

ELEKTROCHEMICKÁ DEPOZÍCIA MIKRO- A NANOŠTRUKTÚR ĽUBOVOĽNÉHO TVARU

DÁVID HALUŠKA, OLEKSIY LYUTAKOV a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha, Česká republika
haluskad@vscht.cz

Došlo 5.4.23, prijaté 29.5.23.

Elektrochemická depozícia ohraničená meniskom (MCED) je sľubná metóda na prípravu mikro- a nanoštruktúr s vysokou presnosťou a rozlíšením. Úspech MCED závisí od optimalizácie niekoľkých parametrov, vrátane pracovného cyklu, napätia, frekvencie, koncentrácie elektrolytu, rýchlosti pohybu anódy, tvaru anódy, cirkulácie elektrolytu a prísad. Pórovitosť, štruktúra, tvrdosť, medza klzu a zloženie sú kritickými faktormi, ktoré určujú kvalitu uložených štruktúr. Tento článok sumarizuje účinky rôznych faktorov na výsledok procesu MCED, ktorý zahŕňa riadené nanášanie „voxelov“ na vytvorenie uloženého objektu. Optimalizácia týchto parametrov môže viesť k vysokokvalitným štruktúram s dobrým rozlíšením a veľkosťou. Článok poukazuje na vzťah medzi týmito faktormi a výslednými vlastnosťami deponovaného predmetu, ktoré môžu byť užitočné pre budúci výskum v tejto oblasti. Rovnako poukazuje aj na rôzne typy prístupov prípravy týchto štruktúr prostredníctvom elektrochemickej aditívnej prípravy (ECAM) a jej podrobný mechanizmus.

Kľúčové slová: 3D tlač, mikro- a nanoštruktúry, elektrodepozícia, aditívna príprava, MCED

Obsah

1. Úvod
2. Mechanizmus lokalizovanej elektrochemickej aditívnej prípravy (ECAM) mikro- a nanoštruktúr
3. Porovnanie metód elektrochemickej aditívnej prípravy s klasickými metódami aditívnej prípravy mikro- a nanoobjektov
4. Rôzne prístupy elektrochemickej aditívnej výroby
 - 4.1. Meniskom ohraničená elektrochemická depozícia (MCED)
 - 4.2. Aplikácia techniky MCED
5. Účinky rôznych faktorov na výsledok MCED procesu
 - 5.1. Vplyv faktorov na pórovitosť
 - 5.2. Vplyv faktorov na štruktúrne ovládanie
 - 5.3. Vplyv faktorov na tvrdosť a medzu klzu
 - 5.4. Vplyv faktorov na zloženie
6. Záver

1. Úvod

Aditívna výroba (AM – Additive Manufacturing), ktorá je tiež bežne známa ako 3D tlač, pripravuje zložité 3D geometrie postupným spájaním materiálu vrstva po vrstve¹. Vďaka flexibilitě samotného „návrhu“, ktorú AM ponúka, došlo k jej širokému využitiu v rôznych priemyselných oblastiach, napr. automobilový priemysel^{1,2}, letectvo^{3,4}, zdravotníctvo⁵⁻⁷, životné prostredie⁸ a energetika⁹⁻¹¹. Skoré aplikácie AM sa zamerali na použitie polymérov

kvôli ich jednoduchému použitiu prostredníctvom tepelného procesu (modelovanie tavenej depozície (FDM – Fused Deposition Modeling)^{12,13} alebo fotopolyméráciu (stereolitografia)^{14,15}).

Postupne došlo k väčšiemu využitiu AM na báze kovu, pretože táto technológia prechádza z jej primárneho používania na prípravu prototypových nástrojov na prípravu (výrobu) konečných produktov¹⁶. Medzi hlavné technológie prípravy objektov na báze kovu patrí FDM s použitím polymérneho vlákna s integrovanými časticami kovu¹⁷, nanášaním usmernenou energiou^{18,19}, tavením elektrónovým zväzkom^{20,21} alebo priamym spekaním kovov laserovým zväzkom²²⁻²⁴.

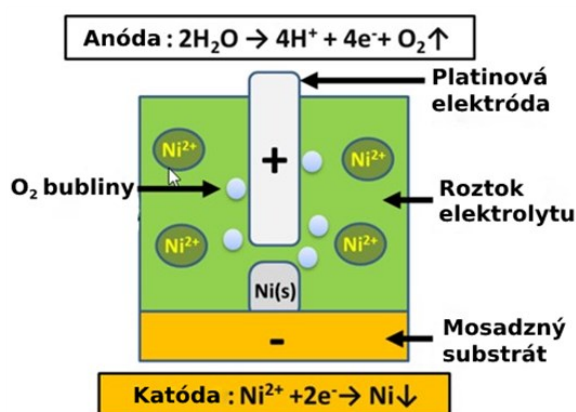
Vo väčšine týchto prípadov sa používa iba obmedzené množstvo jednotlivých typov materiálu, ktorý je možné aplikácie využiť. V súčasnosti výskumné úsilie bádateľov smeruje k širšiemu využitiu „kovovej“ 3D tlače, ktoré by sa využívalo na tvorbu objektov kombináciou rôznych materiálov. „Mikro- a nano-3D tlač“ prináša oproti klasickému prístupu pri mikrovýrobe štruktúr, ako je napr. litografia²⁵⁻²⁸, možnosť prípravy štruktúr v trojrozmernom priestore. Okrem tvaru štruktúry je zásadnou výhodou 3D tlače to, že nevyžaduje žiadne zložité nástroje aj zdĺhavé procesné úpravy pri príprave štruktúr. Na dosiahnutie čo najlepších výsledkov v rámci 3D mikrovýroby na tejto úrovni zostáva najväčšou výzvou dosiahnutie čo najvyššieho rozlíšenia a veľkosti objektov²⁹.

