

UDC 621.357

THE INFLUENCE OF FERROUS IONS AND THE ANODIC PROCESS ON THE LOCAL ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN ELECTROCHEMICAL 3D-PRINTING SYSTEMS

Dmytro Yu. Ushchapovskiy*, Georgii S. Vasiliev, Olha V. Linyucheva, Antonina V. Pliasovska, Victoria I. Vorobyova, Andrii S. Zabaluev

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Pr/ Peremohy, Kyiv-56, 03056, Ukraine

Received 30 August 2023; accepted 7 December 2023; available online 25 January 2024

Abstract

The effect of side cathode processes and anode materials on copper current efficiency in sulfate electrolyte and the accuracy of electrochemical 3D-printing have been studied. It has been established that the presence of 10 g/dm³ of Fe³⁺ ions in the electrolyte has different effects on the copper current output in cells with active copper and inert lead anodes. In the range of current densities of 5...7 A/dm², the copper current efficiency in an electrochemical cell with a copper anode does not exceed 86...88 %, while for a cell with a lead anode it is 96...97 %. At a current density of 1 A/dm², on the contrary, in a cell with a lead anode, the current efficiency decreases to 65 %, and in a cell with a copper anode to 72 %. Thus, in a cell with an inert lead anode, the presence of Fe³⁺ ions in the solution leads to a decrease in current efficiency of copper in the range of low current densities. This can contribute to increasing the localization of electrodeposition and the accuracy of electrochemical 3D-printing. The modeling of local copper electrodeposition in COMSOL Multiphysics software with consideration of the current efficiency and the results of polarization measurements has shown the following. The introduction of Fe³⁺ ions into the electrolyte leads to a decrease in the slope of the cathode polarization curve and, accordingly, leads to an increase in the throwing power of the electrolyte, which is more pronounced in a cell with a copper anode. A decrease in the thickness of the metal deposit in the range of low values of the current densities is reflected only by modeling the growth profile of the metal deposit for a cell with a lead inert anode.

Keywords: electrochemical 3D-printing; sulfate electrolyte; throwing power; Fe³⁺ ions; mass transfer.

ВПЛИВ ІОНІВ Fe³⁺ ТА АНОДНОГО ПРОЦЕСУ НА ЛОКАЛЬНЕ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ В СИСТЕМАХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЗД-ДРУКУ

Дмитро Ю. Ущачповський, Георгій С. Васильєв, Ольга В. Лінючева, Антоніна В. Плясовська, Вікторія І. Воробйова, Андрій С. Забалуєв

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Берестейський, 37, Київ, 03056, Україна

Анотація

Досліджено вплив сторонніх катодних процесів та анодних матеріалів на вихід за струмом міді в сульфатному електроліті та роздільну здатність електрохімічного ЗД-друку. Встановлено, що наявність в електроліті 10 г/дм³ іонів Fe³⁺ по-різному впливає на вихід за струмом міді в комірках з активним мідним та інертним свинцевим анодами. В інтервалі густин струму 5...7 А/дм² вихід за струмом міді в електрохімічній комірці з мідним анодом не перевищує 86...88 %, тоді як для комірки зі свинцевим анодом він становить 96...97 %. За густини струму 1 А/дм² навпаки, в комірці зі свинцевим анодом вихід за струмом зменшується до 65 %, а в комірці з мідним анодом – до 72 %. Відмінність у значеннях виходу за струмом та ході отриманих логарифмічних залежностей виходу за струмом від густини струму може бути пов'язана з впливом анодного процесу виділення кисню на свинцевому електроді на побічний процес відновлення іонів Fe³⁺. Окисна дія анодно продукованого кисню по відношенню до останніх, а також підлогування прикатодного шару призводить до утворення малорозчинних сполук заліза (III) і пригнічення їх відновлення в області високих значень катодних густин струму. Таким чином, в комірці з інертним свинцевим анодом наявність у розчині іонів Fe³⁺ призводить до зниження виходу за струмом міді в області малих значень густин струму, це є фактором підвищення локалізації електроосадження та точності електрохімічного ЗД-друку. Моделювання процесу локального електроосадження міді в середовищі COMSOL Multiphysics з урахуванням виходу за струмом та результатів поляризаційних вимірювань показало, що введення в електроліт іонів Fe³⁺ зумовлює зменшення нахилу катодної поляризаційної кривої та відповідно призводить до збільшення розсіювальної здатності електроліту, що більш виражено проявляється в електролізері з мідним анодом. Зниження товщини осаду металу в області низьких значень густин струму відображується лише при моделюванні профілю росту металевого осаду для комірки зі свинцевим інертним анодом.

Ключові слова: електрохімічний ЗД-друк; сульфатний електроліт; розсіювальна здатність; іони Fe³⁺; масоперенесення.

