

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.010

石墨烯基材料在3D打印领域的研究进展

史雨菲¹, 李小丽², 何天翊¹, 张珠靖², 张静艳², 姜越^{2*}

(1. 河北工程大学 医学院, 河北 邯郸 056000; 2. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056000)

摘要: 石墨烯基材料以其独特的性能被广泛应用于3D打印领域。文章综述了3D打印石墨烯基材料的主要制备方法, 重点论述石墨烯基材料的3D打印工艺和复合材料的种类, 介绍了3D打印成型的石墨烯基材料在传感器、能源、生物医疗领域的应用。在分析当前3D打印石墨烯基材料各种制备技术的优缺点基础上, 针对3D打印石墨烯基材料仍存在的问题和未来发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 石墨烯; 3D打印; 复合材料; 应用

中图分类号: TQ613.71 **文献标识码:** A

Research progress of graphene-based materials in 3D printing field

Shi Yufei¹, Li Xiaoli², He Tianyi¹, Zhang Zhuojing², Zhang Jingyan², Jiang Yue^{2*}

(1. Medical College, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China)

Abstract: Graphene-based materials are widely used in 3D printing due to their unique properties. This paper reviews the main preparation methods of 3D printing graphene-based materials, focuses on the 3D printing process of graphene-based materials and the types of composite materials, and introduces the applications of 3D printing graphene-based materials in the fields of sensors, energy, and biomedical. The advantages and disadvantages of various preparation technologies of 3D printing graphene-based materials are analyzed, and the existing problems and future development trends of 3D printing graphene-based materials are summarized and prospected.

Keywords: graphene; 3D printing; composites; application

石墨烯是由单层碳原子组成的二维平面结构, 该特殊的结构使其表现出许多优异的理化性质。单层石墨烯理论厚度仅为0.35 nm, 强度达130 GPa, 热导率约5000 W·m·K⁻¹, 理论比表面积为2630 m²·g⁻¹, 同时石墨烯还具有高导电率和生物相容性^[1-5]。上述性能使石墨烯广泛应用于储能、生物医学、航空航天等领域^[6-8]。其中, 石墨烯在各种微电子领域包括

电极材料、能源转化储存领域中就能发挥巨大的作用。例如, 石墨烯能够用于柔性电子器件, 并作为填料可以有效促进超级电容器和电池的存储。然而, 石墨烯在工业领域的实际应用仍然受到限制, 主要是由于商品石墨烯成本高, 材料相容性差, 加工技术单一等问题。因此, 发展新的工艺以促进石墨烯基材料的实际应用, 是一个巨大的挑战。

收稿日期: 2022-1-19

修回日期: 2022-1-26

作者简介: 史雨菲(2003—), 女, 本科生, email: 526374776@qq.com

*通信作者: 姜越, email: yuej1986@yeah.net

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2019402213); 河北工程大学博士专项基金资助项目

三维(3D)打印技术是一种以计算机辅助设计为基础,通过逐层堆积材料的方式,实现制造结构可编辑的三维框架的一种工艺^[9]。3D打印技术改变了传统工业制造领域,在能源、微流体、生物医学等方面有着广泛的应用^[10-12]。目前将石墨烯基材料应用于3D打印领域是该方向的研究热点。

3D打印是实现石墨烯基材料结构精确设计和性能优化的重要途径,相比于传统的石墨烯基材料的成型技术,3D打印具有制备工艺简单,材料利用率高,可实现复杂结构的一体化成型等优势。尽管如此,该技术仍然存在一些实际困难,如效率低、成本高以及大规模生产的可行性等,限制了它被大多数行业所采用。因此,为了应对挑战并为相关的工作提供新的思路,了解基于石墨烯基材料的3D打印技术是至关重要的,本文对3D打印石墨烯基材料的制备方法、不同工艺、打印材料的种类、复合材料性能等方面进行了详细的分析和讨论。在综述国内外最新研究进展基础上,针对3D打印石墨烯基复合材料存在的问题和发展趋势进行了总结和展望。

1 3D打印石墨烯基材料的制备方法

3D打印成型最大挑战之一就是材料的可打印性,材料的性能直接决定产品的宏观尺寸的精度、微观孔隙率和相关应用领域。研究发现将石墨烯基材料均匀分散于复合材料中,对复合材料力学、导电等性能的提升有很大的帮助。要实现石墨烯基复合材料的打印,关键取决于材料的分散工艺,使石墨烯在复合材料中能充分混合、均匀分散,才能最大程度发挥复合材料的优势。目前主要的制备方法有溶液混合、熔融混合和原位聚合等方式。

1.1 溶液混合

溶液混合是将石墨烯基材料和其它材料混合于适宜的溶剂中,在搅拌、超声等加工方式下使其均匀分散,去除溶剂后获得石墨烯基复合材料。该方法操作简便,无需特殊设备,应用广泛。由于石墨烯的溶解能力较差,在工业制备中极少使用。氧化石墨烯(GO)因其表面含有大量含氧官能团,使其可以很好地分散于多种溶剂中。本课题组以GO为原料制备出GO/苯胺复合材料,结合3D打印技术在不同基底上制备出叉指电极阵列,然后用氢碘酸还原得到电化学器件,该文章发表于《先进材料》^[13]。

