

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.11.004

电流体动力氧化还原 3D 打印制备金属铜线的成形规律研究

王雅骁, 杨建军*, 韩雨生, 郑莹

(青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: 电流体动力学氧化还原打印(EHD-RP)能够直接在微纳米尺度下制造金属 3D 结构, 并且无需后处理, 但打印过程中对电压、打印速度等参数较敏感。针对此问题, 以 CuSO_4 溶液作为打印材料, 借助多物理场仿真分析电压和打印高度对电流体动力喷射的影响规律, 通过具体实验探究了电流体动力学氧化还原打印过程中打印电压、打印高度、气压和打印速度对沉积铜线直径的影响规律, 并进行线栅和网栅样件的打印。对成品进行透光率测试, 在可见光范围内电极有平缓的光谱透过率。本研究将为电流体动力学氧化还原 3D 打印技术的进一步发展提供理论支持。

关键词: 电流体动力学; 氧化还原; 金属结构; 3D 打印

中图分类号: TQ153.1+4 **文献标识码:** A

Study on forming rules of electrohydrodynamic Redox 3D printing for metal copper wire

Wang Yaxiao, Yang Jianjun*, Han Yusheng, Zheng Ying

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

Abstract: Electrohydrodynamic Redox (Reduction-Oxidation) printing (EHD-RP) can directly manufacture metal 3D structures at micro and nano scale without post-processing, but the printing process is sensitive to parameters such as voltage and printing speed. To solve this problem, CuSO_4 solution was used as printing material, and the influence law of voltage and printing height on electrohydrodynamic jet was analyzed by multi-physical field simulation. The influence law of printing voltage, printing height, air pressure and printing speed on deposited copper wire diameter during electrohydrodynamic Redox printing was explored through specific experiments, and wire grid and mesh grid samples were printed. The light transmittance test of the finished product shows that the electrode has gentle spectral transmittance in the visible range. It provides theoretical support for the further development of electrohydrodynamic Redox 3D printing technology.

Keywords: electrohydrodynamics; redox; metal structure; 3D printing

收稿日期: 2025-02-15 修回日期: 2025-06-12

作者简介: 王雅骁(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为微纳增材制造, email: 15069394477@163.com

通信作者: 杨建军(1977—), 男, 教授, 研究方向 3D 打印、微纳增材制造、柔性电子技术, email: yjjdem@163.com

引用信息: 王雅骁, 杨建军, 韩雨生, 等. 电流体动力氧化还原 3D 打印制备金属铜线的成形规律研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(11): 31-37.

Wang Yaxiao, Yang Jianjun, Han Yusheng, et al. Study on forming rules of electrohydrodynamic Redox 3D printing for metal copper wire[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(11): 31-37.

电化学沉积增材制造技术 (electrochemical deposition-additive manufacturing, ECAM) 基于电化学的基本原理, 以增材制造的方式来形成金属微结构^[1-2]。与激光金属增材制造方法相比, 电化学沉积增材制造不会产生残余应力、应变, 加工零件表面质量较好^[3-4]。喷射电沉积的原理是通过流量泵或气压将溶液喷射到导电基底上, 浸入溶液中的阳极接入电源正极, 基底接电源负极, 溶液中的金属离子通过电化学还原反应在基底上沉积为金属, 常用于金属结构的打印, 例如铜、镍、镉、锌等^[5-7], 也被用于探索合金结构和复合涂层^[8-9]的打印。传统的喷射电沉积受限于液体的挤出方式, 其使用的喷嘴较大, 所以打印的尺寸大, 无法完成微纳米级增材制造的打印工作。电流体动力氧化还原技术 (Electrohydrodynamic Redox Printing, EHD-RP) 将电流体动力学打印的高分辨率^[10]和牺牲阳极的金属离子还原沉积^[11]相结合, 提高了打印精度, 能够直接完成亚微米尺度下金属3D结构的打印, 并且沉积后无需后续处理即可得到致密的金属结构^[12]。Alain Reiser等^[13]利用电流体动力氧化还原使用双通道喷嘴打印了铜和银两种金属的3D结构。Nikolaus Porenta等^[14]利用EDH-RP使用单通道喷嘴实现了二元及三元合金铜、银、金的复合结构打印。Mirco Nydegger等^[15]使用水性溶剂而不是之前使用有机溶剂进行打印, 实现了Zn元素的金属3D打印。王莉^[16]等发明了一种基于电流体动力氧化还原的微电极结构制备装置。微米级金属的增材制造能够产生光刻微制造技术无法获得的三维几何形状, 因此受到了极大的关注^[17]。电流体动力氧化还原技术具有广阔的应用前景, 利用该技术打印的高几何复杂度或高纵横比的3D金属结构在微机电系统^[18]、电化学生物传感器^[16]、应用芯片^[19]和高性能金属材料^[20]等领域有广泛的应用。