*Corresponding author: e-mail: soltDIM@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.286616

Вступ

Електрохімічний 3D-друк є новітнім та перспективним напрямком розвитку адитивних технологій [1–4]. Перспективою даного методу є можливість створенням унікальних за своїми властивостями тривимірних об'єктів із характерними розмірами 10^{-7} ... 10^{-1} м. В основі методу електрохімічного 3D-друку лежить процес локального електроосадження металу на електропровідній основі [5–7], до того ж формування металевого осаду здійснюється за допомогою електрода-інструмента – анода. Анод, який є складовою 3D-принтера і розміщується у діелектричному корпусі, може рухатись у трикоординатному просторі згідно заданої програми, яка керує друком відповідного об'єкта. У роботах [6–10] було запропоновано здійснювати 3D-друк безпосередньо у гальванічній комірці. Перевагою цього варіанту є висока, порівняно з іншими методами електрохімічного 3D-друку, швидкість осаження та можливість електроформування металевих об'єктів з високою чистотою металу без включення неорганічних домішок.

Важливим науково-практичним завданням при цьому є досягнення якомога вищої роздільної здатності 3D-друку (локального електроосадження). Роздільна здатність 3D-друку визначатиметься мінімальним показником рівномірності розподілу металу по поверхні катода та якомога вищою локалізацією електроосадження металу безпосередньо в області на поверхні основи-катода під електродом інструментом – анодом. Це, зокрема, досягається шляхом фокусування електричного поля в електроліті за допомогою розміщення електрода-інструмента (анода) у струмонепровідному корпусі (капілярі) або раціональним вибором відстані між робочим анодом та поверхнею, на якій друкується деталь. Також, слід використовувати електроліт з якомога меншою розсіювальною здатністю [7; 8].

Додатковим фактором, що може позитивно впливати на локальний розподіл покриття, буде наявність в електроліті домішок, здатних до відновлення на ділянках поверхні з низькою або високою поляризацією [11; 12]. Зокрема, такою домішкою можуть бути іони Fe^{3+} [13]. Ці іони можуть впливати на вихід за струмом у процесі електроосадження міді. Відомо [14–17], що в електролізерах для екстракції міді з сульфатних розчинів з

протоком електроліту, збільшення швидкості руху розчину з певною сталою концентрацією іонів Fe^{3+} призводить до зменшення виходу за струмом міді, що пояснюється інтенсифікацією масопереносу електровідновлення іонів Fe^{3+} . Слід також відзначити, що вихід за струмом міді при електроекстракції (електролізі з нерозчинним анодом) з сульфатних розчинів, які не містять заліза, складає 93...95 % [18]. Це може пояснюватись інтенсифікацією побічного катодного процесу відновлення кисню, який виділяється на нерозчинному аноді і конвективно переноситься на катод.

У системах електрохімічного 3D-друку можуть бути використані як розчинні, так і нерозчинні аноди. Метою даної роботи є дослідження впливу побічних процесів електровідновлення іонів феруму (III) у гальванічній комірці з нерозчинним та розчинним анодами на катодний вихід за струмом міді та можливість керування рівномірністю розподілу металу і, як наслідок, роздільною здатністю електрохімічного 3D-друку.

Експериментальна частина

Для приготування розчинів електролітів використовували $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, H_2SO_4 та $Fe_2(SO_4)_3$ марок ч.д.а (Хімлаборреактив). Розчини готували на дистильованій воді.

Гальваностатичні поляризаційні вимірювання проводили з використанням стандартної триелектродної комірки. Катодом слугувала мідна пластина марки М0. У якості допоміжного електрода використовували мідну пластину марки М0 або свинцеву пластину, яку попередньо електрохімічно обробляли в 2 М сульфатній кислоті за густини анодного струму 2 А/дм^2 протягом 30 хв. Електродом порівняння слугував насичений хлорсрібний електрод, який, через капіляр Гебера та проміжну ємність, приєднували в електрохімічний ланцюг. Значення потенціалу під струмом отримували після гальвано-статичної витримки впродовж 5 хв., за умови, що зсув потенціалу не перевищував 10 мВ/хв . У якості джерела постійного струму використовували імпульсний потенціостат ПІ-50.1.1. Встановлення виходу за струмом міді у електролізері з нерозчинним свинцевим анодом, в електролітах з додаванням та за відсутності Fe^{3+} , давало змогу отримати парціальні поляризаційні криві основного та побічних катодних процесів.

Вплив іонів Fe^{3+} та наявного в електроліті кисню на вихід за струмом міді досліджували гравіметричним методом, за зміною маси зразків в результаті осадження, із використанням електроаналітичних вагів RADWAG AS.220.R2. Визначення маси зразків проводили з точністю до 10^{-4} г.

Програмне забезпечення COMSOL Multiphysics 4.3 використовувалось з метою модельного дослідження впливу складу

електроліту на профіль локально електросадженого фрагменту осаду. Була використана вбудована модель тривалого росту осаду міді [19]. На основі модифікації геометричних параметрів моделі, у відповідному програмному забезпеченні була створена робоча комірка електрохімічного 3D-принтера [7; 8; 20; 21], яка представлена на рис. 1.