Elektrochemická aditívna príprava (ECAM – Electrochemical Additive Manufacturing) je relatívne nový spôsob AM, ktorý využíva lokalizované elektrochemické

ukladanie kovových iónov z roztokov elektrolytov na vytváranie kovových štruktúr. Výhodou tohto procesu je, že na prípravu štruktúr nie sú potrebné žiadne tepelné procesy, čo umožňuje, že celý postup je lacnejší a bezpečnejší. Momentálne najväčším problémom zostáva prekonať problémy týkajúce sa pomalosti nanášania materiálu^{30–34}. V súčasnosti je väčšina AM aplikácií zameraná na konkrétny typ materiálu. Rastie výskumný a predovšetkým aplikačný záujem o multimateriálovú tlač, ktorá môže poskytnúť výrazne väčšie aplikačné možnosti.

2. Mechanizmus lokalizovanej elektrochemickej aditívnej prípravy mikro- a nanoštruktúr

Mechanizmus procesu ECAM je založený na princípe elektrolytického nanášania medzi katódou a anódou ponorenou do elektrolytu. ECAM kombinuje princípy lokalizovanej elektrochemickej depozície³⁵ a AM a využíva výhody oboch týchto procesov. Na rozdiel od procesov, ktoré sú zamerané na plošnú elektrodepozíciu (napr. galvanické pokovovanie alebo galvanoplastika)^{36–39}, je nanášanie zámerne lokalizované medzi kapilárnym hrotom (anóda) a plochým substrátom (katóda). Aplikované napätové predpätie spôsobuje, že ióny v roztoku migrujú do substrátu, znižujú náboj a vytvárajú na substráte pevný nános (obr. 1). Celý proces prebieha pri izbovej teplote, čím sa predchádza rôznym tepelným defektom, ktoré sa vyskytujú pri klasických konvenčných procesoch ako napr. pri tavení prášku^{40,41}. Pri „spájaní“ práškov môže dôjsť ku vzniku mikrodutín, drsného povrchu a taktiež ku komplikáciám s tepelným namáhaním. U ECAM nedochádza k takým komplikáciám, pretože je objekt pripravený „atóm po atóme“, čoho výsledkom sú objekty s vysokou hustotou a veľmi „dobrou“ povrchovou štruktúrou. Brant a spol. vo svojej práci ukázali, že zvyškové napätie v objektoch takto pripravenými procesmi bolo rádovo väčšie



Obr. 1. Princíp lokalizovaného elektrochemického deponovania niklu⁷². (Farebná verzia obrázka je dostupná na webových stránkach časopisu Chemické listy).

ako pri objektoch pripravených ECAM (cit.⁴²). Ďalšou zásadnou výhodou z hľadiska prípravy objektov o rôznej geometrii u aditívnych techník je riadenie celkového postupu. Proces je riadený počítačom, ktorý zaisťuje presné ovládanie celého postupu. Z hľadiska nanášaných materiálov je ECAM schopný zvládnuť nanášať väčšinu vodivých materiálov vrátane kovov⁴³, kovových zliatin⁴⁴, vodivých polymérov⁴⁵ a dokonca aj niektorých polovodičov^{46,47}.

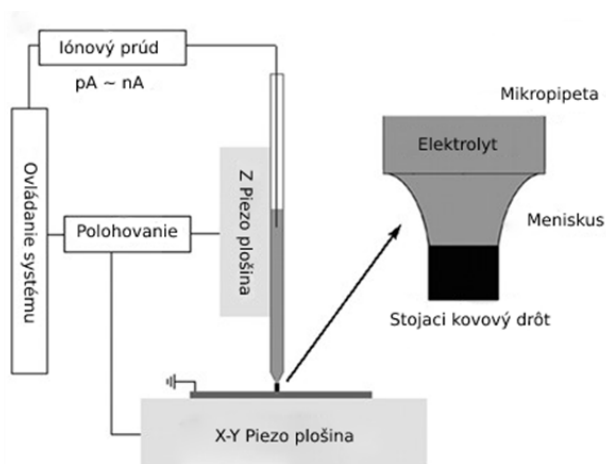
3. Porovnanie elektrochemickej aditívnej prípravy s klasickou aditívnou prípravou mikro- a nanoobjektov

Súčasným procesom prípravy kovových objektov z kovových práškov využitím laserových aditívnych techník majú rozsiahle obmedzenia vznikajúce v dôsledku veľkosti prášku, čo vedie k minimálnej šírke depozitovaných línií 50 μm (cit.⁴⁸). Tieto výsledky viedli k vývoju rôznych nových aditívnych techník, ako je elektrohydrodynamická tlač (tlač EHD – Electrohydrodynamic Printing)^{49,50}, „priame písanie“ (DIW – Direct Ink Writing)^{51,52}, lokálna elektroforetická depozícia⁵³, laserom indukovaný prenos (LIFT – Laser-Induced Forward Transfer)^{54,55} a laserom indukovaná fotoredukcia^{56,57}, ktoré sa používajú pri príprave objektov s veľkosťou < 10 μm . Všetky tieto procesy sú stále v počiatočnom štádiu vývoja a stretávajú sa s niekoľkými problémami, ako je škálovateľnosť, nízka integrita materiálu, obmedzenosť prípravy objektov z rôznych materiálov a vysokých výrobných nákladov⁵⁸.