1.2 熔融混合

熔融混合是将石墨烯和相关材料预混合,然后加热使其形成熔融状态,通过搅拌等工艺将石墨烯分散在基质材料中,制得石墨烯基复合材料。该方法主要适用于热塑性聚合物,无需溶剂,可大范围制备。Jie等人^[14]通过熔融共混制备了石墨烯基聚乳酸(PLA)纳米复合材料。在该研究中,PLA被选为聚合物基质,PLA/石墨烯纳米复合材料通过熔融混合后,从3D打印机喷嘴处顺利挤出细丝,最终打印出石墨烯基复合材料的柔性电路。该复合纤维长丝具有优异的电学和力学性能,在有机电子领域有广阔的应用前景。

1.3 原位聚合

原位聚合是将石墨烯基材料与聚合物前驱体或预聚体混合,再通过添加合适的引发剂,发生聚合反应形成石墨烯基复合材料。该方法可将石墨烯均匀地分散于聚合物基体中,且已为许多分散难度较大的体系提供新的解决思路。通过该方法形成的复合材料界面相互作用力更强,可以有效改善复合材料的机械、电学等性能。但聚合反应过程复杂,工艺操作难度大,不易做到大量制备。目前选用的聚合物主要有聚酰亚胺、环氧树脂、聚苯乙烯、聚苯胺、聚乙烯醇等。原位聚合法制备石墨烯/聚合物复合材料的研究仍处于发展初期,其在3D打印领域的应用鲜少报道,有待科学家们进一步研究。

2 石墨烯基材料的3D打印技术

功能材料的快速发展对制造业提出了更高的要求。伴随3D打印技术的发展与完善,3D打印石墨烯基材料的工艺主要可分为基于光的3D打印技术(图1(a)~(b)):立体光固化技术(SLA)和选择性激光烧结技术(SLS)以及基于墨水的3D打印技术(图1(c)~(f)):熔融沉积成型技术(FDM)、直写成型技术(DIW)、喷墨打印成型技术(Inkjet)。不同打印技术制备的石墨烯基器件优劣势不同,需要综合多方面因素进行选择。

2.1 立体光固化成型(SLA)

立体光固化成型(SLA)是一种通过激光逐层固化光致材料的3D打印技术^[17]。主要以光固化聚合物树脂为打印材料,将特定的激光按照设定程序扫描光固化材料表面,使既定区域固化形成特定图形;然后移动一个微小距离,完成新层面的固化,直至制

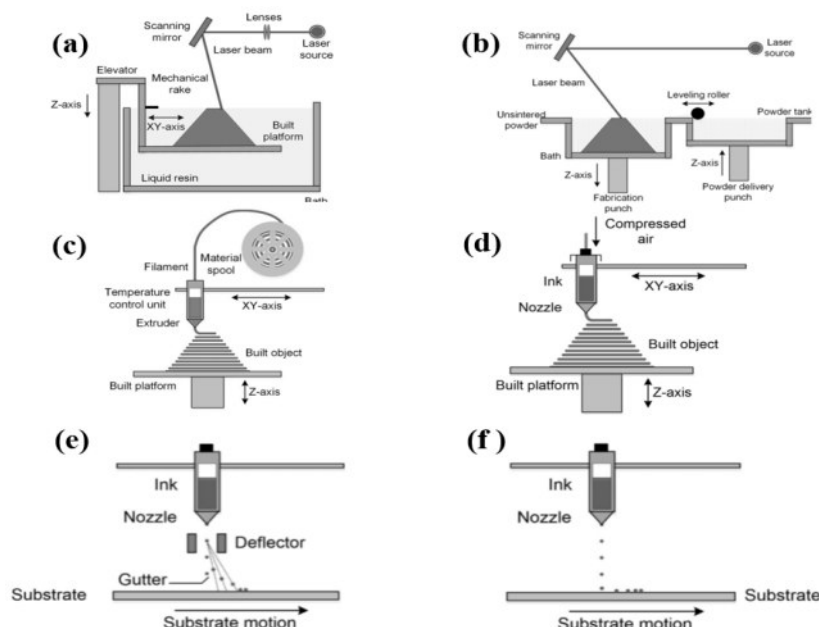


图1 代表性的3D打印技术^[15-16]: (a) 立体光固化成型(SLA), (b) 选择性激光烧结(SLS), (c) 熔融沉积成型(FDM), (d) 直写成型(DIW), (e) 喷墨打印成型(Inkjet)连续喷滴落, (f) 喷墨打印成型(Inkjet)按需滴落

Fig.1 Representation of the most important 3D printing technologies^[15-16]: (a) Stereolithography (SLA), (b) Selective laser sintering (SLS), (c) Fused deposition modeling (FDM), (d) Direct ink writing (DIW), (e) Inkjet printing: continuous inkjet, (f) Inkjet printing: drop-on-demand

件完整成型。SLA技术固化速度快且具有较高的打印精度,并兼具绿色环保特点,拥有广泛的技术前景。但目前SLA技术打印材料成型后,力学性能有待提高。最近,Xiao等人^[18]利用SLA技术3D打印碳纤维-氧化石墨烯(CF-GO)聚合物复合树脂,并对材料使用了低温退火处理工艺,该方法可以有效改善复合材料的机械强度。此外,Palaganas等人^[19]使用SLA技术成功3D打印功能化氧化石墨烯(fGO)纳米复合材料。fGO的掺入导致了材料的机械性能和热性能的改善。文章详细研究了填料浓度、GO添加量、制备后烘烤温度和时间等因素对复合材料力学性能的影响。