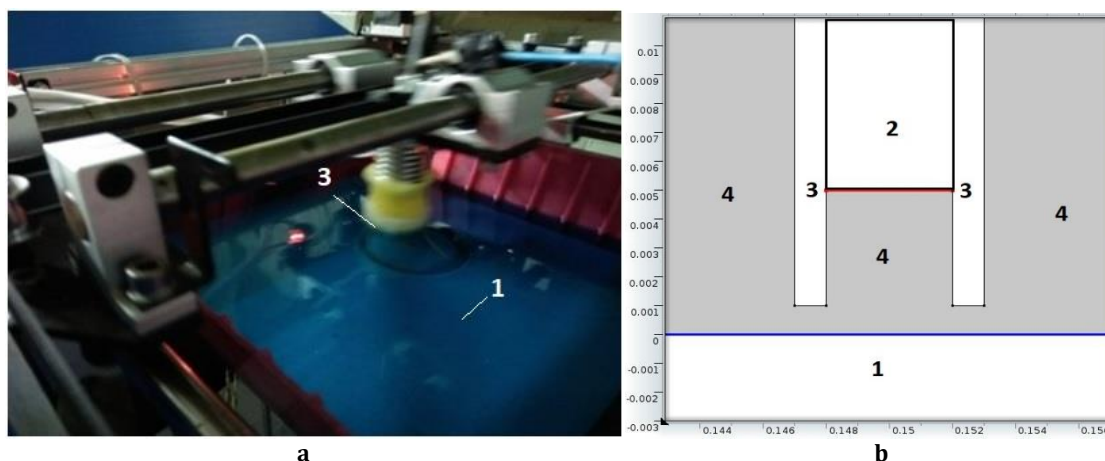


Fig. 1. Photograph (a) and schematic diagram of a 3D electrochemical cell model of a 3D printer (b): 1 – base cathode; 2 – anode; 3 – dielectric capillary; 4 – electrolyte

Рис. 1. Фотозображення (а) та схема моделі електрохімічної комірки 3D принтера (b): 1 – основа катод; 2 – анод; 3 – діелектричний капіляр; 4 – електроліт

За допомогою відповідної моделі здійснювали розрахунки та побудову профілю тривалого росту мідного осаду на робочій поверхні катода (рис.1. позиція 1). Розрахунки проводили для тривалості осадження 4200 с. Отримувані профілі локально електросаджених об'єктів також перераховували з урахуванням впливу залежностей виходу за струмом від робочої густини струму, за допомогою рівняння:

$$\delta = \frac{\tau \cdot V_c \cdot k \cdot i}{\rho},$$

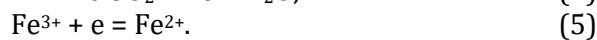
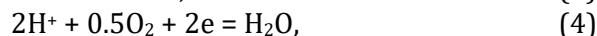
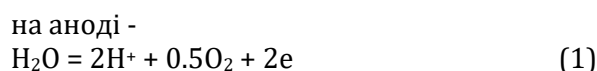
де δ – товщина осаду міді; ρ – густина металу; τ – тривалість електроосадження; V_c – катодний вихід за струмом; k – електрохімічний еквівалент; i – катодна густина струму.

Дослідження впливу іонів заліза на вихід за струмом міді

$$V_c = \frac{i_3}{i} = \frac{i - i_4 - i_5}{i} = 1 - \frac{2FK_{O_2}C_{O_2}}{i} - \frac{FK_{Fe^{3+}}C_{Fe^{3+}}}{i}, \quad (6)$$

де i – накладена робоча густина струму, що перебігає через комірку; i_3 – струм, що витрачається на відновлення іонів міді; i_4 – граничний дифузійний струм відновлення O_2 за реакцією (4); i_5 – граничний дифузійний струм відновлення іонів Fe^{3+} за реакцією (5); $K_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{\delta}$ – коефіцієнт масопереносу O_2 ;

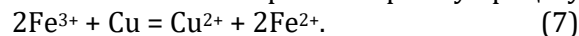
У процесі електроосадження міді з сульфатних розчинів, що містять іони феруму (III), у електролізері з нерозчинним анодом на електродах перебігатимуть наступні реакції:



За умови, що процеси (4, 5) відбуваються на граничному струмі з дифузійними обмеженнями, у загальному вигляді вихід за струмом реакції (3) для процесу електроекстракції міді можна записати як:

$$K_{Fe^{3+}} = \frac{D_{Fe^{3+}}}{\delta} - \text{коефіцієнт масопереносу іонів } Fe^{3+}.$$

Крім цього наявності в електроліті значної кількості Fe^{3+} може сприяти перебігу процесу:



Цей процес може викликати зниження виходу за струмом міді, особливо, при малих

значеннях катодної поляризації та в умовах електрохімічного ЗД друку, в ході реалізації якого у відповідній точці друку відбувається періодичне переривання поляризуючого струму.

В електролізері з мідним анодом сумарно катодні процеси будуть такими ж/аналогічними. На аноді процеси (1,2) перебігати не будуть, замість них відбуватиметься іонізація міді:



Для встановлення впливу робочої густини струму на катоді на перебіг як основного (3), так і побічних процесів (4, 5), були експериментально отримані залежності виходу за струмом міді від густини струму осадження (рис. 2) та проведені поляризаційні вимірювання у комірках із нерозчинним (свинцевим) та розчинним (мідним) анодами [22].

