高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

同轴3D打印核壳结构复合催化剂研究进展

魏颖真[1]，冯婧怡[2]，王若瑜[1]，宋海涛[1]，闫文付[2]
（1. 中石化石油化工科学研究院有限公司，北京 100083；
2. 吉林大学无机合成与制备化学全国重点实验室，长春 130012）

摘要 核壳结构复合催化剂具有不同功能组分非均匀分布的特征，可通过空间分区对化学反应微环境进行精细调控，因此在工业催化中具有广泛应用. 3D打印技术凭借结构可定制化的独特优势，能够精准构筑具有多级孔道结构的自支撑催化剂；其中同轴3D打印通过多通道墨水同步共挤出与可控沉积，可一步实现多材料空间定向分布，在核壳结构复合催化剂精确构筑与高效加工方面富有潜力. 本文综合评述了同轴3D打印核壳结构复合催化剂在设计制备及应用方面的研究进展，系统阐述了同轴3D打印的工作原理、同轴喷头的结构设计及3D打印墨水的配方体系；还总结了3D打印核壳催化剂在机动车尾气净化、液态有机污染物催化转化及挥发性有机化合物催化燃烧等领域的应用进展，讨论了现阶段技术挑战及未来重点研究方向，为新型核壳结构复合催化剂的工程化应用与高性能化开发提供了借鉴.

关键词 核壳结构；催化剂；同轴3D打印；增材制造
中图分类号 O614 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260082

Research Progress in Coaxial 3D Printed Core-shell Structured Composite Catalysts

WEI Yingzhen[1], FENG Jingyi, WANG Ruoyu[*], SONG Haitao[*], YAN Wenfu[*]
(*1. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing* 100083, *China*;
2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, *China*)

Abstract Core-shell structured composite catalysts are characterized by the heterogeneous distribution of functional components, enabling precise regulation of the microenvironment for chemical reactions *via* spatial separation, thus exhibiting extensive applications in industrial catalysis. Endowed with structural customization advantages, 3D printing technology allows the precise construction of self-supporting catalysts with hierarchical channels. Among them, coaxial 3D printing realizes the spatial directional distribution of multi-materials in a single step *via* the simultaneous co-extrusion and controllable deposition of multi-channel inks. This technique exhibits great potential in the precise fabrication and efficient processing of core-shell structured composite catalysts. This review summarizes the research progress in the designable preparation and application of coaxial 3D-printed core-shell structure composite catalysts. The working principle of coaxial 3D printing, the structural design of coaxial nozzles, and the

收稿日期：2026-02-17. 网络首发日期：2026-03-25.
联系人简介：王若瑜，女，博士，副研究员，主要从事绿色低碳规整催化新材料智能制造技术方面的研究.
E-mail：wangruoyu.ripp@sinopec.com
宋海涛，男，博士，研究员，主要从事催化裂化催化剂及污染物转化助剂方面的研究. E-mail：songht.ripp@sinopec.com
闫文付，男，博士，教授，主要从事分子筛的合成、催化、吸附分离、离子交换及新型领域应用方面的研究.
E-mail：yanw@jlu.edu.cn
基金项目：中国石油化工股份有限公司合同项目（批准号：225217）和中国科协青年人才托举工程项目（YESS20230710）资助.
Supported by the Research Grants from China Petrochemical Corporation(No. 225217) and the Young Elite Scientists Sponsorship Program by China Association for Science and Technology(No.YESS20230710).

formulation of 3D printing inks are systematically elaborated. It also recapitulates the application advances of 3D-printed core-shell catalysts in vehicle exhaust treatment, the catalytic conversion of liquid organic pollutants, and the catalytic combustion of volatile organic compounds. The challenges confronting state-of-the-art technologies and important future research directions are thoroughly analyzed, thereby providing a valuable reference for the engineering application and high-performance development of novel core-shell composite catalysts.

Keywords Core-shell structure; Catalyst; Coaxial 3D printing; Additive manufacturing

催化剂被誉为“化学工业的芯片”，其应用覆盖了超过90%的工业生产流程，在推动化工产业发展中发挥着关键作用[1~3]. 在全球能源结构转型及工业绿色低碳生产需求下，亟需开发新一代工业催化技术以应对能源与环境挑战[4~6]. 当前，多数研究聚焦催化粉末材料，侧重微观尺度催化活性位点的精准识别与可控构筑，而对于宏观催化剂工程(催化剂成型过程)的系统性研究相对不足. 催化剂成型并非简单的粉末粘结过程——通过理性调控催化剂宏观几何结构及活性组分空间分布[7]，可有效提升催化体系的传质/传热效率，加强催化剂与反应器的适配性[8,9]. 其中核壳结构(Core-shell structure)复合催化剂是最具代表性的多组分非均匀分布材料之一，在固定床加氢、费托合成、尾气处理等体系中应用广泛.

3D打印(又名增材制造)作为一种多功能智能制造技术，能够依据数字结构模型逐层沉积，实现催化剂几何构型的灵活构筑[10~12]. 近年来，墨水直写、立体光刻、选择性激光熔融等增材制造技术已被应用于新型催化剂的制备中[13]，所制备的3D打印催化剂具有可定制的自支撑三维结构，可在降低反应压降同时显著提高有效活性组分负载量[8,9]，在柴油车尾气后处理、催化裂化、塑料热解油转化等应用中展现出优势[14~18]. 其中，基于墨水直写(DIW)技术发展而来的同轴3D打印可通过打印头设计与多材料共挤出加工模式精确调控催化剂内部多组分空间分布，实现核壳整体式催化剂的灵活设计和一步构筑[19]. 现有3D打印催化剂相关综述多侧重于探讨对比不同成型技术原理、特征或适用场景[20~25]，针对同轴3D打印技术工程化制备核壳结构催化剂的方法原理、核心部件、关键材料及重点发展方向缺乏系统性梳理分析与讨论.

本文以同轴3D打印技术为核心，系统阐述了其在核壳结构催化剂合理设计与精准制备中的应用研究. 在此基础上，本文重点探讨了同轴3D打印技术的核心原理、同轴喷嘴的设计要点、打印墨水配方的调控规律及同轴3D打印核壳结构催化剂的催化性能调控规律与作用机制，最后展望了该技术当前面临的核心挑战与未来重点研究方向.

1 3D打印催化剂技术概述

3D打印催化剂技术是增材制造与催化材料科学交叉融合的创新应用技术，它通过计算机辅助设计精准控制材料的空间堆积方式，实现催化材料的定制化构筑[26~29]. 借助不同的3D打印工艺，该技术将含有催化活性组分、载体材料及助剂的3D打印墨水材料，逐层沉积成型，经后处理固化技术(紫外光照、干燥、焙烧等)，最终获得具有特定三维结构的催化剂[30,31]. 与传统制备方法不同，3D打印可定制、灵活调控催化剂的宏观形貌，通过结构设计强化传质传热，为催化反应提供多种环境适用的性能优异的催化剂.

