

# 【2021 全國科學探究競賽-這樣教我就懂】

## 高中（職）組 成果報告表單

### 題目名稱：二種液滴之凝固現象探討

#### 一、摘要：

使用不同濃度的氯化銨、二氧化鈦液滴在疏水性冷面上凝固，觀察其凝固過程，針對其外觀顏色及頂端外型分布，做討論分析並推論其形成機制。

#### 二、探究題目與動機

看到文獻[註一]當中氯化銨溶液液滴在低溫表面，結冰後的頂部出現了圓頂、尖頂以及煙囪般的結構。液滴中溶質的顆粒大小及溶解度似乎會影響其凝固後冰珠頂部的外型。好奇使用更細小的奈米顆粒在水中形成的奈米流體液滴，凝固後的外型會如何？

#### 三、探究目的與假設

- (一)使用不同濃度相同體積的氯化銨液滴，觀察分析它們在低溫下的凝固現象。
- (二)使用不同濃度相同體積 25nm TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴，觀察分析它們在低溫下的凝固現象。

#### 四、探究方法與驗證步驟

##### 一、文獻探討

##### (一)、液滴凝固時頂部出現尖頂或煙囪[1-3]

水滴凝固後，頂部出現如洋蔥狀的尖頂，一開始認為水由下往上凝固過程中水位保持水平，使用的模型[1]如圖 1 a，此模型假設冰前成水平分布，結冰過程可用動態接觸角  $\theta$  來決定。但將凝固中水滴的上端液體吸掉，發現已凝固的冰上方呈現火山口狀(如圖 1b)，顯然水由下往上凝固的過程中冰前並非保持水平，因冰的熱傳導較水快，使得邊緣部分比中央部分高(如圖 2)。

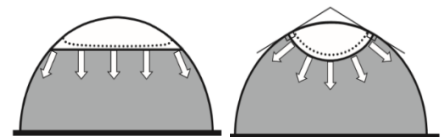
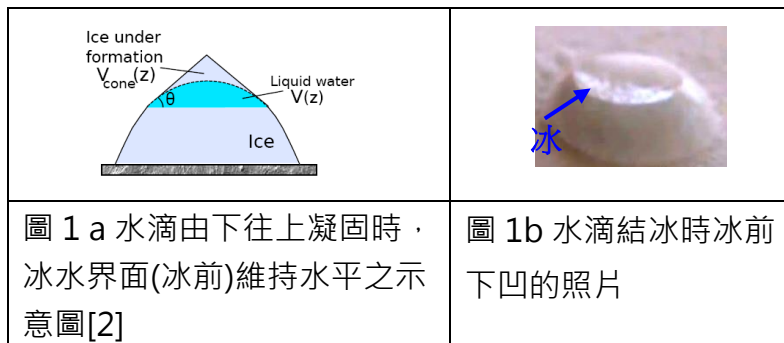
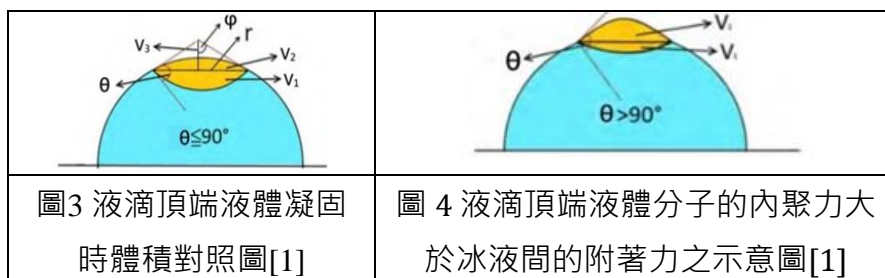


圖2 水滴結冰過程中固液界面處，外緣的熱流量與尖頂形成之示意圖[2]

由參考資料[2]可整理出尖頂與煙囪形成的原因如下：

1. 內聚力 < 固液間之附著力，固液界面接觸角  $\theta \leq 90^\circ$ ，向上形成頂角  $\varphi$  的尖頂(如圖 3)
2. 內聚力 > 固液間之附著力， $\theta > 90^\circ$ ，頂端裂開形成煙囪結構。(如圖 4)



(二)、奈米流體液滴凝固時頂部出現圓盤[3]

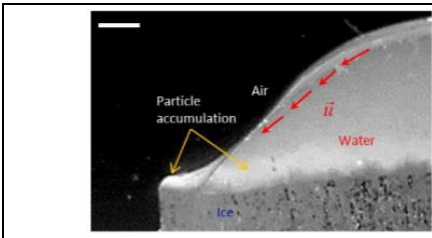


圖 5a 液滴凝固時奈米顆粒往下至冰前上緣堆積之情形[3]

