

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3.022:546.824-31

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3D-ПЕЧАТЬ ИЗ СУСПЕНЗИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ТИТАНА

© 2020 г. Д. А. Козлов^{a, b}, С. А. Тихонова^a, П. В. Евдокимов^{a, b}, В. И. Путляев^a, А. В. Гаршев^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: garshv@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 04.08.2020 г.

В связи с широким применением диоксида титана в последние годы возникает все больше подходов к трехмерной печати материалов на его основе, среди которых наиболее перспективным из-за высокого разрешения и низких энергозатрат остается стереолитографическая 3D-печать. В представленной работе исследовано влияние кристалличности диоксида титана как на свойства получаемых суспензий для стереолитографической печати, так и на спекаемость напечатанных объемных материалов. Показано, что использование в качестве прекурсора аморфного диоксида титана позволяет увеличить долю неорганической фазы в суспензии, за счет этого достигается значительно меньшая усадка при спекании. Несмотря на высокие значения критической энергии полимеризации и низкую фоточувствительность получаемых суспензий, использование аморфного диоксида титана позволило в результате высокотемпературного отжига полностью удалить полимерное связующее без значительной деформации напечатанных образцов.

Ключевые слова: диоксид титана, аморфная фаза, стереолитография, 3D-печать

DOI: 10.31857/S0044457X20120090

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой химической и термической стабильности, а также низкой стоимости и простоте получения диоксид титана и материалы на его основе находят широкое применение в катализе и гетерогенном фотокатализе [1–6], в качестве материалов для сорбции и очистки [7, 8], в биомедицине [9–12]. При этом во многих областях применения важным аспектом является не только фазовый и химический состав таких материалов, а также их геометрия, площадь поверхности, микро- и макропористость. В таких случаях для контроля геометрических параметров материалов наиболее подходящим способом может служить 3D-печать [13–18]. Данный подход хорошо зарекомендовал себя для изготовления материалов на основе диоксида титана для фотокаталитического и биомедицинского назначения [19–26].

Среди методов трехмерной печати материалов на основе диоксида титана наиболее развитыми являются термоэкструзионный метод [19, 20] и робокастинг [21–24]. Несмотря на то, что изготовленные термоэкструзионным методом материалы демонстрируют высокие фотокаталитические [20] и биоактивные свойства [12], суще-

ственным недостатком данного метода является низкая разрешающая способность при трехмерной печати. Основными преимуществами при изготовлении материалов на основе диоксида титана методом робокастинга являются высокие значения удельной площади поверхности и возможность полного удаления органического связующего. При этом полученные материалы демонстрируют высокие значения сорбционной и фотокаталитической активности [23–26]. Однако данный метод не позволяет широко варьировать геометрию получаемых материалов.

Альтернативными методами являются метод селективного лазерного плавления титана с последующим окислением поверхности [27] и стереолитографическая трехмерная печать. Несмотря на высокую разрешающую способность обоих методов, стереолитографическая 3D-печать – существенно менее энергозатратный и доступный метод.

В ряде исследований при стереолитографической 3D-печати материалов на основе диоксида титана в качестве титансодержащих прекурсоров используют акрилатные комплексы титана, благодаря чему при фотополимеризации происходит встраивание титана в структуру полимера [28, 29].

Последующий отжиг приводит к удалению полимерного каркаса и спеканию керамики диоксида титана только в случае высоких концентраций титанового комплекса. Увеличения доли титаносодержащего прекурсора можно достичь за счет использования при печати суспензий диоксида титана с мономерами [30]. Этот подход объединяет высокую разрешающую способность стереолитографического метода трехмерной печати и высокую загрузку исходного материала титаносодержащим прекурсором. Однако не известны работы, в которых бы отмечалось полное удаление полимерного связующего после стереолитографической печати суспензиями диоксида титана, что может быть связано с плохой спекаемостью кристаллических порошков и значительными различиями в температурах разложения полимерного связующего и фазового перехода диоксида титана. Эти недостатки могут быть устранены при использовании аморфного диоксида титана вследствие большего массопереноса в аморфных материалах, а также кристаллизации при температурах ниже температур фазовых переходов в TiO_2 . В связи с этим актуальным является исследование суспензий аморфного диоксида титана для стереолитографической трехмерной печати, а также спекаемости напечатанных материалов.

