

2015 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160001
參展科別 物理與天文學
作品名稱 Exclusion Zone Water 現象的探討
得獎獎項 大會獎：三等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學
指導教師 江宏仁、江慧玉
作者姓名 趙予辰

關鍵字 Exclusion Zone、水、離子交換樹脂

作者簡介



北儀50三分三的孩子們！
我是右上角的一抹藍～

我是趙予辰，來自北一女中三讓的興奮小孩。一直以來熱愛物理與化學，非常高興能在高中參與研究，過程中體會發現新事物的快樂（不管是查論文發現新理論，還是在顯微鏡下看到有趣的新現象），也覺得自己更理解了一點科學的真諦（追求真理的過程！）。在實驗、北儀和眾多事務的夾擊下覺得自己可以活過這三年真是奇蹟！得感謝的人太多了，就謝天吧！

摘要

Exclusion zone water 現象係指在水溶液中膠體粒子等大型溶質無法靠近多種親水性表面，形成數十到數百微米厚的「空乏區」，簡稱為 EZ。目前提出的理論認為此處形成了特殊結構水，然而我們的實驗使用磁珠卻可穿入 EZ 區，發現不符原理論預測。因此我們提出 EZ 是由擴散滲流 (diffusiosmosis) 與擴散泳 (diffusiophoresis) 綜合造成的想法來解釋。我們設計了一些實驗，觀測溶液中 EZ 大小變化、膠體粒子流場與離子濃度梯度等，皆符合預期並成功證實我們的想法。應用此研究結果，可發展新的溶質過濾萃取方式，或利用離子交換產生的流場作為新的發電方式。

Abstract

It is observed that in aqueous solutions colloidal particles and other large solutes are excluded several hundred micrometers away from a variety of hydrophilic surfaces, forming a solute-free zone called *exclusion zone (EZ)*. The phenomenon contradicts general understanding that the impact of surface extends no more than a hundred nanometers; recent theory suggests structured water emerge in the exclusion zone. But in our experiment, applying a magnetic field, magnetic colloidal particles could easily pierce into EZ, which conflicted the expectation of exclusion zone structured water theory. Therefore, we propose another idea to explain the phenomenon of exclusion zone: exclusion zone is the result of balancing diffusiosmosis and diffusiophoresis. The size variation of exclusion zone, the flow of colloidal particles and the ion gradient within the solution were measured, and the results are consistent with the anticipation of our idea. Applying the results of our research, we can develop new ways of filtration and extraction, or even utilize the flow caused by ion exchange and create a novel way to generate energy.

一、前言

(一) 研究動機

個人在意外的 Google 搜尋下發現有學者認為水在親水性物質表面會出現介於液體與固體之間的結構，稱之為 exclusion zone water，其性質迥異於一般的水 (bulk water)，甚至有人認為未來有機會利用其特殊性質研發新的發電方式。我對這些理論極感興趣，又非常期待未來能有機會能發展出新的發電方式而進行一些觀察與實驗。

(二) 研究目的

本研究以多種實驗方法測試 EZ 的各種性質，並觀察 EZ 在不同溶液種類與不同濃度中的整體情形，藉以了解 EZ 的成因與影響變因，進而發展其應用。

1. 觀察膠體粒子在 EZ 內與 EZ 外的運動情形，初步檢驗「EZ 為緊密結構水，因此若大型溶質恰巧進入 EZ 內部，會因為結構水極大的黏滯性而無法動彈」的原理論預期。
2. 溶液中放入磁珠並施加固定磁場，觀察磁珠進入 EZ 的情形，驗證「EZ 內的結構水無法被輕易穿入」的原理論預期。
3. 由於觀測結果不符合原理論預期，我們提出另一想法解釋 EZ 現象，並逐步驗證我們的想法。
4. 測量不同溶液與不同濃度中，EZ 隨時間的大小變化。
5. 觀測與測量不同溶液與不同濃度中，聚苯乙烯粒子隨時間的整體流場變化。
6. 使用氫離子螢光染劑，量測實驗溶液中，陽離子交換樹脂的外部溶液的氫離子濃度梯度。

(三) 文獻探討

1. 簡介 exclusion zone water 理論

文獻發現若把具有親水性表面的物質放入含有許多微粒子（直徑 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的聚合物粒子）的水中，原來平均分散於水中的微粒子會漸漸遠離物質表面，產生一大區不含任何粒子的「粒子空乏區」，幾乎所有粒子被排除於「空乏區」