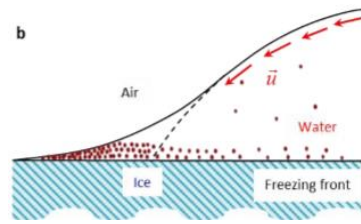


圖 5b 液滴凝固時奈米顆粒堆積，使得固液介面產生馬拉哥尼流之情形[3]

文獻資料[3]提到奈米流體液滴凝固時，由於馬拉哥尼效應帶動液體的流動，奈米顆粒由液滴內部流到液滴頂端，並會聚集在冰前的上緣堆積成如圖 5a。此種馬拉哥尼的流動原因如下：

當液滴凝固時，初期一些奈米微粒被隔離在冰前上緣，而這些被隔離的顆粒在邊緣上聚集，使得沿著液滴-空氣之自由界面上產生微粒的濃度梯度，又因為表面張力與濃度有關，故在沿著液滴-空氣界面產生表面張力梯度因而形成馬拉哥尼流動，如圖 5b。

為了定量分析奈米顆粒結冰形狀，參考文獻[2]根據三個假設提出相關模型。三個假設如下：

- (1)冰前移動過程中，相當數量的奈米顆粒被隔離，因此液滴-空氣界面上的顆粒濃度不同。
- (2)顆粒濃度差異會引起表面張力的變化，因而造成馬拉哥尼流的流動。
- (3)此種流動將液體從液滴內部傳輸到頂點附近，因此引起形狀變化。

模型中以二維圓柱座標模型來分析奈米流體液滴凝固，如圖 6。置於冷面的液滴視為球帽狀，底部接觸面半徑為  $R$ ，當  $R < Ca$ ，忽略萬有引力影響，其中  $Ca = \sqrt{\gamma/\rho g} \sim 2.7\text{mm}$  是毛細長度， $\gamma$ 、 $\rho$  和  $g$  分別是表面張力，液體密度和重力加速度。

估計沿液滴-空氣界面表面張力梯度大小。液體中剩餘奈米顆粒濃度  $\phi(r,z)$  是由結凍時的粒子分離作用與粒子擴散現象

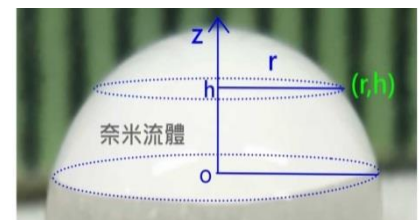


圖6 奈米流體凝固時冰前上方圓柱座標示意圖

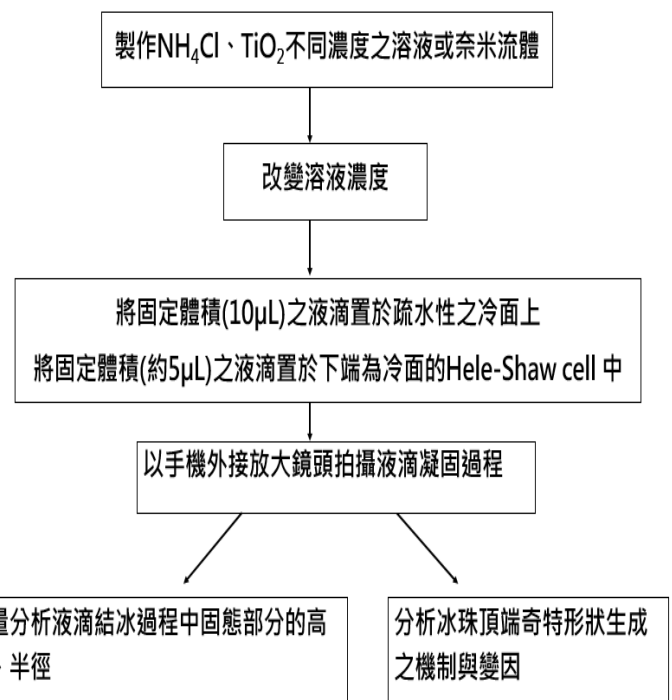
達平衡後決定。若奈米流體液滴完成結冰所花時間  $t_{\text{fre}}$ ， $t_{\text{diff}}$  是顆粒擴散的時間尺度，當  $t_{\text{fre}} \ll t_{\text{diff}}$  時，便會造成可觀的顆粒濃度差異。 $V_0$  為液滴初始體積，整理後可得體積輸送率：

$$\Delta V/V_0 = [1 - 1/(\lambda^2 + \lambda + 1)]^3 = \kappa\phi_0 \text{ ----(1)}$$