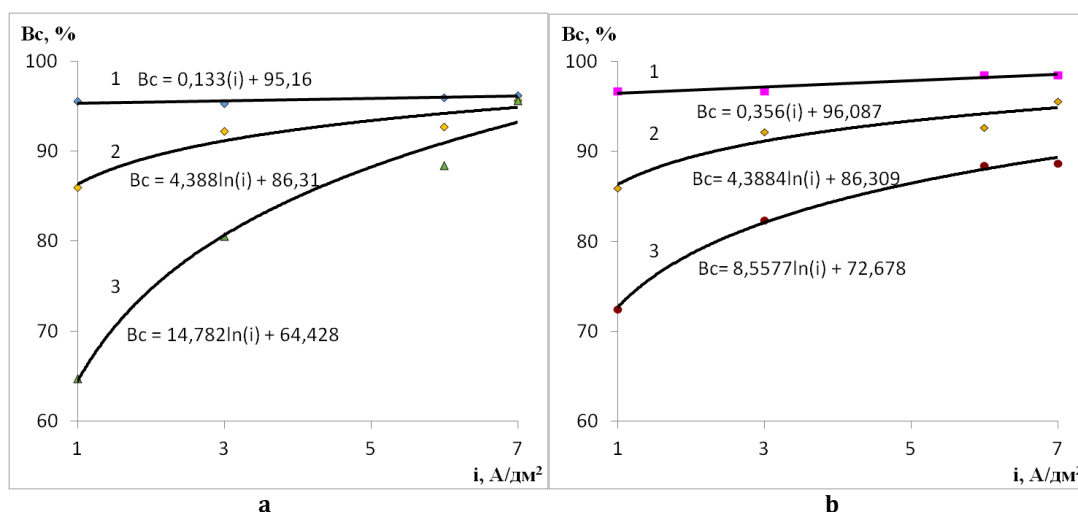


Fig. 2. Dependence of the current efficiency on the concentration of Fe³⁺ ions in an electrolyzer with an insoluble lead anode (a) and a soluble copper anode (b) in a 0.8 M CuSO₄·5H₂O solution, pH 0.8, Fe³⁺ content (g/dm³): 1 - 0; 2 - 2.5; 3 - 10

Рис. 2. Залежність виходу за струмом від концентрації іонів Fe³⁺ в електролізері з нерозчинним свинцевим анодом (а) та з розчинним мідним анодом (б) в 0.8 М розчині CuSO₄·5H₂O рН 0.8 вміст Fe³⁺ (г/дм³): 1 - 0; 2 - 2.5; 3 - 10

Як видно з рис. 2, чим меншою є робоча густина струму, тим меншим є вихід за струмом міді. Значне зниження виходу за струмом міді в інтервалі малих значень

густини струму пов'язане з інтенсивним перебігом процесу (5) [13–18]. Деякий вклад у зниження виходу за струмом може вносити перебіг процесів (4, 7).

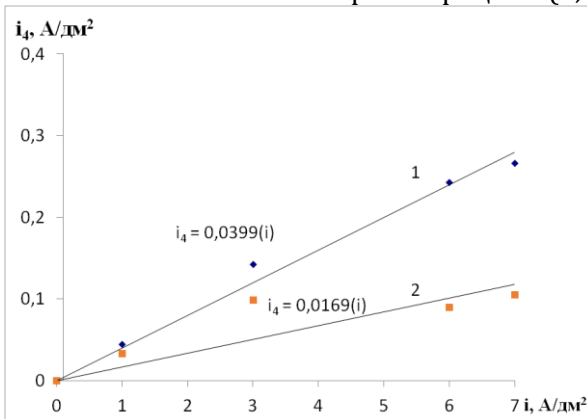


Fig.3. Dependence of the partial oxygen reduction current on the working current density in a 0.8 M CuSO₄·5H₂O solution pH 0.8: 1 - cell with a lead anode; 2 - cell with a copper anode

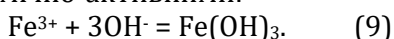
Рис.3. Залежність парціального струму відновлення кисню від робочої густини струму в 0.8 М розчині CuSO₄·5H₂O рН 0.8: 1 - комірka зі свинцевим анодом; 2 - комірka з мідним анодом

Хід отриманих логарифмічних залежностей на рис. 2 можна пояснити наступним. В обох досліджуваних комірках зі збільшенням робочої густини струму інтенсифікується масоперенесення та катодне електро-

відновлення кисню (4), що відображається на рис. 3. Парціальні густини струму процесу відновлення кисню в комірці зі свинцевим анодом (рис. 2 лінія 1) є очікувано більшими ніж густини струму відновлення кисню в

комірці з мідним анодом (рис. 2.б лінія 1) за рахунок інтенсифікації природної конвекції і частковим зменшенням дифузійних обмежень [23; 24].