相较于传统成型催化剂，3D打印催化剂展现出了独特优势. 其一，结构设计自由度高，可灵活构建透空式、核壳式等复杂结构，大幅提升比表面积、活性位点可及性及活性材料负载量，或降低反应器床层压降，提升反应效率[32~34]. 如，巴斯夫X3D®系列催化剂，凭借三维贯通孔结构显著降低了能耗，提升了技术经济性. 其二，组分定制化程度高，能根据特定催化反应需求灵活调整活性组分比例，适配多孔材料、金属氧化物、合金等多种催化材料体系，快速响应个性化需求[15,35~37]. 其三，制备效率和催化性能突出，可实现多种材料的一步成型，无须分别制备载体和活性组分[37~40]，尤其在功能复合材料制备中，可以避免传统方法中制备步骤复杂、活性组分分布不均、颗粒团聚等问题.

2 同轴3D打印制备核壳型催化剂

2.1 技术原理与特性

墨水直写式3D打印是一种通用性的增材制造技术. 该技术的工作原理是依据预先设定好的程序, 将具有黏弹性的3D打印墨水通过喷嘴逐层挤出, 进而堆叠形成三维的规整结构[14]. 墨水直写式3D打印工艺高度依赖墨水的剪切稀化特性, 这一流变学性质对于成型后的高精度图案化及结构完整性至关重要. 具体而言, 剪切稀化特性可使墨水在受到压力的挤出过程中表现出流体的特性, 可以在喷嘴内平稳均匀流动; 当剪切应力消除后, 墨水黏度可快速恢复, 并展现出类似固体的自支撑能力, 从而维持已沉积层的形貌不发生坍塌, 为多层催化剂结构的构建提供了保障. 凭借其可构筑高度连通的多级孔道及可定制化三维构型的优势, 墨水直写式3D打印技术已被广泛应用于多种催化材料规整结构的制备, 涵盖分子筛、共价有机框架(COFs)、金属有机框架(MOFs)以及碳基催化材料等[41~45].

同轴3D打印技术是墨水直写式3D打印技术的新型衍生技术, 依托专属的同轴喷嘴结构设计, 可实现两种异质材料的同步精准共挤出[46,47], 从而突破了传统单一组分墨水直写技术在多相催化剂制备中的技术局限性. 该技术能够构筑具有明确功能分区的核壳型结构, 如双功能级联催化体系及活性组分@保护层核壳结构, 为催化剂的功能集成与性能优化提供了全新的制备策略. 同轴3D打印的技术核心在于核层与壳层墨水的共流挤出, 两种流体在喷嘴尖端出口处汇流, 内层墨水(核层)被外层墨水(壳层)完全包覆, 形成具有核壳结构及清晰界面的连续纤维. 随后, 该同轴纤维依据预先设定的路径规律性的逐层沉积, 构筑出具有定制几何特征的宏观三维结构(图1). 前驱体成型后, 通过一系列后处理工序, 完成催化剂固化, 有机添加剂去除, 和无机骨架的稳定性加强, 最终获得具有目标结构与催化性能的核壳型催化剂[48].

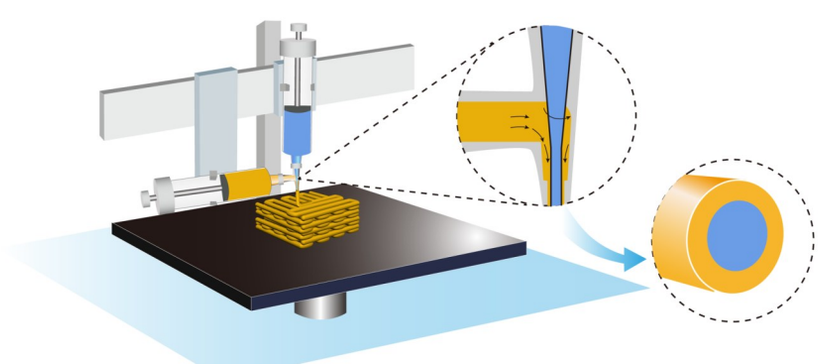


Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication for core-shell catalysts

相较于传统核壳催化剂制备策略(如涂覆法、二次生长法、浸渍法等), 同轴3D打印技术具有独特优势. 其一, 该技术可在单一制备步骤中同步沉积两种不同材料, 直接形成核壳结构, 大幅简化了制备流程[19]. 其二, 基于同轴3D打印技术的连续挤出工艺, 能够实现大尺寸、复杂三维催化结构的构筑. 其三, 该技术具有极强的材料普适性, 几乎所有可配制成具有剪切稀化特性墨水的材料均可适用, 涵盖各类聚合物、陶瓷、金属及复合材料[48,49]. 需要注意的是, 该技术要求两种墨水需在共同的壁面剪切速率下具备匹配的表观黏度. 这一特性使得在催化剂设计与构筑过程中, 可将不同活性催化材料作为核层, 与多种的保护作用或功能作用壳层材料进行组合, 而不会产生界面相容性问题. 此外, 同轴3D打印技术可通过调整核壳墨水流速、喷嘴出口尺寸、挤出速率等工艺参数, 实现对壳层厚度及均匀性的精准调控, 甚至可通过实时调控核壳墨水的相对流速, 在单一连续打印路径中实现梯度结构的构筑.

2.2 同轴喷嘴的设计

同轴喷嘴是决定打印分辨率、结构精度及多材料兼容性的核心元件. 典型的同轴喷嘴为定制化同

心结构，具备独立的核层与壳层墨水通道．其基本结构包含不少于2个墨水入口与单个同心出口，根据入口布局差异，主要可分为平行式、垂直式及Y型三种基本构型[50~52]．在喷嘴出口端，外层通道完全包覆内层通道，确保墨水从独立入口平稳过渡至公共出口，并实现核壳墨水的完整包覆．同轴喷嘴出口端的结构也包含多种类型，且各具独特特性．其中，简易同心管式喷嘴最为常见，该喷嘴由两根同心套管构成，内管输送核层材料，外管输送壳层材料[53]．此类喷嘴制备工艺相对简便，广泛应用于基础型同轴3D打印装置，可实现同轴共挤出的基本功能．第二种类型为锥形同心喷嘴，该喷嘴在高黏度墨水的同轴3D打印中具有显著优势．其设计特点为内、外管均向挤出端呈锥形收窄，这种结构可促进墨水的顺畅输送，减少产生过高压力及喷嘴堵塞问题，同时提升核壳材料的复合包覆效果[54]．除了双通道同轴喷嘴，多通道同轴喷嘴拥有两层以上的同心通道，适用于构筑多层壳层结构的应用场景，能够实现多功能材料的集成．同轴喷嘴的加工方法多样，除了传统的机械加工，光固化3D打印及金属3D打印等技术也常用于复杂流道喷嘴的定制化制备，从而满足高精度定制化生产需求．

