

Experiment on EHD Printing under DC High Voltage*

HUANG Yongfang^{1 2}, XU Lei¹, ZHENG Gaofeng¹, LIU Zhipeng¹, SUN Daoheng^{1*}(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;
2. Department of Aeronautics, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Based on the EHD printing system under the DC high voltage, the influence of the concentration of solution and the voltage value on jetting process and the collected lines is investigated. Experimental results show that the collected line gets thinner with the concentration of solution increasing. The collected line is continuous at low concentration of solution. The bead form of a droplet with a filament or satellite droplets is collected with the concentration of solution increasing. At 18 % concentration of solution nanofibre with the diameter of 600nm is collected. For a given EHD printing system, when the voltage value is in the range of 2.6 kV ~ 4.8 kV, the jetting process is stable and the diameter of the bead decreases with the voltage value increasing. Outside this range, the stable jetting process can not happen.

Key words: EHD(Electrohydrodynamics); DC high voltage; experimental parameters; bead form; nanofibre
EEACC: 8460; 2575

直流电压下基于电液耦合动力学原理的微喷试验研究*

黄永芳^{1 2}, 徐磊¹, 郑高峰¹, 刘志鹏¹, 孙道恒^{1*}(1. 厦门大学机电工程系 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学航空系 福建 厦门 361005)

摘要: 基于直流电压作用下的电液耦合微喷印系统, 考察了溶液浓度和电压两个参数对喷印过程和沉积形态的影响。实验结果表明射流在收集板上沉积的宽度随溶液浓度增大而减小; 浓度低时射流沉积为连续形态; 浓度增大, 射流沉积为液滴-细线相间或者液滴-卫星液滴相间的珠状结构; 浓度增大至 18 % 时, 产生纳米纤维, 直径 600 nm 左右。对给定的 EHD 实验系统, 仅当电压值在 2.6 kV ~ 4.8 kV 范围内变化时可保证稳定喷射; 且随着电压值增大, 珠状结构的直径减小; 电压值在该范围之外, 无法实现稳定喷射。

关键词: 电液耦合动力; 直流电压; 实验参数; 珠状结构; 纳米纤维

中图分类号: TN16

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2010)07-0918-04

基于电液耦合动力学(Electrohydrodynamics, EHD)的微喷印技术是一种制造微纳米结构及器件的新方法, 具有制造成本低、工艺过程简单灵活、无需掩膜版与光刻、可实现高粘度溶液的喷印等优点, 适用于金属纳米颗粒^[1]、陶瓷材料^[2]和有机功能材料^[3]的微结构制造, 并且 EHD 微喷印装置不含加热单元, 特别适合于生物材料^[4]的图案化喷印。EHD 微喷技术作为一种新型的微纳米制造技术, 已经在全球范围内引起了广泛关注。

EHD 微喷印技术利用电场诱导溶液在喷嘴处产生变形, 通过锥-射流模式实现微纳米结构的喷

印制备, 由于喷印过程涉及电场、流场中多个物理量, 工艺参数的影响作用复杂, 对于微喷印技术机制的研究^[5]和控制方法^[6-7]的开发, 是目前 EHD 微喷印技术研究的重点与难点问题。本文针对直流高压作用下的 EHD 微喷印技术, 重点考察了溶液浓度和电压两个参数对喷印过程和射流在收集板上沉积形态的影响, 从而为喷印技术的应用奠定基础。

1 实验设计

以去离子水为溶剂配成质量浓度 3 % ~ 18 % 的聚乙烯醇(PEO, $M_w = 300\ 000$ g/mol, 大地精细

项目来源: 高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目资助(708055); 国家 863 项目资助(2007AA04Z308); 国家自然科学基金项目资助(50675184)

收稿日期: 2009-05-23 修改日期: 2010-03-11

化工) 溶液; 以医用注射器的针管作为贮液容器, 以空心的不锈钢针头作为喷嘴(内径为 $260\ \mu\text{m}$), 通过塑料软管将二者相连; 精密注射泵(HARVARD-11plus, 美国) 作为供液源; 通过与 PC 机相连的 CCD (SSC-DC80, Sony) 可实现在线观测; 收集板放置在二维运动平台上。基于 EHD 原理的微喷印系统实验装置如图 1 所示。高压直流电压源(DW-P403-1AC, 天津东文) 的正极接喷嘴, 负极接收集板并接地, 当电压源导通时, 喷嘴处的溶液在电场力的作用下变形而产生射流, 配合收集板的运动, 即可得到微纳米尺寸的沉积射流。

