

引用格式:何玉玉,刘轶,张芸芸,等. 石墨及其复合材料 3D 打印研究进展[J]. 材料工程,2025,53(3):35-43.  
HE Yuyu,LIU Yi,ZHANG Yunyun, et al. Research progress in 3D printing of graphite and its composite materials[J]. Journal of Materials Engineering,2025,53(3):35-43.

# 石墨及其复合材料 3D 打印研究进展

## Research progress in 3D printing of graphite and its composite materials

何玉玉<sup>1</sup>,刘 轶<sup>1</sup>,张芸芸<sup>1</sup>,周志军<sup>1</sup>,刘于青<sup>1</sup>,  
王 勇<sup>1</sup>,罗 凯<sup>1</sup>,剡秀秀<sup>1</sup>,曹继伟<sup>1\*</sup>,陈张伟<sup>2\*</sup>

(1 共享智能装备有限公司 银川 750021;

2 深圳大学 增材制造研究所,广东 深圳 518060)

HE Yuyu<sup>1</sup>,LIU Yi<sup>1</sup>,ZHANG Yunyun<sup>1</sup>,ZHOU Zhijun<sup>1</sup>,  
LIU Yuqing<sup>1</sup>,WANG Yong<sup>1</sup>,LUO Kai<sup>1</sup>,YAN Xiuxiu<sup>1</sup>,  
CAO Jiwei<sup>1\*</sup>,CHEN Zhangwei<sup>2\*</sup>

(1 Kocel Intelligent Machinery Limited, Yinchuan 750021,  
China;2 Additive Manufacturing Institute, Shenzhen  
University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

**摘要:**3D 打印作为一种新型制造技术,已被广泛应用于各类材料的成型制造,并展现出巨大的发展潜力。石墨具有优良的耐高温性、导电性、导热性、热稳定性和化学稳定性,在冶金化工、能源行业、航空航天、核工业等领域得到广泛应用。以石墨及其复合材料作为基体,利用 3D 打印技术生产制造石墨基产品,能够缩短生产周期、提高材料利用率、减少石墨粉尘污染,为高性能复杂形状石墨的个性化定制及产业化应用提供了一种高效经济的综合解决方案。本文重点阐述了石墨及其复合材料的 3D 打印技术,分析了各种技术的优缺点,并介绍了 3D 打印成型的石墨产品的性能和应用,论述了石墨及其复合材料在 3D 打印领域发展过程中的机遇和挑战,并对未来的发展提出了展望和建议,石墨 3D 打印技术的发展还需开发扩展石墨复合材料的种类和新型打印装备及其配套设备,并在传统石墨的基础上进行 3D 打印石墨后处理技术研发。

**关键词:**石墨 3D 打印;尺寸精度;微波吸收;石墨电极

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000087

**中图分类号:** TB33;TQ174.5;TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)03-0035-09

**Abstract:** 3D printing, as a new manufacturing technology, has been widely applied in the forming and manufacturing of various materials with enormous development prospects. Graphite has excellent high-temperature resistance, conductivity, thermal conductivity, thermal stability, and chemical stability, widely used in fields such as metallurgy, energy industry, aerospace, and nuclear industry. Using graphite and its composite materials as the matrix and 3D printing technology to produce graphite products can reduce the graphite production cycle, improve material utilization, reduce graphite dust pollution, and provide an efficient and economical comprehensive solution for personalized customization and industrial application of high-performance and complex shaped graphite. This article focuses on the 3D printing technology of graphite and its composite materials, analyzes and discusses the advantages and disadvantages of each technology, introduces the performance and application of graphite products formed by 3D printing, discusses the opportunities and challenges of graphite and its composite materials in the development process of 3D printing, and puts forward expectations and prospects for this. The development of graphite 3D printing technology needs to develop the types of expansion of graphite composite materials and new printing equipment and its supporting equipment, and conduct 3D printed graphite post-processing technology based on traditional graphite process.

**Key words:** graphite 3D printing; size accuracy; microwave absorption; graphite electrode

石墨是一种由碳层以AB序列堆叠,并通过离域 $\pi$ 轨道产生的弱范德华力相互作用连接而成的,具有三维有序层状结构的碳基材料<sup>[1]</sup>。在石墨中,相邻的石墨烯片之间间隔0.335 nm,是六边形石墨结晶间距的一半,它们通过范德华力连接,因此石墨烯片可以很容易地相对于彼此滑动,从而赋予了石墨柔软和润滑的性质<sup>[2]</sup>。此外, $\pi$ 轨道分布在整个石墨烯片上,赋予石墨优异的导热性和导电性<sup>[2]</sup>。同时,石墨在3600℃以上的高温下仍能保持一定的硬度和强度<sup>[3]</sup>。这些特性使石墨在粉末冶金<sup>[4]</sup>、石油化工<sup>[5-6]</sup>、高能物理<sup>[7]</sup>、航空航天<sup>[8]</sup>、电子<sup>[9]</sup>等领域得到广泛应用。传统上,机械稳定的石墨制品是通过模具成型的方法生产的,将石墨与黏结剂(树脂或沥青)混合均匀,然后将经过研磨后的混合物置于模具中,通过模压、振动、等静压等方法成型<sup>[10]</sup>。随着全球产业结构的不断升级,新能源汽车、储能和电子信息等高科技行业迅速发展,给石墨产业带来了新的机遇。目前,仅新能源电池领域的石墨消费市场量就已超50%,成为石墨第一大消费领域。相应的,作为提升核心竞争力的关键材料,石墨产品在性能、精度和结构方面面临着更高的要求。然而,传统方法无法生产出具有精细结构,或者结构复杂且尺寸较大的石墨器件以满足市场需求。因此,亟须发展新的工艺以解决上述问题,从而推动石墨及其复合材料的生产与应用。