电流体动力氧化还原打印过程中对打印电压、气压、打印速度等参数较为敏感。本文通过数值模拟和实验研究对电流体动力氧化还原的打印规律进行探究, 深入研究打印工艺参数对沉积金属的影响规律, 为电流体动力氧化还原技术的进一步发展提供理论基础与技术支撑。

1 原理分析及仿真模拟

1.1 原理分析

电流体动力氧化还原基本原理如图1所示, 将金属阳极浸入溶液中并接入电源正极, 导电衬底接

入电源负极, 施加电压后, 喷嘴尖端和导电基底间产生一个强电场, 在打印喷嘴内生成溶剂化金属离子 M^{z+} , 溶液中的金属离子受到电场作用后被吸引到喷嘴的尖端, 喷嘴处的微液面变形为泰勒锥, 当电场力超过溶液的表面张力时, 泰勒锥尖端喷射出微纳米级的射流。当这些液滴撞击到导电基底上时, 金属离子通过电荷转移在基底上还原为金属。溶液中被转移的阳离子通过插入的阳极电解进行补充, 以维持溶液中的电位平衡。与喷射电沉积不同的是, EHD-RP引入的电流体动力学打印的高分辨率和利用电场力喷射溶液, 有效的缩小了喷射出的液柱直径, 可以利用大口径喷嘴打印更精细的结构; 并且在电场力的作用下, 溶液借助电场力喷射, 可以使用更小的喷嘴口径进行打印。

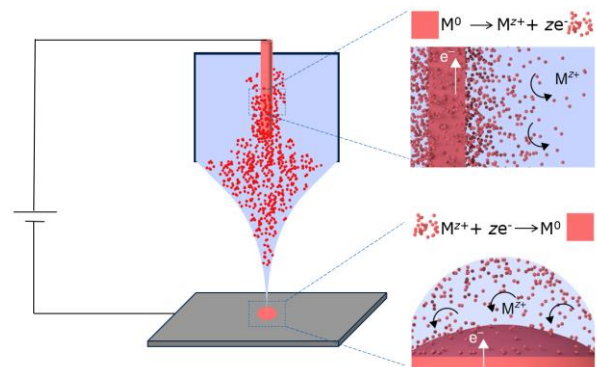


图1 电流体动力氧化还原原理^[13]

Fig.1 Principle of electrohydrodynamic Redox^[13]

1.2 模型的结构及仿真结果

为了探究电压对泰勒锥形成及打印过程的影响, 采用Comsol软件对不同参数条件下泰勒锥的形成进行模拟, 为后续实验研究提供理论基础。

建模的基本结构如图2所示。其中a为玻璃喷嘴, 直径为20 μm 。b为插入的导电电极, 直径为0.1 mm。c是金属盐溶液, 密度为1 109 kg/m^3 , 黏度为0.03 $\text{Pa}\cdot\text{s}$, 相对介电常数为55。d是衬底, 材料为ITO导电玻璃, 电导率为 $1 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{m}$ 。

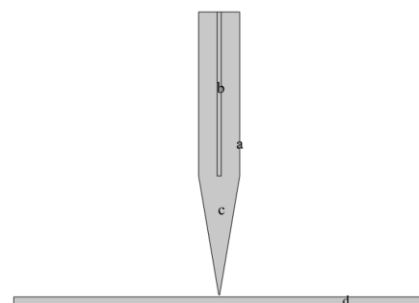


图2 建模基本结构示意图

Fig.2 Model development and analysis

打印过程中,电压是影响电流体动力氧化还原3D打印的重要工艺参数之一,电压的大小直接决定了打印过程中泰勒锥的形成与打印的稳定性。不同电压下得到的锥射流的状态如图3所示。当电压过小,电场力不足以克服表面张力,未产生锥射流,