(1) 式中之  $\lambda \equiv R'/R$  是一個無因次的幾何因子， $R'$  為凝固後頂部圓形平台的半徑； $R$  是液滴底部的半徑，如圖 6。 $\kappa$  是一個利用最小平方方法由實驗數據所得之係數，大約為 0.3。由 (1) 式可看出初始顆粒的體積濃度  $\phi_0$  越大，體積輸送率  $\Delta V/V_0$  越多， $\lambda$  越大，也就是最後頂端圓形平台的半徑越大。若初始接觸角為銳角，當  $\phi_0$  高到某種濃度時，最後凝固的外型會接近圓柱體。








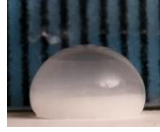


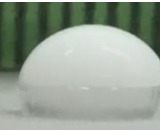

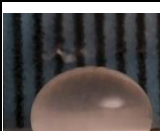





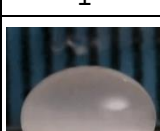





二、實驗方法

實驗流程



### 三、 實驗結果與討論

#### (一)、 實驗結果

4 種濃度 NH <sub>4</sub> Cl(aq)液滴於疏水性冷面 3 種時刻				4 種濃度 TiO <sub>2</sub> 奈米流體液滴於疏水性冷面 3 個時刻			
濃度 (M)	時刻 1(s)	時刻 2(s)	時刻 3(s)	濃度 (mg/mL)	時刻 1(s)	時刻 2(s)	時刻 3(s)
0.05	 1	 8	 32	0.5	 0	 20	 56
0.10	 1	 24	 44	1.0	 0	 20	 52
0.50	 1	 17	 40	2.0	 0	 20	 52
1.00	 1	 16	 46	4.0	 0	 20	 52

#### (二)、 2 種液滴凝固時外觀顏色變化

##### 1. 氯化銨溶液液滴

氯化銨液滴室溫下為透明澄清；凝固時可分成三層，由下而上為白色冰、濃稠液、透明氯化銨水溶液。冰前上方液體因溫度下降，溶質析出呈混濁狀濃稠層，上端透明部分隨時間減少，最後凝固完成的冰珠夾雜氯化銨溶質，呈白色質地鬆軟。使用 Hele-Shaw cell 裝置觀察二維情況，與三維相似。



圖 7 氯化銨三維凝固過程

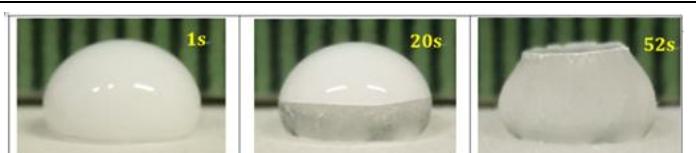


圖 8 二氧化鈦奈米流體液滴三維凝固過程



圖 9 氯化銨二維凝固過程

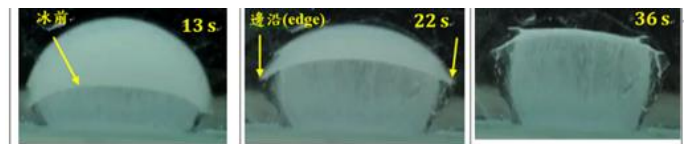
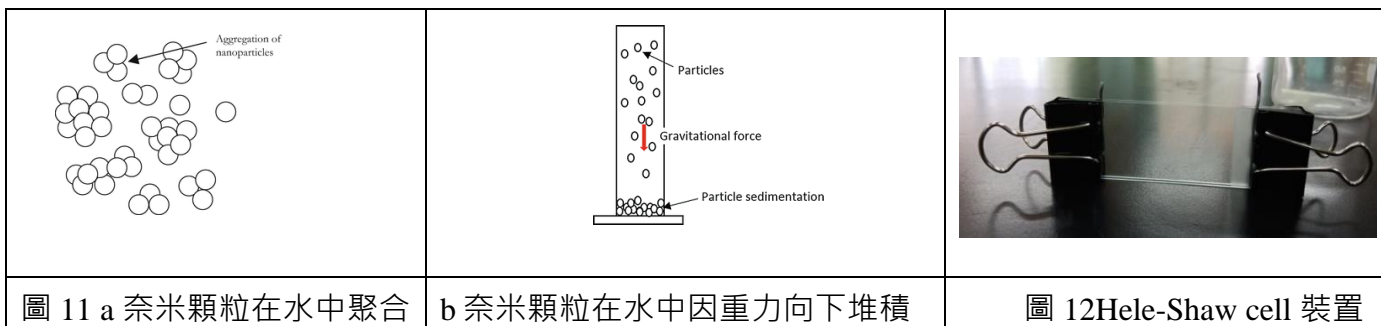


