胶材料产业化的企业, 产业规模迅速扩张。但是由于传统模板法制备的气凝胶材料的结构单一又难以加工, 因此, 其产品形式简单 (主要有气凝胶毡、气凝胶板等), 应用范围相对狭窄, 主要被运用在工业保温与石油化工等领域。而 3D 打印气凝胶材料的出现有望在规避复杂后加工处理的同时一步形成所需要的气凝胶产品, 在实现气凝胶材料的多功能化和精细化的应用领域中具有较高的应用潜力。

### 参考文献:

- [1] SUN Z, FANG S, HU Y H. 3D Graphene materials: From understanding to design and synthesis control[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(18): 10336-10453.
- [2] JUNG S M, JUNG H Y, DRESSELHAUS M S, *et al.* A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 1-6.
- [3] LI C, CHEN Z, DONG W, *et al.* A review of silicon-based aerogel thermal insulation materials: Performance optimization through composition and microstructure[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 553: 120517.
- [4] ZHAO J, PAN R, SUN R, *et al.* High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energy storage[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 760-767.
- [5] SHAN C, WANG L, LI Z, *et al.* Graphene oxide enhanced polyacrylamide-alginate aerogels catalysts[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 203: 19-25.
- [6] XU W L(许文龙), WANG S(王晟), BAO Y(包艳), *et al.* Research progress in preparation and oil absorption properties of graphene-based aerogels[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 433-441,487.
- [7] XIE P(谢璠), GAO K(高坤), ZHUO L H(卓龙海), *et al.* Preparation of RGO/ANFs composite aerogels and their electromagnetic shielding performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 697-705.
- [8] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies[J]. *Nature*, 1931, 127(3211): 741.
- [9] LIU Q Q(刘青青), ZHANG Q Y(张琴宇), HE J X(贺建雄), *et al.* Preparation of organozirconium polymer aerogels and photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 757-764.
- [10] ZHENG Q, FANG L, GUO H, *et al.* Highly porous polymer aerogel film-based triboelectric nanogenerators[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(13): 1706365.
- [11] LI Y, ZHANG X. Electrically conductive, optically responsive, and highly orientated Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene aerogel fibers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2107767.
- [12] ZANTO E J, AL-MUHTASEB S A, RITTER J A. Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(13): 3151-3162.
- [13] TETIK H, WANG Y, SUN X, *et al.* Additive manufacturing of 3D aerogels and porous scaffolds: A review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(45): 2103410.
- [14] FENG J, SU B L, XIA H, *et al.* Printed aerogels: Chemistry, processing, and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(6): 3842-3888.
- [15] ZHU C, HAN T, DUOSS E B, *et al.* Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [16] ZHANG Q, ZHANG F, MEDARAMETLA S P, *et al.* 3D printing of graphene aerogels[J]. *Small*, 2016, 12(13): 1702-1708.
- [17] YAN P, BROWN E, SU Q, *et al.* 3D printing hierarchical silver nanowire aerogel with highly compressive resilience and tensile elongation through tunable poisson's ratio[J]. *Small*, 2017, 13(38): 1701756.
- [18] TANG X, ZHU C, CHENG D, *et al.* Architected leaf-inspired Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>S<sub>2</sub>/graphene aerogels via 3D printing for high-performance energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(51): 1805057.
- [19] GUO F, JIANG Y, XU Z, *et al.* Highly stretchable carbon aerogels[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [20] QIAN C, LI L, GAO M, *et al.* All-printed 3D hierarchically structured cellulose aerogel based triboelectric nanogenerator for multi-functional sensors[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103885.
- [21] ZHAO S, SIQUEIRA G, DRDOVA S, *et al.* Additive manufacturing of silica aerogels[J]. *Nature*, 2020, 584(7821): 387-392.
- [22] WANG L, FENG J, 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.
- [23] LI Z M(李仲明), LI B(李斌), WU S R(武思蕊), *et al.* Research progress in manufacturing flexible sensors based on 3D printing technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(5): 1835-1843.
- [24] DUTY C, AJINJERU C, KISHORE V, *et al.* What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 35: 526-537.
- [25] MELCHELS F P, FEIJEN J, GRIJMA D W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(24): 6121-6130.
- [26] LEE J H, PARK S J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review[J]. *Carbon*, 2020, 163: 1-18.
- [27] JIANG Y, XU Z, HUANG T, *et al.* Direct 3D printing of ultralight graphene oxide aerogel microlattices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16): 1707024.
- [28] PENG M, WEN Z, XIE L, *et al.* 3D printing of ultralight biomimetic hierarchical graphene materials with exceptional stiffness and resilience[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(35): 1902930.
- [29] HU L, HE R, LEI H, *et al.* Carbon aerogel for insulation applications: a review[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2019, 40(4): 1-25.
- [30] CHANDRASEKARAN S, YAO B, LIU T, *et al.* Direct ink writing of organic and carbon aerogels[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(6): 1166-1175.
- [31] YUAN S, FAN W, WANG D, *et al.* 3D printed carbon aerogel microlattices for customizable supercapacitors with high areal capacitance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(1): 423-432.
- [32] YUE X, XIANG J, CHEN J, *et al.* High surface area, high catalytic activity titanium dioxide aerogels prepared by solvothermal crystallization[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 47: 223-230.
- [33] QIAN F, TROKSA A, FEARS T M, *et al.* Gold aerogel monoliths with tunable ultralow densities[J]. *Nano Letters*, 2019, 20(1): 131-135.
- [34] HERRMANN A K, FORMANEK P, BORCHARDT L, *et al.* Multimetallic aerogels by template-free self-assembly of Au, Ag, Pt, and Pd nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1074-1083.
- [35] QIAN F, LAN P C, FREYMAN M C, *et al.* Ultralight conductive silver nanowire aerogels[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(12): 7171-7176.
- [36] WANG B, LI G, XU L, *et al.* Nanoporous boron nitride aerogel film and its smart composite with phase change materials[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16590-16599.
- [37] KONG Y, ZHANG J, ZHAO Z, *et al.* Monolithic silicon nitride-based aerogels with large specific surface area and low thermal conductivity[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16331-16337.
- [38] BIAN R, HE G, ZHI W, *et al.* Ultralight MXene-based aerogels with high electromagnetic interference shielding performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(3): 474-478.
- [39] FARREL E S, GANONYAN N, COOPERSTEIN I, *et al.* 3D-printing of ceramic aerogels by spatial photopolymerization[J]. *Applied Materials*