Na základe týchto poznatkov je na mieste určiť, že aj napriek aktuálnym nedostatkom týchto techník bolo preukázané, že sú schopné úspešne pripraviť objekty na mikro- a nanoúrovni. V prípade prípravy mikroobjektov pomocou klasických metód AM, ktoré sú poháňané vysokoenergetickým lúčom, dochádza k veľkej tepelnej/napätovej deformácii tvaru a k vzniku veľkého počtu rôznych defektov a nežiaducich dutín. Je to spôsobené tým, že takto formulujú sa objekty musia pri príprave prejsť drastickými tepelnými zmenami a fázovými prechodmi v krátkom časovom úseku. Z tohoto dôvodu sú klasické metódy AM nedostatočné a sú požadované nízkoteplotné techniky elektrochemickej aditívnej prípravy.

4. Rôzne prístupy elektrochemickej aditívnej výroby

Doteraz bolo vyvinutých niekoľko techník ECAM pre rôzne aplikácie. Medzi typické techniky patrí najmä meniskom ohraničená elektrochemická depozícia (MCED – Meniscus-Confined Electrodeposition), prúdová elektrochemická depozícia (Jet ECD – Electrochemical Deposition), už spomínaná technika EHD a elektrodepozícia mikroskopom fluidnej sily (FluidFM – Fluidic Force Microscopy)^{59,60}. Keďže metóda MCED bola v mnohých štúdiách^{61–63} označená ako vysoko konkurencie schopná me-



Obr. 2. Schematický diagram galvanického pokovovania v „obmedzenom“ menisku⁶³

tóda na prípravu komplexných a presných nanoobjektov. Z tohoto dôvodu sa v nasledujúcej podkapitole zameriame na špecifikovaný opis.

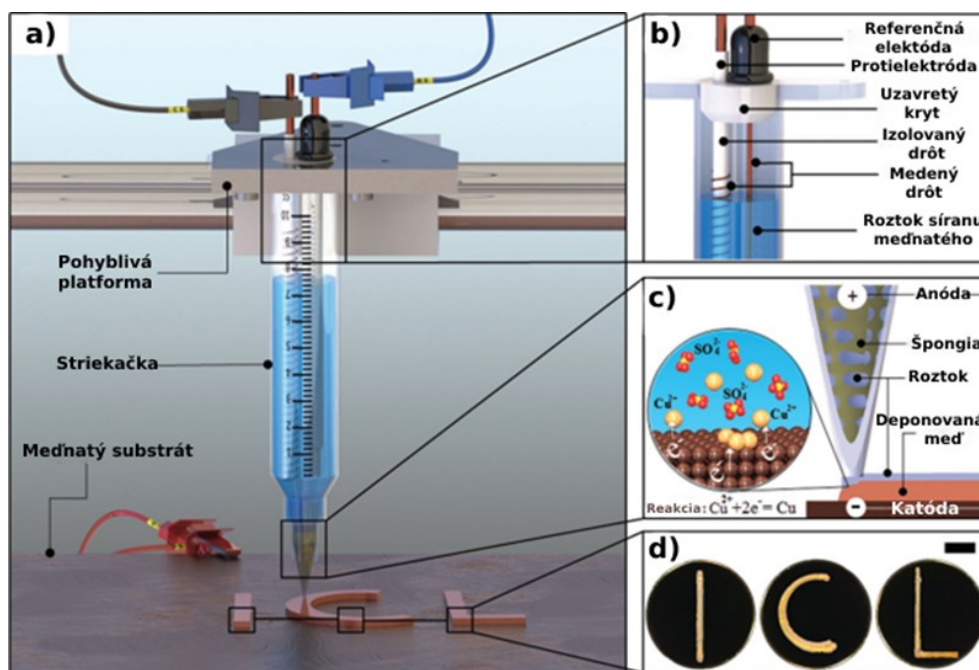
4.1. Meniskom ohraničená elektrochemická depozícia (MCED)

Podstata tejto techniky spočíva v priblížení anódy (jemnej kapiláry obsahujúcej elektrolyt) „dostatočne blíz-

ko“ ku katóde (vodivému substrátu) takým spôsobom, že sa vytvorí mikro- alebo nanorozmerný meniskusovitý elektrolytický mostík vytvorený v „extrémne úzkej“ medzere medzi ultrajemným anódovým hrotom a katódovým substrátom. V tomto prípade bude substrát slúžiť ako pracovná elektróda a bude predopnutý vzhľadom ku kvázi referenčnej elektróde (kovový drôt) umiestnenej v kapiláre s elektrolytom. Pri aplikácii rozdielu potenciálov sa spustí prenos elektrónov na rozhraní meniskus-substrát, čo má za následok elektrodepozíciu ohraničenú na oblasť pokrývajúcu meniskom (obr. 2). Na riadenie dráhy pohybu kapiláry sa používajú piezo plošiny, ktoré zabezpečia presnú kontrolu danej elektrodepozície. Hnacia sila tohto procesu je riadená odparovaním vody z elektrolytu v rámci vytvoreného elektrolytického mostíka v tvare menisku a spotreby iónov v dôsledku elektrolytickej depozície. Veľkosť takto vzniknutého objektu bude „veľmi“ závislá od tvaru a veľkosti menisku. Tvorba a následné udržiavanie samotného menisku je ovplyvnená niekoľkými faktormi ako sú veľkosť kapiláry, rýchlosti ovládania pohybu kapiláry v danom smere, rýchlosti depozície, vlastností elektrolytu a iné⁵⁹.