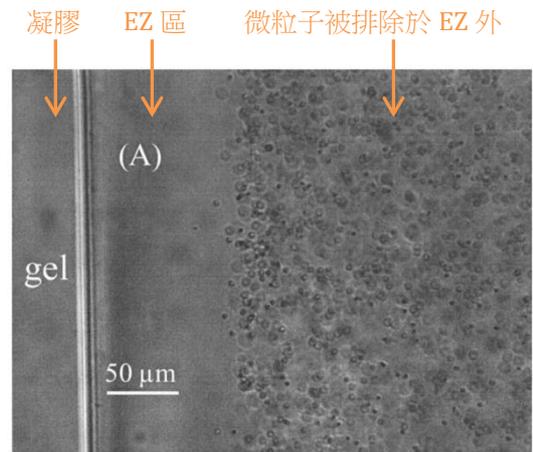


圖 1.3-1 EZ 排除微粒子

外，如(圖 1.3-1)，而此「空乏區」有數十到數百微米厚，稱之為 exclusion zone，簡稱 EZ。接著一系列的實驗研究，列點簡述於下：

(1) EZ 性質的觀測：

A. 電位：

(a) 物質親水性表面所產生的EZ主要為負電。若使用微電極測量，一端置於實驗容器中遠離親水性表面之處，另一端逐漸趨近EZ，測量其電位

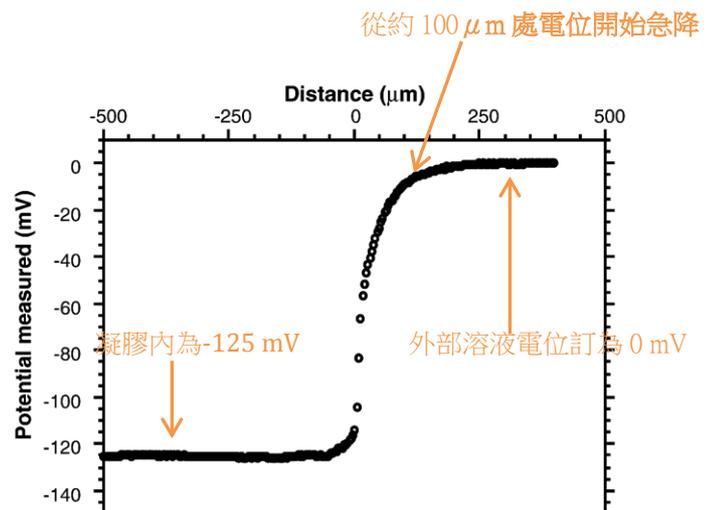


圖 1.3-2 凝膠表面的 EZ 電位

差。(圖1.3-2)為電位對聚丙烯酸凝膠 (polyacrylic-acid-gel) 表面距離的關係。[3]