随着电压升高,锥射流开始出现。比较不同电压状态下的锥射流,随着电压逐渐升高,喷嘴与基底之间的电势差增大,锥射流形成的更快,出液量也逐渐增多,导致高电压下射流直径大于低电压的射流直径。

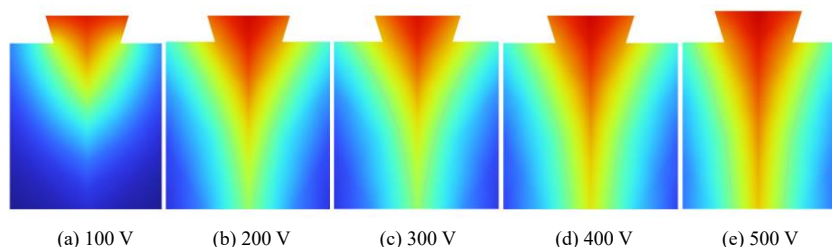


图3 不同电压下锥射流状态

Fig.3 States of conical jets under different voltages

电流体动力喷射是在喷嘴与基底之间的电场作用下产生的,在施加电压相同的条件下,喷嘴与基底的电势差相同,喷嘴与基底间的距离越近,电场强度就越大,越有利于锥射流的形成。反之,喷嘴与基底之间的距离越远,电场强度就越小,不利于锥射流的形成。所以合适的打印高度对最终的沉

积效果至关重要。将电压值固定,调整喷嘴与基底之间的距离,仿真不同高度下锥射流的状态,如图4所示。随着高度的增加,形成锥射流需要的电压也在不断升高,当打印距离过高时,喷嘴与基底间的电场强度过小,不足以形成锥射流。

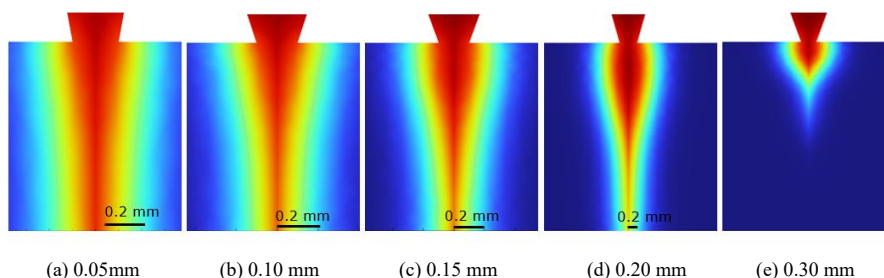


图4 不同高度下锥射流状态

Fig.4 State of conical jet at different heights

2 实验部分

本次实验的打印材料为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,采用去离子水配置,浓度为 1 mol/L 。导电基底选择导电玻璃,电阻为 6Ω 。

2.1 电压和打印高度对打印效果的影响

在打印过程中液面的平衡是电场力、表面压力、微液滴自身重力以及气压共同作用的结果,在喷嘴处施加一定的电压,液体将以锥射流状态喷射到基底上。图5为未施加电压时的液面形态,由于没有电场力的存在,打印喷嘴处的液体主要受到表面张力的作用而悬挂于打印喷嘴末端;若对其施加一定的电场,并且当电场强度达到形成泰勒锥最小的电场强度时,即临界电场强度,处在打印喷嘴处的

微液滴在共同作用下形成稳定的泰勒锥射流,这与之前的仿真结果基本一致。



图5 未加电压时的液面形态

Fig.5 Liquid level shape without applying voltage

选取气压值大小为 40 kPa ,打印平台的移动速度为 10 mm/s ,打印喷嘴到基底的距离为 0.10 mm 。只改变电压的大小,探究电压对打印线宽的影响规律。电压对打印线宽的影响规律如图6所示。随着电