同轴喷嘴的出口结构对同轴3D打印的精度起着决定性作用．喷嘴内、外管的孔径尺寸直接影响核壳结构的特征尺寸．在催化剂制备中，同轴喷嘴内径通常介于50 μm至1 mm之间，可实现从微观尺度(亚毫米级核壳细丝)到宏观尺度(整体式催化结构)的跨尺度打印成型[55,56]．小口径喷嘴可用于构筑精细核壳结构，适用于微催化反应器等对精度要求严苛的场景．通过对挤出压力、墨水流速、打印头移动速率等参数进行精准校准与调控，壳层厚度的控制精度可达±(5~20) μm[19]．反之，在制备工业反应器用大尺寸整体式催化剂时，则需采用大口径喷嘴并匹配更高的墨水流速以实现高效制备．除孔径尺寸外，改变喷嘴出口形状也是调控核壳结构形貌的重要手段．通过改变出口的几何构型(如圆形、方形、异形等)，可直接定制打印核壳结构的截面形状，从而满足不同应用场景下催化剂比表面积、传质效率等性能指标的差异化需求．

2.3 打印墨水的设计

墨水配方的设计是同轴3D打印技术能够成功应用的关键．墨水的流变学性能、材料相容性及功能特性均需进行精准调控．墨水直写3D打印的墨水通常由三部分组成：活性组分(催化剂或功能颗粒)、黏结剂(提供结构完整性与可打印性的无机黏土、聚合物或胶体)及溶剂．其中，活性组分是决定同轴催化剂催化性能的核心要素．目前已报道同轴3D打印墨水的活性组分包括分子筛、氧化铝、碳材料等，可应用于对硝基苯酚还原、氯苯催化燃烧、氮氧化物脱除等多种催化领域[19,55~59]．除活性组分外，黏结剂是维持墨水形态、赋予其顺利挤出及沉积侯自支撑状态的关键成分．其中，有机黏结剂在打印墨水中应用广泛，如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、纤维素基聚合物等，可以改善墨水的润滑性、黏度及塑性，使其易于通过喷嘴挤出[14,60]．无机黏结剂(如高岭土等黏土矿物)则多用于陶瓷基催化墨水体系，可经高温焙烧后增强催化剂的结构稳定性[39,61]．

与传统墨水直写3D打印的墨水相同，同轴3D打印的核壳墨水需具备适宜的黏度与流变学性能，以保障墨水的顺畅挤出及沉积后的自支撑能力．但由于核层与壳层材料的功能需求不同，同轴3D打印的内、外层墨水展现出显著的特性差异．核层除负载主活性组分外，通常还需承担支撑核壳催化剂整体结构的力学功能，因此核层墨水一般具有更高的黏度．受限于高精度、高均匀性的包覆需求，壳层墨水需具备更细小的晶粒尺寸以防止堵塞的发生；同时壳层墨水需具有足够的黏度与屈服应力，以实现对核层的有效包覆，且在挤出后能够快速固化，锁定核壳结构．此外，内、外层墨水的流变学性质与化学组成需进行精细匹配，以确保制备出核壳催化剂结构与性能均能符合要求．其中尤为关键的是，核壳墨水在固化过程中的体积变化率(膨胀或收缩)需相互匹配，避免因体积变化失配导致壳层开裂或核壳间隙的产生，进而造成催化剂机械稳定性不足的问题[19]．

3 同轴3D打印催化剂的应用研究进展

3.1 机动车尾气净化

柴油车尾气排放的氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一，对生态环境和人体健康都会造成严

重危害. 氨辅助的选择性催化还原(NH_3-SCR)技术是目前应用最广泛的氮氧化物脱除手段[39,62~66], 强化蜂窝催化剂传质效率及核心活性组分Cu-SSZ-13分子筛的水热稳定性是提升NO_x脱除效率的有效途径.

基于同轴3D打印技术制备的Cu-SSZ-13@SiO_2核壳整体式催化剂, 以Cu-SSZ-13分子筛为活性内核, 亲水性多孔二氧化硅为外壳, 有效解决了以往3D打印Cu-SSZ-13自支撑催化剂传质效率低和水热稳定性不足的问题(图2)[19]. 通过调节打印墨水浓度和喷嘴尺寸, 该技术可以精确控制SiO_2外壳厚度. 较薄的SiO_2外壳可以为核壳催化剂(3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-50)引入丰富的介孔和大孔通道, 减少了交叉杆棒堆叠造成的扩散限制, 使活性位点可及性显著提升, 在200~550 ℃、质量空速3×10^5 $cm^3\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$条件下, NO_x转化率比纯Cu-SSZ-13催化剂块体(3D-Cu-SSZ-13)提高10%~20%. 较厚的外壳(约80 μm)能在750 ℃水热老化过程中抑制核壳催化剂(3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-80)中分子筛脱铝和CuO_x物种生成, 显著增强催化剂在苛刻尾气环境中的长期稳定性.

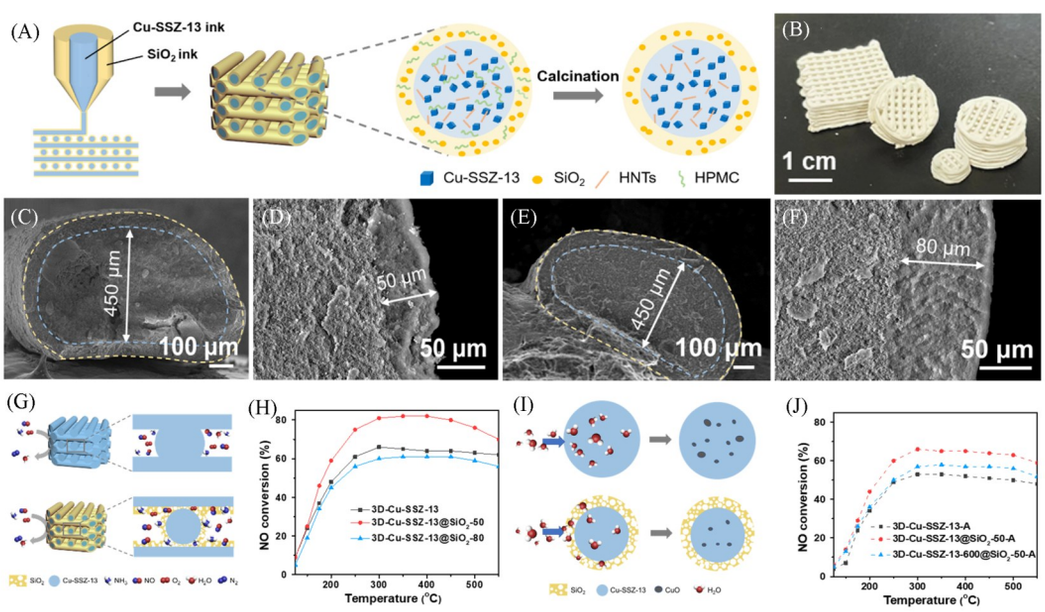


Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication for Cu-SSZ-13@SiO_2 core-shell catalysts(A), digital photograph of Cu-SSZ-13@SiO_2 catalyst with different 3D structures(B), SEM images of cross-sectional 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-50 (C, D), SEM images of cross-sectional 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-80(E, F), Scheme of the diffusion of reactant/product gas molecules over monolithic catalysts in NH_3-SCR(G), NO conversion of 3D-Cu-SSZ-13, 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-50, and 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-80(H), Scheme of interaction between H_2O molecules and catalysts during hydrothermal aging(I) and NO conversion of aged 3D-Cu-SSZ-13(3D-Cu-SSZ-13-A), aged 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-50(3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-50-A), and 3D-Cu-SSZ-13@SiO_2-80-A[19](J)

Copyright 2023, Wiley-VCH.