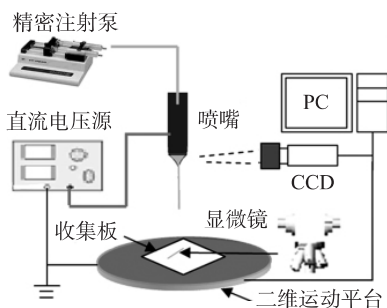


图1 实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 溶液浓度

以硅片为收集板, 喷嘴至收集板间距 $3.55\ \text{mm}$, 在供液速度 $50\ \mu\text{L/h}$ 、收集板运动速度 $40\ \text{mm/s}$ 、电源电压 $3.2\ \text{kV}$ 的条件下, 仅改变 PEO 溶液的浓度, 在硅片上可得到图 2 所示的射流沉积形态, 其中 A、B、C、D 图对应的 PEO 溶液浓度分别为 3% 、 8% 、 12% 和 15% , 由图可见射流线在硅片上沉积时形成珠状结构, 且随着溶液浓度增大, 珠状结构的直径有减小的趋势。其原因在于随着 PEO 溶液浓度增大, 溶液的表面张力减小^[8], 在疏水性收集板上沉积时, 表面张力越小, 溶液与收集板的接触角越大, 则珠状结构的直径越小。

在图 2A 中, 当 PEO 溶液浓度为 3% 时, 由于溶液与硅片的接触角相对较小, 并且射流线以一定的速度喷射到硅片表面时会发生向两侧的扩展运动^[9], 因为浓度 3% 的溶液粘度较小, 流动性较好, 所以扩展运动较明显, 珠状结构中的液滴易汇流^[10-11] 而形成图 2A 所示形态: 连续的较宽射流线。

随着溶液浓度增大, 溶液与硅片的接触角变大; 同时溶液粘度增大, 扩展运动被削弱而形成液滴-细线相间或者液滴-卫星液滴相间的珠状结构, 如图 2 中 B、C、D 所示。该形态的形成过程如图 3 所

示, 以 12% 的 PEO 溶液为例, 从锥尖喷出的射流落在收集板上, 若收集板不动, 溶液会在该处累积形成一个较大的液滴, 如图 3A 中的 $1^\#$ 液滴, 当收集板开始向右运动, 因为溶液具有一定的粘性, 射流线将与液滴相连并随着收集板的运动而被拉长, 在射流线本身重量和溶液粘弹力的双重作用下, 射流线发生“弹跳”动作: 从 $1^\#$ 液滴位置“弹跳”到 $2^\#$ 液滴位置, 如图 3B 所示, 在“弹跳”过程中射流线被拉成细丝或者断裂成更小的卫星液滴。重复上述过程, 射流线“弹跳”至图 3C 中的 $3^\#$ 液滴位置, 随着收集板的运动而得到一连串的珠状结构, 如图 3D 所示, 硅片上已沉积 6 段液滴-细线相间的结构。

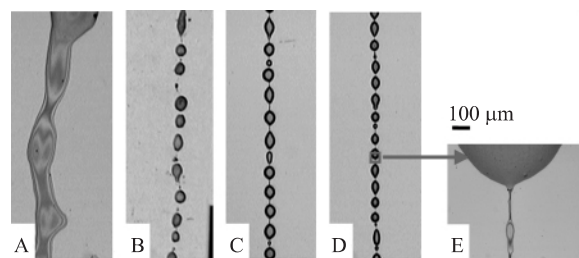


图2 不同溶液浓度下收集的微喷射流线

A、B、C、D 对应的 PEO 溶液浓度分别为 3% 、 8% 、 12% 、 15% 。E 图为局部放大图。收集板为硅片, 电源电压: $3.2\ \text{kV}$, 喷嘴内径: $260\ \mu\text{m}$, 喷嘴至收集板距离: $3.55\ \text{mm}$, 供液速度: $50\ \mu\text{L/h}$, 收集板运动速度: $40\ \text{mm/s}$ 。