(b) 將某些金屬如 Al、Zn、Sn、Pb 等放入含有許多

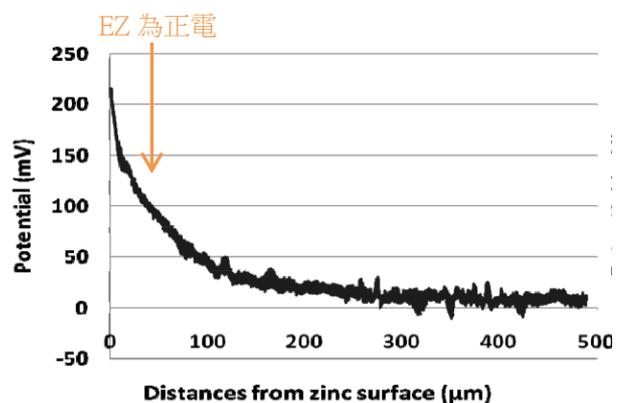


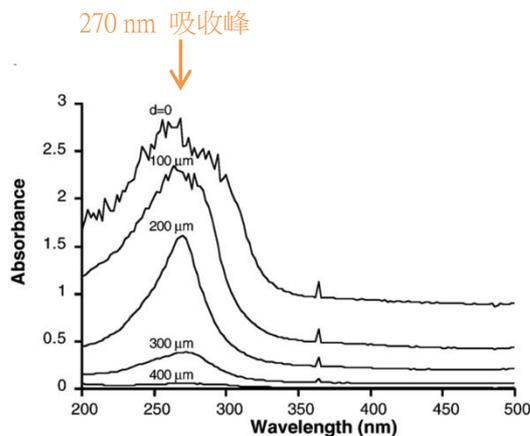
圖 1.3-3 金屬表面的 EZ 電位

微粒子的水中，同樣會產生 EZ，但實驗者測試其中 EZ 所帶的電性為正電，如（圖 1.3-3），與物質親水性表面的 EZ 電性相異。[6]

B. 光學性質：

(a) EZ 在 UV-Vis 的吸收光譜主要為約 270 nm 的紫外光，吸收紫外光後 EZ 會產生顯著的增長，而此吸收原因是對應到 O-H 鍵。(圖 1.3-4) 為測量對 Nafion (一種氫離子交換膜) 的吸收光譜，而 Nafion 其產生的 EZ 大約 600 μm 。[4]

(b) EZ 本身的紅外線輻射率較低，顯示 EZ 的結構似乎比一般水穩定，也就是位於其中的分子運動更受限制。(圖 1.3-5) 是用紅外線相機記錄的影像，越黑者代表所散發的紅外線輻射越小，而下圖中黑長條各約 0.3 mm ~ 0.5 mm。[4]



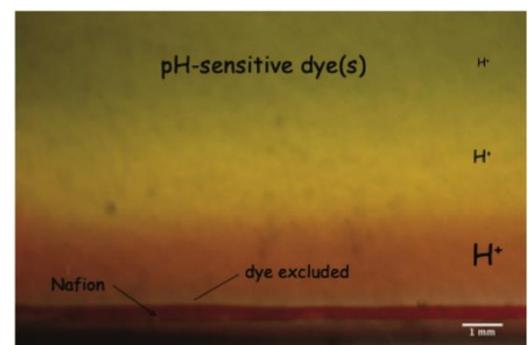
▲ 圖 1.3-4 EZ 吸收光譜



▲ 圖 1.3-5 EZ 紅外線輻射

3、EZ 與其外溶液的酸鹼值

實驗顯示在愈酸或愈鹼的溶液中所產生的 EZ 最大，而在愈偏中性的溶液中 EZ 愈小。[2]進一步在溶液中加入廣用指示



▲ 圖 1.3-6 EZ 與其外溶液之酸鹼分佈

劑測試整體溶液的酸鹼分佈，結果酸鹼指示劑無法進入 EZ 區，而在距離表面由近而遠顯示出由 pH 值為 3 到一般水的 pH 值為 7， H^+ 濃度愈遠處愈小，如（圖 1.3-6）。[4]

(2) 實驗者做了一系列實驗推測 EZ 現象的成因：

A. 普遍出現於多種親水性表面，非材料滲出液體而產生：

多種親水性表面如表面帶電的聚丙烯酸凝膠（polyacrylic-acid gel）、表面不帶電的聚乙烯醇凝膠（polyvinyl alcohol gel, PVA gel）、非人造的肌肉組織、Nafion117 質子交換膜等皆可以產生 EZ 現象，可見其普遍性。其中的實驗包含將玻璃毛細管修飾上 $-COOH$ 基，而修飾有親水性 $-COOH$ 基的部分會產生 EZ 現象，因此材料的含水量並非 EZ 的產生條件，EZ 的產生應該不是因為材料滲出液體而造成的。[3]

B. 可排除多種粒子，非因電荷排斥產生：

被 EZ 排除的粒子包含直徑 $1 \mu m$ 、修飾有 $-COOH$ 基的帶負電粒子及修飾有 $-NH_2$ 基的帶正電粒子，因此 EZ 的產生並非因電荷排斥產生。

C. 粒子遠離親水性表面的過程：

以 Nafion 所產生的 EZ 為例，最靠近 Nafion 表面的粒子起先的 10 分鐘約以每秒 $2 \mu m$ 的速率離開 Nafion 表面到約 $600 \mu m$ 處，而後的 EZ 頗為穩定，一天擴大生長約 $1 mm$ 。