除Cu-SSZ-13@SiO_2体系外, 针对NH_3-SCR系统中的氨(NH_3)逃逸问题, 以Pt/Al_2O_3为氨氧化功能内核, Cu-SSZ-13为NH_3-SCR活性外壳的Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13核壳催化剂也通过同轴3D打印被成功制备(图3)[19]. 在该结构中, 氨氧化功能内核可以将未反应的NH_3氧化为氮气(N_2)和NO_x等产物, 外壳则将非选择性氧化过程中生成的NO_x进一步还原为N_2. 在300~450 ℃温度区间内, N_2产率可从30%(整体式Pt/Al_2O_3催化剂3D-Pt/Al_2O_3)提升至80%(Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13核壳催化剂3D-Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13).

传统NH_3-SCR催化剂在低温(<200 ℃)冷启动阶段活性不足, 导致了大量NO_x直接排放[62,67,68]. 被动式NO_x吸附剂(PNA)可在低温下储存NO_x, 待排气温度升高后释放并被后续的NH_3-SCR催化剂还原, 成为解决冷启动NO_x排放的关键技术[68~70]. 同轴3D打印技术为设计高性能核壳PNA提供了灵活策略, 可在同一催化剂上实现非贵金属与贵金属材料的优势互补, 有效降低催化剂成本. Mn/CHA@Pd/CHA

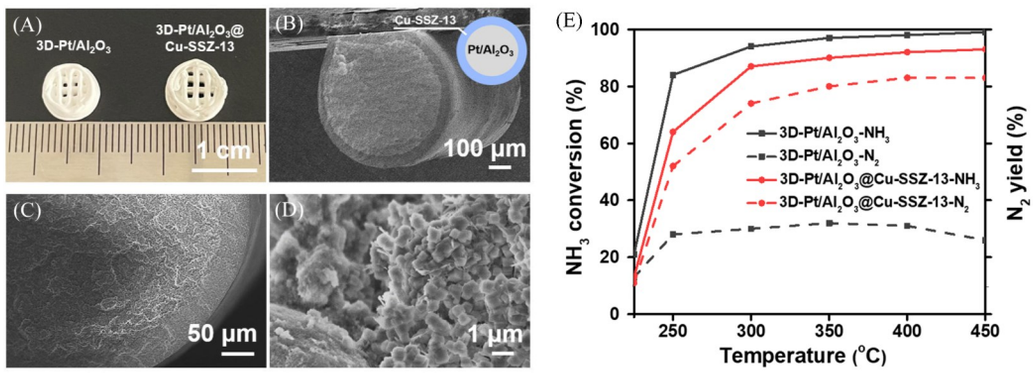


Fig. 3 Digital photograph of 3D-Pt/Al_2O_3 and 3D-Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13(A), SEM images of cross-sectional 3D-Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13 under different magnifications(B—D) and NH_3 conversion and N_2 yield over 3D-Pt/Al_2O_3 and 3D-Pt/Al_2O_3@Cu-SSZ-13(E)[19]

Copyright 2023, Wiley-VCH.

核壳整体催化剂通过同轴3D打印被成功制备，其中Mn负载CHA分子筛为NO_x储存功能的内核，Pd负载CHA分子筛为兼具NO_x储存和保护功能的外壳(图4)[55]. Pd/CHA外壳利用其耐水性，在高水含量下有效吸附NO_x，同时保护内核Mn活性位点减少受尾气中水蒸气的影响. Mn/CHA内核为催化剂提供了丰富的NO_x储存位点，并促进NO_x在较低温度下脱附. 该贵金属-非贵金属耦合核壳催化剂的NO_x吸附容量(约29 μmol/g)与贵金属催化剂Pd/CHA块体相当，且350 ℃时脱附效率提高了35%，脱附峰温度降低到245 ℃，与下游NH_3-SCR催化剂的活性温度区间合理匹配，表现出突出的成本优势和脱附优势. 此外，该催化剂具备优异的循环稳定性，经过12次吸附-脱附循环后性能仍保持稳定.

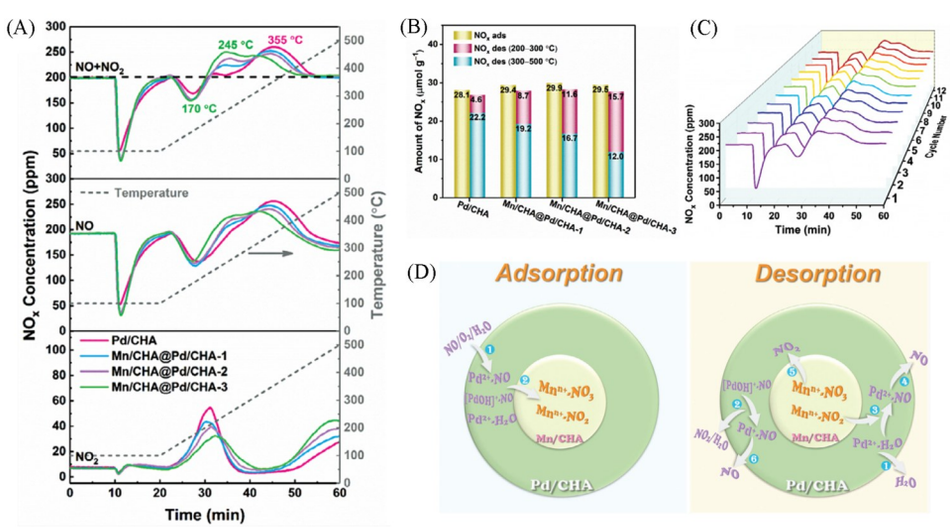


Fig. 4 NO_x profiles(A) and amount of NO_x of 3D-printed Pd/CHA and Mn/CHA@Pd/CHA monoliths(B), cyclic NO_x profiles of 3D-printed Mn/CHA@Pd/CHA monolith(C) and schematic illustration of the NO_x adsorption(left) and desorption(right) mechanism for 3D-printed Mn/CHA@Pd/CHA monoliths: the Mn/CHA core is encircled by the Pd/CHA shell(D)[55]

Copyright 2024, Wiley-VCH.