圖 10 二氧化鈦奈米流體液滴二維凝固過程

##### 2. 二氧化鈦奈米流體液滴

TiO<sub>2</sub> 奈米流體室溫下外觀為白色。凝固初期底層呈透明，內部奈米顆粒向上移動，是因實驗中奈米顆粒在水中發生聚合作用，如圖 11a，在水中形成直徑為 10<sup>-9</sup>m 微小粒子。懸浮液液滴凝固

初期，液態中水分子彼此間距縮短並結合成緊密的冰。散落在液態中水分子間的奈米團簇(cluster)與水分子間作用力弱，液滴與冷面接觸結冰過程中，底層奈米團簇被推擠至上方造成底層出現澄清的冰；隨時間演進，冰前上方殘留液體內部一些奈米團簇因重力逐漸下移，導致澄清範圍縮小，形成中間較不透明的區域。凝固完成，頂端出現圓形平台，觀察到大量白色粉末聚在平台上，又平台之外緣最為密集。



實驗中亦使用 Hele-Shaw cell 裝置，如圖 12，觀察奈米流體液滴的凝固現象。現象大致與三維相同但在二維中，冰前是凹向上，且外延有邊沿的產生，代表二氧化鈦奈米流體液滴二維與三維的熱傳導有明顯差異，推測應是二維時會更加突顯流體中奈米顆粒的馬拉戈尼流動效應導致。

### (三)、凝固後頂端特殊外型探討

#### 1. 氯化銨溶液液滴

##### (1) 探討尖頂與圓頂

實驗發現，水滴結冰時若體膨脹主要沿高度方向會使頂部產生尖頂(如圖 13、14)；若體膨脹主要沿徑向，則會生成圓頂(如圖 15)。液滴凝固後，會產生如圖 16 中曲率大(第 I 型)、曲率小(第 II 型)2 種。

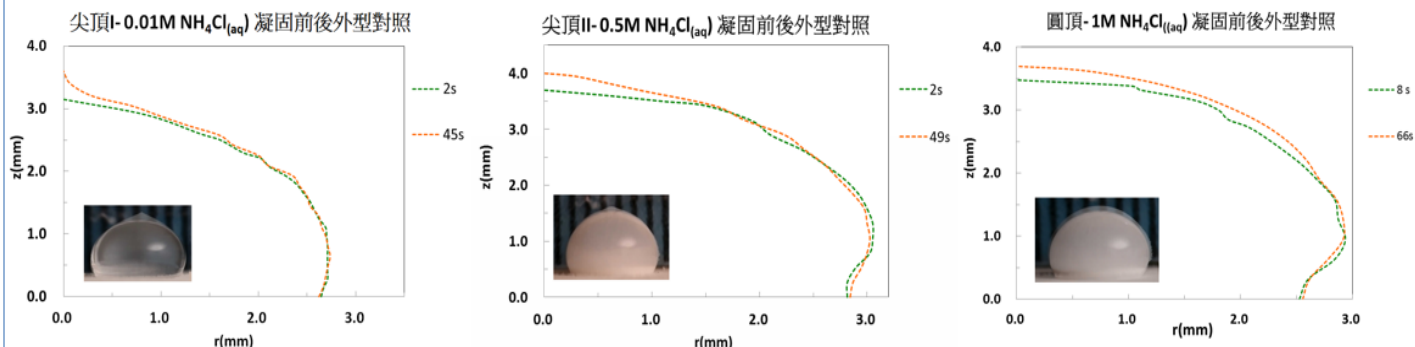
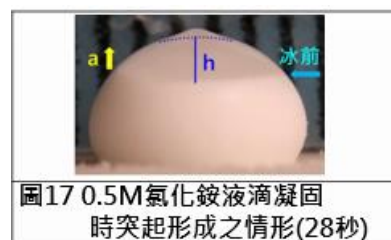