- Today, 2021, 24: 101083.
- [40] TETIK H, ORANGI J, YANG G, *et al.* 3D printed MXene aerogels with truly 3D macrostructure and highly engineered microstructure for enhanced electrical and electrochemical performance[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(2): 2104980.
- [41] LIU S, SHI X, LI X, *et al.* A general gelation strategy for 1D nanowires: dynamically stable functional gels for 3D printing flexible electronics[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(43): 20096-20107.
- [42] WILSON S M, AL-ENZI F, GABRIEL V A, *et al.* Effect of pore size and heterogeneous surface on the adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar on carbon aerogel, RF aerogel, and activated carbons[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 322: 111089.
- [43] ZHONG Y, KONG Y, ZHANG J, *et al.* Preparation and characterization of polyimide aerogels with a uniform nanoporous framework[J]. *Langmuir*, 2018, 34(36): 10529-10536.
- [44] XIAO Y, LI L, ZHANG S, *et al.* Thermal insulation characteristics of polybenzoxazine aerogels[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(7): 1900137.
- [45] AHANKARI S, PALIWAL P, SUBHEDAR A, *et al.* Recent developments in nanocellulose-based aerogels in thermal applications: A review[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 3849-3874.
- [46] VERMA A, THAKUR S, GOEL G, *et al.* Bio-based sustainable aerogels: new sensation in CO<sub>2</sub> capture[J]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 3: 100027.
- [47] CHENG Q, LIU Y, LYU J, *et al.* 3D printing-directed auxetic Kevlar aerogel architectures with multiple functionalization options[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 14243-14253.
- [48] JIANG J, OGUZLU H, JIANG F. 3D printing of lightweight, super-strong yet flexible all-cellulose structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126668.
- [49] LI V C F, MULYADI A, DUNN C K, *et al.* Direct ink write 3D printed cellulose nanofiber aerogel structures with highly deformable, shape recoverable, and functionalizable properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 2011-2022.
- [50] LI V C F, DUNN C K, ZHANG Z, *et al.* Direct ink write (DIW) 3D printed cellulose nanocrystal aerogel structures[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-8.
- [51] RODRIGUEZ M J, BROWN J, GIORDANO J, *et al.* Silk based bioinks for soft tissue reconstruction using 3-dimensional (3D) printing with *in vitro* and *in vivo* assessments[J]. *Biomaterials*, 2017, 117: 105-115.
- [52] JOSE R R, BROWN J E, POLIDO K E, *et al.* Polyol-silk bioink formulations as two-part room-temperature curable materials for 3D printing[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2015, 1(9): 780-788.
- [53] YAO B, PEND H, ZHANG H, *et al.* Printing porous carbon aerogels for low temperature supercapacitors[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(9): 3731-3737.
- [54] CHOI S, HAN S I, KIM D, *et al.* High-performance stretchable conductive nanocomposites: Materials, processes, and device applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(6): 1566-1595.
- [55] ZHENG Q, SHI B, LI Z, *et al.* Recent progress on piezoelectric and triboelectric energy harvesters in biomedical systems[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1700029.
- [56] MIRTAGHAVI A, LUO J, MUTHURAJ R. Recent advances in porous 3D cellulose aerogels for tissue engineering applications: A review[J]. *Journal of Composites Science*, 2020, 4(4): 152.
- [57] MALLEPALLY R R, MARIN M A, SURAMPUDI V, *et al.* Silk fibroin aerogels: Potential scaffolds for tissue engineering applications [J]. *Biomedical Materials*, 2015, 10(3): 035002.
- [58] IGLESIAS-MEJUTO A, GARCÍA-GONZÁLEZ C A. 3D-printed alginate-hydroxyapatite aerogel scaffolds for bone tissue engineering [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 131: 112525.
- [59] CHEN W, XU Y, LIU Y, *et al.* Three-dimensional printed electrospun fiber-based scaffold for cartilage regeneration[J]. *Materials & Design*, 2019, 179: 107886.
- [60] YUAN Z, REN Y, SHAFIQ M, *et al.* Converging 3D printing and electrospinning: Effect of poly (L-lactide)/gelatin based short nanofibers aerogels on tracheal regeneration[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2022, 22(1): 2100342.