В настоящей работе был проведен анализ фоточувствительных суспензий аморфного и кристаллического диоксида титана, из которых методом стереолитографической 3D-печати были изготовлены материалы на основе диоксида титана с полным удалением полимерного связующего без значительного разрушения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление объемных материалов на основе диоксида титана проводили методом стереолитографической печати из светоотверждаемых суспензий мономеров и порошка диоксида титана различного фазового состава с последующим отжигом. В качестве наполнителей фоточувствительных суспензий были выбраны кристаллический и аморфный диоксид титана. В качестве кристаллического диоксида титана использовали коммерческий порошок TiO_2 (Hombikat). Аморфный диоксид титана получали методом гидролиза TiCl_4 по следующей методике. К 500 мл охлажденного до 0°C 10%-ного водного раствора аммиака (ч. д. а.) по каплям добавляли 50 мл TiCl_4 (99.9%, Aldrich). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин, после чего осадок отделяли центрифугированием и дважды промывали дистиллированной водой. Для удаления остатков сопутствующих продуктов реакции полученный осадок подвергали диализу в дистиллированной воде до тех пор, пока значение проводимости не опускалось ниже $30 \mu\text{См/см}$. По-

лученный аморфный диоксид титана сушили при 80°C в течение 12 ч, образец был промаркирован am_TiO_2 .

Фоточувствительные суспензии изготавливали с использованием коммерчески доступной смеси мономеров для стереолитографической печати HighTemp (Formlabs, США). Для уменьшения вязкости в состав всех суспензий в качестве поверхностно-активного вещества добавляли 1% диспергирующей добавки ВУК 985. При изготовлении суспензий нанокристаллического диоксида титана Hombikat использовали 12–30 мас. % TiO_2 , полученные суспензии маркировали Hombikat (HT) X%, где X – массовая доля TiO_2 . При использовании аморфного диоксида титана в состав суспензии добавляли 20–50 мас. % порошка am_TiO_2 , полученные суспензии маркировали am_TiO_2 (HT) X%, где X – массовая доля TiO_2 .

Для печати титаносодержащих материалов с заданной геометрией из полученных суспензий и определения фоточувствительности и критической энергии полимеризации суспензий использовали трехмерный стереолитографический DLP-принтер Ember (Autodesk, США). Длина волны излучения – 405 нм, мощность – 34.1 мДж/см^2 , латеральное разрешение – 50 мкм. Послойное разбиение и загрузку модели для печати на принтер проводили с использованием программного обеспечения Print Studio (Autodesk, США). Для исследования глубины полимеризации полученные суспензии облучали в течение различного времени (1–120 с) и измеряли толщину полученных образцов. В качестве проецируемого изображения был выбран круг диаметром 5 мм, толщину измеряли с помощью микрометра. Для определения фоточувствительности и критической энергии полимеризации полученных суспензий зависимость глубины полимеризации от дозы облучения аппроксимировали линейной зависимостью в полулогарифмических координатах согласно уравнению Джейкобса [31]:

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right), \quad (1)$$

где C_d – глубина фотополимеризации, D_p – фоточувствительность, E_c – критическая энергия фотополимеризации, E_0 – энергия излучения.

После стереолитографической печати образцы промывали изопропиловым спиртом (ч. д. а.) для удаления остатков мономеров и отжигали при 700 и 1000°C .

Исследование методом рентгеновской дифрактометрии проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения и графитового монохроматора. Иденти-

фикацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных ICDD. Полнопрофильный анализ дифрактограмм методом Ле-Бейля проводили с использованием бесплатного программного пакета Jana2006 [32]. Размер областей когерентного рассеяния оценивали с помощью формулы Шеррера:

$$p = \frac{180K\lambda}{\pi X}, \quad (2)$$

где K – параметр формы частиц (принимали равным 0,9), λ – длина волны рентгеновского излучения, X – параметры уширения профиля рентгеновских пиков.

Распределение частиц нанокристаллического диоксида титана по размерам измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Zeta-sizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). В случае образца am_TiO_2 распределение частиц по размерам определяли методом статического светорассеяния с использованием лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия). Измерения проводили в водной среде, порошки предварительно диспергировали с помощью ультразвуковой обработки.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на микроскопе Leo Supra 50 VP (Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным детектором X-MAX 80 (OxfordInst., Великобритания) при ускоряющем напряжении 10 и 20 кэВ. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием электронного микроскопа Libra 200 MC (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа (РФА), контролируемый гидролиз хлорида титана(IV) в водном растворе аммиака с последующим диализом привел к формированию плохо закристаллизованного диоксида титана, на что указывают уширенные рефлексы образца am_TiO_2 , соответствующие фазам анатаза и брукита (рис. 1). Рассчитанный по формуле (2) размер области когерентного рассеяния составил 5 ± 1 нм, а количественный фазовый анализ с использованием внешнего стандарта корунда позволил рассчитать долю рентгеноаморфной фазы, которая составила $75 \pm 5\%$. Фазовый состав коммерческого диоксида титана Hombikat включает анатаз ($76 \pm 3\%$), рутил ($9 \pm 2\%$) и рентгеноаморфную фазу ($15 \pm 3\%$) (рис. 1). Рассчитанный по формуле (2) размер кристаллитов анатаза и рутила равен 25 ± 2 и 42 ± 4 нм соответственно.