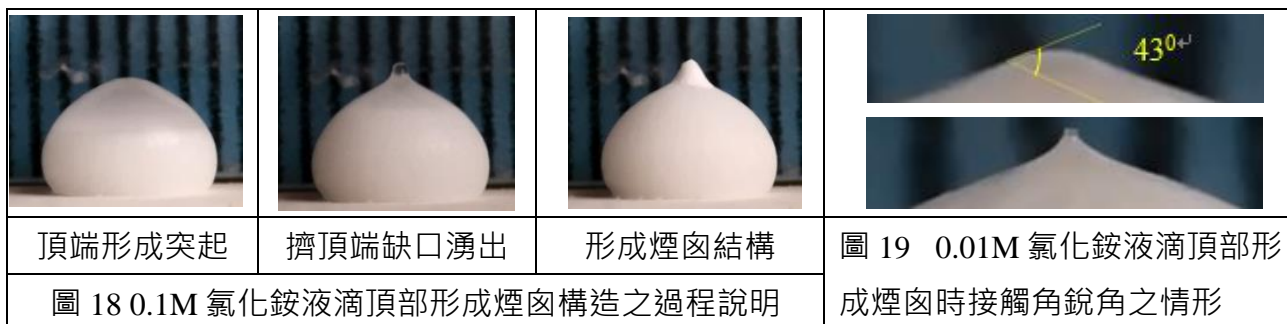
圖13 0.01M氯化銨液滴凝固前後外型對照圖      圖14 0.5M氯化銨液滴凝固前後外型對照圖      圖15 1M氯化銨液滴凝固前後外型對照圖

實驗中第 I 型尖頂形成時刻都是在冰前非常接近頂部之時刻，但第 II 型尖頂形成時刻冰前卻不一定在接近頂部，所以第 II 型尖頂形成機制與第 I 型應當不同，冰前以向上加速度 a 擠壓上方之液體，則沿著藍色虛線之冰殼便會受到推擠的壓力 P(如圖 17)。其中以頂端處受到推擠的壓力最大，所以冰殼頂端處最易因擠壓產生突起，液滴整體凝固後於頂端生成如圖 16 b 中小曲率之尖頂。



##### (2) 探討煙囪頂

只有頂端生成尖頂，才可能產生煙囪結構，若是圓頂則不可能。煙囪形成是因壓力太大造成突起處冰殼破裂，內部液體會向上湧出而凝固，如圖 18。參考資料[1]描述當液滴凝固時，靠近頂端固液界面接觸角為鈍角時，才造成液滴頂端裂開造成液體湧出形成煙囪結構。本實驗中，並未發現參考資料[1]提到的情形。發現靠近頂端固液接觸角是銳角，冰殼頂端依然突起並裂開形成煙囪，如圖 19，故推論煙囪之形成應只和冰殼頂端突起是否破裂形成裂口有關，與固液接觸角是否為鈍角似乎無關。



## 2. 二氧化鈦奈米流體液滴

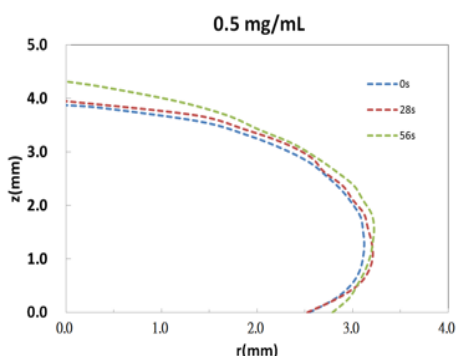


圖 20 0.5 mg/mL TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

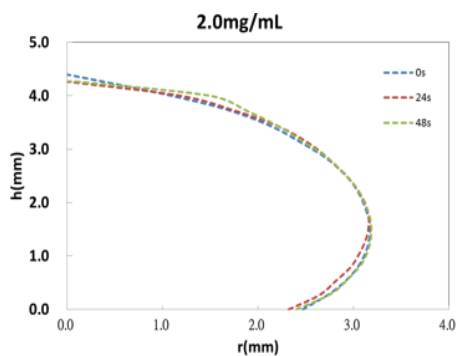


圖 21 2.0 mg/mL TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

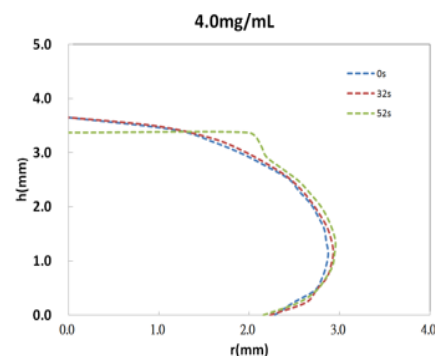


圖 22 4.0 mg/mL TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

圖 20、21 及 22 為 3 種不同濃度 25nm TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固過程前中後 3 種時刻的外型對照圖，由上列 3 圖可看出，低濃度 TiO<sub>2</sub> 液滴凝固產生尖頂的情形與氯化銨液滴凝固類似；高濃度液滴凝固產生平台，濃度較高平台半徑較大。