压的升高, 电场力也随之增大, 虽然有利于泰勒锥的形成, 但打印线宽也随之增大。当电压由100 V升高到500 V时, 打印线宽的增大了约60%。这是因为电压升高后, 电场力增大, 锥射流的直径增大, 并且电压越高还原电流也越大, 在打印速度一定的条件下, 还原电流越大, 一定时间内还原金属离子的量也越大, 所以打印线宽的直径也越大。当电压大于500V时, 打印喷嘴与导电基底间会产生放电现象(如图7所示), 溶液无法进行正常沉积且会损坏喷嘴。

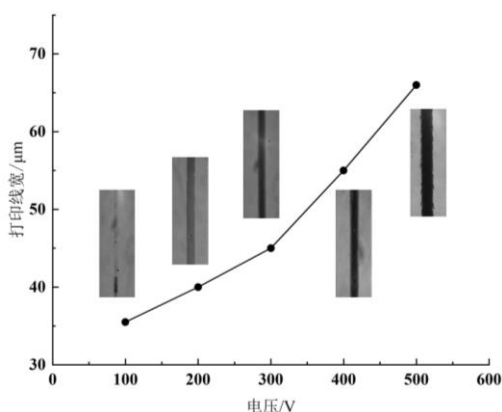
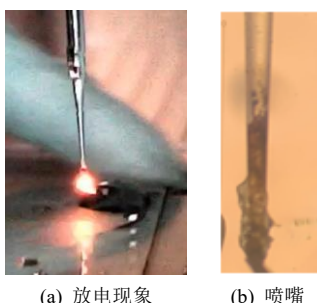


图6 电压对打印线宽的影响规律

Fig.6 Influence law of voltage on the width of the printing line



(a) 放电现象 (b) 喷嘴

图7 打印时放电现象及损坏的喷嘴

Fig.7 Discharge phenomenon during printing and damaged nozzles

保持其它打印参数不变, 探究一定电压下不同打印高度对打印线宽的影响。打印高度对打印线宽的影响如图8所示。电压为100 V时, 打印高度大于0.15 mm时, 电场力过小, 不足以使溶液喷射到基底上。当电压一定时, 随着打印高度由0.05 mm增大到0.20 mm, 打印线宽的越来越大, 这是因为打印高度越高, 喷嘴与基底间的电场强度越小, 导致锥射流末端会不稳定, 所以沉积的金属线直径越大, 并且会出现金属线边缘形貌不均匀的现象, 如图9所示。

当打印高度为0.05 mm, 打印电压超过400 V时, 喷嘴与基底间会放电, 无法进行正常沉积。

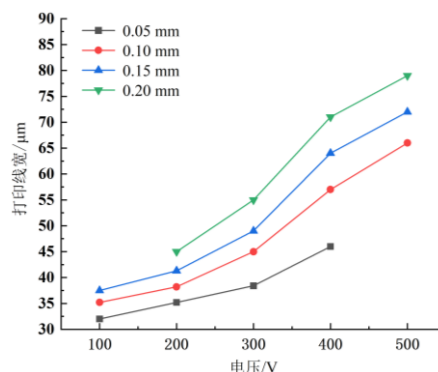


图8 打印高度对打印线宽的影响规律

Fig.8 Influence law of print height on print line width

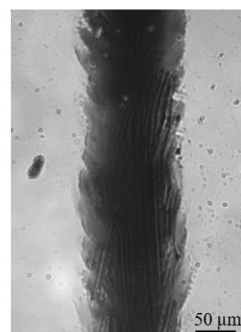


图9 打印边缘形貌不均匀

Fig.9 Uneven edge morphology of the print

2.2 气压对打印效果的影响

打印气压的大小是影响打印材料出液速度的主要因素, 在打印过程中, 连续稳定射流的形成对出液速度也有一定的要求, 其它工艺条件不变的情况下, 打印材料的出液速度是由气压来决定的。如果气压值过小, 将会导致出液速度变小, 出液量降低, 打印的导线将会出现间断, 导致不连续导线的打印, 如果气压值过大, 将会导致出液速度变大, 出液量过多, 打印的导线线宽直径也将变大。