2.2 选择性激光烧结(SLS)

选择性激光烧结3D打印是一种应用激光辅助成型的技术。其主要是以粉体成型工艺为基础,利用扑粉滚筒移动,在平台上铺一层粉末材料,再按照程序设定好的激光扫描粉末,烧结选定区域将其固化后逐层沉积得到目标器件。Ambrosio课题组^[20]从石墨烯(GE)包裹的热塑性聚氨酯(TPU)粉末出

发,采用SLS技术成功制备了导电柔性TPU/GE多孔结构(图2)。他们成功地设计了具有不同孔隙率的多孔体系结构,在循环压缩试验中,该产品展现了出色的应变敏感性。与其它成型技术相比较,选用SLS所得的复合材料导电性更好,而GE的加入提高了TPU的热稳定性和玻璃化转变温度。TPU/GE结构的热导率随着孔隙率的增加而显著降低,TPU/GE多孔结构可以用作可穿戴设备中的柔性、高灵敏度和稳定的压阻传感器。

2.3 熔融沉积成型(FDM)

熔融沉积成型主要以热塑性聚合物为原料,该技术是通过高温熔融材料后通过送丝设备引入相应喷嘴处,再根据设定好的程序在基板上做平面运动,将丝状或者液滴状材料按特定形状堆积在基板上,材料快速冷却后最终得到3D打印产品。通过在聚合物中添加不同材料,该技术可以很容易地扩展到各种复合材料的3D打印当中。

Wei等^[21]用FDM方法证明了石墨烯复合材料的3D打印性能。他们首先将GO和丙烯腈-丁二

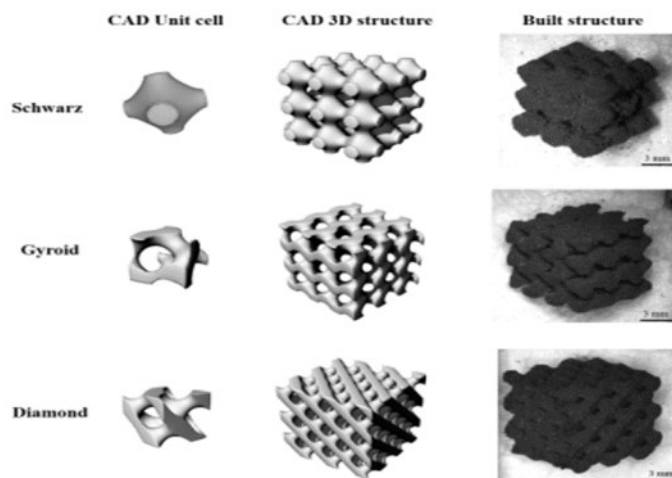


图2 三种设计的多孔结构的可视化^[20]: CAD设计的单元(左列), CAD设计的3×3组合结构(中间列), SLS制备TPU/GE结构的照片(右列)

Fig.2 Visualization of the three designed porous structures^[20]: CAD-designs of the unit cells (left column), CAD-designs of 3×3 assembled structures (center column), photos of the TPU/GE SLS fabricated structures (right column)

烯-苯乙烯(ABS)溶解在N-甲基吡咯烷酮溶液中,GO经化学还原(水合肼)后,从水溶液中沉淀出还原氧化石墨烯(rGO)/ABS粉末。然后将得到的粉末挤压成可用于FDM打印的长丝。通过仔细控制打印温度和参数,作者成功地实现了3D打印产品的制备。

2.4 直写成型(DIW)

直写成型技术DIW是一种基于挤压的3D打印技术,该技术通常借助计算机设计图案,然后通过控制喷头和基板的相对运动,使材料在基板上有序沉积成目标形状横截面,最后逐层堆叠形成设定的三维结构。在DIW技术中,实现高黏度油墨剪切稀释行为是该技术的关键点。

最近,Zhou等人^[22]研究报道了用DIW和约束干燥相结合的方法3D打印基于湿度敏感的GO软机器人(图3)。该方法实现了GO在宏观尺度结构的均匀性。此外,3D打印技术结合受限的干燥过程,特别是通过对角度、位置和方向的精心设计,开发了具有复杂水分驱动能力的机器人。

2.5 喷墨打印成型(Inkjet)

在喷墨打印成型过程中,将材料溶解在溶剂中形成“墨水”,墨水从打印喷头滴落到打印平台,层层积累后形成特定图形,最后通过光照、热处理、冷冻干燥等方式使其固化成型^[23]。该技术是一种廉价且

高通量的方法,广泛用于打印平面或柔性器件的3D微结构。Inkjet技术可分为连续和按需滴落两种形式。Majee等人^[24]制备了一种浓度为($\approx 3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)的可打印淀粉-石墨烯墨水。其中,淀粉作为石墨烯在水中的分散剂,通过优化油墨配方、印刷参数和退火条件,该产品可广泛应用于印刷柔性电子领域。Silvestri等人^[25]研究了一种具有生物响应性、电活性和喷墨打印能力的石墨烯墨水。水基配方的设计符合酶活性的同时兼顾喷墨打印的要求。墨水可以容易地用DNA片段、RNA片段、细胞或抗体进行修饰,并用于不同类型传感器的工业生产。该墨水的高效电化学性能以及在生物传感中应用得到了证明。