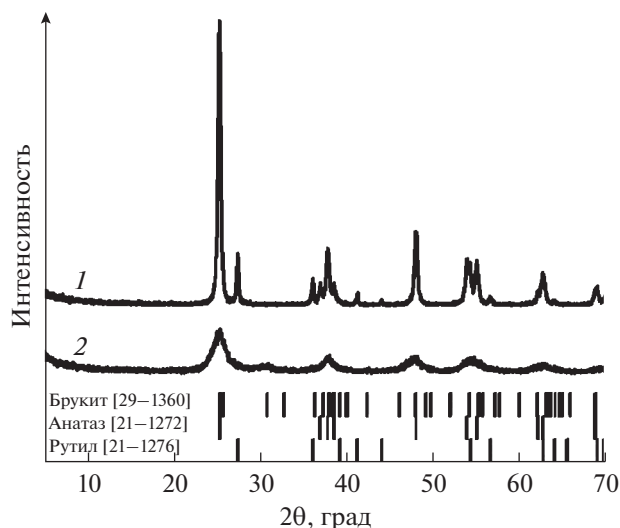


Рис. 1. Дифрактограммы порошков диоксида титана: 1 – Hombikat, 2 – am_TiO_2 .

По результатам гранулометрического анализа (рис. 2), нанокристаллический диоксид титана Hombikat содержит кристаллиты размером 15–80 нм, что хорошо согласуется с данными РФА, тогда как образец am_TiO_2 содержит агломераты размером 0,1–2 мкм. Полученные значения подтверждаются результатами РЭМ и ПЭМ (рис. 3). На изображении ПЭМ образца Hombikat (рис. 3а) видны хорошо ограниченные кристаллиты размером 20–40 нм. По данным РЭМ, частицы порошка am_TiO_2 имеют размеры до 2 мкм (рис. 3б), что в совокупности с результатами РФА указывает на то, что данные агломераты являются аморфной матрицей гидратированного диоксида титана с включениями нанокристаллического анатаза. Согласно РСМА, в составе am_TiO_2 отсутствуют примесные элементы, что подтверждает удаление сопутствующих продуктов реакции в результате диализа.

Результаты измерения глубины полимеризации от дозы облучения суспензий, представленные на рис. 4 в полулогарифмических координатах, носят линейный характер, что согласуется с уравнением (1). Рассчитанные значения фоточувствительности и критической энергии полимеризации суспензий представлены в табл. 1. Фоточувствительность суспензий нанокристаллического диоксида титана составила 10–30 мкм. Полученные значения существенно ниже фоточувствительности используемой смеси мономеров (~400 мкм), что, вероятно, связано с высоким рассеянием излучения на частицах диоксида титана нанометрового размера [33, 34]. Суспензии аморфного диоксида титана имеют большие значения фоточувствительности по сравнению с суспензиями кристаллического TiO_2 (45–55 мкм) из-

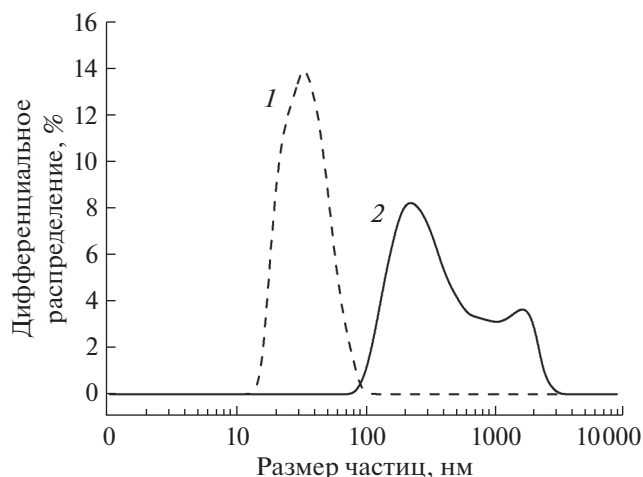


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц по размерам для порошков диоксида титана: 1 – Hombikat, 2 – am_TiO₂.