为进一步降低成本，Li等[59]研发了无贵金属的Mn/Al_2O_3@SCR核壳整体催化剂用于吸附-还原一体化(AdSCR)的NO_x处理系统(图5). 该催化剂以Mn/Al_2O_3为低温NO_x储存内核，Cu-SSZ-13，Cu-SSZ-39等催化剂作为NH_3-SCR活性外壳. 低温下内核储存NO_x，温度升高后释放的NO_x在外壳与NH_3发生SCR反应. 与物理混合催化剂(组分均质混合分布的3D打印催化剂)以及双层结构催化剂(堇青石基底分步涂覆的分层催化剂)相比，同轴3D打印的核壳结构催化剂因具备核壳精准空间分区、吸附-还原定向传

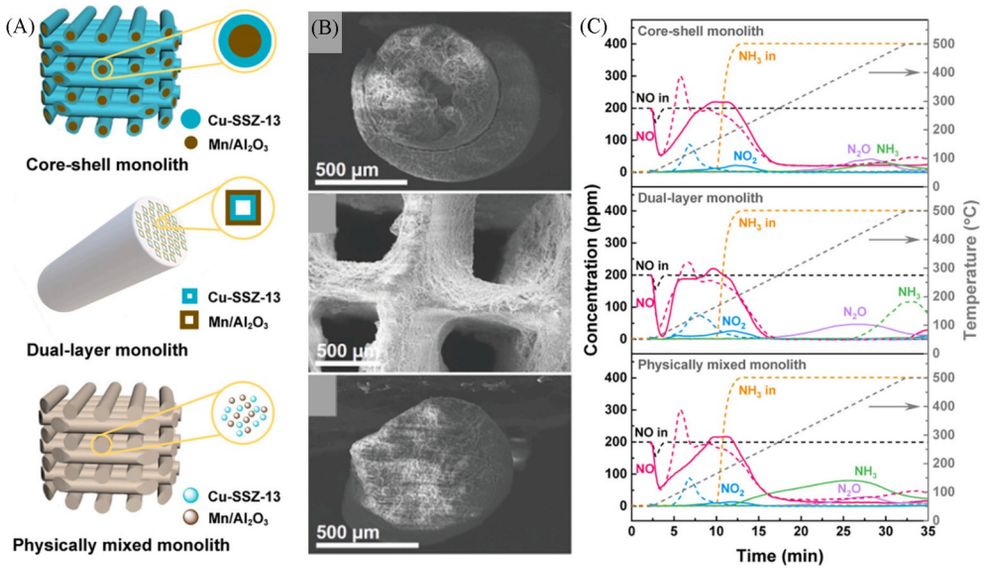


Fig. 5 Schematic diagrams(A), cross-sectional SEM images(B) and cold start transient test runs with 5% H_2O of core-shell monolith, dual-layer monolith, and physically mixed monolith(C)[59]

Copyright 2026, Elsevier Ltd. .

质、无惰性基底依赖的特点表现出最优性能，NH_3逃逸量更低，N_2O生成受到显著抑制，在50~500 ℃全温度范围内实现高效NO_x去除，为冷启动排放控制提供了优化成本效益的解决方案.

3.2 液相有机污染物催化还原

连续流式固定床反应器(CFBR)因其高效低耗特性在液相催化领域应用广泛[71~75]，但传统制备方法难以实现核壳结构的一体化成型. 同轴3D打印技术突破了这一技术瓶颈，成功制备出陶瓷基核壳结构CFBR，在有毒有机污染物处理中表现出优异性能.

受竹子同轴结构启发，Wu等[58]通过同轴3D打印制备了Al_2O_3陶瓷CFBR，外壳由Al_2O_3粉末与磷酸二氢铝(AP)黏结剂组成，内核再次基础上通过添加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球形成多孔结构，为催化剂负载提供了丰富的传质通道(图6). 通过简单浸渍法负载Pd，Pt，Ag等贵金属在核层后，得到的

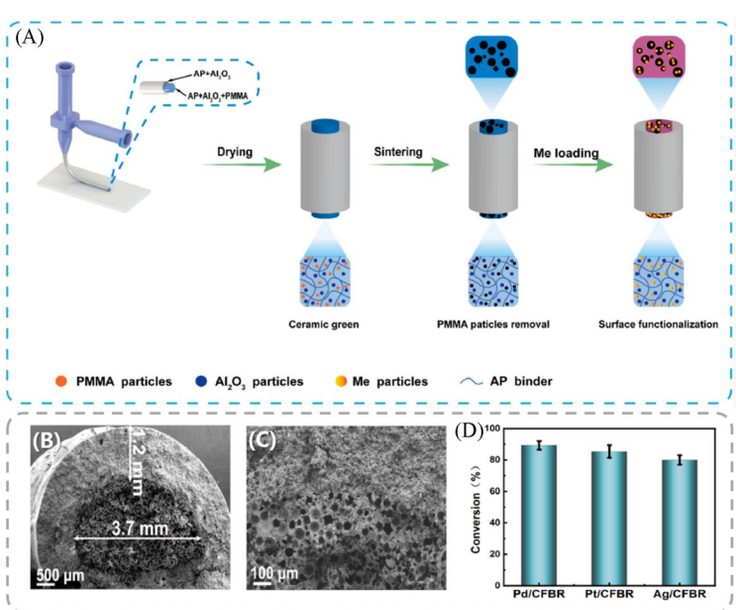


Fig. 6 Schematic of Me/CFBR preparation based on coaxial biostructure of bamboo(A), SEM images of the cross-section of the CFBR(B, C) and conversion rate of 4-NP obtained using reduced Me/CFBR(D)[58]

Copyright 2026, Elsevier Ltd. .

Me/CFBR催化剂用于4-硝基苯酚还原反应，长度为3 cm的Pd/CFBR，Pt/CFBR和Ag/CFBR在10 min内对4-硝基苯酚的转化率分别达到96.9%，97.4%和93%. 该反应器表现出良好的可再生性，经过50 min反应失活后，经$NaBH_4$还原处理，转化率仍可维持在89.3%，85.4%和80%. 烧结后的CFBR收缩率仅为7%，弯曲模量达4082 MPa，机械性能稳定，满足工业连续运行要求.

在此基础上，同轴3D打印技术也实现了Pd/C催化反应器的结构定制化，可制备不同内核厚度、长度及形状(W型、L型和U型)的功能器件(图7)[56]. 反应器外壳采用Al_2O_3与AP黏结剂制备，内核墨水由活性炭、PMMA和AP组成. 其中，活性炭可以提供高比表面积用于Pd颗粒负载，PMMA热解后则形成的多孔结构促进传质过程. 研究表明，内核直径3.8 mm、长度2.5 cm的Pd/C反应器，在60 min内对4-NP的催化效率高达97.6%[56]. 值得注意的是，W型结构因延长了反应物在反应器内的停留时间，展现出最优的催化性能，40 min内转化率达96.6%，显著高于U型(88%)和L型(82.8%)结构的转化率. 这种结构可设计性使催化剂能适应不同反应体系的需求，为液相催化反应提供了灵活的解决方案.