4.2. Aplikácia techniky MCED

Chen a spol.³² navrhli zariadenie pracujúce na princípe MCED (obr. 3), kde bolo v tomto prípade nanášanie elektrolytu kontrolované umiestnenou špongiou s otvorenými pórami na spodnej časti striekačky s elektrolytom. Po aplikácii pozitívneho potenciálu medzi medený substrát



Obr. 3. Schematické znázornenie 3D tlačiarne s elektrochemickým procesom. Zahrňuje nastavenie tlačovej hlavy (a), usporiadanie elektród (b), nanášanie medi a umiestnenie špongie do tlačovej trysky (c) a vytlačené medené štruktúry s písmenami "ICL"³² (d). (Farebná verzia obrázka je dostupná na webových stránkach časopisu Chemické listy).

a referenčnú elektródu došlo k postupnej redukcii Cu^{2+} iónov a k ich depozícii na povrch substrátu. Týmto spôsobom sa vykonala príprava bodiek a línií pri rôznom aplikovanom napätí za účelom analýzy vzniknutej morfológie pri stúpajúcom potenciáli. Rýchlosť depozície sa prirodzene zvyšuje s vyšším potenciálom. Je potrebné sledovať morfológiu deponovanej štruktúry vzhľadom na obmedzený prenos hmoty, aby bola pripravená rozmerovo presná štruktúra. Narozdiel od pripravených bodiek nedošlo pri depozícii línií k vzniku dendritických štruktúr, čo má za následok možnosť relatívneho polohovania tlačovej hlavy, ktorá napomáha pri transporte iónov Cu. Analýza mechanických a elektrických vlastností takto pripravených štruktúr ukazuje, že tvrdosť a elektrický odpor sú vyššie ako v prípade spracovania Cu za studena a to vďaka jemnozrnnej štruktúre.

Hengsteler a spol.³⁴ zlepšili proces použitím zariadenia, ktoré umožnilo lepšiu kontrolu na úrovni nanometrov a využívalo integrovaný systém mikro- a nanopolohovania, ktorý kombinuje mikromotory zabezpečujúce pohyb a piezoelektrické ovládače určené na jemný posun kapiláry (obr. 4). Takto vzniknutý objekt sa skladá zo základných stavebných blokov, ktoré sa nazývajú „voxely“. Najväčšia komplikácia pri príprave objektov na „nanoúrovni“ je upchatie otvoru použitej kapiláry s elektrolytom. Preto bol zavedený automatizovaný mechanizmus spätnej väzby, ktorý tento problém eliminuje. Na obr. 4b je zobrazený postup, kde sa tryska pomaly približuje k predpätému substrátu, zatiaľ čo elektrický prúd je monitorovaný zosilňovačom prúdu. Po priblížení sa vytvorí tekutý meniskus

a začne sa elektrolytické nanášanie. Veľkosť prúdu postupne narastá a po prekročení definovanej prahovej hodnoty dôjde k pohybu pipety smerom od substrátu až kým neklesne hodnota prúdu pod definovanú hodnotu. Týmto spôsobom sa celý proces opakuje niekoľkokrát, kým sa nevytvorí požadovaný objekt.

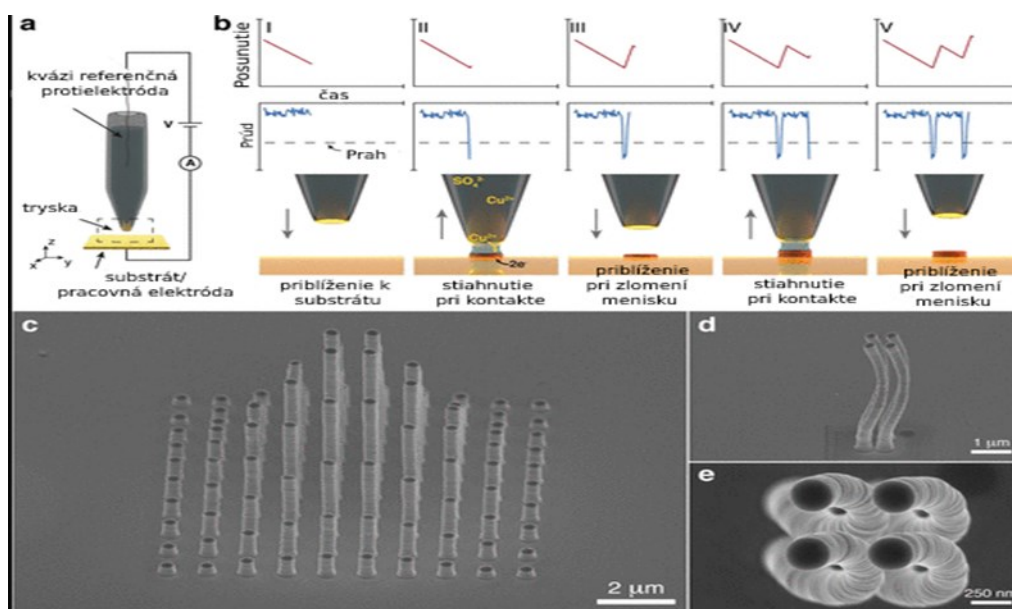
Ďalším zaujímavým prístupom bola štúdia, kde Lin a spol. študovali sekvenčnú tlač ako s jednou, tak aj viacerými kapilármi⁶⁴.

5. Účinky rôznych faktorov na výsledok MCED procesu

Veľkosť a vlastnosti „voxelov“ sú programovo riadené relatívnou polohou medzi nástrojom a substrátom a parametrami použitého napätia (amplitúda, pracovný cyklus, frekvencia) v procese prípravy objektu. Zo štruktúrneho hľadiska sú dôležitými vlastnosťami pripravených blokov jeho materiálové zloženie, mikroštruktúra (pórovitosť), tvrdosť a medza klzu. Pri optimalizácii týchto vlastností sa pripraví stabilná štruktúra. Ďalšími dôležitými faktormi sú: perióda impulzu, koncentrácia elektrolytu, rýchlosť pohybu anódy, tvar anódy, cirkulácia elektrolytu a prísady v elektrolyte⁴⁷.