3D打印技术,也称增材制造,是近年来发展起来的一项具有高度革命性的技术,它改变了传统工业制造工艺,具备设计上的高自由度,能够制造出结构高度精细复杂的物体,因此具有巨大的发展和应用潜力<sup>[11-13]</sup>。目前,3D打印技术已成功地应用于航空航天、电子、生物医学等众多领域<sup>[14]</sup>。常用于增材制造的材料包括光敏树脂、热塑性塑料、陶瓷、金属等,而通过增材制造技术打印石墨及其复合材料也备受关注<sup>[15-16]</sup>,如图1所示。与传统的石墨成型技术相比,3D打印技术具备工艺简单、材料利用率高、一体成型等诸多优势<sup>[16]</sup>。本文重点阐述了近年来石墨及其复合材料的3D打印技术的发展及其应用,对比分析了各类石墨3D打印技术的优劣势,最后针对3D打印石墨及其复合材料面临的问题和挑战提出了展望。

## 1 石墨及其复合材料的3D打印技术

目前应用于石墨及其复合材料的3D打印技术主要有选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)、黏结剂喷射(BJ)以及墨水直写成型(DIW)等。

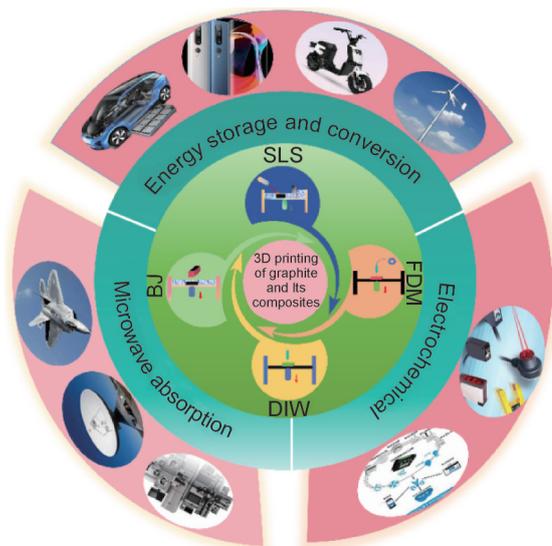


图1 石墨及其复合材料的3D打印技术及其应用  
Fig. 1 3D printing technologies and applications of graphite and its composites

### 1.1 选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)

选择性激光烧结技术是一种利用激光使粉末成型的技术,其在零件制造过程中无需支撑结构,能够制造复杂的几何形状,主要应用于金属以及热塑性材料的成型制造<sup>[17-18]</sup>。石墨粉末不具备自黏结性能,因而该技术利用铺粉辊移动将石墨与热固性树脂的混合粉末平整地铺在平台上,然后再按照设定好的激光扫描粉末,通过热固性树脂的黏结作用,在烧结选区逐层固化最终形成试件。石墨因其具有导热性和高温特性,在激光烧结的过程中会出现烧结过度或过热的情况,因此需要对SLS设备的激光参数进行精细的调整和优化。荆奕菲等<sup>[19]</sup>研究了激光功率、扫描速度、扫描间距和分层厚度对试样成型精度和抗弯强度的影响,发现激光功率越大,试样的尺寸误差越大,较小的扫描速度会造成次级烧结,从而影响试样精度,较大的扫描间距和分层厚度会导致试样的抗压强度不佳。SLS技术虽然具备很大的优势,但仍然存在制备的石墨试件强度低的问题,研究表明可以通过致密化(真空压力浸渍、热压固化)和强化(添加碳纤维、硅粉等增强相)来改善这一问题<sup>[20-22]</sup>。黄才华等<sup>[23]</sup>利用真空压力浸渍和热压固化工艺来提高SLS石墨试件的密度和抗弯强度,通过三次真空压力浸渍后石墨试件的密度从0.45 g/cm<sup>3</sup>提升至1.08 g/cm<sup>3</sup>,抗弯强度达到27.11 MPa。相比之下,采取热压固化工艺更容易增密,试样的密度和抗弯强度可以达到1.59 g/cm<sup>3</sup>和33.88 MPa。碳纤维(CF)具有高强度与高刚性等特点,研究表明,CF可以在炭黑形成的导电网络间起到“桥接”的作用,使得复合材料在增强力学性能的同时

还能保持良好的导电性。陈晖等<sup>[24]</sup>以聚醚砜(PESU)树脂为基体,天然鳞片石墨(GP)和CF为混杂填料来制备激光烧结件,随着CF含量的提高,石墨烧结件的密度升高,力学性能增强,表面粗糙度值降低。硅粉可以通过发生原位反应生成碳化硅而使石墨试件致密化,从而提高其力学性能<sup>[25-26]</sup>。

目前,针对SLS在石墨打印中的应用,学者们从打印参数的调控优化、后处理增强、复合材料增强等角度进行了研究,旨在研发出性能优异的3D打印制品,并取得了一定的进展。然而,受制于SLS技术和石墨材料本身特性限制,利用该技术打印石墨仍面临的很多困难与挑战。石墨具有高热导率,这意味着在SLS过程中,激光能量可能会迅速在材料中传播,导致打印过程难以控制。这可能会影响烧结质量,导致零件尺寸不准确或出现内部缺陷。为了有效地利用SLS技术,需要粉末具有良好的流动性和均匀的颗粒大小。而石墨粉末通常具有片层结构,这会影响其在打印过程中的流动性和分布均匀性,从而影响最终产品的质量。因此,未来的研究应从材料本身特性出发,开发适用于SLS技术的高质量石墨粉末,确保其具有良好的流动性、均匀的颗粒大小和适当的激光吸收率。同时,也可考虑将石墨粉末与其他材料混合使用,以改善打印过程的流动性和热管理,同时保持所需的石墨特性。