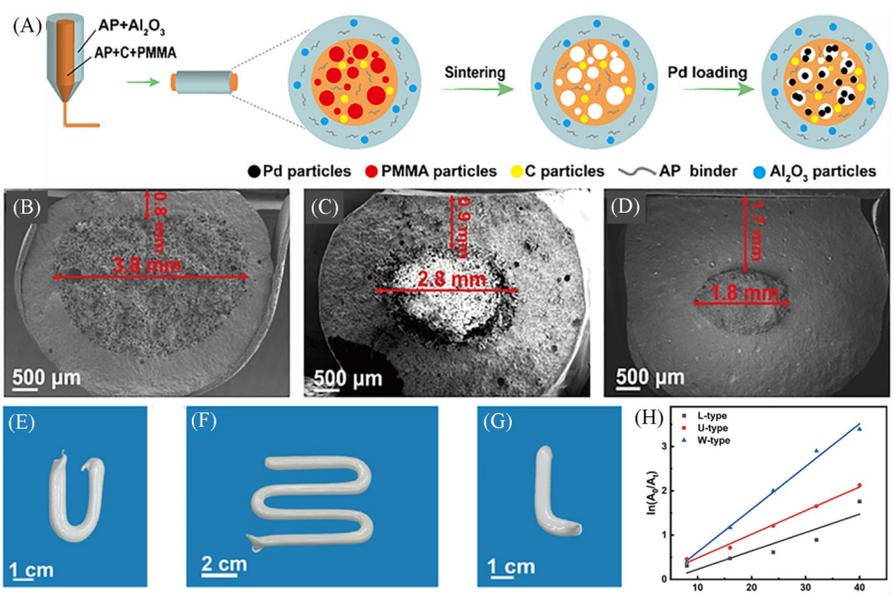


Fig. 7 Schematic diagram of the preparation process for coaxial 3D printed Pd/C catalytic reactor(A), cross-sectional images of Pd/C catalytic reactor with nuclear diameters of 3.8, 2.8, 1.8 mm(B—D), 3D printing coaxial Pd/C catalytic reactor with the special shapes of U-type, W-type, and L-type (E—G) and plot of conversion *vs*. time for Pd/C catalytic reactor with different types(H)[56]

Copyright 2026, Elsevier Ltd. .

3.3 挥发性有机物催化燃烧

氯代挥发性有机物(CVOCs)[如氯苯(CB)等]具有高毒性和难降解性，催化燃烧是其最具前景的处理技术之一[76~79]. 同轴3D打印核壳催化剂通过酸催化脱氯与金属氧化物深度氧化的功能协同，有效解决了传统催化剂易氯中毒、副产物多的问题. 基于同轴3D打印制备的CM/Z5@Z5核壳整体催化剂，以铈锰氧化物负载HZSM-5(CM/Z5)为活性内核，纯HZSM-5分子筛为外壳，形成串级催化体系(图8)[57]. HZSM-5外壳的Brønsted酸位点首先断裂氯苯中的C—Cl键，避免氯物种沉积在铈锰氧化物表面，能有效缓解催化剂氯中毒. 内核则通过铈锰氧化物的酸位点与氧空位协同作用，将脱氯中间体深度氧化为CO_2和H_2O. 该催化剂对氯苯燃烧的50%转化率温度和90%转化率温度分别低至206 ℃和294 ℃，同时具有高HCl和CO_2选择性. 与非核壳结构催化剂相比，CM/Z5@Z5表现出更优异的稳定性，连续运行30 h后仍能保持高活性. 值得注意的是，载体性质对催化性能也有显著影响，ZrO_2载体虽有利于铈锰氧化物中氧空位形成，但HZSM-5载体凭借其Brønsted酸位点与氧空位的协同作用，更能提升氯苯转化率和HCl选择性. 核壳结构不仅优化了催化活性和稳定性，还抑制了Cl_2等有害副产物的生成，为CVOCs处理提供了高效环保的技术路径.

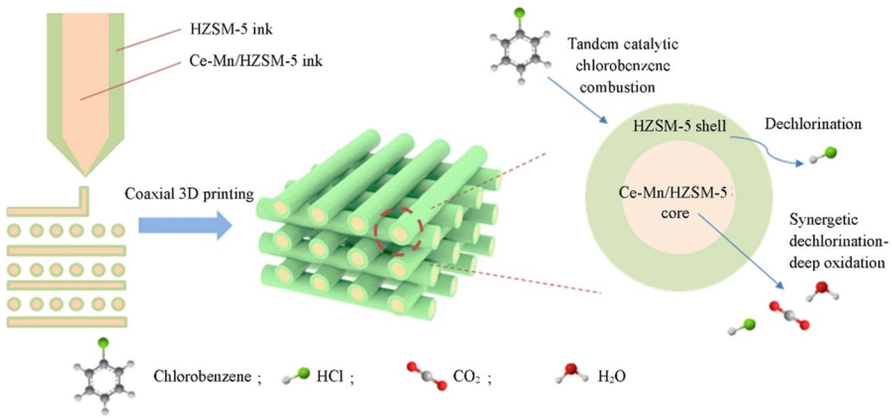


Fig. 8 Schematic diagram of the preparation and application for 3D printed CM/Z5@Z5 core-shell catalyst[57]

Copyright 2024, Editorial office of Chem. J. Chinese Universities.