實驗中發現奈米流體液滴在低濃度，頂端會出現尖頂，但濃度超過 1.0 mg/mL 後，凝固後的頂端會呈現圓形平台。因本實驗用疏水性表面，所以初始接觸角為鈍角。且每次滴出的液滴無法控制到接觸角相等，無法將實驗結果與前述理論探討中關係式(1)做進一步作圖比對，在此僅將實驗中二氧化鈦奈米流體凝固後，於頂部會產生平台的 4 種濃度分別對應之  $\lambda$  羅列於表 1。

表 1 四種濃度之奈米流體液滴凝固後之無因次參數  $\lambda$  一覽表

濃度 (mg/mL)	1	2	3	4
$\lambda$	0.33	0.63	0.76	0.88

實驗觀察奈米流體液滴凝固過程中顆粒聚集形成環狀圖案，這類似咖啡漬現象。當咖啡液滴置於平面，因其內含分散顆粒，水滴於蒸發過程中，顆粒因馬拉哥尼效應向外運動，堆積在外緣造成環狀咖啡漬。奈米流體液滴在最後凝固階段，可看到馬拉哥尼流連續地從內部帶著奈米顆粒向外流動(如圖 23 右圖)，剩餘液體凍結，最後固體顆粒會在頂部平台之外緣累積，如圖 23 之左

圖。

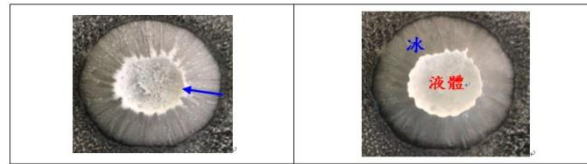


圖 23 奈米流體液滴凝固之俯視圖

## 五、結論與生活應用

### 一. 2 種液滴凝固時之外觀顏色變化

1. 氯化銨液滴結冰時，外觀由下而上呈現白色冰、不透明濃稠層與澄清液。凝固時冰前呈近似水平或凹向上。凝固完成後整體成白色且質地鬆軟。
2.  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴結冰時，由下而上呈不透明冰層、白色奈米流體。液滴凝固後呈不透明，高濃度時頂部成圓形平台。三維凝固時冰前近似水平或下凹。二維凝固時，冰前為凹向下；另液滴外緣會形成突出的邊沿，此邊沿會向上生長最後讓頂部形成平台。

### 二. 2 種液滴凝固完成後之頂端外型分布

1. 氯化銨溶液之液滴凝固後，其頂端會出現尖頂、圓頂及煙囪 3 種外型。

2. 二氧化鈦奈米流體液滴凝固

- (1). 在低濃度時，頂端形成尖頂。

- (2). 濃度高時，頂部成圓形平台，濃度越高，平台越大。頂部平台外緣堆積白色顆粒。

奈米流體深具研究潛力。像在傳熱流體中添加奈米顆粒的各種好處帶來了研究奈米流體的價值。過去的研究主要集中在奈米流體的導熱性和穩定性上。將奈米流體作為相變材料在熱能的應用，探討奈米流體的凍結機制是必須的。

## 參考資料

1. 宋冠霖、陳冠任。液滴凝成奇異形狀的研究。2016 年臺灣國際科展作品。取自 <https://activity.ntsec.gov.tw/activity/race-2/2016/pdf/160027.pdf>
2. Yugang Zhao, Chun Yang, Unique shape changes during freezing of a nanofluid Droplet 2020.5.12 <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1712/1712.04268.pdf>
3. Kin Yuen Leong, W. H. Azmi, Nanofluids Containing Titanium Dioxide: Thermo-Physical Properties and Energy Saving Applications, pp 1-20, Handbook of Ecomaterials, 2020.8.10 [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-319-48281-1\\_173-1](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-319-48281-1_173-1)
4. IYPT 2014 Problem 8 Freezing Droplet, 2020.8.10 [http://iyptmag.phy.ntnu.edu.tw/upload/journal/prog/febe5dae\\_20150628.pdf](http://iyptmag.phy.ntnu.edu.tw/upload/journal/prog/febe5dae_20150628.pdf)