### 1.2 熔融沉积成型(fused deposition modelling, FDM)

熔融沉积成型(FDM)是一种将熔融的热塑性丝状材料通过可移动喷嘴挤出,以逐层形成所需部件的技术。该技术所使用的材料主要为绝缘的热塑性聚合物,如聚乳酸、聚乙烯以及1,3-丁二烯和苯乙烯的共聚物等<sup>[27-28]</sup>。然而这些材料主要用于结构性目的,因此需要添加填料来制备新型细丝,使其具有特殊功能(导热性、导电性等),从而拓宽FDM成型器件的应用范围。石墨因其高导热和导电性能,成为FDM成型技术改性细丝的关注焦点。研究人员通常采用球磨、熔融混合、溶剂混合等方式将聚合物基材和石墨等辅材混合均匀,通过挤出机将复合材料制成均匀的复合丝条,再利用3D打印机,控制相关参数,将分层好的模型逐层打印成型。薛周航等<sup>[29]</sup>以膨胀石墨为填料,改善聚乙烯材料的导热性能,研究表明,改性复合材料不仅提高了打印制件的热导率,还因膨胀石墨具有更高的弹性模量和强度,使得熔体更容易挤出,从而实现更好的黏结,同时改善了纯聚乙烯打印制件的翘曲情况,打印效果更佳。Zerankeshi等<sup>[30]</sup>以石墨作为复合材料增强相,利用二氯甲烷部分溶解聚乳酸颗粒表面,为增强粉末提供黏性表面,从而制备

的复合丝也具有更高的机械强度和热性能。上述研究表明,石墨作为增强相可以大大提高FDM用复合材料的力学性能、导热性能以及导电性能等,这使得利用FDM技术制备的复合材料在能量储存与转换或者传感应用的电子领域的应用迈上了新台阶。3D多孔PLA-石墨复合材料支架在医学组织工程中的应用也具有很大的发展前途。然而,该材料降解率低,表面疏水。为了解决这一问题,Zerankeshi等<sup>[31]</sup>通过FDM技术将Mg颗粒添加到PLA-石墨支架中,研究表明,Mg的引入抑制了PLA分子链的迁移,提高了玻璃化转化温度。此外,Mg的加入使得PLA-石墨复合材料支架的疏水表面变为亲水表面,从而提高了复合材料的降解率。

与其他技术相比,FDM在制备石墨制品时,为使打印基材满足打印要求,需要加入大量的热塑性树脂与石墨混合制成细丝,这大大降低了石墨材料的特性。因此,如何在满足打印的条件下,保持石墨优异的性能是研究的重点。

### 1.3 黏结剂喷射(binder jetting, BJ)

黏结剂喷射(BJ)是一种基于粉末床的增材制造技术,该技术以粉末材料为基体材料,通过铺粉装置将基体材料平铺到粉末床上,打印喷头选择性地喷出黏结剂将基体材料黏合成型,其中黏结剂通常为聚合物液体<sup>[32-33]</sup>。与其他技术不同的是,该技术所打印的石墨粉末中不需要加入辅助成型的聚合物,而是铺粉之后再通过打印喷头喷出黏结剂将石墨粉末黏结成型。BJ具有效率高、成本低、材料可重复利用、无需支撑结构等优点,能够实现石墨制品的无模具成型,获得结构性能可控的石墨前驱体<sup>[34]</sup>。然而,石墨作为一种低密度粉末,依靠该种粉末堆积成型的方式所制备的石墨制品孔隙率高,机械强度低,需经过致密化处理才能达到使用需求。Popov等<sup>[10]</sup>比较了BJ打印石墨和传统法压实石墨的密度和孔隙率。其中,BJ打印石墨生坯的孔隙率较高(50%),密度较低( $0.94 \text{ g/cm}^3$ ),经过多次浸渍和热解后,石墨样品的密度提高至 $1.31 \text{ g/cm}^3$ ,接近传统压实密度( $1.37 \text{ g/cm}^3$ ),这证实了可以通过BJ技术制备具有高密度的石墨制件,并且在BJ之后引入冷等静压(CIP)有助于降低孔隙率,减少实现相同性能所需的浸渍热解次数。BJ技术生产效率高,成本低,是最有望实现石墨3D打印制品产业化的技术。德国西格里碳素集团(SGL CARBON GROUP)与美国3D打印设备供应商Exone合作制造出基于黏结剂喷射打印的石墨部件,已经实现了大尺寸的石墨产品打印制备。其采用的黏结剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP),石墨原料为 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的石

油基液态焦,经过浸渍(聚合物、硅溶胶和金属溶液)、焙烧和石墨化处理得到的石墨部件具有高的力学性能,其抗弯强度最高可达110 MPa。BJ石墨成型技术为复杂形状的特种石墨的个性化、小规模定制和大规模生产提供了高效经济的解决方案。然而,目前关于BJ打印石墨的材料、装备以及工艺技术的公开报道较少,我国尚未实现BJ打印石墨的材料、装备、工艺、产品和应用的全流程开发。当前研究面对的最大难题为市面上石墨粉末松装密度低,极难铺粉及下粉。因而目前BJ打印过程中的关键技术一是要提高石墨的堆积密度,降低比表面积,提高石墨生坯密度和强度;二是要提高石墨粉末流动性,保证打印过程中下粉量均匀、铺粉平整。宁夏共享智能装备有限公司攻克BJ技术中的难题方面取得了一些进展,通过粉末造粒改性、设备下粉铺粉装置改造等方式,努力提高石墨粉末的堆积密度和流动性,为实现石墨部件的精细化和产业化做出了努力。综上所述,BJ技术在石墨制品的制备中具有广阔的应用前景,但仍需要进一步的研究和技术创新来克服当前的挑战,以推动石墨3D打印技术的发展和應用。

#### 1.4 直写成型(direct ink writing, DIW)

直写成型技术(DIW)是一种基于挤出的3D打印技术,具有出色的兼容性、较高分辨率(约200  $\mu\text{m}$ )和低成本等优势,可灵活、快速构建具有特定3D结构和功能的材料<sup>[35-36]</sup>。打印过程中,黏弹性的“油墨”材料以逐层的方式通过沉积喷嘴挤出,并按计算机设定的程序层层堆叠形成3D立体结构<sup>[37-38]</sup>。石墨通常以粉