4 总结与展望

本文系统梳理了同轴3D打印核壳结构复合催化剂的设计原理、核心部件、关键材料及其在催化领域应用的研究进展，明确了同轴3D打印技术在核壳催化剂工程化制备中的独特优势．相较于传统核壳催化剂制备方法(涂覆法、二次生长法等)，同轴3D打印技术通过同轴喷嘴的精准设计与墨水配方的协同调控，实现了核壳结构的一步成型，大幅简化了制备流程，同时可灵活调控核壳尺寸、壳层厚度及组分分布，解决了传统技术中结构精度低、界面相容性差、制备流程复杂等问题．但同轴3D打印制备核壳催化剂在工程化应用与高性能化升级方面仍面临诸多挑战，结合当前研究现状与行业需求，对未来的研究方向提出以下展望：(1) 优化同轴3D打印技术，突破复合催化剂性能瓶颈．一方面，开发高精度、多功能同轴喷嘴，结合金属3D打印、光固化3D打印等定制化加工技术，优化喷嘴流道设计，解决喷嘴堵塞、核壳包覆不均匀等问题，进一步提升壳层厚度的控制精度．另一方面，研发高性能3D打印墨水体系，引入新型黏结剂与分散剂，改善墨水流变学性能，解决核壳墨水固化过程中体积变化失配、催化剂机械强度不足等问题，同时拓展墨水的材料适配范围，实现金属、氧化物、碳材料、分子筛等多种组分的灵活复合．此外，还需建立打印工艺参数(挤出速率、墨水流速、打印温度)与催化剂结构、催化性能之间的量化关系，实现催化剂性能的精准调控．(2) 面向目标反应开展理性设计，拓展多功能与跨领域应用．当前同轴3D打印核壳催化剂的应用研究多集中于单一催化反应，且催化剂结构以简单规则的周期性构型为主，未来应聚焦能源、环保、化工等领域的复杂催化需求，开展面向反应的定制化结构理性设计．针对目标催化反应的特定需求，开发与反应特性相匹配的定制化几何构型，充分考虑反应器内局部反应环境，如温度与反应物浓度的空间梯度，构建具有可控空间非均一性的催化剂结构，实现催化剂与反应器的精准适配．在此基础上，开发多功能集成核壳催化剂，如兼具吸附-催化-分离功能的一体化催化剂、多活性位点协同的级联催化体系．同时拓展同轴3D打印在新能源转化(如电解水、燃料电池)、精细化工合成等新兴领域的应用，推动技术落地．此外，可结合反应器设计，实现催化剂与反应器的精准适配，进一步提升催化体系的传质/传热效率，降低工业应用成本．(3) 目前同轴3D打印核壳催化剂的制备多停留在实验室小规模水平，规模化生产面临打印效率低、成本偏高、质量稳定性差．未来需开发高效连续式同轴3D打印设备，优化打印流程，提升生产效率．探索低成本墨水配方与后处理工艺，降低贵金属用量，推动非贵金属基3D打印核壳催化剂的产业化应用．同时应建立完善的质量控制体系，保障规模化生产中催化剂结构与性能的一致性．(4) 当前对3D打印核壳催化剂的作用机制研究仍不够深入，尤其是核壳界面相互作用、活性位点演变规律、传质/传热过程与催化性能的构效关系等方面仍需进一步探索．未来可结合原位表征技术(原位XRD、原位电子显微镜等)与理论计算，揭示核壳结构的形成机制与催化反应机理，为催化剂的精准设计提供理论支撑．同时加强3D打印催化技术与其它先进制备技术的融合，创新和拓展催化剂制备思路．

参 考 文 献

[1] Anastas P. T., Kirchhoff M. M., Williamson T. C., *Appl. Catal., A*, **2001**, *221*, 3—13
[2] Lei Z., Sun H., Dong Z., Sun S., Bi C., Zhan J., Wu L., Jia M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 1116—1126
[3] Shen X., Qi G., Liang J., Wang R., Xu J., Deng F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 935—942
[4] Xue Z., Yan W., *Carbon Hydrogen*, **2025**, *27*, 43—51
[5] Han X., Xia H., Tu W., Wei Y., Xue D., Li M., Yan W., Zhang J., Han Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(1), 78—95
[6] Liu P., Wu Q., Chen Z., Xiao F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(4), 646—656
[7] Alkadhem A. M., Perez-Botella E., Pietsch-Braune S., Mohamed H. O., Grande C. A., Heinrich S., Castaño P., *ChemCatChem*, **2025**, e01109
[8] Kumari A., Singh K., Hinrichsen O., Buwa V. V., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *510*, 161695
[9] Tripodi A., Conte F., Rossetti I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*, 908—915
[10] Zhang H., Tang W., Sui X., Li L., Zhang H., Li Y., Zhang X., Liu Z., Wang B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(1), 155—164
[11] Hwa L. C., Rajoo S., Noor A. M., Ahmad N., Uday M. B., *Solid State Mater. Sci.*, **2017**, *21*, 323—347
[12] Wen Y., Xun S., Haoye M., Baichuan S., Peng C., Xuejian L., Kaihong Z., Xuan Y., Jiang P., Shibi L., *Biomater. Sci.*, **2017**, *5*, 1690—1698
[13] Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 209—230
[14] Lawson S., Li X., Thakkar H., Rownaghi A. A., Rezaei F., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 6246—6291
[15] Zhou X., Liu C., *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*, 1701134
[16] Wang R., Gong Y., Wang P., He W., Song Y., Xin M., Jiang Q., Sha Y., Cao T., Song H., Lin W., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 13945—13955
[17] Wang R., Gong Y., Wang P., Zheng A., Wang Z., Sha Y., Jiang Q., Xin M., Cao D., Song H., Lin W., *Addit. Manuf.*, **2024**, *79*, 103890
[18] Zhang J., Zhang G., Song J., Yu F., Wong N. H., Sunarso J., Yang N., Meng B., Tan X., Liu S., *Addit. Manuf.*, **2024**, *80*, 103983
[19] Wei Y., Wang S., Chen M., Han J., Yang G., Wang Q., Di J., Li H., Wu W., Yu J., *Adv. Mater.*, **2023**, *36*, 2302912
[20] Wang M., Wang X., Sun E., Kang Z., Gong F., Hou B., Yang G., Wu M., Zhang F., *Nano-Micro Lett.*, **2025**, *18*, 61
[21] Tian J., Liu L., Nian H., Chen T., Jiang Y., Sha N., Fu R., Zhao Z., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **2025**, 1—63. doi: 10.1080/01614940.2025.2556095
[22] Yu Y., Liu X., Huang F., Huang Q., Yang C., Zhang Y., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *512*, 162408
[23] Khan S., Koç M., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, *174*, 151240
[24] Khoo V., Ng S., Haw C., Ong W., *Small*, **2024**, *20*, 2401278
[25] Rosseau L., Middelkoop V., Willemsen H., Roghair I., Annaland M., *Front. Chem. Eng.*, **2022**, *4*, 834547
[26] Ambrosi A., Pumera M., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 2740—2755
[27] Zhakeyev A., Wang P., Zhang L., Shu W., Wang H., Xuan J., *Adv. Sci. (Weinh)*, **2017**, *4*, 1700187
[28] Gross B. C., Erkal J. L., Lockwood S. Y., Chen C., Spence D. M., *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 3240—3253
[29] Pallottino F., Hakola L., Costa C., Antonucci F., Figorilli S., Seisto A., Menesatti P., *Food Bioprocess Technol.*, **2016**, *9*, 725—733
[30] Chen C., Mehl B. T., Munshi A. S., Townsend A. D., Spence D. M., Martin R. S., *Anal. Methods*, **2016**, *8*, 6005—6012
[31] Browne M. P., Redondo E., Pumera M., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 2783—2810
[32] Zhang M., Li L., Lin Q., Tang M., Wu Y., Ke C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 5154—5158
[33] Tubío C. R., Azuaje J., Escalante L., Coelho A., Guitián F., Sotelo E., Gil A., *J. Catal.*, **2016**, *334*, 110—115
[34] Azuaje J., Tubío C. R., Escalante L., Gómez M., Guitián F., Coelho A., Caamaño O., Gil A., Sotelo E., *Appl. Catal. A*, **2017**, *530*, 203—210
[35] Mohammed A. K., Usgaonkar S., Kanheerampockil F., Karak S., Halder A., Tharkar M., Addicoat M., Ajithkumar T. G., Banerjee R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 8252—8261
[36] Lefevere J., Mullens S., Meynen V., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *349*, 260—268
[37] Lawson S., Farsad A., Adebayo B., Newport K., Schueddig K., Lowrey E., Polo-Garzon F., Rezaei F., Rownaghi A. A., *Adv. Sustainable Syst.*, **2020**, 2000257
[38] Wang S., Bai P., Sun M., Liu W., Li D., Wu W., Yan W., Shang J., Yu J., *Adv. Sci.*, **2019**, *6*, 1901317
[39] Wei Y., Chen M., Ren X., Wang Q., Han J., Wu W., Yang X., Wang S., Yu J., *CCS Chem.*, **2022**, *4*, 1708—1719
[40] Lawson S., Farsad A., Rezaei F., Ludlow D., Rownaghi A. A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 781—794
[41] Feng J., Wei Y., Li X., Wang Q., Wang B., Guo Y., Feng B., Jin E., Yu J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202508226
[42] Huong V. T., Duc B. V., An N. T., Anh T. T. P., Aminabhavi T. M., Vasseghian Y., Joo S. W., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *483*, 149277
[43] Zhou X., Liu C. J., *Catal. Today*, **2020**, *347*, 2—9
[44] Zhao B., Wu J., Liang Z., Liang W., Yang H., Li D., Qin W., Peng M., Sun Y., Jiang L., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*, 2204751
[45] Li X., Rezaei F., Rownaghi A. A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2019**, *276*, 1—12