Крім цього, процес (4), а також інші електродні реакції можуть призводити до зміни рН та, зокрема, підлюговування прикатодного шару [25; 26]. Останнє, в свою чергу, є тим інтенсивнішим, чим вища густина струму. Як наслідок, зависоких густин струму може відбуватись утворення малорозчинних гідратних сполук заліза, які є менш електрохімічно-активними:



Як видно, вихід за струмом міді зі збільшенням густини струму зростає (рис.2). Однак як видно з рис.1 б лінія 3, в комірці з

мідним анодом вихід за струмом густиною струму 5...7 А/дм² не перевищує 86...88 %, проти 96...97 % для комірці зі свинцевим анодом (рис. 2 а, лінія 3). Це якраз і може виступати підтвердженням вищенаведеного. У комірці з мідним анодом на катоді паралельно із основним процесом (3) безперешкодно відбувається побічний процес (5) з утворенням Fe²⁺. У свою чергу, в комірці з інертним анодом за рахунок окиснюючої дії кисню та підлюговування за рахунок процесу (4) в прикатодному шарі, залізо знаходиться у формі малорозчинних, менш електрохімічно активних тривалентних сполук. Про це також свідчить хід парціальних кривих процесу (5) – рис. 4, які отримані на основі рівняння (6).

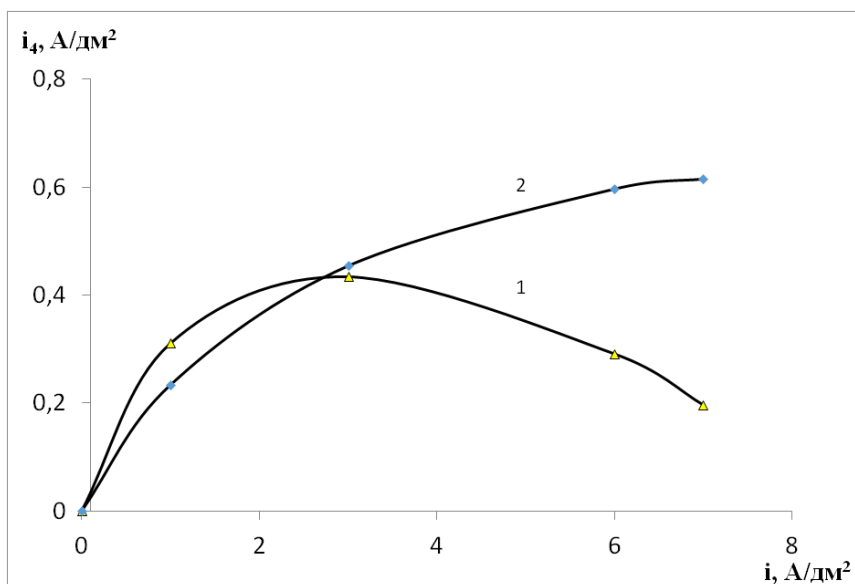


Fig. 4. Dependence of the partial current of Fe³⁺ reduction on the working current density in a 0.8 M CuSO₄·5H₂O solution pH 0.8: 1 – cell with an insoluble (lead) anode; 2 – cell with a soluble (copper) anode

Рис. 4. Залежність парціального струму відновлення Fe³⁺ від робочої густини струму в 0.8 М розчині CuSO₄·5H₂O pH 0.8: 1 – комірці з нерозчинним (свинцевим) анодом; 2 – комірці з розчинним (мідним) анодом

Важливими для сумарної оцінки впливу складу розчину та характеру анодного процесу на основний катодний процес осадження міді [22] є також катодні поляризаційні криві (рис. 5).

З вищенаведених результатів досліджень випливає, що у комірці з мідним анодом процес (5) меною мірою блокується процесом

(4), тому і вихід за струмом процесу (3) є дещо нижчим, ніж в комірці зі свинцевим анодом (рис. 2). Крім цього, з рис. 4 видно, що в обох випадках наявність у розчині Fe³⁺ приводить до зменшення нахилу поляризаційної кривої і, як наслідок, до збільшення розсіювальної здатності електроліту.