5.1. Vplyv faktorov na pórovitosť

Lin a spol.⁶⁵ vo svojej štúdii uvádzajú použitie pulznej energie pre lokalizovanú elektrochemickú depozíciu.



Obr. 4. Schéma tlače stavebnej jednotky (voxelu) elektrochemickým procesom. Kapilára obsahujúca roztok elektrolytu a kvázireferenčnú protielektrodu aplikuje elektrolyt na vodivý substrát, kde sa kationy medi redukujú na meď. Postup sa opakuje kým sa nedosiahne určitá výška „voxelu“ (a-b). Obrázky vytlačenej štruktúry sú zobrazené elektrónovým mikroskopom (c-e)³⁴. (Farebná verzia obrázka je dostupná na webových stránkach časopisu Chemické listy).

Pracovný cyklus impulzného výkonu ovplyvňuje pórovitosť a povrchovú úpravu nanosennej štruktúry. Pracovný cyklus je definovaný ako „percento doby“, počas ktorej je impulzné napájanie zapnuté k celkovej dobe trvania impulzu. Kratšie pracovné cykly majú za následok menšie póry a hladší povrch. Tento záver sa vysvetľuje na základe hromadného transportu iónov počas doby „neaktivity“ pulzu, čo vedie k doplneniu iónov⁶⁵. Iná štúdia uvádza, že existuje optimálny rozsah pracovného cyklu (0,4–0,5 V), ktorý vedie k vysokej hustote depozície⁶⁶. Kamaraj a spol. analyzovali distribúciu veľkosti pórov pomocou obrázkov SEM a špecializovaného algoritmu. Zistili, že pórovitosť predmetov sa pohybovala od 20 do 70 % a vyššie napätie počas pracovného cyklu malo za následok hustejšie objekty s najmenšou pórovitosťou (obr. 5). Optimalizáciou napätia a pracovného cyklu možno vytvárať objekty s najmenšou pórovitosťou (najväčšia kompaktnosť)⁶⁷.

5.2. Vplyv faktorov na štruktúrne ovládanie

Bolo zistené, že pri aplikácii ultravysokofrekvenčného pulzného prúdu, môžu byť z nanášaného materiálu pripravené objekty s menšou veľkosťou, ako majú nástrojové elektródy. Rýchlosť depozície (tj. výšky pripravených štruktúr) sa zvyšovala s rastúcou frekvenciou impulzov a napätím pri pracovnom cykle. Z obr. 6 je zrejme, že boli nanosené štruktúry s rozmermi v rozmedzí niekoľko stoviek μm , čo je až $5\times$ menšie ako rozmer nástrojovej elektródy⁶⁸. Táto skutočnosť otvára možnosť pre vysokolokali-

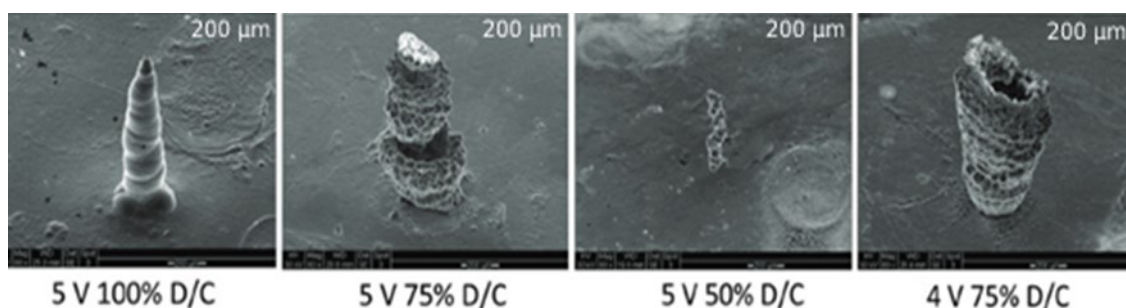
zovanú depozíciu aj u väčších nástrojoch pri použití ultravysokofrekvenčných impulzov.

5.3. Vplyv faktorov na tvrdosť a medzu klzu

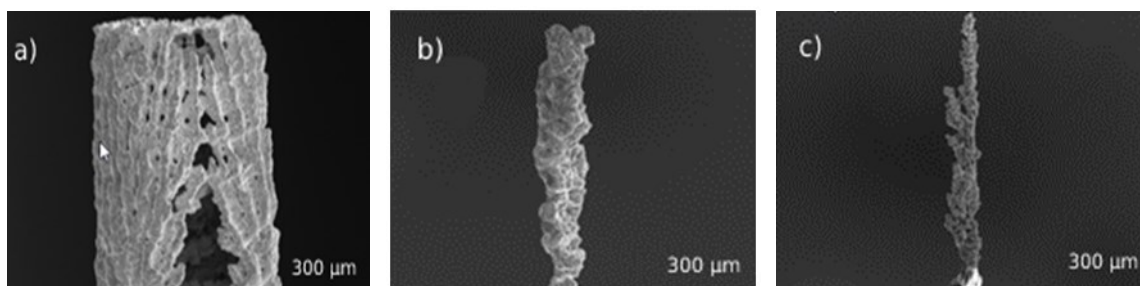
Uvádza sa, že objekty nanosené prostredníctvom aplikovaných impulzov pri lokalizovanej depozícii majú vyššiu pevnosť ako tie, ktoré boli pripravené pri aplikácii jednosmerného prúdu. Na základe týchto poznatkov mali nanokryštalické medené objekty medzu klzu viac ako 960 MPa, čo je až o 47 % viac ako pri príprave obdobnej štruktúry pri použití jednosmerného prúdu. Dôvodom bola mikroštruktúra so zrnami, ktoré obsahujú vysokú hustotu vrstvených nanokryštálov⁶⁹. Tvrdosť a medza klzu boli rovnako študované pomocou matematického modelu, ako aj experimentálneho porovnania dvoch rôznych substrátov, mosadze a hliníka, s rovnakými parametrami depozície. Výsledky neukázali žiadny významný rozdiel v tvrdosti medzi substrátmi, čo umožňuje presné určenie medze klzu⁷⁰.