за большего размера частиц и меньшего рассеяния. Суспензии аморфного диоксида титана обладают также более высокой критической энергией полимеризации, что напрямую связано с концентрацией радикалов, генерирующихся под действием УФ-излучения [35, 36]. В случае суспензий am_TiO₂ частичное поглощение УФ-излучения частицами диоксида титана приводит к увеличению критической энергии полимеризации с ростом доли TiO₂ в суспензии. При облучении суспензий на основе кристаллического диоксида титана помимо поглощения возможна генерация электрон-дырочных пар, которые также приводят к полимеризации мономеров [37], за счет чего критическая энергия полимеризации значительно не увеличивается. Максимальные значения массовой доли диоксида титана 30 и

50% для суспензий кристаллического и аморфного диоксида титана соответственно вызваны высокими значениями вязкости получаемых суспензий. Использование суспензий большей вязкости требует значительно больших скоростей сдвига при трехмерной печати и, соответственно, применения альтернативного оборудования. С помощью значений фоточувствительности и критической энергии полимеризации суспензий Hombikat (НТ) и am_TiO₂ (НТ) были рассчитаны характерные времена экспозиции каждого слоя (табл. 1). При величине шага построения в 50 мкм рассчитано время экспозиции, соответствующее 70–75 мкм для большего связывания слоев.

В качестве модельного объекта для стереолитографической печати был выбран параллелепипед высотой 3 мм с длиной стороны квадратного основания 5 мм. После стереолитографической печати образцы были обожжены при температурах 700 и 1000°C. Эти температуры были выбраны исходя из зависимости фазового состава аморфного диоксида титана от температуры отжига [38]. До 700°C стабильной остается фаза анатаза, в которой полностью кристаллизуется аморфный диоксид титана, а в диапазоне 700–950°C происходит фазовый переход анатаза в рутил.

Результаты измерения линейной усадки образцов после отжига при 1000°C (рис. 5) показали, что увеличение доли диоксида титана в составе образцов закономерно ведет к снижению усадки. При этом в случае образцов, изготовленных из суспензий Hombikat (НТ), после высокотемпературного отжига наблюдалось значительное растрескивание и разрушение образцов (рис. 6а, 6б). Образцы, изготовленные из суспензий аморфного диоксида титана, показывают меньшую усадку без разрушения после отжига, что, вероятно, связано со спеканием при более низких температу-

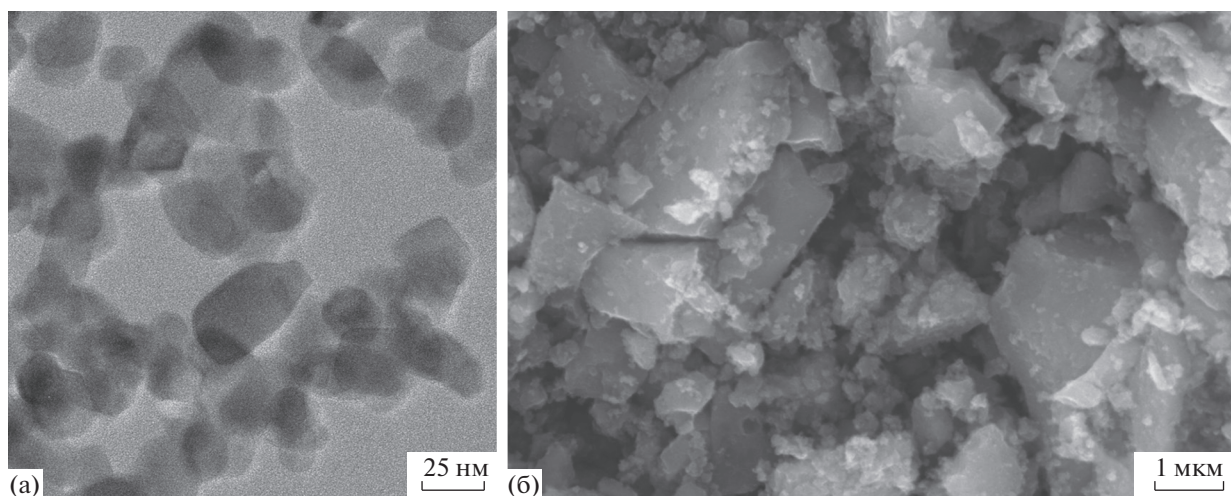


Рис. 3. ПЭМ-изображение диоксида титана Hombikat (а) и РЭМ-изображение образца am_TiO₂ (б).