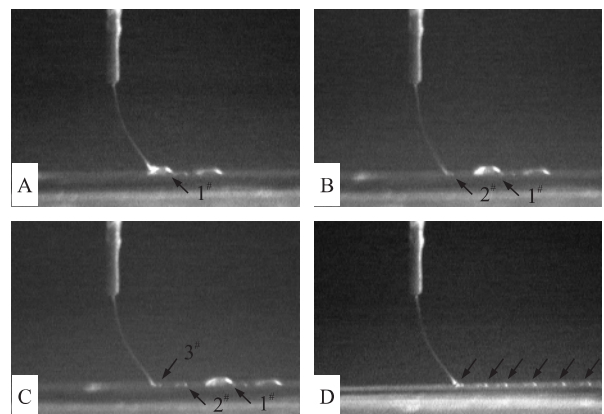


图3 12% PEO 溶液在硅片上的沉积过程示意图

A 图: 收集板不动, 射流线沉积到 $1^\#$ 液滴位置。B 图: 收集板向右运动, 射流线“弹跳”到 $2^\#$ 液滴位置。C 图: 随收集板运动射流线“弹跳”到 $3^\#$ 液滴位置。D 图: 硅片上已沉积 6 段液滴-细线相间的结构, 其中箭头指示液滴所在位置。其他实验条件同图 2。

当溶液浓度增大至 18% 时, 相应溶液粘度进一步增大, 喷嘴处溶液的喷射形态如图 4A 所示, 在硅片上收集到如图 4B 所示微结构, 由局部放大图 4C 可见, 喷射所得为连续的纳米纤维, 且在喷射时出现电纺丝过程中的鞭动现象^[12], 收集板上的沉积形态

表现为杂乱的纳米纤维团簇。喷射所得纳米纤维的直径约为 600 nm,单根形态如图 4D 所示。

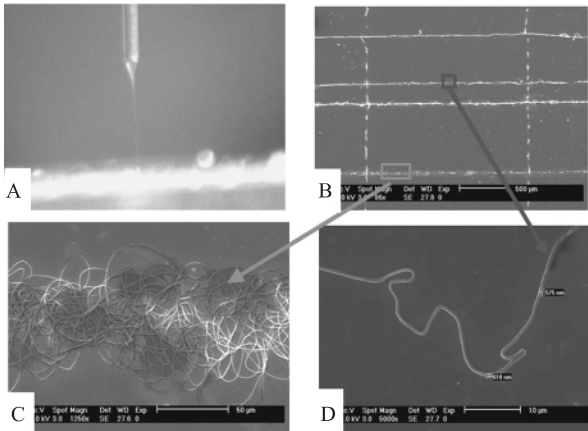


图 4 溶液浓度为 18 % 时对应的喷射及沉积形态 A 图:喷嘴处的锥射流形态。B 图:沉积在硅片上的微结构。C 图:局部放大图。D 图:单根射流线的 SEM 图,线宽 600 nm 左右。其他实验条件同图 2。

分别测量 3 %、8 %、12 %、15 % 和 18 % 浓度条件下所得珠状结构的直径,可绘制珠状结构直径与浓度的关系曲线。为进一步验证该关系曲线的变化趋势,保持其他实验条件不变,将收集板运动速度减小至 10 mm/s,分别选取 3 %、5 %、8 %、10 %、12 %、15 % 和 18 % 的 PEO 溶液进行实验,可得到珠状结构与浓度的关系曲线如图 5 所示。可见两条曲线对应相同的变化规律,即: PEO 溶液浓度增大,珠状结构的直径减小。对比两曲线可见:在相同浓度条件下,收集板运动速度越快,珠状结构的直径越小。