5.4. Vplyv faktorov na zloženie

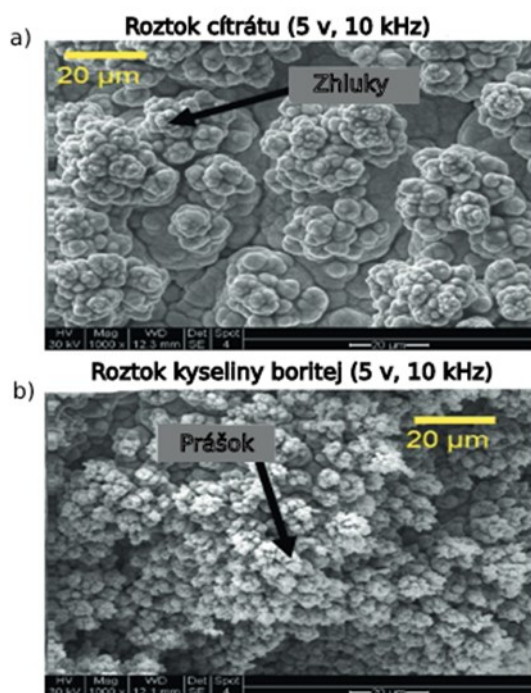
Na výsledné zloženie nanosených objektov na substrát má vplyv niekoľko faktorov, ako sú napätie, typ použitého elektrolytu a frekvencia depozície^{71,72}. Pri depozícii zliatiny Ni-Cu sa použil roztok citrátu, čo malo za následok vyššie množstvo deponovaného Ni ako v prípade roztoku kyseliny boritej. Vysoké napätie viedlo k vyššie-



Obr. 5. Bol sledovaný rast kryštálov niklu a uskutočnené boli experimenty pre štúdium pórovitosti nanosov. Objekty boli zachytené pomocou SEM za rôznych podmienok procesu (napätie a pracovný cyklus)⁶⁷



Obr. 6. Nánosy objektov vytvorených za rôznych podmienok prívodu pulznej frekvencie s použitím rovnakej veľkosti nástrojovej elektródy. (a) frekvencia 10 kHz; (b) 100 kHz; (c) 1 MHz (cit.⁶⁸)



Obr. 7. Porovnanie povrchovej štruktúry pri použití roztoku: a) citrátu b) kyseliny boritej⁷³. (Farebná verzia obrázka je dostupná na webových stránkach časopisu Chemické listy).

mu percentuálnemu zastúpeniu Ni, zatiaľ čo ultravysokofrekvenčné impulzy viedli k vyššiemu zastúpeniu Cu, najmä v roztoku kyseliny boritej. Štruktúry pripravené s použitím kyseliny citrónovej mali lepšiu povrchovú homogenitu napriek tomu, že boli pokryté rôznymi hrudkovitými tvarmi. Na druhej strane štruktúry pripravené kyselinou boritou mali práškovú formu, čo naznačuje nižšiu hustotu a celkovú kvalitu (obr. 7)⁷³.

Príprava štruktúr technikou MCED naráža na rôzne prekážky súvisiace s jednotlivými faktormi ovplyvňujúcimi proces. Optimalizácia všetkých dôležitých parametrov zaisťuje vysokokvalitné deponované štruktúry s dobrým rozlíšením a veľkosťou.

6. Záver

Technika MCED ponúka všestrannú metódu pre presné a lokalizované elektrochemické nanášanie materiálov. Vlastnosti nanosených predmetov môžu byť prispôbené riadením rôznych faktorov, ako je napätie, pracovný cyklus, perióda impulzu, koncentrácia elektrolytu, rýchlosť pohybu anódy, tvar anódy, cirkulácia elektrolytu a prísady v elektrolyte. Pórovitosť, štruktúru, tvrdosť, medzu kľzu a zloženie nanosených predmetov je možné kontrolovať a optimalizovať na dosiahnutie požadovaných vlastností. MCED ukazuje potenciál pre aplikácie v rôznych oblas-

tiach, ako je mikrovýroba a mikroelektronika, kde je nevyhnutné vysoko lokalizované a presné nanášanie materiálov. Na preskúmanie plného potenciálu tejto techniky a jej obmedzení v praktických aplikáciách je potrebný ďalší výskum.

Autori ďakujú za finančnú podporu pre svoju vedeckú prácu Grantovej agentúre ČR v projekte č. 23-05197S.