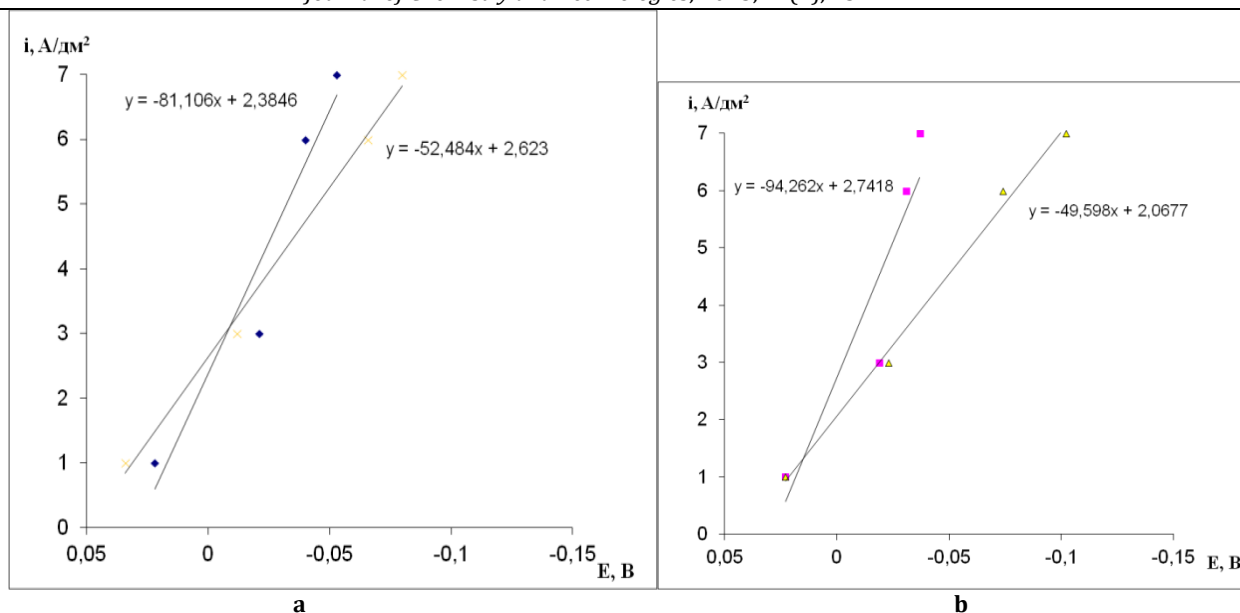


Fig. 5. Total galvanostatic cathodic polarization curves in 0.8 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pH 0.8 in a cell with an insoluble (lead) anode (a) and a soluble (copper) anode (b); Fe^{3+} content (g/dm^3): 1 – 0; 2 – 10

Рис. 5. Сумарні гальваностатичні катодні поляризаційні криві в 0,8 М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pH 0.8 у комірці із нерозчинним (свинцевим) анодом (а) та розчинним (мідним) анодом (б); вміст Fe^{3+} ($\text{г}/\text{дм}^3$): 1 – 0; 2 – 10

Таким чином, у досліджуваних електрохімічних системах будуть діяти два протилежно направлені фактори, які можуть по різному впливати на роздільну здатність електрохімічного 3D-друку. З одного боку, наявність у розчині Fe^{3+} призводитиме до зниження виходу за струмом міді в області малих значень густин струму, що сприятиме підвищенню локалізації електроосадження та точності електрохімічного 3D-друку. З іншого боку, збільшення розсіювальної здатності сприятиме підвищенню рівномірності розподілу металу по поверхні катода і, як наслідок, зменшенню локалізації електроосадження та точності 3D-друку. Це, зокрема, буде у більшій мірі проявлятися в комірці з мідним анодом.

Взаємний вплив вищеописаних двох факторів був оцінений на основі моделювання профілю росту осаду металу в комірці з геометрією, подібною до системи електрохімічного 3D-друку.

Моделльні дослідження впливу складу електроліту та анодного процесу на роздільну здатність 3D-друку

На основі проведених експериментальних досліджень були отримані модельні дані (табл. 1) та проведене моделювання профілів росту катодного осаду металу (рис. 6) у комірці яка імітує електрохімічну систему для відповідного процесу 3D-друку (рис. 1.б). При моделюванні профілів осаду враховували також залежності виходу за струмом від густини струму, що приведені на рис. 2.

Таблиця

Electrochemical parameters of the copper electrodeposition process / Електрохімічні параметри процесу електроосадження міді

Електро- провідність σ , См/см	Анод	Електрліт досліджуваного складу з вмістом Fe^{3+} , $\text{г}/\text{дм}^3$	Обернена поляризованість катодного процесу di/dE , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{В}^{-1}$	Напруга на комірці φ_{ext} , В
0.073	Мідний - розчинний	0	94.3	0.7
		10	49.6	0.9
	Свинцевий - інертний	0	81.1	0.73
		10	52.5	0.88

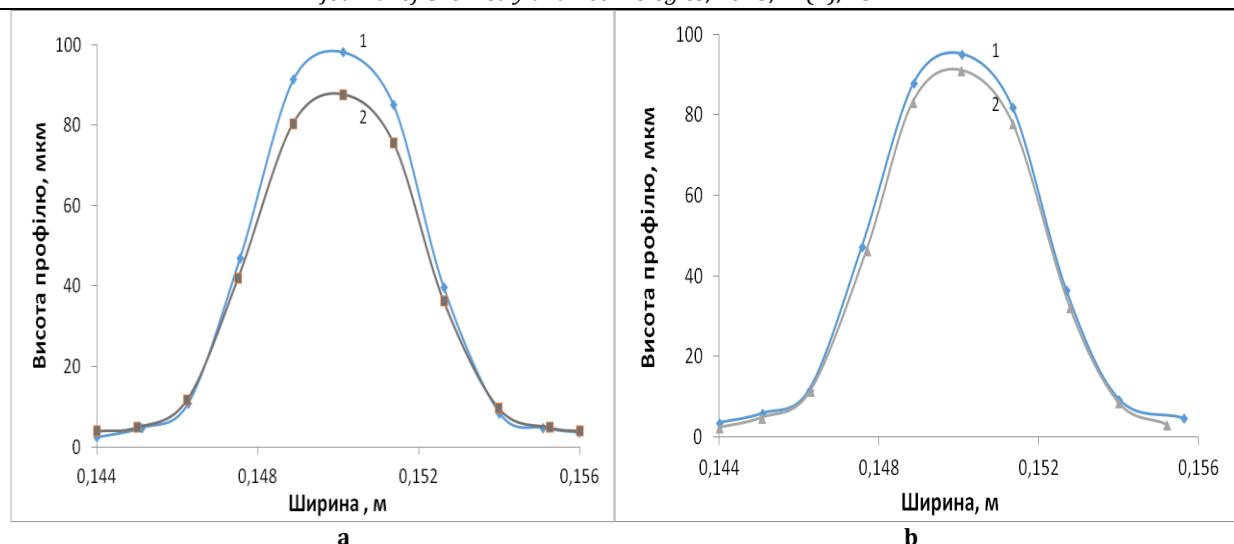


Fig. 6. Model profiles of copper deposits were obtained for electrolyzers with copper (a) and (b) lead anode, taking into account the influence of current output; Fe^{3+} content (g/dm^3): 1 - 0; 2 - 10