末的形式存在,需要通过混合石墨粉末和适当的溶剂来制备墨水。墨水的配方可能还包括其他添加剂,以调节墨水的黏度、流变性和固化特性。其中,墨水的流变性对打印成功与否起关键作用。在制备过程中,石墨墨水需要具有适当的黏度和剪切稀化性质,以便在挤出时流动,并在打印后迅速稳定形状。Sajadi等<sup>[39]</sup>首次开发了胶体石墨油墨,该油墨允许在室温条件下制造具有任何几何形状和方向性的3D复杂结构。他们用3%(质量分数,下同)的纳米黏土改性的石墨成功解决了复合材料的基本流变性质,使得最终打印的结构石墨含量高达97%。Haney等<sup>[40]</sup>通过优化石墨/环氧树脂油墨配方,并在一定浓度下提高打印速度,显著提高了材料的导电性能。DIW技术是电化学储能装置制造中最常用的技术,研究人员通过该技术生产出了不同结构的电池。Zhang等<sup>[41]</sup>选择固体体积分数为50%的工业石墨浆料作为印刷油墨,通过气动式印刷装置将石墨阳极打印在箔纸上,形成了具有不同打印结构的电极片。与传统的电极相比,该电极制成的锂离子电池具有更好的化学性能,在0.2 C恒速充放电测试条件下,当印刷层数为三层时,石墨阳极的面积比容量达到1.7 mAh/cm<sup>2</sup>。

#### 1.5 各项技术对比

利用不同的3D打印技术制备的石墨及其复合材料器件各有优劣,在选择上应综合全面考虑。如表1<sup>[10,20-22,27-28,35-36]</sup>所示,SLS在应用上具有精度高、设计自由度高的优势,但是该技术对粉末的颗粒均匀性和流动性要求较高,高温下石墨的高导热性也会造成

表1 基于石墨及其复合材料的3D打印技术优劣势

Table 1 Advantages and disadvantages of 3D printing technology based on graphite and its composite materials

3D printing technology	Materials	Density/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Porosity/ %	Precision	Advantages	Disadvantages	Ref.
SLS	Graphite/ Carbon fiber / Thermosetting resin	0.4-0.8	50-80	$\mu\text{m}$	High resolution, high quality, and truly arbitrary design	High cost, poor performance of the composite materials	[20-22]
FDM	Graphite/ Thermoplastic resin	-		mm	Relatively high printing speed, can printed device size	Low resolution, limited printable materials, and low surface quality of the printed devices	[27-28]
BJ	Graphite/Binder	0.8-1.0	40-50	$\mu\text{m}$	Accurately controlled, high efficiency, low cost, high material utilization, and industrial production can be realized	Low resolution, poor mechanical properties of the device	[10]
DIW	Graphite/Resin mixed ink			mm	Low cost, material selectivity	High requirements of printing ink, poor mechanical properties and electrical conductivity of the printing device	[35-36]

制品的表面质量问题和内部缺陷,且生产成本较高、生产效率低,难以应用到工业化生产中。相比之下,FDM具有更高的生产效率,但是这种基于热塑性丝材的挤出成型技术,石墨通常是作为辅材来提高复合材料的性能,这很大程度上限制了石墨材料的优异性能。为制备符合打印条件的细丝,会加入一定量的溶剂增强黏结剂和石墨之间的黏附性,打印完成后再通过加热挥发的方式去除溶剂,这不仅增加了能耗,还会对环境造成污染。DIW技术对材料的包容性较大,可在常温下完成打印,但是需要符合流动性要求的油墨才能完成打印。与其他几种3D打印技术相比,BJ技术是最有可能实现规模化生产的技术,具有高效、低成本的优势,但是也存在着一些问题和挑战,如石墨粉末流动性差、密度低、铺粉过程中不易下粉,打印的制品机械强度低,需要从粉末制备、设备改进、后处理工艺研发等方面全面开发,实现石墨3D打印的产业化应用。

## 2 3D打印石墨及其复合材料的应用

石墨因其优异的性能在众多的领域有广泛的应用,随着3D打印技术在石墨器件制造领域的应用和发展,石墨及其复合材料器件的结构更加精细化,性能也更加的优异,在各领域的应用拥有了更大的可能性。

### 2.1 微波吸收领域

随着科技的发展,电磁污染日益严重,设计“薄、轻、强”的微波吸收材料受到人们的广泛关注<sup>[42]</sup>。石墨、碳纤维和石墨烯等是典型的具有介电损耗的微波吸收材料<sup>[43-44]</sup>。其中,石墨资源丰富、密度低、环境适用性强,在微波吸收领域具有显著优势。研究表明,可以通过引入磁性材料使石墨复合材料具有良好的阻抗匹配,实现更好的吸波能力<sup>[45]</sup>。Deng等<sup>[46]</sup>利用SLS打印技术,以酚醛树脂和莫来石为基体,通过3D打印技术将石墨和氧化铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )结合在一起,然后通过真空浸渍进一步提高生坯的力学性能。该复合材料的弯曲强度达到8.03 MPa,在14.08 GHz下最小反射损耗为-41.81 dB,有效波吸收带宽为6.56 GHz(11.04~17.06 GHz)。他们还研究了打印参数和材料微波吸收性能的协同作用,可以通过调节打印参数控制材料的微波吸收带,以适应复杂多变的微波环境。Yang等<sup>[47]</sup>在石墨烯/石墨双吸收剂和聚乳酸/聚氨酯双基体制备复合微波吸收材料的基础上,利用FDM技术制备了测试样。随着石墨烯含量的增加,吸波材料的衰减系数随之增强,这是因为石墨和基体