选择打印电压为300 V, 打印平台的移动速度为10 mm/s, 打印喷嘴到基底的距离为0.10 mm。只改变气压的大小, 探究气压对打印线宽的影响规律。气压值对打印线宽的影响规律如图10所示。由实验结果可知, 当喷嘴直径为10 μm时, 较低的气压值满足不了连续成线的要求, 溶液形态由不连续的液滴滴落(如图11(a)所示); 当气压值增大到80 kPa的时, 开始连续成线(如图11(b)所示)。随着打印气压的不断增大, 打印的导线直径也在不断的增大, 当气压由20 kPa增大到100 kPa时, 打印线宽增大了80%左

右,这是因为气压增大导致出液量增加,产生的锥射液柱直径增加,导致沉积的金属线直径增加。

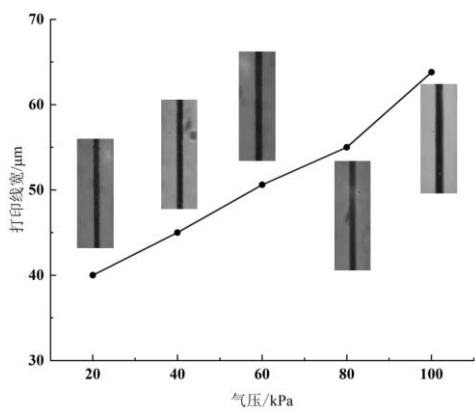


图10 气压对打印线宽的影响规律

Fig.10 Influence law of air pressure on the width of the printed line

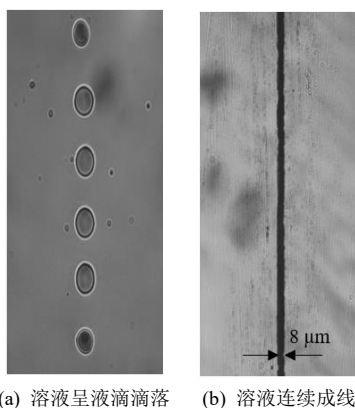


图11 不同气压下的打印效果

Fig.11 Printing effects under different air pressures

2.3 打印速度对打印效果的影响

溶液在衬底上的沉积量由打印速度和还原电流决定,在两者共同作用下,影响着沉积金属的形貌和稳定性。单位长度上,打印速度直接影响着金属离子的沉积时间,打印速度快,还原反应时间短,成型精度好,打印速度慢,还原反应时间长,沉积金属与基底的结合性好。因此,在成型精度与基底结合性之间综合考虑,选择打印电压为300 V,气压40 kPa,打印喷嘴到基底的距离为0.10 mm,探究打印速度对打印线宽的影响。

打印速度对打印线宽影响规律如图12所示。随着打印速度的不断升高,沉积的线宽也随之减小。其原因是当气压一定时,液体的出液量一定,打印速度越快,基底上单位长度内的液体量就越少,所以沉积的金属线直径就越小。但打印速度从5 mm/s

升高到30 mm/s时,打印线宽只缩小了6 μm 左右,这是因为金属溶液的黏度较低,喷射到基底的液体表面张力过小会向四周扩散,所以打印速度对线宽的影响较小。当打印速度超过30 mm/s时,基底上会出现金属还原不均匀现象,如图13所示。

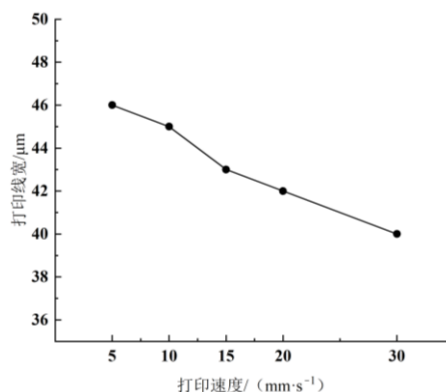


图12 打印速度对打印线宽的影响规律

Fig.12 Influence law of printing speed on print line width

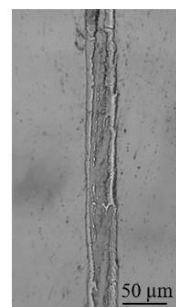
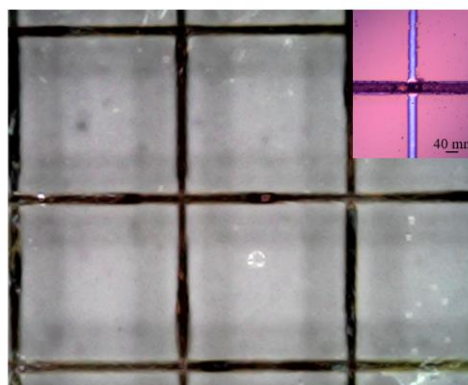