Рис. 6. Модельні профілі мідних осадів отримані для електролізерів з мідним (а) та (б) зі свинцевим анодом з урахування впливу виходу за струмом; вміст Fe^{3+} ($\text{г}/\text{дм}^3$): 1 - 0; 2 - 10

З рис. 6а видно, що в комірці з мідним анодом вплив наявності іонів заліза виражено проявляється тільки в центральній області, по краях профілі є майже ідентичними. В процесі моделювання профілю в комірці зі свинцевим анодом (рис. 6 б) наявність Fe^{3+} сприяє хоч і незначному, але зниженню висоти профілю як в центральній, так і крайових областях осадження металу, тобто як в областях високих, так і низьких значень густин струму. Зниження товщини металу в крайових областях відповідає умові підвищення точності електрохімічного 3D-друку, тобто локалізації електроосадження безпосередньо в області під електродом-інструментом [27].

Проте, з метою більш глибокого розуміння та оцінювання впливу добавок на роздільну здатність 3D-друку, необхідним є проведення подальших досліджень із встановленням впливу складу електроліту на його криючу здатність.

Висновки

Введення в електроліт $10 \text{ г}/\text{дм}^3 \text{ Fe}^{3+}$ призводить до зменшення нахилу поляризаційної кривої від 81.1 до $52.5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}\cdot\text{В}^{-1}$ в

References

- [1] Chen, X., Liu, X., Childs, P., Brandon, N., Wu, B. (2017). A low cost desktop electrochemical metal 3D printer. *Advanced Materials Technologies*, 2(10), 1700148. <https://doi.org/10.1002/admt.201700148>
- [2] Behroozfar, A., Daryadel, S., Morsali, S. R., Moreno, S., Baniasadi, M., Bernal, R. A., Minary-Jolandan, M. (2018). Microscale 3D printing of nanotwinned copper. *Advanced materials*, 30(4), 1705107. <https://doi.org/10.1002/adma.201705107>

електролізері зі свинцевим анодом та від 94.3 до $49.6 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}\cdot\text{В}^{-1}$ в електролізері з мідним анодом. Це вказує на збільшення розсіювальної здатності електроліту і, як наслідок, до розширення області локального осадження металу.

В електроліті міднення із концентрацією іонів $\text{Fe}^{3+} 2.5 \dots 10 \text{ г}/\text{дм}^3$ зі зменшенням робочої густини струму вихід за струмом міді спадає за логарифмічним законом. Особливо різке зменшення виходу за струмом спостерігається за густин струму менших за $3 \text{ А}/\text{дм}^2$ до $65 \dots 85 \%$. Це може сприяти зменшенню товщини осаду в області низьких значень густин струму і, як наслідок, до підвищення роздільної здатності електрохімічного 3D друку.

На основі отриманих експериментальних даних проведено моделювання профілів локального осадження міді в комірці електрохімічного 3D-принтера. Порівняння результатів моделювання показало, що зменшення товщини осаду металу в області низьких значень густин струму, за наявності у розчині $10 \text{ г}/\text{дм}^3$ іонів Fe^{3+} , відбувається в комірці з нерозчинним свинцевим анодом.

- [3] Rafiee, M., Farahani, R. D., Therriault, D. (2020). Multi-material 3D and 4D printing: a survey. *Advanced Science*, 7(12), 1902307. <https://doi.org/10.1002/advs.201902307>
- [4] Chen, X., Liu, X., Ouyang, M., Chen, J., Taiwo, O., Xia, Y., Childs, P.R.N., Brandon, N.P., Wu, B. (2019). Multi-metal 4D printing with a desktop electrochemical 3D printer. *Scientific reports*, 9(1), 3973. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40774-5>
- [5] Xu, J., Ren, W., Lian, Z., Yu, P., Yu, H. (2020). A review: development of the maskless localized electrochemical