3 3D打印石墨烯基材料的复合

3D打印工艺的出现可以更好地解决复合材料特殊结构的设计和形成。3D打印材料是3D打印技术发展的重要组成部分。目前,3D打印材料主要包括热塑性塑料、光硬化树脂、陶瓷材料、橡胶材料、金属材料等。上述打印材料已经难以满足当前发展的需求。石墨烯因其具有良好的理化性能,作为3D打印的新兴材料,可用来提高打印产品的力学性能、加工性能、耐热性、耐腐蚀性、化学稳定性等。石墨烯基复合材料的诞生极大地扩展了3D打印产品的

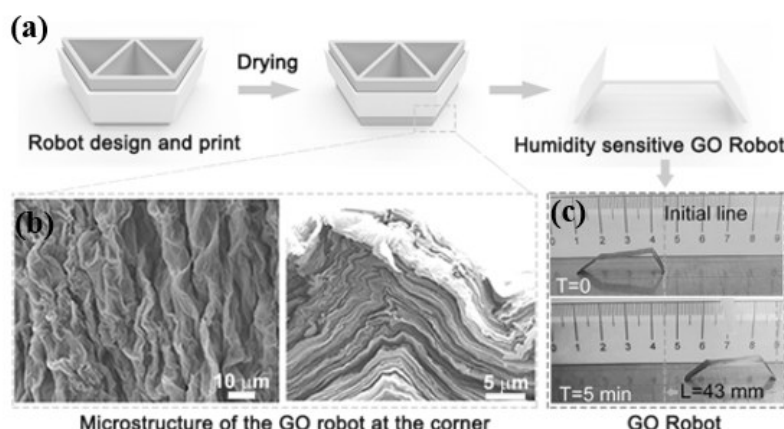


图3 (a) 机器人设计和打印示意图, (b) 拐角处GO机器人的微观结构, (c) 湿度引发GO机器人的折叠和展开过程^[22]

Fig.3 (a) Schematic diagram for the robot design and print, (b) Microstructure of the GO robot at the corner, (c) Humidity triggering the folding and unfolding process of the GO robot^[22]

应用领域。利用石墨烯材料的特性,对石墨烯与金属、聚合物以及陶瓷等材料进行加工,再通过3D打印工艺构造出具有精细结构的产品,已成为一个全新的研究方向。

3.1 石墨烯基金属复合材料

石墨烯及其衍生物由于具备优异的综合性能,将石墨烯基材料添加到金属材料中,将会为传统金属材料带来更多的可能性,开发其与金属的功能性复合是未来科学研究的一部分。石墨烯目前是金属基复合材料中最有前途的填料之一。

Hu等^[26]利用球磨法制备出不同比例的石墨烯和铝粉的混合物,然后通过激光3D打印制备石墨

烯-铝粉基复合材料。通过多种表征手段证实复合材料中石墨烯的存在。此外,文章还研究了石墨烯增强铝基复合材料的微观结构和性能,该复合材料的硬度与纯铝相比有了显著的增加。Li等人^[27]在文章中展示了一种新型的激光诱导3D打印石墨烯/镍泡沫超级电容器电极,激光退火增强了石墨烯和镍之间的晶格匹配,导致其具有大面积比电容($995 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)、高电导率($359712 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)、高保持率和功率密度($9.39 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) (图4)。通过上述电极组装好的器件作为便携式电源可以为智能手机和其他设备充电。

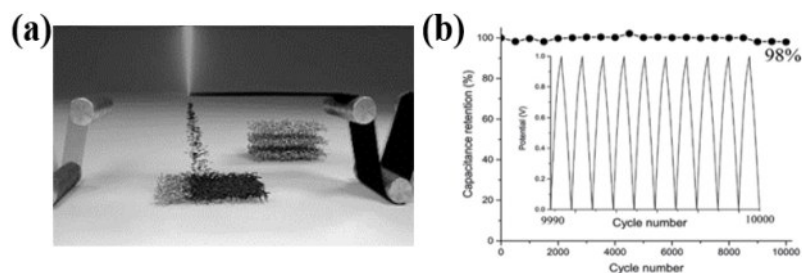


图4 (a) 石墨烯在镍泡沫上的初始沉积成为第一层, (b) 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下重复循环 10 000 圈的电容保持率^[27]

Fig.4 (a) Initial deposition of graphene onto the nickel foam becomes the first layer, (b) Capacitance retention under repeated cycling at a current density of $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 10000 cycles^[27]

3.2 石墨烯基聚合物

研究人员将石墨烯添加到不同的聚合物基体

中,发现其可显著改善聚合物力学、电学、热学等方面的性能。将石墨烯基聚合物复合材料应用于3D

打印技术,可以实现快速制造功能性复杂结构的产品。

Wajahat 等人^[28]制备了一种高负载 Fe_3O_4 功能化石墨烯聚合物(FGP)油墨。油墨由 Fe_3O_4 纳米颗粒(NP)、石墨烯微片(GMF)和羟丙基纤维素(HPC)组