形成的“岛状结构”提高了石墨烯的分散性,而石墨烯和基体之间形成的“核壳结构”通过促进界面极化和多次散射增强了电磁波衰减能力。当然,吸波材料的非凡性能很大程度上得益于人工结构,3D打印技术不仅可以选择性的减少介电基体,使制备的吸收体更轻,还可以设计出复杂、新颖的结构,获得更优异的吸收性能。

### 2.2 能源领域

基于优良的导电性能,石墨基复合材料是能源储存领域中不可或缺的一部分。目前,大多数用于3D打印电极的材料多为导电热塑性材料,其电化学响应性较差,并不适用于电化学传感领域,石墨及其复合材料因其独特的热稳定性和电化活性可以弥补这一领域的缺陷<sup>[48]</sup>。Foster等<sup>[49]</sup>利用75%的聚乳酸和25%的纳米石墨制备出适用于FDM打印的高负载量的复合细丝,由其制备的电极对铅和镉的检测限分别为0.16 mg/L和0.32 mg/L,这远高于世界卫生组织的标准(铅:10  $\mu\text{g/L}$ ,镉:30  $\mu\text{g/L}$ )。这一结果虽然与传统的石墨电极的电化学性能无法相提并论,但是利用3D打印技术,可以制造出具有复杂蜂窝结构的经济型电化学器件。该团队的另一项研究还通过增材制造的纳米石墨电化学传感平台检测痕量锰<sup>[50]</sup>。De Faria等<sup>[51]</sup>制备了石墨/聚乳酸导电细丝,并用FDM打印技术打印出定制的圆柱形电极,在没有进行表面处理的情况下,其电化性能明显优于商用3D打印电极(炭黑/聚乳酸)。将该电极与电流检测注射分析(BIA-AD)结合测定水样中阿托伐他汀,检测范围为1~200  $\mu\text{mol/L}$ ,检测限可达0.13  $\mu\text{mol/L}$ 。

随着人们对移动电子设备和电动汽车日益增长的需求,3D打印可以实现制备结构可控的器件,3D打印石墨基复合材料广泛地应用于锂离子电池和超级电容器等领域<sup>[52]</sup>。自Sun等<sup>[53]</sup>通过3D打印制备了叉指状 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 锂电池,展示了3D打印技术在锂离子电池制备中的潜力。研究者们致力于开发新型石墨基复合材料和锂离子电池的制造工艺<sup>[54-55]</sup>。Liu等<sup>[56]</sup>利用DIW技术用 $\text{SiO}_2$ /石墨复合材料打印制备梳状阳极电极,然后通过冷冻干燥去除溶剂,获得具有三阶多孔特征的3D电极,将其与梳状三维 $\text{LiFePO}_4$ 阴极组装成叉指状全电池。三维阳极电极的厚度为418  $\mu\text{m}$ ,在0.1 C下可获得98 mAh/g的可逆容量,在0.3 C下循环80次后可获得75 mAh/g的循环稳定性。相比薄带涂层电极组成的锂离子电池,这种厚电极组装的全电池具有更高的能量密度、功率密度和更稳定的循环性能。Xu等<sup>[57]</sup>制备了具有适当流变性能的3D打印石墨材料,并通过DIW打印技术制备了

厚度分别为 347.3, 581.7, 786.7  $\mu\text{m}$  的石墨电极(相应的面质量负荷: 16.3, 24.4, 32.9  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )。与具有相同厚度的铸造电极相比, 这些 3D 打印石墨电极显示出更优异的电化学性能, 随着放电速率的增加, 容量的衰减大大降低。

相比传统的电容器, 超级电容器具有更强大的储能性能, 广泛地应用于电子产品、存储器备份系统、工业电源和能源管理<sup>[58-59]</sup>。Du 等<sup>[60]</sup>通过 3D 打印和气相沉积相结合的方式构建了具有从几纳米到几百微米的分级孔隙的螺旋式 3D 石墨泡沫电极(GF), 这种电极可以直接用作超级电容器的基底, 无需使用额外的黏合剂和集电器。利用此电极组装的  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{GF}/\text{N-C}/\text{GF}$  非对称超级电容器不仅在高电流密度下( $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )显示出显著的体积电容( $0.81 \text{ F}/\text{cm}^3$ ), 经过 10000 次循环后保持了 87.8% 的初始电容, 而且在高机械压力下保持了稳定的功率输出。这种坚固、轻便、分级多孔的超级电容器的设计和制造为开发高度

定制的 3D 功能储能设备铺平了新道路。Aeby 等<sup>[61]</sup>利用石墨作为导电介质, 开发了无毒的功能性打印材料, 通过 DIW 打印技术制备了一种一次性的柔性超级电容器。该电容器具有优异的性能, 在  $1 \text{ mV}/\text{s}$  下具有  $25.6 \text{ F}/\text{g}$  的比电容, 它可以在广泛的温度范围内工作, 工作电压高达  $1.2 \text{ V}$ , 并能承受较大的机械应力。最重要的是, 在使用寿命结束时, 该电容器可以在几周内进行分解, 对环境不会造成污染。

得益于 3D 打印技术的优势, 石墨及其复合材料在电化学、微波吸收和能源储存和转换等领域的应用更加广泛, 并表现出优异的性能, 表 2<sup>[46-47, 49-51, 56-57, 60-61]</sup>显示了 3D 打印石墨及其复合材料器件的性能及应用。然而, 目前受限于打印设备和后处理工艺, 3D 打印石墨及复合材料的研究集中于开发小尺寸的功能性器件, 对于力学性能强、结构复杂的大尺寸器件的制备仍然欠缺, 这制约了石墨及其复合材料在航空航天、汽车与核工业等领域的应用

表 2 基于石墨及其复合材料 3D 打印材料性能及应用

Table 2 Performance and application of 3D printing materials based on graphite and its composite materials