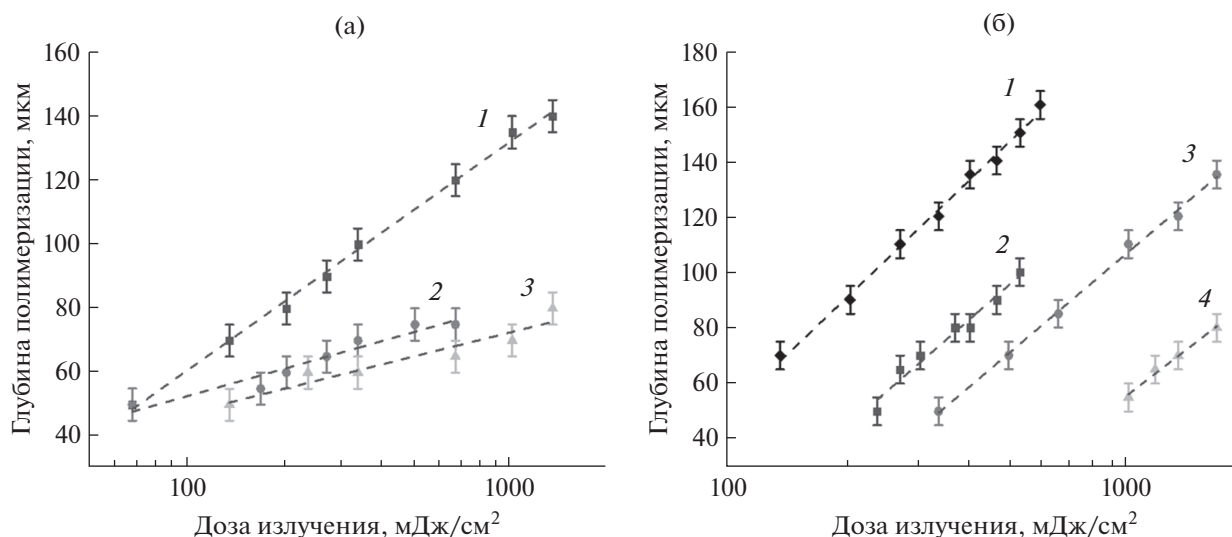


Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации от времени облучения: а – суспензии диоксида титана Hombikat: 1 – 12, 2 – 20, 3 – 30% TiO₂; б – суспензии порошка am-TiO₂: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50% TiO₂.

рах, вызванным как кристаллизацией аморфного диоксида титана, так и связанным с ним массопереносом.

На рис. 6 представлены РЭМ-изображения образцов, изготовленных из суспензий нанокристаллического диоксида титана, после стереолитографической печати и высокотемпературного отжига. Поверхность образца после отжига при 700°C представлена частицами размерами <100 нм, что может свидетельствовать об отсутствии спекания при данной температуре (рис. 6а). Увеличение температуры отжига до 1000°C приводит к значительному укрупнению зерен оксида титана вследствие спекания, вызванного фазовым переходом анатаза в рутил (рис. 6б). При этом структура остается неплотной, а размеры зерен составляют ~300 нм. На РЭМ-изображениях боковых граней образцов Hombikat (НТ) 12 и 30% (рис. 6в, 6г) можно различить характерные периоды, отвечающие шагу построения при стереолитографической печати. В случае образца с содержанием диок-

сида титана 12% заметно значительное расслаивание слоев построения из-за плохого связывания между слоями. Увеличение объемной доли диоксида титана до 30% приводит к большему связыванию слоев, но получаемый образец все еще остается непрочным и разрушается при высокотемпературном отжиге.