成,通过使用逐层打印方法成功制备各种微结构,包括蜂窝、金字塔、网格和正方形(图 5 所示)。其中 GMF 充当导电和支撑材料, Fe_3O_4 NP 用作磁性填料。该打印对象显示出约 $580 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电导率和 $15.8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 的磁性。

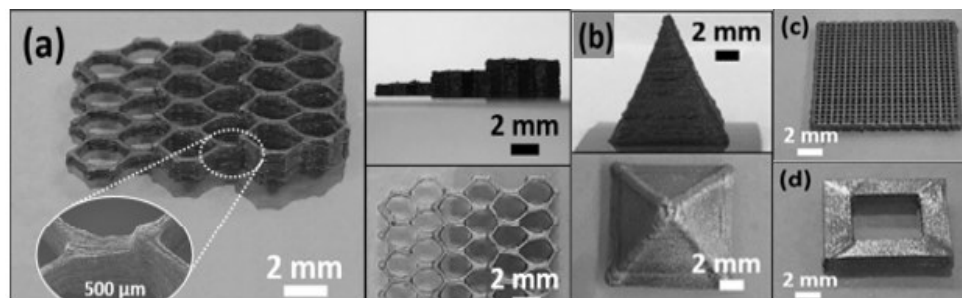


图 5 3D 打印(a)蜂窝,(b)金字塔,(c)网格和(d)正方形 FGP 结构的数码照片^[28]

Fig.5 Digital photographs of the 3D printed FGP architectures with shapes of (a)honeycomb, (b) pyramid, (c)grid and (d)square^[28]

3.3 石墨烯基陶瓷

陶瓷具有优异的热稳定性、耐腐蚀性和耐磨损性,但是同时脆性较大,易断裂。研究表明,将氧化石墨烯或石墨烯作为增强相添加到陶瓷复合材料中,可明显改善复合材料的抗弯曲强度、断裂韧性和导电性能。而传统石墨烯/SiC 复合材料多为将两者直接混合,容易使石墨烯堆积团聚,分散不均导致复合材料无法发挥优异性能。Tubio 等人^[29]通过 3D 打印技术结合热还原手段制备了一种具有复杂三维结构的还原氧化石墨烯(rGO)和 Al_2O_3 复合材料。适用于 3D 打印的墨水是由具有不同 GO 含量

(0.5 wt.%、1.0 wt.%和 5.0 wt.%)的 Al_2O_3 组成,GO 含量的增加会导致材料的黏度、应力和弹性模量增加。最后通过 3D 打印技术结合热还原制备出具有特殊结构(图 6)的 rGO- Al_2O_3 复合材料。Roman-Manso 等人^[30]通过 DIW 法获得具有三维多孔结构的石墨烯/陶瓷复合材料。它由含有 SiC 陶瓷粉末和石墨烯纳米片均匀混合物打印成型,然后通过无压等离子活化烧结将物体固化。文章中所开发的材料将石墨烯陶瓷复合材料的高机械稳定性和导电性与分层设计的 3D 结构的固有特性结合在一起。

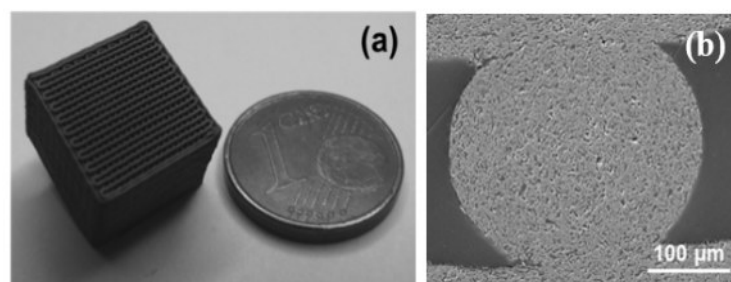


图 6 (a) 体积分数 10% 的 GNPs/SiC 烧结支架视图,(b) GNPs/SiC 复合材料烧结棒间连接的抛光面的代表性 FESEM 显微照片^[29]

Fig.6 (a) View of a 10 vol.% GNPs/SiC sintered scaffold, (b) Representative FESEM micrographs of the polished surfaces of contacts between sintered rods of GNPs/SiC composites^[29]

4 3D打印石墨烯基材料的应用

石墨烯以其优越的性能及不同的修饰方法,使石墨烯基复合材料在多个领域展现出良好的应用前景,成为近年来热门的研究方向。石墨烯和其他材料的复合可以充分发挥两者优点,与此同时3D打印技术也为复合材料的制备提供精细的三维结构,使其在不同领域上拥有更多的可能性。

4.1 3D打印石墨烯基材料在传感领域中的应用

基于优良的电、磁和光性能,可用于3D打印的石墨烯基材料成为传感领域中不可或缺的组成部分,对于实现传感器的高灵敏度、快速响应、可穿戴性、低成本等具有重要意义。结合石墨烯和3D打印技术两者之间的优势,开发出新型传感器是目前研究者主要从事的工作。

Guo等人^[31]论文中展示了一种基于剪切稀化和冰生长抑制机制的3D打印层状石墨烯气凝胶(LGA)。设计狭缝挤压打印头用于生产剪切稀化GO水基分散体。层状3D结构有利于提高石墨烯