[46] Gao Y., Yu G., Shu T., Chen Y., Yang W., Liu Y., Long J., Xiong W., Xuan F., *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, *4*, 1900504
[47] Millik S. C., Dostie A. M., Karis D. G., Smith P. T., McKenna M., Chan N., Curtis C. D., Nance E., Theberge A. B., Nelson A., *Biofabrication*, **2019**, *11*, 045009
[48] Brown N. C., Ames D. C., Mueller J., *Nat. Rev. Mater.*, **2025**, *10*, 807—825
[49] Mueller J., Raney J. R., Shea K., Lewis J. A., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, e1705001
[50] Wang Z., Luan C., Zhu Y., Liao G., Liu J., Li X., Yao X., Fu J., *Nano Energy*, **2021**, *90*, 106534
[51] Gao Q., He Y., Fu J.-Z., Liu A., Ma L., *Biomaterials*, **2015**, *61*, 203—215
[52] Frutiger A., Muth J. T., Vogt D. M., Mengüç Y., Campo A., Valentine A. D., Walsh C. J., Lewis J. A., *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 2440—2446
[53] Dai X., Liu L., Ouyang J., Li X., Zhang X., Lan Q., Xu T., *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 1457
[54] Mueller J., Raney J. R., Shea K., Lewis J. A., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1705001
[55] Li D., Wei Y., Zhang T., Bai Y., Qi Y., Han J., Li L., Yu J., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*, 2302912
[56] Wu S., Xu X., Zhang X., Ji Z., Jia X., Wang X., *Addit. Manuf. Front.*, **2024**, *3*, 200167
[57] Diao Z. H., Li H., Guo W., Zheng P. F., Wang B., Ji H. L., Tian Y. J., Sun D., Li L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(3), 20240394(刁振恒, 李昊, 国文, 郑鹏飞, 王斌, 吉洪轮, 田亚杰, 孙德, 李莉. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(3), 20240394)
[58] Wu S., Xu X., Wang Y., Jiang P., Wu J., Jia X., Liu D., Wang X., Ji Z., *Ceram. Int.*, **2024**, *50*, 13662—13670
[59] Li D., Wei Y., Feng J., Han J., Zhang T., *Sep. Purif. Technol.*, **2026**, *382*, 135722
[60] Wen X., Zhang B., Wang W., Ye F., Yue S., Guo H., Gao G., Zhao Y., Fang Q., Nguyen C., Zhang X., Bao J., Robinson J. T., Ajayan P. M., Lou J., *Nat. Mater.*, **2021**, *20*, 1506—1511
[61] Saadi M., Maguire A., Pottackal N. T., Thakur M. S. H., Ikram M. M., Hart A. J., Ajayan P. M., Rahman M. M., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2108855
[62] Zhao H., Chen X., Bhat A., Li Y., Schwank J. W., *Appl. Catal. B*, **2021**, *286*, 119874
[63] Song J., Wang Y., Walter E. D., Washton N. M., Mei D., Kovarik L., Engelhard M. H., Prodinger S., Wang Y., Peden C. H. F., Gao F., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 8214—8227
[64] Tian H., Ping Y., Zhang Y., Zhang Z., Sun L., Liu P., Zhu J., Yang X., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *416*, 126194
[65] Shan Y., He G., Du J., Sun Y., Liu Z., Fu Y., Liu F., Shi X., Yu Y., He H., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 4606
[66] Shan Y., Du J., Zhang Y., Shan W., Shi X., Yu Y., Zhang R., Meng X., Xiao F. S., He H., *Natl. Sci. Rev.*, **2021**, *8*, nwab010
[67] Khivantsev K., Jaegers N. R., Kovarik L., Hanson J. C., Tao F., Tang Y., Zhang X., Koleva I. Z., Aleksandrov H. A., Vayssilov G. N., Wang Y., Gao F., Szanyi J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 16672—16677
[68] Li D., Meng Y., Hao D., Ding Q., Pang L., Yang G., Guo Y., Yu J., Li T., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*, 136779
[69] Li D., Ding Q., Hao D., Han J., Yang G., Pang L., Guo Y., Yu J., Li T., *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, *57*, 19956—19964
[70] Li D., Ding Q., Meng Y., Guo Y., Pang L., Li T., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *322*, 124344
[71] Li J., Tong F., Li Y., Liu X., Guo Y., Wang Y., *Fuel*, **2022**, *321*, 124034
[72] Li X., Sun J., Xue M., Yin J., *J. CO2 Util.*, **2022**, *64*, 102168
[73] Gaitan J. A. H., Nakasaka Y., Yoshikawa T., Nishiyama N., Masuda T., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *464*, 142618
[74] Huang X., Barlocco I., Villa A., Kübel C., Wang D., *Nanoscale Adv.*, **2023**, *5*, 1141—1151
[75] Shen M., Zhang G., Liu J., Liu Y., Zhai J., Zhang H., Yu H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *461*, 141833
[76] Su Y., Fu K., Pang C., Zheng Y., Song C., Ji N., Ma D., Lu X., Liu C., Han R., Liu Q., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56*, 9854—9871
[77] Wu S. N., Zhu P. F., Shi H. Q., Li N., Hu Z. X., Chen S. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(12), 3731—3737(吴帅妮, 朱鹏飞, 石怀启, 李娜, 胡朝霞, 陈守文. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(12), 3731—3737)
[78] Ying Q., Liu Y., Li H., Zhang Y., Wu Z., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *605*, 537—546
[79] Li X., Chen Y., Chen Z., Guo H., Yang S., Ma X., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, *296*, 121364

(Ed.: F, K, V)