LITERATÚRA

1. Wong K. V., Hernandez A.: *ISRN Mech. Eng.* 2012, 208760 (2012).
2. Leal R., Barreiros F. M., Alves L., Romeiro F., Vasco J. C., Santos M., Marto C.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 92, 1671 (2017).
3. Segonds F.: *Virt. Phys. Protot.* 13, 237 (2018).
4. Goh G. D., Agarwala S., Goh G. L., Dikshit V., Sing S. L., Yeong W. Y.: *Aerosp. Sci. Technol.* 63, 140 (2017).
5. Zhu Z., Guo S-Z., Hirdler T., Eide C., Fan X., Tolar J., McAlpine M. C.: *Adv. Mater.* 30, 1707495 (2018).
6. Celik H. K., Kose O., Ulmeanu M-E., Rennie A. E. W., Abram T. N., Akinci I.: *Int. J. Bioprinting* 6, 286 (2020).
7. Gioumouxouzis C. I., Karavasili Ch., Fatouros D. G.: *Drug Discov. Today* 24, 636 (2019).
8. Huang S. H., Liu P., Mokasdar A., Hou Y.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67, 1191 (2013).
9. Pang Y., Sun Y., Zhang Y.: *Adv. Funct. Mater.* 30, 1906244 (2020).
10. Liu X., Zhang Y., Li C.: *Adv. Mater. Technol.* 1, 1600167 (2016).
11. Chen N., He C., Pang S.: *J. Mater. Sci. Technol.* 127, 29 (2022).
12. Vyavahare S., Teraiya S., Panghal D., Kumar S.: *Rapid Prototyp. J.* 26, 176 (2020).
13. Cano-Vicent A., Tambuwala M. M., Hassan S. S., Barh D., Aljabali A. A. A., Birkett M., Arjunan A., Serrano-Aroca Á.: *Addit. Manuf.* 47, 102378 (2021).
14. Bagheri A., Jin J.: *ACS Appl. Polym. Mater.* 1, 593 (2019).
15. Kaur M., Srivastava A. K.: *J. Macromol. Sci. C* 42, 461 (2002).
16. Frazier W. E.: *J. Mater. Eng. Perform.* 23, 1917 (2014).
17. Çevik Ü., Kam M.: *J. Nanomater.* 2020, 6187149 (2020).
18. Ahn D. G.: *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf. Green Technol.* 8, 703 (2021).
19. Tang Z. J., Liu W. W., Wang Y. W., Saleheen K. M., Liu Z. C., Peng S. T., Zhang Z., Zhang H. C.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 108, 3437 (2020).
20. Murr L. E., Gaytan S. M., Ramirez D. A., Martinez E., Hernandez J., Amato K. N., Shindo P. W., Medina F. R., Wicker R. B.: *J. Mater. Sci. Technol.* 28, 1 (2012).
21. Körner C.: *Int. Mater. Rev.* 61, 361 (2016).