气凝胶的导电性、电磁干扰(EMI)、屏蔽效率(SE)和压力敏感性。将叔丁醇添加到GO水基分散体中,以抑制冰的生长。在对印刷的GO样品进行冷冻干燥和化学还原后,制备轻质LGA。与传统方法相比,该产品具有更好的尺寸和形状可伸缩自由度。LGA的电导率高达 $705.6\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,并且还可用作压电压力传感器,具有高压压缩应力和快速响应时间。

Cao等人^[32]受人类皮肤双机械感受器协同策略的启发,通过3D打印技术制备出具有蜂窝微结构组成的层压石墨烯压力传感材料。基于这种层压石墨烯,压阻式压力传感器可以实现1 Pa的超低检测限,超宽检测范围(1 Pa~400 kPa),在1 Pa~13 kPa和13~400 kPa的压力区,灵敏度分别为 3.10 和 0.22 kPa^{-1} ,此外,基于这种层压石墨烯的皮肤可实现压力/重量的定量检测(图7所示)。这种层压石墨烯压力传感材料证明了集成到柔性大面积电子皮肤中的可行性,这在如电子皮肤、生理信号监测和人机界面等方面显示出巨大的应用潜力。

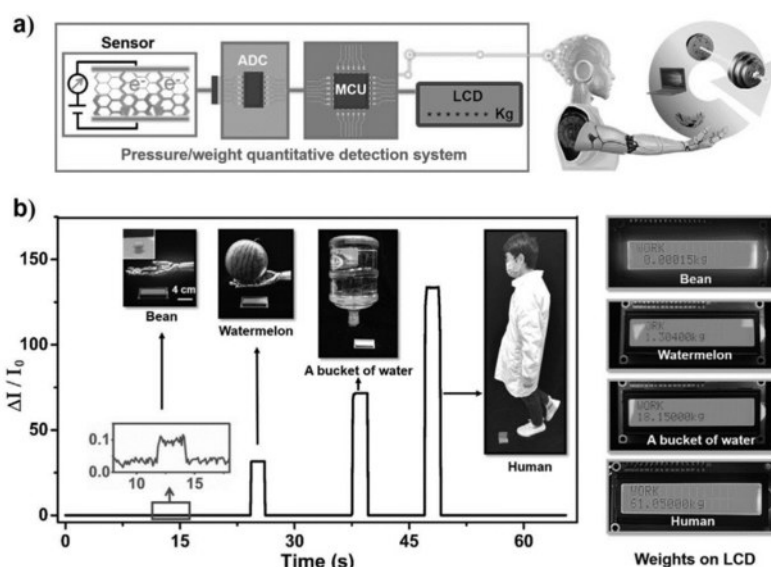


图7 3D打印层压石墨烯压力传感材料集成的重量定量检测装置^[32]: (a) 设备系统示意图, (b) 不同对象对应的电流信号(左)和重量显示(右)

Fig.7 Weight quantitative detection devices integrated by 3D printed laminated graphene pressure sensing material^[32]: (a) Schematic diagram of the device system, (b) The current signals corresponding to different objects (left) and the displays of the weight indications (right)

4.2 3D打印石墨烯基材料在能源领域中的应用

随着人们对电子设备的需求日益增加,具有高

性能、便携、稳定的器件的开发,成为研究的热点。因石墨烯具有大比表面积、高导电率等特点,同时

3D 打印已经可以实现规模化制备形状可控、结构可设计的器件, 3D 打印石墨烯基材料已被广泛用于超级电容器和锂离子电池等领域, 且制备的器件具有显著的性能优势。除超级电容器和锂离子电池外, 3D 打印石墨烯基材料还有望应用于锂硫电池、燃料电池、太阳能电池等众多储能元件中。

Hu Liangbing 及其合作者^[33]采用 3D 打印技术低成本、高效率的制备出柔性全纤维锂离子电池。

正负极分别是磷酸铁锂与钛酸锂和碳纳米管混合的具有高粘度的电极活性物质。两种纤维电极在半电池状态下均具有良好的柔韧性和电化学性能。将上述物质和凝胶聚合物电解质组装成纤维锂离子电池, 其电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有约 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 并且保持了纤维电极的良好柔性, 这一新型电极可应用于可穿戴电子织物(图 8 所示)。

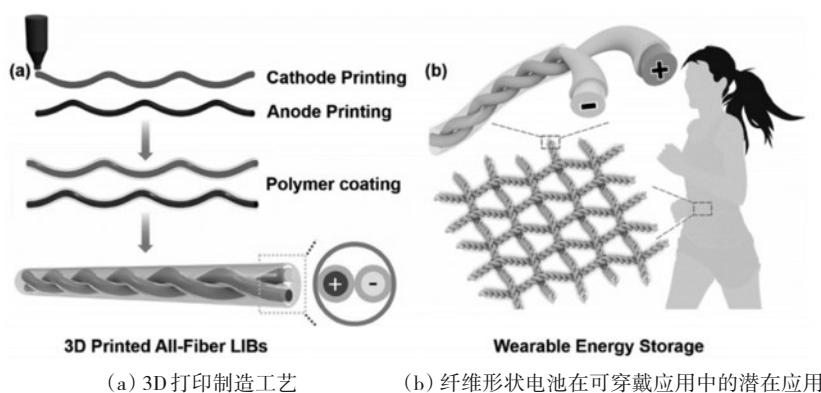


图 8 3D 打印全纤维柔性锂离子电池的设计概念和制造过程示意图^[33]