Исследование микроструктуры образцов, изготовленных из суспензий аморфного диоксида титана (рис. 7), показало, что вследствие высокотемпературного отжига происходит спекание порошка, в связи с чем наблюдается укрупнение зерен на поверхности образцов. В случае образца с массовой долей диоксида титана 30% (рис. 7а) наблюдается аналогичная слоистая микроструктура, в которой период слоев соответствует шагу построения, а плохое связывание слоев указывает на то, что удаление связующего полимера при отжиге происходит раньше, чем спекание диоксида титана. При использовании 50 мас. % аморфного диоксида титана спекание между слоями проис-

Таблица 1. Характеристики суспензий аморфного и кристаллического диоксида титана

Суспензия	Фоточувствительность, мкм	Критическая энергия полимеризации, мДж/см ²	Толщина слоя при печати, мкм	Время экспозиции одного слоя, с
Hombikat (НТ) 12%	31.1	14	50	5
Hombikat (НТ) 20%	12.4	2	50	15
Hombikat (НТ) 30%	10.9	2	50	35
am-TiO ₂ (НТ) 20%	58.3	42	50	4
am-TiO ₂ (НТ) 30%	54.1	88	50	10
am-TiO ₂ (НТ) 40%	52.7	133	50	15
am-TiO ₂ (НТ) 50%	47.9	316	50	45

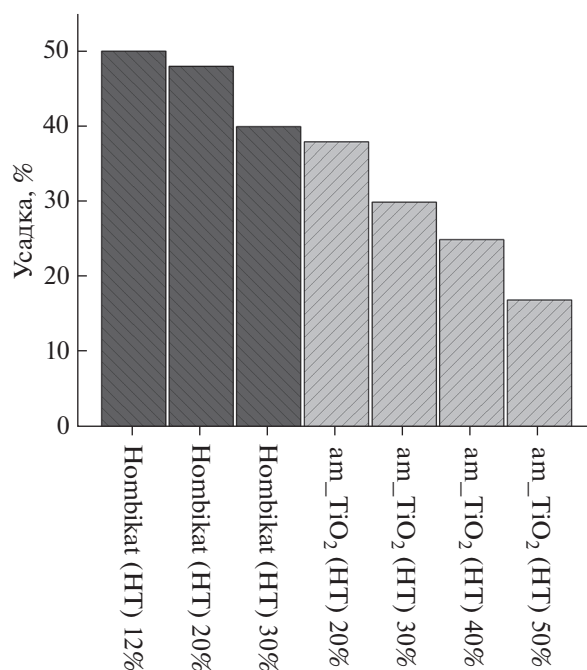


Рис. 5. Линейная усадка образцов диоксида титана после стереолитографической печати и отжига при 1000°C.

ходит эффективнее (рис. 7б), и в результате высокотемпературного отжига удаление связующего полимера не приводит ни к значительному растрескиванию образца, ни к расслаиванию вследствие плохого межслоевого связывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе материалы из диоксида титана были получены методом стереолитографической трехмерной печати. При этом в качестве неорганического компонента в суспензиях использовали нанокристаллический и аморфный диоксид титана. В результате проведенных исследований было показано, что при увеличении доли аморфного диоксида титана в суспензии наблюдается значительное увеличение критической энергии полимеризации. В результате этого существенно возрастает время экспозиции единичного слоя, что в дальнейшем негативно сказывается на разрешающей способности данного метода. Тем не менее, в отличие от нанокристаллического TiO₂, использование аморфного диоксида титана в составе суспензий позволило изготовить объемный образец с полным удалением полимерного связующего без значительного растрескивания и рассла-