22. Venkatesh K. V., Nandini V. V.: *J. Indian Prosthodont. Soc.* 13, 389 (2013).
23. Khaing M. W., Fuh J. Y. H., Lu L.: *J. Mater. Process. Technol.* 113, 269 (2001).
24. Nandy J., Sarangi H., Sahoo S.: *Lasers Manuf. Mater. Process.* 6, 280 (2019).
25. Burtsev V., Marchuk V., Kugaevskiy A., Guselnikova O., Elashnikov R., Miliutina E., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O.: *Appl. Surf. Sci.* 433, 443 (2018).
26. Miliutina E., Guselnikova O., Marchuk V., Elashnikov R., Burtsev V., Postnikov P., Svorcik V., Lyutakov O.: *Langmuir* 34, 12861 (2018).
27. Švanda J., Kalachyova Y., Ajami A., Husinsky W., Siegel J., Kolská Z., Slepíčka P., Švorčík V., Lyutakov O.: *Opt. Mater.* 112, 110695 (2021).
28. Švanda J., Kalachyova Y., Mareš D., Slepíčka P., Kolská Z., Macháč P., Michna S., Švorčík V., Lyutakov O.: *Nanomaterials* 12, 3366 (2022).
29. Vaezi M., Seitz H., Yang S.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67, 1721 (2013).
30. Chen X., Liu X., Ouyang M., Chen J., Taiwo O., Xia Y., Childs P. R. N., Brandon N. P., Wu B.: *Sci. Rep.* 9, 3973 (2019).
31. Hengsteler J., Lau G. P. S., Zambelli T., Momotenko D.: *Electrochem. Sci. Adv.* 2, e2100123 (2022).
32. Chen X., Liu X., Childs P., Brandon N., Wu B.: *Adv. Mater. Technol.* 2, 1700148 (2017).
33. Siddiqui H., Singh N., Katiyar D., Naidu P., Mishra S., Prasad H. C., Khan M. A., Ashiq M., Sathish N., Kumar S.: *Adv. Chem. Eng. Sci.* 72, 2741 (2023).
34. Hengsteler J., Mandal B., van Nisselroy C., Lau G. P. S., Schlotter T., Zambelli T., Momotenko D.: *Nano Lett.* 21, 9093 (2021).
35. Kamaraj A. B., Sundaram M.: *Procedia Manuf.* 48, 181 (2020).
36. Zhang H., Dar M. I., Li G., Xu F., Guo N., Grätzel M., Zhao Y.: *Sci. Adv.* 3, 1700302 (2017).
37. Sridhar T. M., Eliaz N., Gileadi E.: *Grips: Electrochem. Solid-State Lett.* 8, C58 (2005).
38. McGeough J. A., Leu M. C., Rajurkar K. P., De Silva A. K. M., Liu Q.: *CIRP Ann.* 50, 499 (2001).
39. Silaimani S. M., John S.: *Bull. Electrochem.* 17, 553 (2001).
40. Sutton A. T., Kriewall C. S., Leu M. C., Newkirk J. W.: *Virt. Phys. Proto.* 12, 3 (2017).
41. Gibson I., v knihe: *Additive Manufacturing Technologies* (Gibson I., Rosen D., Stucker B., Khorasani M., ed. 3), kap. 5, str. 125. Springer Nature, Switzerland 2020.
42. Shunmugam M S., v knihe: *Advances in Additive Manufacturing and Joining: Proceedings of AIMTDR 2018* (Brant A., Kamaraj A., Sundaram M., ed. 1), kap. 9, str. 115. Springer Nature, Singapore 2019.
43. Siddiqui H., Singh N., Katiyar D., Naidu P., Mishra S., Prasad H. C., Khan M. A., Ashiq M., Sathish N., Kumar S.: *Mater. Today: Proc.* 72, 2741 (2023).
44. Yamasaki T., Schloßmacher P., Ehrlich K., Ogino Y.: *Nanostruct. Mater.* 10, 375 (1998).
45. Kim S., Jang L. K., Park H. S., Lee J. Y.: *Scientific Reports* 6, 30475 (2016).
46. Kamaraj A. B., Sundaram M.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 102, 2367 (2019).
47. Said R. A.: *Nanotechnology* 15, S649 (2004).
48. Vaezi M., Seitz H., Yang S.: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 67, 1721 (2013).
49. Onses M. S., Sutanto E., Ferreira P. M., Alleyne A. G., Rogers J. A.: *Small* 11, 4237 (2015).
50. Zhang B., He J., Li X., Xu F., Li D.: *Nanoscale* 8, 15376 (2016).
51. Ahn B. Y., Duoss E. B., Motala M. J., Guo X., Park S.-I., Xiong Y., Yoon J., Nuzzo R. G., Rogers J. A., Lewis J. A.: *Science* 323, 1590 (2009).
52. Skylar-Scott M. A., Gunasekaran S., Lewis J. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113, 6137 (2016).
53. Takai T., Nakao H., Iwata F.: *Opt. Express* 22, 28109 (2014).
54. Wang J., Auyeung R. C. Y., Kim H., Charipar N. A., Piqué A.: *Adv. Mater.* 22, 4462 (2010).
55. Zenou M., Sa'ar A., Kotler Z.: *Small* 11, 4082 (2015).
56. Blasco E., Müller J., Müller P., Trouillet V., Schön M., Scherer T., Barner-Kowollik C., Wegener M.: *Adv. Mater.* 28, 3592 (2016).
57. Focsan M., Craciun A. M., Astilean S.: *Opt. Mater. Express* 6, 1587 (2016).
58. Hirt L., Reiser A., Spolenak R., Zambelli T.: *Adv. Mater.* 29, 1604211 (2017).
59. Li X., Ming P., Ao S., Wang W.: *Int. J. Machine Tools Manufact.* 173, 103848 (2021).
60. Hengsteler J., Lau G. P. S., Zambelli T., Momotenko D.: *Electrochem. Sci. Adv.* 2, e2100123 (2022).
61. Suryavanshi A. P., Yu M.-F.: *Appl. Phys. Lett.* 88, 083103 (2006).
62. Suryavanshi A. P., Yu M. F.: *Nanotechnology* 18, 105305 (2007).
63. Hu J., Yu M.-F.: *Science* 329, 313 (2010).
64. Lin Y., Zhang Y., Yu M.: *Adv. Mater. Technol.* 4, 1800393 (2019).
65. Lin J. C., Chang T. K., Yang J. H., Chen Y. S., Chuang C. L.: *Electrochim. Acta* 55, 1888 (2010).
66. Habib M. A., Gan S. W., Rahman M.: *J. Mater. Process. Technol.* 209, 4453 (2009).
67. Kamaraj A. B., Shrestha H., Speck E., Sundaram M.: *45th Sme North American Manufacturing Research Conference (NAMRC 45)*, 478 (2017). DOI: 10.1016/j.promfg.2017.07.032
68. Manukyan N., Kamaraj A., Sundaram M.: *47th Sme North American Manufacturing Research Conference (NAMRC 47)*, str. 197 (2019). DOI: 10.1016/j.promfg.2019.06.139.
69. Daryadel S., Behroozfar A., Morsali S. R., Moreno S., Baniyasi M., Bykova J., Bernal R. A., Minary-Jolandan M.: *Nano Lett.* 18, 208 (2018).
70. Kumar V. S., Sundaram M.: *Proc. Inst. Mech. Eng., Part E* 232, 23 (2018).
71. Sundaram M., Kamaraj A. B., Lillie G.: *19th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machi-*

- ning, str. 227 (2018). DOI: 10.1016/j.procir.2017.12.053
72. Arenholz E., Švorčík V., Kefer T., Heitz J., Bauerle D.: *Appl. Phys. A* 53, 330 (1991).
73. Kamaraj A. B.: *PhD. práce. Study of Localized Electrochemical Deposition for Metal Additive Manufacturing*. University of Cincinnati, USA 2018.

D. Haluška, O. Lyutakov, and V. Švorčík
(*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic*):
Electrochemical Deposition of Micro- and Nanostructures of Any Shape

Meniscus-confined electrochemical deposition (MCED) is a promising method for the fabrication of micro- and nanostructures with high precision and resolution. The success of MCED depends on the optimization of several parameters, including duty cycle, voltage, frequency, electrolyte concentration, anode movement speed,

anode shape, electrolyte circulation, and additives. Porosity, structure, hardness, yield strength, and composition are the critical factors that determine the quality of deposited structures. This article summarizes the effects of various factors on the outcome of the MCED process, which involves controlled deposition of voxels to create an object. Optimizing these parameters can lead to high-quality structures with good resolution and size. The article points out the relationship between these factors and the resulting properties of the deposited object, which may be useful for future research in this area. It also points to different types of approaches for the preparation of these structures through electrochemical additive manufacturing (ECAM) and its detailed mechanism.

Keywords: 3D printing, micro- and nanostructures, electrodeposition, additive preparation, MCED

Acknowledgements

The authors thank the GA CR for the financial support for their scientific work in project no. 23-05197S.