图13 金属还原不均匀

Fig.13 Uneven metal reduction phenomenon

2.4 实例

为了进一步探究电流体动力氧化还原打印的实用性,选择30 μm 喷嘴,电压300 V,气压40 kPa,打印高度0.10 mm,打印速度10 mm/s,进行不同周期网栅的打印,结果如图14所示。



(a) 周期0.10 mm



(b) 周期 0.05 mm

图 14 不同周期网栅结构的打印效果

Fig.14 Printing effects of different periodic grid structures

使用紫外可见分光光度计对打印的网栅进行透光率测试, 测试结果如图15所示。

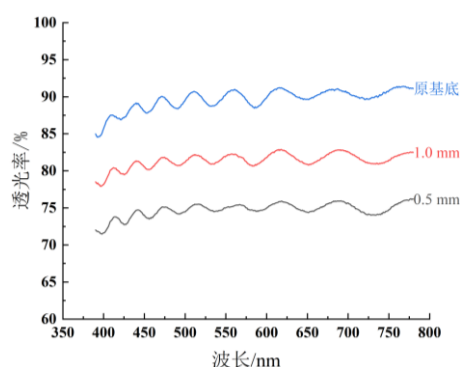


图 15 不同周期网栅结构的紫外可见光透射图谱

Fig.15 Ultraviolet-visible light transmission spectra of different periodic grid structures

由图示结果可知, 在可见光范围之内, 检测样品具有很好的透光性能, 在波长为550 nm的波长处, 周期为500 μm 和1 000 μm 的网栅结构电极透光率分别为75.02%和82%, 由此可见, 在可见光范围之内打印的电极结构都具有平缓的光谱透射率, 随着打印周期的不断提高, 其透光性能也在不断的提高。

3 结语

针对电流体动力氧化还原制备金属3D结构打印过程中对电压、气压、打印速度等参数较敏感的问题, 对打印过程中泰勒锥的形成过程进行了数值仿真分析, 仿真结果显示, 电压为100~500 V时, 在电势电场的作用下可形成稳定的泰勒锥射流, 并初步探究电压对电流体动力喷射的影响规律。其次以 CuSO_4 溶液作为打印材料进行实验, 探究了打印

过程中打印电压、打印高度、气压、打印速度对沉积铜线直径的影响规律。随着电压、打印高度、气压的增加, 沉积铜线的直径也不断增加, 打印速度对沉积铜线直径的影响不大, 但对沉积铜线的稳定性影响较大。利用现有规律进行不同周期的网栅结构打印, 并对其进行透光率测试, 结果显示, 打印的网栅结构有很好的透光性能, 验证电流体动力氧化还原的实用性。

参考文献

- [1] Braun T M, Schwartz D T. The emerging role of electrodeposition in additive manufacturing[J]. *Electrochemical Society Interface*, 2016, 25(1): 69-73.
- [2] Hernandez P, Campos D, Socorro P, et al. Electroforming applied to manufacturing of microcomponents[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 132: 655-662.
- [3] Kamaraj A, Lewis S, Sundaram M. Numerical study of localized electrochemical deposition for micro electrochemical additive manufacturing[J]. *Procedia CIRP*, 2016, 42: 788-792.
- [4] 魏雷, 林鑫, 王猛, 等. 金属激光增材制造过程数值模拟[J]. *航空制造技术*, 2017(13): 16-25.
- [5] Ning D, Zhang A, Murtaza M, et al. Effect of surfactants on the electrodeposition of Cu-TiO₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777(10): 1245-1250.
- [6] He G, Lu S, Xu W, et al. Stable superhydrophobic Zn/ZnO surfaces fabricated via electrodeposition on tin substrate for self-cleaning behavior and switchable wettability[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747(30): 772-782.
- [7] Qiao G, Jing T, Wang N, Gao Y, et al. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(1): 85-92.
- [8] Jiang W, Shen L, Qiu M, et al. Microhardness, wear, and corrosion resistance of Ni-SiC composite coating with magnetic-field-assisted jet electrodeposition[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5: 096407.
- [9] Cui W, Wang K, Xia F, et al. Simulation and characterization of Ni-doped SiC nanocoatings prepared by jet electrodeposition[J]. *Ceramics International* 2018, 44(5): 5500-5505.
- [10] Park J U, Hardy M, Kang S, et al. High-resolution electrohydrodynamic jet printing[J]. *Nature Materials*. 2007(6): 782-789.