Fig.8 Schematic of the design concept and fabrication process of 3D printed all-fiber flexible LIBs^[33]

为进一步提升电池性能, Hu 课题组^[34]开发了基于 GO 的复合油墨电极和固态电解质油墨, 以实现全组分 3D 打印锂离子电池。其中 LiFePO_4 /氧化石墨烯作为正极浆料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /氧化石墨烯作为负极浆料。 Al_2O_3 纳米颗粒和聚偏氟乙烯(PVDF)-六

氟丙烯(HFP)共聚物的复合浆料, 作为固态电解质和隔膜。3D 打印的过程一共分为三步, 即分别打印负极、正极和电解质/隔膜, 因此可方便实现全电池的快速打印(如图 9 所示)。

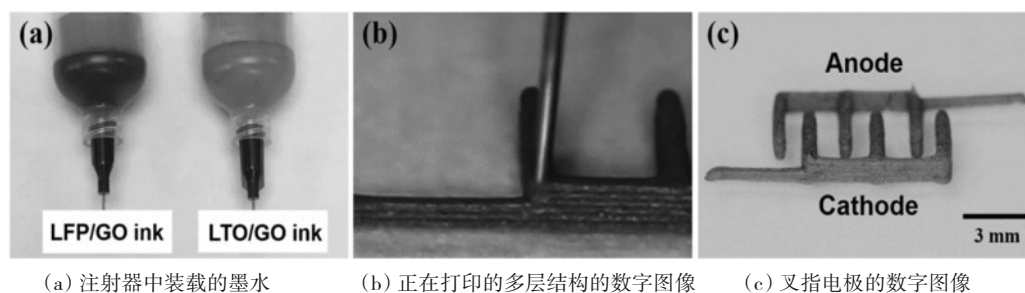


图 9 3D 打印电极^[34]

Fig.9 3D printing of electrodes^[34]

4.3 3D 打印石墨烯基材料在生物医学工程领域中的应用

3D 打印技术可以对材料结构实现精确的设计, 上述可个性化定制的材料对于生物医学技术的进步具有重要意义。新近发展的石墨烯基材料的 3D 打

印在医学领域展现出极大的优势。目前, 该材料主要用于生物支架的制备, 为保证其安全性, 还需要更多的研究和进一步的临床实验。

Zhang 等人^[35]通过低温 3D 打印制备了聚乳酸-羟基乙酸共聚物/ β -磷酸三钙/氧化石墨烯骨组织工

程支架,该支架具备优良的生物相容性、机械性能和生物安全性。在GO含量低于0.1 wt.%时,可用于骨组织工程支架材料的制备。为进一步促进支架的成骨效果,将多肽负载到GO上,该支架为骨修复材料提供了可能性。进一步将氯己定修饰到上述支架,制备出具有抗菌的支架材料,该材料在治疗感染的骨缺损方面具有极大的应用潜力。Misra等人^[36]

开发了一种新的聚合物基质纳米复合材料,用于3D打印负载药物的个性化支架,并研究了其在离体猪心脏中应用的可行性,如图10所示。该材料是在聚-1-己内酯(PCL)中加入石墨烯纳米片(GR),研究发现PCL-GR支架表现出优异的机械性能。体外分析证实PCL-GR支架是细胞生长的无毒移植体。

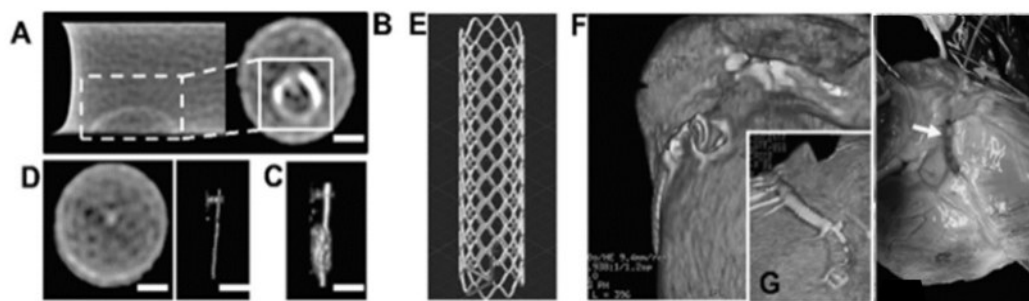


图10 在离体条件下在猪心脏中使用3D打印PCL-GR支架的可行性研究^[36]

Fig.10 Feasibility study of using 3D-printed PCL-GR stent in pig heart in an ex vivo condition^[36]

5 总结与展望

综上,将3D打印技术应用于石墨烯基复合材料,不仅可以丰富石墨烯宏观体构筑的手段,继而进行性能调控;并且随着这项技术的不断进步,3D打印技术为先进材料的制造提供了更多的可能性。目前,正在从单一材料的打印发展到复合材料的打印。许多新的技术或概念被引入用来快速制备更高精度和质量的打印体系。目前,将石墨烯基材料引入3D打印技术还存在一些困难和挑战。首先,可用于石墨烯基材料的3D打印技术仍然有限。其次,材料的可打印性、生物相容性和分散性,需要进一步研究。此外,材料复合后,复合材料的性能能否提高成为目前亟待解决的问题。迄今为止,大规模生产的可行性尚未实现。针对这些问题,开发出均匀分布、可打印性好、功能性突出、性能良好的石墨烯基复合材料将会是未来研究重点。

参考文献

[1] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature, 2007, 446 (7131): 60-63.
[2] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.