3D printing technology	Materials	Dimension	Performance	Application	Ref.
SLS	Graphite/mullite/iron oxide/phenolic resin	$\Phi 7 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$	Minimum microwave reflection loss at 14.08 GHz is $-41.81 \text{ dB}$	Microwave absorbing material	[46]
FDM	Graphite/graphene/polylactic acid/polyurethane	$\Phi 7 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$	Minimum microwave reflection loss at 18 GHz is $-12.84 \text{ dB}$	Microwave absorbing material	[47]
FDM	Nano graphite/polylactic acid	$20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$	Detection limit of lead and cadmium are 0.16 mg/L and 0.32 mg/L respectively	Electrochemical sensor	[49]
FDM	Nano graphite/polylactic acid	$\Phi 34 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$	Detection limit of manganese is $1.6 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{L}$	Electrochemical sensor	[50]
FDM	Natural graphite/polylactic acid	$\Phi 8 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$	Detection limit of ATR 0.13 $\mu\text{mol}/\text{L}$	Electrochemical sensing electrode	[51]
DIW	Graphite/SiO	$806 \mu\text{m}$	Area capacity is 33.2 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ at 0.3 C	Battery anode	[56]
DIW	Natural graphite/Carbon nanotubes/Carboxymethyl cellulose	$786.7 \mu\text{m}$	Area capacity is 13.68 $\text{mAh}/\text{cm}^2$ at 0.1 C	Battery anode	[57]
DLP	Graphite/carbon nanosheets/ $\text{NiCo}_2\text{O}_4$		Volume capacitance is $0.81 \text{ F}/\text{cm}^3$	Supercapacitor electrode	[60]
DIW	Graphite/nanocellulose/glycerin		Specific capacitance is $25.6 \text{ F}/\text{g}$	Supercapacitor electrode	[61]

### 3 结束语

3D 打印技术在石墨及其复合材料领域的应用, 为优化石墨及其复合材料的宏观结构, 提高石墨及其复合材料在多领域的应用提供了可能性。然而, 3D 打印技术在石墨及其复合材料的成型制备上还面临着一些问题与挑战。首先, 受制于石墨材料本身的性质,

可用于石墨材料的 3D 打印技术有限, 且大都处于实验室研究阶段, 并未投入实际生产中。其次, 石墨及其复合材料通常是导电的, 这可能导致打印过程发生热失控, 特别是利用 BJ 技术打印时, 导电粉末可能会影响设备电路, 这对打印设备提出了更高要求。再者, 通过 3D 打印技术制备的石墨复合材料的器件存在表面质量差、机械强度低等问题, 需要进行后处理

(浸渍、表面涂层等),以提高器件质量。

针对上述问题,结合前文讨论,3D 打印石墨及其复合材料领域可以从以下几个方向发展:

(1)开发扩展石墨复合材料的种类:为实现更多样化的性能和应用,需要调整复合材料的配比、开发新的复合材料,在提高材料性能的同时适配于不同的打印技术;考虑到经济效益和环境因素,还需开发绿色环保的黏结剂,并将石墨材料和其他可再生材料相结合,推动绿色可持续发展。

(2)新型打印装备及其配套设备开发:随着应用端的继续发力,发展高性能、高效率、高精度石墨 3D 打印设备变得十分紧迫。应针对石墨材料的特性,研发大尺寸、高精度、可批量化的适用于实际生产的打印设备。

(3)3D 打印石墨后处理技术研发:3D 打印石墨生坯密度较低,机械性较差,除了从材料设计、制备等前处理方面改善该问题,同时还应结合 3D 打印坯体特征,通过优化后处理技术进一步提升石墨打印件的致密度、强度等力学性能以满足对 3D 打印石墨制品的应用需求。具体可以从后处理技术方法、工艺过程和后处理材料设计等方面开展深入研究。

#### 参考文献

- [1] CHUNG D D L. Review graphite [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 1475-1489.
- [2] SENGUPTA R, BHATTACHARYA M, BANDYOPADHYAY S, et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(5): 638-670.
- [3] JARA A D, BETEMARIAM A, WOLDETINSAE G, et al. Purification, application and current market trend of natural graphite: a review [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 29: 671-689.
- [4] MANOHAR G, MAITY S R, PANDER K M. Microstructural and mechanical properties of microwave sintered AA7075/graphite/SiC hybrid composite fabricated by powder metallurgy techniques [J]. *Silicon*, 2022, 14(10): 5179-5189.
- [5] GHALEHKHONDABI V, FAZLALI A, DANESHPOUR F. Electrochemical extraction of palladium from spent heterogeneous catalysts of a petrochemical unit using the leaching and flat plate graphite electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 117527.
- [6] SANDHWAR V K, SAXENA D, VERMA S, et al. Comparison of COD removal from petrochemical wastewater by electro-Fenton and electro oxidation processes: optimization and kinetic analyses [J]. *Separation Science and Technology*, 2021, 56(13): 2300-2309.
- [7] BIDHAR S, SIMOS N, SENOR D, et al. Failure investigation of nuclear grade POCO graphite target in high energy neutrino physics through numerical simulation [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2020, 24: 100761.
- [8] WANG L, TIEU A K, ZHU H, et al. The effect of expanded graphite with sodium metasilicate as lubricant at high temperature [J]. *Carbon*, 2020, 159: 345-356.
- [9] SHUKLA P, SAXENA P, MADHWAL D, et al. Battery-operated resistive sensor based on electrochemically exfoliated pencil graphite core for room temperature detection of LPG [J]. *Sensors and Actuators B*, 2021, 343: 130133.
- [10] POPOV V, FLEISHER A, MULLER K, et al. Novel hybrid method to additively manufacture denser graphite structures using binder jetting [J]. *Scientific Reports*, 2021, 1(11): 2438
- [11] CHEN Z, LI Z, LI J, et al. 3D printing of ceramics: a review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 661-687.
- [12] KAFLE A, LUIS E, SILWAL R, et al. 3D/4D printing of polymers: fused deposition modelling (FDM), selective laser sintering (SLS), and stereolithography (SLA) [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3101.
- [13] KUMAR S, GOSWAMI M, SINGH N, et al. A comprehensive review of the 3D printing of sp<sup>2</sup> carbons: materials, properties and applications [J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1046-1063.
- [14] 刘宸希,康红军,吴金珠,等. 3D 打印技术及其在医疗领域的应用[J]. *材料工程*, 2021, 49(6): 66-76.
- LIU C X, KANG H J, WU J Z, et al. 3D printing and its application in the field of medicine [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2021, 49(6): 66-76.
- [15] CHADHA U, ABROL A, VORA N P, et al. Performance evaluation of 3D printing technologies: a review, recent advances, current challenges, and future directions [J]. *Progress in Additive Manufacturing*, 2022, 7: 853-886.
- [16] 史雨菲,李小丽,何天翊,等. 石墨烯基材料在 3D 打印领域的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(7): 74-83.
- SHI Y F, LI X L, HE T Y, et al. Research progress of graphene-based materials in the field of 3D printing [J]. *Electroplating and Fine Decoration*, 2023, 45(7): 74-83.
- [17] 刘岩松,李文博,刘永胜,等. 3D 打印陶瓷铸型研究与应用进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(7): 18-29.
- LIU Y S, LI W B, LIU Y S, et al. Research and application progress of 3D printing ceramic casting mould [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(7): 18-29.
- [18] 陈晖,孙玲胜,钱伟栋,等. 选择性激光烧结聚醚砜树脂/碳纤维/炭黑复合材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2023, 37(9): 14-18.
- CHEN H, SUN L S, QIAN W D, et al. Performance study of selective laser sintering of polyethersulfone resin/carbon fiber/carbon black composite materials [J]. *China Plastics*, 2023, 37(9): 14-18.
- [19] 荆奕菲,吴海华. 球形石墨碎片选择性激光烧结成形工艺实验研究[J]. *中国标准化*, 2022(3): 196-200.
- JING Y F, WU H H. Experimental study on selective laser sintering process for spherical graphite fragments [J]. *China Stan-*