- [11] Li A, Luo Q, Park SJ, et al. Synthesis and catalytic reactions of nanoparticles formed by electrospray ionization of coinage metals[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*. 2014, 53(12): 3147-3150.
- [12] Reiser A, Lukas K, Kathleen A, et al. Metals by micro-scale additive manufacturing: Comparison of microstructure and mechanical properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(28): 1-20.
- [13] Reiser A, Lindén M, Rohner P, et al. Multi-metal electrohydrodynamic redox 3D printing at the submicron scale[J]. *Nature Communication*, 2019(10):1853.
- [14] Nikolaus P, Mirco N, Maxence M, et al. Micron-scale additive manufacturing of binary and ternary alloys by electrohydrodynamic redox 3D printing[J]. *Materials & Design*, 2023, 234:112364.
- [15] Nydegger M, Pruška A, Galinski H, et al. Additive manufacturing of Zn with submicron resolution and its conversion into Zn/ZnO core-shell structures[J]. *Nanoscale*, 2022,14(46): 17418-17427.
- [16] 王莉, 韦诗嘉, 冯学明, 等. 一种基于电流体还原滴印的微电极结构制备装置及方法: 中国, 113737235 A[P]. 2021-12-03.
- [17] Hirt L, Reiser A, Spolenak R, et al. Additive manufacturing of metal structures at the micrometer scale[J]. *Advanced Materials*. 2017, 29(17): 1604211.
- [18] Mishra P, Shruti S, Mayank P, et al. Additive manufacturing (3D Printing): A review on the micro fabrication methods[J]. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2020(8): 956-975.
- [19] Yazdi A A, Popma A, Wong W, et al. 3D printing: an emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications[J]. *Microfluid Nanofluid*, 2016, 20(3): 1-18.
- [20] Jae-Hwang L, Jonathan P S, Edwin L T, et al. Micro-nanostructured mechanical metamaterials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(36): 4782-4810.

上接9页

- [16] 黄小文. 铝合金三价铬-铅基化学转化膜制备工艺与研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2021.
- [17] Jebaraj V A, Aditya K, Kumar S T, et al. Mechanical and corrosion behaviour of aluminum alloy 5083 and its weldment for marine applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 22(4): 1470-1478.
- [18] 郑洪, 彭涛, 舒畅, 等. 铝合金化学氧化膜盐雾试验后腐蚀点评定方法研究[J]. *装备环境工程*, 2021, 18(4): 70-76.
- [19] 曹楚南, 王佳, 林海潮. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1989(4): 261-270.
- [20] 扈显琦, 梁成浩. 交流阻抗技术的发展与应用[J]. *腐蚀与防护*, 2004(2): 57-60.
- [21] 崔晓莉, 江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2001(4): 53-61.
- [22] 杨振海, 徐宁, 邱竹贤. 铝的电位-pH图及铝腐蚀曲线的测定[J]. *东北大学学报*, 2000(4): 401-403.
- [23] 覃奇贤, 刘淑兰. 电极的极化和极化曲线(I)—电极的极化[J]. *电镀与精饰*, 2008(6): 28-30.
- [24] 覃奇贤, 刘淑兰. 电极的极化和极化曲线(II)—极化曲线[J]. *电镀与精饰*, 2008(7): 29-34.
- [25] 阮涛, 李琼, 马彤梅, 等. 场发射扫描电镜条件对几种特殊样品形貌的影响[J]. *实验技术与管理*, 2020(2): 50-53.
- [26] 余凌竹, 鲁建. 扫描电镜的基本原理及应用[J]. *实验科学与技术*, 2019, 17(5): 85-93.
- [27] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2009: 13-20.