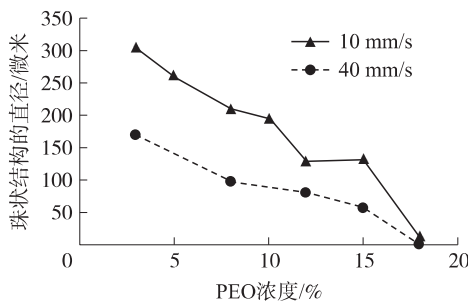


图 5 珠状结构的直径与 PEO 浓度的关系曲线图 两条曲线对应的收集板运动速度分别为 10 mm/s 和 40 mm/s。其他实验条件同图 2。

2.2 电压

以 8 % 的 PEO 溶液在硅收集板上进行喷射实验,在喷嘴距离收集板 3.55 mm、收集板运动速度 10 mm/s 的条件下,观察电压值改变对喷印过程及射流沉积宽度的影响。当供液速度为 80 μ L/h 时,电压值从 0 开始增大,至 2.6 kV 产生稳定喷射;随

着电压值继续增大,喷射过程继续并且稳定;当电压值增大至 4.9 kV,单股射流开始分叉为两股,如图 6A 所示。电压值增大,轴向电场增强,同时径向电场也增强,射流在径向电场力的作用下发生分叉^[7],且随着电压值增大,分叉角变大。当电压值增大到 5.0 kV 左右,强大的高压电场击穿喷嘴和收集板之间的空气发生放电现象,如图 6B 所示。

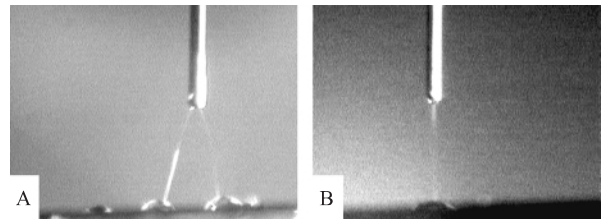


图 6 随着电压值增大,A 图:单股射流分叉为两股。B 图:高压击穿空气放电。收集板为硅片,PEO 浓度 8 %,喷嘴内径 260 μ m,喷嘴至收集板距离 3.55 mm,供液速度 80 μ L/h,收集板运动速度 10 mm/s。

在 2.6 kV ~ 4.8 kV 的稳定喷射阶段,射流在硅片上沉积为图 7 所示的珠状结构。随着电压值增大,射流的喷射速度增大,射流线被增大的运动速度拉伸而变细,从而在收集板上的珠状结构直径变小。如图 7A 和 7B 分别对应电压 3.0 kV 和 4.6 kV 的射流沉积形态,图 7A 中珠状结构的直径约为 230 μ m,图 7B 中珠状结构的直径约为 147 μ m。

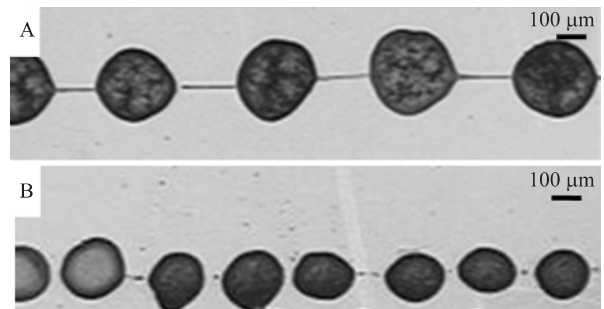


图 7 不同电压下沉积的微喷射流线。A 图:电压值为 3.0 kV。B 图:电压值为 4.6 kV。其他实验条件同图 6。

自喷射电压 2.6 kV 开始,电压每次递增 0.2 kV 进行喷射实验,测量各个电压值下沉积的珠状结构的直径,可得到珠状结构的直径与电压的关系曲线,如图 8 所示,可见在 2.6 kV ~ 4.8 kV 的稳定喷射范围内,珠状结构的直径随着电压值的增大而减小。其他实验条件维持不变,将供液速度增大到 150 μ L/h,重复上述实验,得到图 8 中供液速度增大之后的珠状结构的直径与电压值的关系曲线,可见两曲线有相同的变化趋势。对比两曲线可见:相同电压值的条件下,供液速度越

大, 珠状结构的直径越大; 且供液速度越大, 珠状结构的直径受电压值的影响越小。

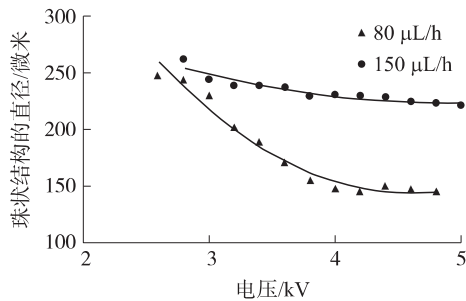


图8 珠状结构的直径与电压的关系曲线。

两条曲线对应的供液速度分别为 150 $\mu\text{L}/\text{h}$ 和 80 $\mu\text{L}/\text{h}$, 其他实验条件同图 6。