- ardization, 2022(3):196-200.
- [20] WU H, CHEN K, LI Y, et al. Fabrication of natural flake graphite/ceramic composite parts with low thermal conductivity and high strength by selective laser sintering [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(4): 1314.
- [21] 耿莉,成溯,付前刚,等. 碳/碳复合材料的激光烧蚀行为与机制[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(9):4337-4343.  
GENG L, CHENG S, FU Q G, et al. Laser ablation behavior and mechanism of carbon/carbon composite materials [J]. *Acta Materiae Composites Sinica*, 2022, 39(9): 4337-4343.
- [22] 吴海华,贺俊超,钟磊,等. 微热压增材制造轻质、高强度、低导热碳化硅/石墨复合材料[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7):3542-3553.  
WU H H, HE J C, ZHONG L, et al. Micro hot pressing additive manufacturing of lightweight, high-strength, low thermal conductivity silicon carbide/graphite composite materials [J]. *Acta Materiae Composites Sinica*, 2022, 39(7): 3542-3553.
- [23] 黄才华,彭建辉,任超群,等. 选择性激光烧蚀石墨件后处理工艺研究[J]. *应用激光*, 2019, 39(1):61-67.  
HUANG C H, PENG J H, REN C Q, et al. Research on the post-treatment process of selective laser lithotripsy ink pieces [J]. *Applied Laser*, 2019, 39(1): 61-67.
- [24] 陈晖,谭博,孙玲胜,等. 基于SLS的碳纤维/石墨混杂填料形状对聚醚砜树脂烧蚀件性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(6):129-134.  
CHEN H, TAN B, SUN L S, et al. The influence of the shape of carbon fiber/graphite hybrid filler based on SLS on the performance of polyethersulfone resin sintered parts [J]. *Engineering Plastic Applications*, 2023, 51(6): 129-134.
- [25] 杨金华,艾莹珺,陈子木,等. 熔融渗硅对石墨材料微观结构及性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(1):231-240, 251.  
YANG J H, AI Y J, CHEN Z M, et al. The effect of molten silicon infiltration on the microstructure and properties of graphite materials [J]. *Silicate Bulletin*, 2021, 40(1): 231-240, 251.
- [26] 吴海华,康怡,刘智,等. 选择性激光烧蚀制备石墨/碳化硅复合高温熔盐封装材料的性能[J]. *热处理学报*, 2023, 44(6):28-36.  
WU H H, KANG Y, LIU Z, et al. Properties of graphite/silicon carbide composite high-temperature molten salt packaging materials prepared by selective laser sintering [J]. *Journal of Materials Heat Treatment*, 2023, 44(6): 28-36.
- [27] MISHRA V, NEGI S, KAR S. FDM-based additive manufacturing of recycled thermoplastics and associated composites [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(2): 758-784.
- [28] FRUNZAVARDE D, COJOCARU V, BACESCU N, et al. The influence of the layer height and the filament color on the dimensional accuracy and the tensile strength of FDM-printed PLA specimens [J]. *Polymers*, 2023, 15(10): 2377.
- [29] 薛周航,李庆业,张伟,等. 熔融沉积成型用聚乙烯/膨胀石墨导热复合材料的制备及性能[J]. *科学与工程*, 2020, 36(9):88-96.  
XUE Z H, LI Q Y, ZHANG W, et al. Preparation and properties of polyethylene/expanded graphite thermal conductive composite materials for melt deposition molding [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(9): 88-96.
- [30] ZERANKESHI M M, SAYEDAIN S S, TAVANGARIFARD M, et al. Developing a novel technique for the fabrication of PLA-graphite composite filaments using FDM 3D printing process [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(21): 31850-31858.
- [31] ZERANKESHI M M, ALIZADEH R. 3D-printed PLA-Gr-Mg composite scaffolds for bone tissue engineering applications [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 2440-2446.
- [32] 赵琛,蔡嘉伟,张百成,等. 黏结剂喷射3D打印关键技术[J]. *材料工程*, 2023, 51(5):14-26.  
ZHAO C, CAI J W, ZHANG B W, et al. Key technology of binder jet 3D printing [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(5):14-26.
- [33] MOSTAFAEI A, ELLIOTT A M, BARNES J E, et al. Binder jet 3D printing-process parameters, materials, properties, modeling, and challenges [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 119: 100707.
- [34] ZIAEE M, CRANE N B. Binder jetting: a review of process, materials, and methods [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 28: 781-801.
- [35] SHAHZAD A, LAZOGLU I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: recent achievements and future challenges [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109249.
- [36] 姜波,郭新宇,焦欢,等. 木质素基复合材料的直写式3D打印及其功能应用[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4):1913-1923.  
JIANG B, GUO X Y, JIAO H, et al. Direct writing 3D printing of lignin based composite materials and their functional applications [J]. *Acta Materiae Composites Sinica*, 2023, 40(4): 1913-1923.
- [37] SAADI M A S R, MAGUIRE A, POTTACKAL N, et al. Direct ink writing: a 3D printing technology for diverse materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2108855.
- [38] XU C, QUINN B, LEBEL L L, et al. Multi-material direct ink writing (DIW) for complex 3D metallic structures with removable supports [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11: 8499-8506.
- [39] SAJADI S M, ENAYAT S, VASARHELYI L, et al. Three-dimensional printing of complex graphite structures [J]. *Carbon*, 2021, 181: 260-269.
- [40] HANEY R, TRAN P, TRIGG E B, et al. Printability and performance of 3D conductive graphite structures [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101618.
- [41] ZHANG F, WU K, XU X, et al. 3D printing of graphite electrode for lithium-ion battery with high areal capacity [J]. *Energy Technology*, 2021, 11(9): 2100628.
- [42] WANG L, LI X, SHI X, et al. Recent progress of microwave absorption microspheres by magnetic-dielectric synergy [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2136-2156.
- [43] GAO Q, YE X, HE E, et al. 3D printed composites achieve broadband electromagnetic wave absorption by introducing carbon black/carbonyl iron powder porous hollow microspheres [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 299: 116937.