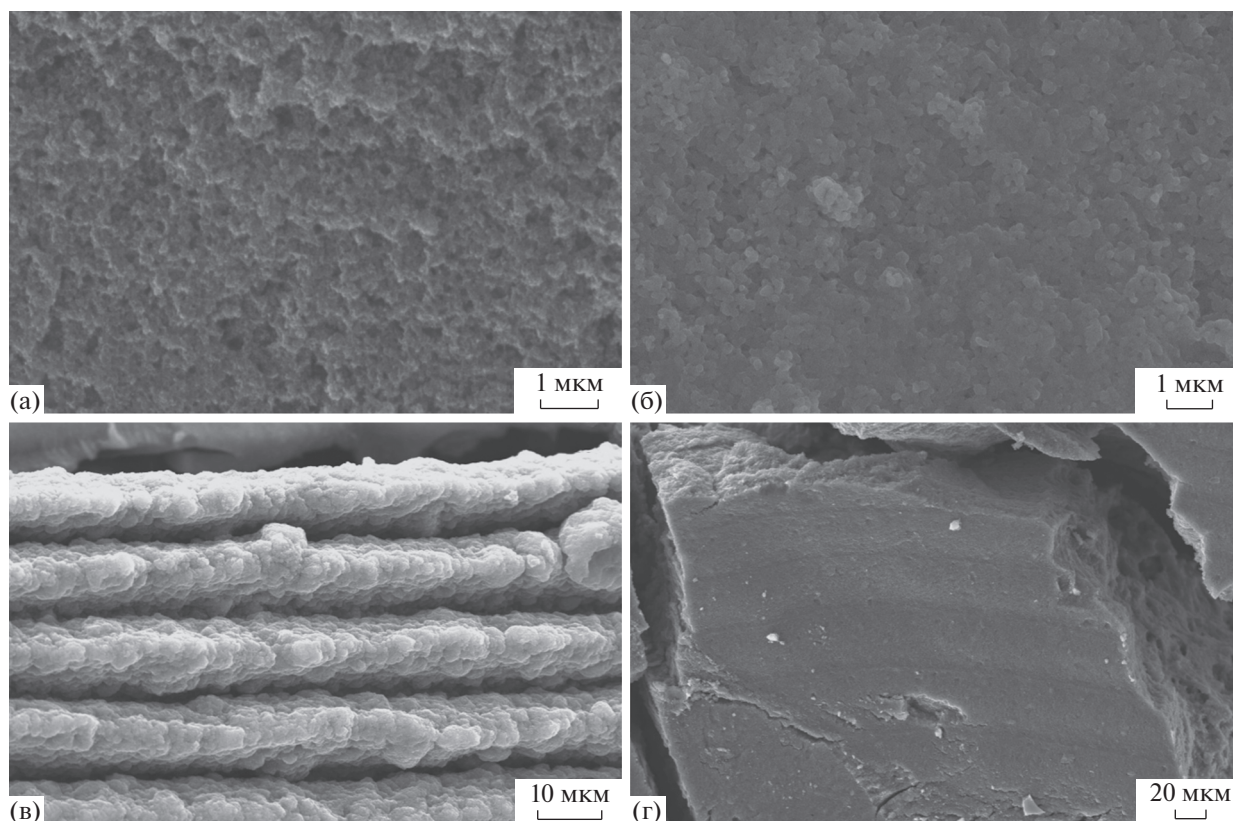


Рис. 6. РЭМ-изображения образцов, изготовленных из суспензий Номбикат (НТ) 30%, после отжига при 700 (а) и 1000°C (б, г). РЭМ-изображения образца, изготовленного из суспензии Номбикат (НТ) 12%, после отжига при 1000°C (в).

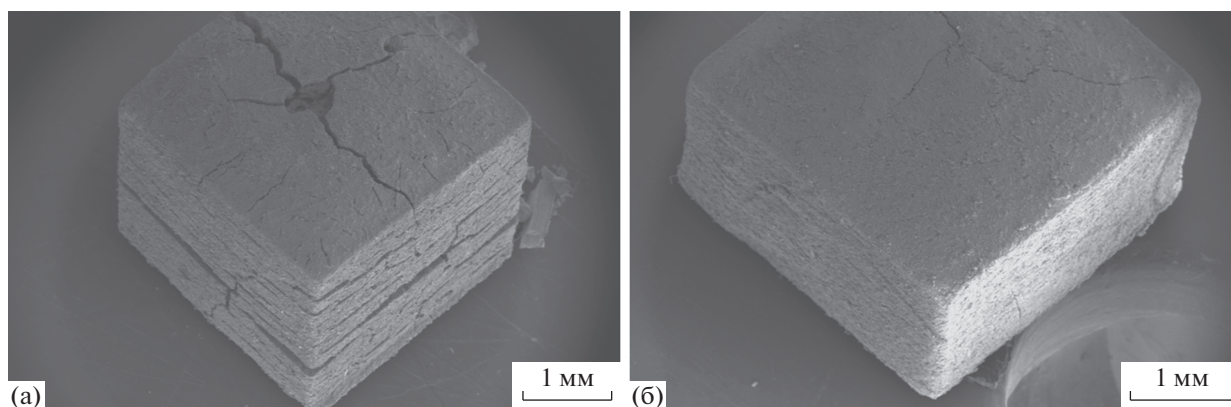


Рис. 7. РЭМ-изображения образцов, изготовленных из суспензий am-TiO_2 (НТ) 30% (а) и am-TiO_2 (НТ) 50% (б), после отжига при 1000°C .