3 结论

针对直流高压作用的 EHD 微喷印系统, 重点考察溶液浓度和电压两个参数对喷印过程以及射流沉积形态的影响, 得出如下结论:

(1) 射流沉积在硅片上形成珠状结构, 且珠状结构的直径随溶液浓度增大而减小; 浓度低时珠状结构易汇流为连续形态; 浓度增大, 射流线沉积为液滴-细线相间或者液滴-卫星液滴相间的珠状结构; 浓度增大至 18% 时, 产生纳米纤维, 直径 600 nm 左右。

(2) 对给定的 EHD 微喷印系统, 实验发现仅当电压值在 2.6 kV ~ 4.8 kV 的范围内变化时, 可保证稳定喷射, 且在该范围内随着电压值增大, 珠状结构的直径减小; 电压值过小, 无法建立喷射条件; 电压值过大, 射流易发生分叉、放电现象。

参考文献:

[1] Lee D Y, Shin Y S. Electrohydrodynamic Printing of Silver Nano-

particles by Using a Focused Nanocolloid Jet[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90, 081905.

- [2] Wang D Z, Edirisinghe M J. Solid Freeform Fabrication of Thin-Walled Ceramic Structures Using an Electrohydrodynamic Jet[J]. J. Am. Ceram. Soc. 2006, 89(5): 1727-1729.
- [3] Hidetoshi Matsumoto, Tomoya Mizukoshi. Organic/inorganic Hybrid Nano-Microstructured Coatings on Insulated Substrates by Electro spray Deposition[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286: 414-416.
- [4] Jayasinghe S N, Townsend-Nicholson A. Stable Electric-Field Driven Cone-Jetting of Concentrated Biosuspensions[J]. Lab on a Chip, 2006(6): 1086-1090.
- [5] Hartman R P A, Brunner D J, Marijnissen J C M, et al. Electrohydrodynamic Atomization in the Cone-Jet Mode Physical Modeling of the Liquid Cone and Jet[J], J. Aerosol Sci. 1999, 30: 823-849.
- [6] Ahmad Z, Zhang H B, Farook U, et al. Generation of Multilayered Structures for Biomedical Applications Using a Novel Tri-Needle Coaxial Device and Electrohydrodynamic Flow[J]. J. R. Soc. 2008, 5: 1255-1261.
- [7] Youn D H, Kim S H. Electrohydrodynamic Micropatterning of Silver ink of Using Near-Field Electrohydrodynamic Jet Printing with Tilted-Outlet Nozzle, Appl. Phys. A-Mater, 2009, 96: 933-938.
- [8] Deitzel J M, Kleinmeyer J. The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles[J]. Polymer, 2001, 42: 261-272.
- [9] Van Dam Dirkjan B, Le Clerc Christophe. "Experimental Study of the Impact of an Ink-Jet Printed Droplet on a Solid Substrate" [J]. Physics of Fluids, 2004, 16(9): 3403-3414.
- [10] Poon H F. Electrohydrodynamic Printing[D]. Dept. Chem. Eng., Princeton Univ, USA, 2002.
- [11] Rogers John A, Park Jang-ung. High-Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing[J]. Nature Materials, 2007, 6: 782-789.
- [12] Gaofeng Zheng, Honglian Wang, Daoheng Sun, et al. The Behaviors of Direct-Written Nanofibers on Patterned Substrate C]//IEEE International Conference on Nanotechnology. Arlington, Texas USA, 2008: 179-182.



黄永芳(1977-),女,助理教授,厦门大学物理与机电学院机电系博士研究生,主要从事聚合物微纳米结构及应用的研究, yfh-06@xmu.edu.cn;



孙道恒(1965-),男,教授,博士生导师,现任厦门大学机电工程系主任,主要从事微米/纳米集成与封装、聚合物纳米结构及其应用、微纳生物学传感器与执行器等领域的研究, sundh@xmu.edu.cn。