- [44] LIU P, GAO S, ZHANG G, et al. Hollow engineering to Co@N-doped carbon nanocages *via* synergistic protecting-etching strategy for ultrahigh microwave absorption [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(27): 2102812
- [45] SU X, WANG J, ZHANG X, et al. Synergistic effect of polyhedral iron-cobalt alloys and graphite nanosheets with excellent microwave absorption performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154426.
- [46] DENG K, WU H, LI Y, et al. The resin-ceramic-based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphite composites rapidly fabricated by selective laser sintering for integration of structural-bearing and broadband electromagnetic wave absorption [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 943: 169120.
- [47] YANG Z, WU H, ZHANG R, et al. Effect of graphene/spherical graphite ratio on the properties of PLA/TPU composites [J]. *Polymers*, 2022, 14(13): 2538.
- [48] AMBROSI A, PUMERA M. 3D-printing technologies for electrochemical applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(10): 2740-2755.
- [49] FOSTER C W, ELBARDISY H M, DOWN M P, et al. Additively manufactured graphitic electrochemical sensing platforms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122343.
- [50] ROCHA D P, FOSTER C W, MUNOZ R A A, et al. Trace manganese detection *via* differential pulse cathodic stripping voltammetry using disposable electrodes: additively manufactured nanographite electrochemical sensing platforms [J]. *Analyst*, 2020, 145(9): 3424-3430.
- [51] DE FARIA L V, DO NASCIMENTO S F L, VILLAFUERTE L M, et al. 3D printed graphite-based electrode coupled with batch injection analysis: an affordable high-throughput strategy for atorvastatin determination [J]. *Talanta*, 2023, 265: 124873.
- [52] CHEN Y, LI S, LIN S, et al. Promising energy-storage applications by flotation of graphite ores: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139994.
- [53] SUN K, WEI T S, AHN B Y, et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(33): 4539-4543.
- [54] BAO P, LU Y, TAO P, et al. 3D printing PEDOT-CMC-based high areal capacity electrodes for Li-ion batteries [J]. *Ionics*, 2021, 27(7): 2857-2865.
- [55] ZHOU S, USMAN I, WANG Y, et al. 3D printing for rechargeable lithium metal batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 141-156.
- [56] LIU C, ZHAO N, XU K, et al. High-performance LiFePO<sub>4</sub> and SiO@C/graphite interdigitated full lithium-ion battery fabricated *via* low temperature direct write 3D printing [J]. *Materials Today Energy*, 2022, 29: 101098.
- [57] XU K, ZHAO N, LI Y, et al. 3D printing of ultrathick natural graphite anodes for high-performance interdigitated three-dimensional lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2022, 139: 107312.
- [58] LI M, ZHOU S, CHENG L, et al. 3D printed supercapacitor: techniques, materials, designs, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(1): 2208034.
- [59] LIBICH J, MACA J, VONDRAK J, et al. Supercapacitors: properties and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17: 224-227.
- [60] DU J, CAO Q, TANG X, et al. 3D printing-assisted gyroidal graphite foam for advanced supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 127885.
- [61] AEBY X, POULIN A, SIQUEIRA G, et al. Fully 3D printed and disposable paper supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2021, 26(33): 2101328.

基金项目:自治区重点研发计划项目(2023BEE01010)

收稿日期:2024-01-29;修订日期:2024-09-10

通讯作者:曹继伟(1989—),男,博士,高级工程师,研究方向为非金属材料黏结剂喷射3D打印,联系地址:宁夏回族自治区银川市金凤区国家智能铸造产业创新中心(750021),E-mail:caojw89@163.com;陈张伟(1985—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为增材制造与3D打印,联系地址:广东省深圳市南山区深圳大学沧海校区机电楼(518060),E-mail:chen@szu.edu.cn

(本文责编:解 宏)