ивания за счет спекания при более низких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. 2012. V. 13. № 3. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
2. Sreethawong T., Yamada Y., Kobayashi T. et al. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2005. V. 241. № 1–2. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.009>
3. An T., Yang H., Song W. et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 7. P. 2569. <https://doi.org/10.1021/jp911349y>
4. Ivanov V.K., Maksimov V.D., Shaporev A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 150. [Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапоров А.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 154. <https://doi.org/10.1134/S0036023610020026>]
5. Kolesnik I.V., Lebedev V.A., Garshev A.V. // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2018. V. 9. № 3. P. 401. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-3-401-409>
6. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V. et al. // Appl. Catal., B. Environ. 2016. V. 195. № 15. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010>
7. Anderson M.A., Gieselmann M.J., Xu Q. // J. Memb. Sci. 1988. V. 39. № 3. P. 243. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80932-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80932-1)
8. Oun A., Tahri N., Mahouche-Chergui S. et al. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 188. № 29. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.005>
9. Galkina O.L., Ivanov V.K., Agafonov A.V. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. № 8. P. 1688. <https://doi.org/10.1039/C4TB01823K>
10. Galkina O.L., Önnby K., Huang P. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. № 35. P. 7125. <https://doi.org/10.1039/C5TB01382H>
11. Li Z., Qu Y., Zhang X. et al. // Acta Biomater. 2009. V. 5. № 6. P. 2189. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.02.013>
12. Rasoulianboroujeni M., Fahimipour F., Shah P. et al. // Mater. Sci. Eng., C. 2019. V. 96. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.077>
13. Wang X., Jiang M., Zhou Z. et al. // Compos. Part B. Eng. 2017. V. 110. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
14. Chen Z., Li Z., Li J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>
15. Petrov A.K. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 12. P. 1349. [Петров А.К. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. P. 1378. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1712020X>]
16. Larionov D.S., Kuzina M.A., Evdokimov P.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 312. [Ларионов Д.С., Кузина М.А., Евдокимов П.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 309.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620030079>
17. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E. et al. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 110. P. 103922. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103922>
18. Putlyaev V.I., Yevdokimov P.V., Mamonov S.A. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. № 5. P. 1101. [Путляев В.И., Евдокимов П.В., Мамонов С.А. и др. // Перспективные материалы. 2019. № 5. С. 28. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-5-28-40>]
19. Elkoro A., Soler L., Llorca J. et al. // Appl. Mater. Today. 2019. V. 16. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.06.007>

20. Jo W., Yoon B.J., Lee H. et al. // *Print. Addit. Manuf. Int.* 2017. V. 4. № 4. P. 222.
<https://doi.org/10.1089/3dp.2017.0033>
21. Aleni A.H., Kretschmar N., Jansson A. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 10. P. 16725.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.248>
22. He P., Tang X., Chen L. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 29. P. 1801121.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201801121>
23. Xu C., Liu T., Guo W. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2020. V. 22. № 3. P. 1901088.
<https://doi.org/10.1002/adem.201901088>
24. Mendez-Arriaga F., Calleja E. de la, Ruiz-Huerta L. et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 100. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.034>
25. Bergamonti L., Bergonzi C., Graiff C. et al. // *Water Res.* 2019. V. 163. P. 114841.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.008>
26. Chen L., Tang X., Xie P. et al. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. № 3. P. 799.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04313>
27. Lee C.Y., Taylor A.C., Beirne S. et al. // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 21. P. 1701060.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201701060>
28. Duan X.-M., Sun H.-B., Kaneko K. et al. // *Thin Solid Films.* 2004. V. 453–454. P. 581.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.126>
29. Vyatskikh A., Kudo A., Delalande S. et al. // *Mater. Today Commun.* 2018. V. 15. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.02.010>
30. Liu F., Xie S., Wang Y. et al. // *Rapid Prototyp. J.* 2018. V. 24. № 9. P. 1421.
<https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2017-0041>
31. Jacobs P.F. *Rapid prototyping & manufacturing: Fundamentals of stereolithography.* Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 1992. 434 p.
32. Peříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. № 5. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
33. Gentry S.P., Halloran J.W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 10. P. 1981.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.033>
34. Gentry S.P., Halloran J.W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. № 6. P. 1895.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.006>
35. Lin Y., Stansbury J.W. // *Polym. Adv. Technol.* 2005. V. 16. № 2-3. P. 195.
<https://doi.org/10.1002/pat.562>
36. Tomeckova V., Halloran J.W. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 14. P. 2833.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.027>
37. Mubarak S., Dhamodharan D., Divakaran N. et al. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 1. P. 79.
<https://doi.org/10.3390/nano10010079>
38. Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Lebedev V.A. et al. // *Materials.* 2019. V. 12. № 9. P. 1472.
<https://doi.org/10.3390/ma12091472>