( 上接第 1985 页 )

- [54] SUBRAMANIAN B T, ALLA J P, ESSOMBA J S, *et al.* Non-fluorinated superhydrophobic spray coatings for oil-water separation applications: An eco-friendly approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120693.
- [55] QIAN B, ZHENG Z L, MICHAELIDS M, *et al.* Mussel-inspired self-healing coatings based on polydopamine-coated nanocontainers for corrosion protection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 10283-10291.
- [56] QIAN B, MICHAELIDS M, BILTON M, *et al.* Tannic complexes coated nanocontainers for controlled release of corrosion inhibitors in self-healing coatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 1035-1041.
- [57] MALAKI M, HASHEMZADEH Y, TEHRANI A F, *et al.* Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano-silica[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125: 507-515.
- [58] CARAMITU A R, BUMBAC M, NICOLESCU C M, *et al.* Alkyd hybrid coatings for electrical rotating machines[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 134: 2017-2027.
- [59] MALLAKPOUR S, KHADEM E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 51: 74-93.
- [60] GÜNDÜZ G, KESKIN N, ÇOLAK Ü, *et al.* Synthesis and characterization of solvent-free hybrid alkyd resin with hyperbranched melamine core[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(4): 831-843.
- [61] BAO Y, GUO R Y, MA J Z. Hierarchical flower-like hollow SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> spheres with enhanced thermal insulation and ultraviolet resistance performances for building coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24250-24261.
- [62] GUO R, WANG J, WANG H H, *et al.* Engineering the poly(vinyl alcohol)-polyaniline colloids for high-performance waterborne alkyd anticorrosion coating[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 960-971.
- [63] HIKKU G S, JEYASUBRAMANIAN K, JACOBJOSE J, *et al.* Alkyd resin based hydrophilic self-cleaning surface with self-refreshing behaviour as single step durable coating[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 531: 628-641.
- [64] BAO Y, YAN Y, MA J Z, *et al.* ZnO encapsulants: Design and new view[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 283: 102238.
- [65] IRFAN M, BHAT S I, AHMAD S. Reduced graphene oxide reinforced waterborne soy alkyd nanocomposites: Formulation, characterization, and corrosion inhibition analysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14820-14830.
- [66] WANG W, WANG H L, ZHAO J, *et al.* Self-healing performance and corrosion resistance of graphene oxide-mesoporous silicon layer-nanosphere structure coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 792-804.
- [67] ZYANE A, ABLOUH E H, SABBAR E M, *et al.* Addition of microcrystalline cellulose to an alkyd resin/titanium dioxide film: Effect on dielectric properties[J]. *Heliyon*, 2020, 6(9): 04977.
- [68] CHAUDHARI A B, ANAND A, RAJPUT S D, *et al.* Synthesis, characterization and application of *Azadirachta indica juss* (neem oil) fatty amides (AIJFA) based polyurethanes coatings: A renewable novel approach[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(12): 1779-1785.
- [69] LI G D, YU D H, SONG Z P, *et al.* Facile fabrication of transparent paper with tunable wettability for use in biodegradable substrate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(5): 2176-2185.
- [70] JI X H, WANG W, ZHAO X, *et al.* Poly(dimethyl siloxane) anti-corrosion coating with wide pH-responsive and self-healing performance based on core-shell nanofiber containers[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 101: 128-145.