- deposition technology. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 110, 1731–1757. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05799-5>
- [6] Nakazawa, K., Yoshioka, M., Mizutani, Y., Ushiki, T., Iwata, F. (2020). Local electroplating deposition for free-standing micropillars using a bias-modulated scanning ion conductance microscope. *Microsystem Technologies*, 26, 1333–1342. <https://doi.org/10.1007/s00542-019-04665-z>
- [7] Vasyliiev, G., Vorobyova, V., Ushchapovskiy, D., Linucheva, O. (2022). Local electrochemical deposition of copper from sulfate solution. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 12(3), 557–563. <https://doi.org/10.5599/jese.1352>
- [8] Vasyliiev, G., Vorobyova, V., Ushchapovskiy, D., Kotyk, M., Linyucheva, O. (2023). Influence of polarization curve slope on the accuracy of local copper electrodeposition from sulphate electrolyte: Original scientific paper. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. <https://doi.org/10.5599/jese.1899>
- [9] Brant, A. M., Sundaram, M. M., Kamaraj, A. B. (2015). Finite element simulation of localized electrochemical deposition for maskless electrochemical additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137(1), 011018. <https://doi.org/10.1115/1.4028198>
- [10] Sundaram, M. M., Kamaraj, A. B., Kumar, V. S. (2015). Mask-less electrochemical additive manufacturing: a feasibility study. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 137(2), 021006. <https://doi.org/10.1115/1.4029022>
- [11] Haba, T., Itabashi, T., Akahoshi, H., Sano, A., Kobayashi, K., Miyazaki, H. (2002). Electrochemical and simulative studies of trench filling mechanisms in the copper damascene electroplating process. *Materials Transactions*, 43(7), 1593–1598. https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/43/7/43_7_1593/pdf
- [12] Wang, C., Zhang, J., Yang, P., An, M. (2013). Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison. *Electrochimica Acta*, 92, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.064>
- [13] Ehsani, A., Yazıcı, E. Y., Devenci, H., Erdemir, F. (2012). The Influence of Impurity Ions on The Electrowinning of Copper from Waste PCBs Leaching Solutions. In *Proceedings of the XII International Mineral Processing Symposium*, 443–449. [doi: 10.13140/RG.2.1.2701.5200](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2701.5200)
- [14] Dew, D. W., Phillips, C. V. (1985). The effect of Fe (II) and Fe (III) on the efficiency of copper electrowinning from dilute acid Cu (II) sulphate solutions with the chemecel cell: Part I. Cathodic and anodic polarisation studies. *Hydrometallurgy*, 14(3), 331–349. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90043-X)
- [15] Das, S. C., Krishna, P. G. (1996). Effect of Fe (III) during copper electrowinning at higher current density. *International journal of mineral processing*, 46(1-2), 91–105. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00056-9](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00056-9)
- [16] Huyen, P. T., Dang, T. D., Tung, M. T., Huyen, N. T., Green, T. A., Roy, S. (2016). Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. *Hydrometallurgy*, 164, 295–303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.028>
- [17] Yang, W., Wang, Y., Li, B., Wei, Y., Jiang, X. (2023). Effect of Fe³⁺ on electrowinning of copper by CE. *Minerals Engineering*, 191, 107942. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107942>
- [18] Cooper, W. C. (1985). Advances and future prospects in copper electrowinning. *Journal of applied electrochemistry*, 15, 789–805. <https://doi.org/10.1007/BF00614357>
- [19] «Electrode growth next to an insulator» <https://www.comsol.com/model/electrode-growth-next-to-an-insulator-10212>
- [20] Ushchapovskiy, D. Yu., Vorobyova, V. I., Plivak, O. A., Motronyuk, T. I., Vasyliiev, G. S. (2022). Limitations of copper nitrate electrolyte for fast electrochemical 3D-printing. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu. Technical science*, (4), 77–87. <https://doi.org/10.24025/2306-4412.4.2022.265832>
- [21] Vasyliiev, G. S., Ushchapovskiy, D. Yu., Vorobyova, V. I., Motronyuk, T. I., Linucheva, O. V. (2021). Development of additive technology - improvement of electrochemical 3d printing system. In *Electrochemistry today: achievements, problems and prospects*. Kyiv: MPBP Gordon (in Ukrainian) <http://ionc.com.ua/PDF/Book-IX-EX-2021.pdf>
- [22] Ushchapovskiy D.Yu. *The copper electrowinning process intensification in complex processing of oxide ore with obtaining high profitable products* (PhD dissertation). (in Ukrainian) https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/19401/1/Uschchapovskiy_diss.pdf
- [23] Rigby, G. D., Grazier, P. E., Stuart, A. D., Smithson, E. P. (2001). Gas bubble induced mixing in electrowinning baths. *Chemical engineering science*, 56(21-22), 6329–6336. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00233-0)
- [24] Hreiz, R., Abdelouahed, L., Fünfschilling, D., Lapique, F. (2015). Electrogenerated bubbles induced convection in narrow vertical cells: A review. *Chemical engineering research and design*, 100, 268–281. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.035>
- [25] Slesinski, A., Sroka, S., Fic, K., Frackowiak, E., Menzel, J. (2022). Operando Monitoring of Local pH Value Changes at the Carbon Electrode Surface in Neutral Sulfate-Based Aqueous Electrochemical Capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(33), 37782–37792. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09920>
- [26] Bollella, P., Melman, A., Katz, E. (2020). Electrochemically Generated Interfacial pH Change: Application to Signal-Triggered Molecule Release. *ChemElectroChem*, 7(16), 3386–3403. <https://doi.org/10.1002/celec.202000615>
- [27] Vasyliiev, G. S., Ushchapovskiy, D. Yu., Vorobyova, V. I., Linucheva, O. V. (2021). Modelling approach in the development of electrochemical 3D-printing systems. *KPI Science News*, 2, 97–105. <https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.2.233716>