[3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
[4] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308-1308.
[5] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
[6] Mu Y, Han M, Li J, et al. Growing vertical graphene sheets on natural graphite for fast charging lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2021, 173: 477-484.
[7] Yang K, Wan J, Zhang S, et al. In vivo pharmacokinetics, long-term biodistribution, and toxicology of PEGylated graphene in mice[J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 516-522.
[8] Novoselov K S, Morozov S V, Mohinddin T M G, et al. Electronic properties of graphene[J]. Physica Status Solidi (b), 2007, 244(11): 4106-4111.
[9] Goyanes A, Wang J, Buanz A, et al. 3D printing of medicines: engineering novel oral devices with unique design and drug release characteristics[J]. Molecular Pharmaceutics, 2015, 12(11): 4077-4084.
[10] Zeng L, Li P, Yao Y, et al. Recent progresses of 3D printing technologies for structural energy storage devices[J]. Materials Today Nano, 2020, 12: 100094.
[11] Bhattacharjee N, Urrios A, Kang S, et al. The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics[J]. Lab on a Chip, 2016, 16(10): 1720-1742.

- [12] Murphy S V, Atala A. 3D bioprinting of tissues and organs[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(8): 773-785.
- [13] Jiang Y, Shao H, Li C, et al. Versatile graphene oxide putty-like material[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(46): 10287-10292.
- [14] Zhang D, Chi B, Li B, et al. Fabrication of highly conductive graphene flexible circuits by 3D printing[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217: 79-86.
- [15] Rossi S, Puglisi A, Benaglia M. Additive manufacturing technologies: 3D printing in organic synthesis[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(7): 1512-1525.
- [16] Solís Pinargote N W, Smirnov A, Peretyagin N, et al. Direct ink writing technology (3d printing) of graphene-based ceramic nanocomposites: A review[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1300.
- [17] Melchels F P W, Feijen J, Grijpma D W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(24): 6121-6130.
- [18] Xiao R, Ding M, Wang Y, et al. Stereolithography (SLA) 3D printing of carbon fiber-graphene oxide (CF-GO) reinforced polymer lattices[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(23): 235702.
- [19] Palaganas J O, Palaganas N B, Ramos L J I, et al. 3D printing of covalent functionalized graphene oxide nanocomposite via stereolithography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46034-46043.
- [20] Ronca A, Rollo G, Cerruti P, et al. Selective laser sintering fabricated thermoplastic polyurethane/graphene cellular structures with tailorable properties and high strain sensitivity[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(5): 864.
- [21] Wei X, Li D, Jiang W, et al. 3D printable graphene composite[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-7.
- [22] Zhou G X, Yu Y G, Yang Z H, et al. 3D printing graphene oxide soft robotics[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3664-3673.
- [23] Singh M, Haverinen H M, Dhagat P, et al. Inkjet printing —process and its applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 673-685.
- [24] Majee S, Zhao W, Sugunan A, et al. Highly conductive films by rapid photonic annealing of inkjet printable starch-graphene ink[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(5): 2101884.
- [25] Silvestri A, Criado A, Poletti F, et al. Bioresponsive, electroactive, and inkjet-printable graphene-based inks [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(2): 2105028.
- [26] Hu Z, Chen F, Xu J, et al. 3D printing graphene-aluminum nanocomposites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 269-276.
- [27] Li G, Mo X, Law W C, et al. 3D printed graphene/nickel electrodes for high areal capacitance electrochemical storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(8): 4055-4062.
- [28] Wajahat M, Kim J H, Ahn J, et al. 3D printing of Fe₃O₄ functionalized graphene-polymer (FGP) composite microarchitectures[J]. *Carbon*, 2020, 167: 278-284.
- [29] Tubío C R, Rama A, Gómez M, et al. 3D-printed graphene-Al₂O₃ composites with complex mesoscale architecture[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5): 5760-5767.
- [30] Roman-Manso B, Figueiredo F M, Achiaga B, et al. Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites[J]. *Carbon*, 2016, 100: 318-328.
- [31] Guo H, Hua T, Qin J, et al. A new strategy of 3D printing lightweight lamellar graphene aerogels for electromagnetic interference shielding and piezoresistive sensor applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 25: 2101699.
- [32] Cao K, Wu M, Bai J, et al. Beyond skin pressure sensing: 3D printed laminated graphene pressure sensing material combines extremely low detection limits with wide detection range[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2202360.
- [33] Wang Y, Chen C, Xie H, et al. 3D-printed all-fiber Li-ion battery toward wearable energy storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1703140.
- [34] Fu K, Wang Y, Yan C, et al. Graphene oxide-based electrode inks for 3D-printed lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2587-2594.
- [35] Zhang Y, Wang C, Fu L, et al. Fabrication and application of novel porous scaffold in situ-loaded graphene oxide and osteogenic peptide by cryogenic 3D printing for repairing critical-sized bone defect[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1669.
- [36] Misra S K, Ostadhossein F, Babu R, et al. 3D-printed multidrug-eluting stent from graphene-nanoplatelet-doped biodegradable polymer composite[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(11): 1700008.