因為觀察到其特殊的光學性質，有人認為此 EZ 中，水分子形成了特殊的結構。其中一個理論是將一般冰的結構去掉每層間的 H^+ 後，會得到一層層由 O

與 H 組成的六邊形拼成的層狀結構。將每層錯位，避免 O 與 O 相疊，如(圖 1.3-7)，最後得到層層疊疊的EZ結構。但事實上它不完全是水，O 與 H 的比例較接近於 H_3O_2 且帶負電，如(圖1.3-8)。而先前被抽離的 H^+ 被排除於EZ外。

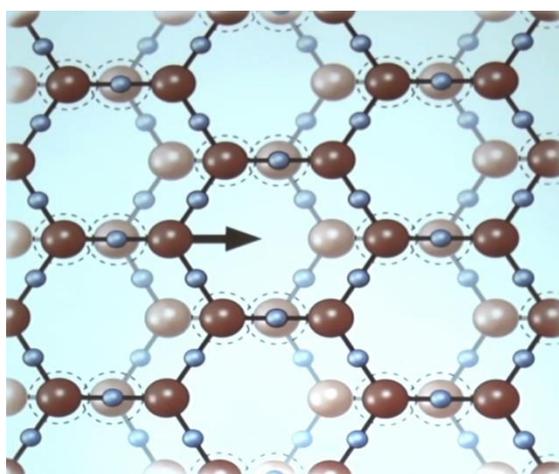


圖 1.3-7 層狀結構水示意圖

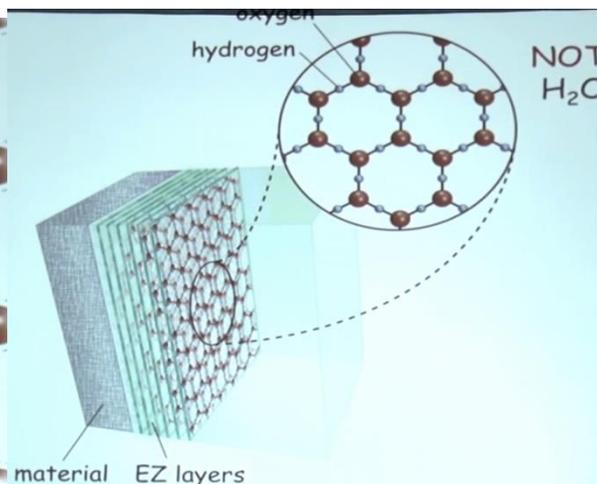


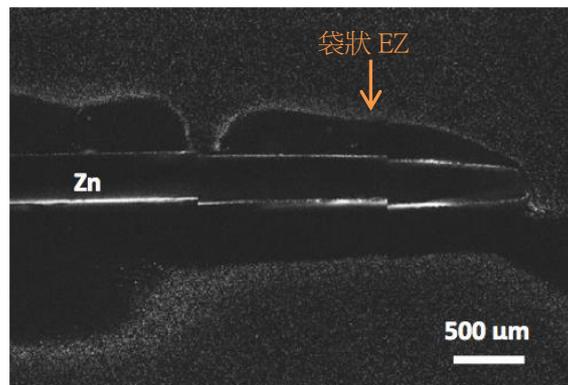
圖 1.3-8 EZ structured water 理論示意圖

這理論約略可以說明：

- A. 多種大型溶質會在EZ建立的過程中被排除於 EZ 外。若大型溶質留於EZ內，溶質會因EZ的緊密結構而無法動彈。
- B. 微電極在 Nafion 的 EZ 中測得約 -120 mV 。
- C. 特殊結構造就其特殊光譜，且 270 nm 的吸收波長通常暗示著此處出現環狀結構。
- D. 酸鹼指示劑顯示純水中EZ臨近的外部溶液的 pH 值約為 3 ，而漸近向外增大到中性的 $\text{pH} = 7$ 。而部分消失的 OH^- 藏於 EZ 結構中並造就其負電性。
- E. 無論實驗所用之表面或觀測粒子個別電性或性質為何都會出現 EZ 。
- F. 被排除於 EZ 外的粒子通常平行實驗材料的表面，也就是 EZ 的厚度幾乎不變，呈等寬帶狀。

此理論認為這水的結構將各種粒子排除於數十到數百微米之外，進而形成EZ，而這有違於一般對水結構的認知：水於親水性表面的結構應該只有數個分子的厚度。

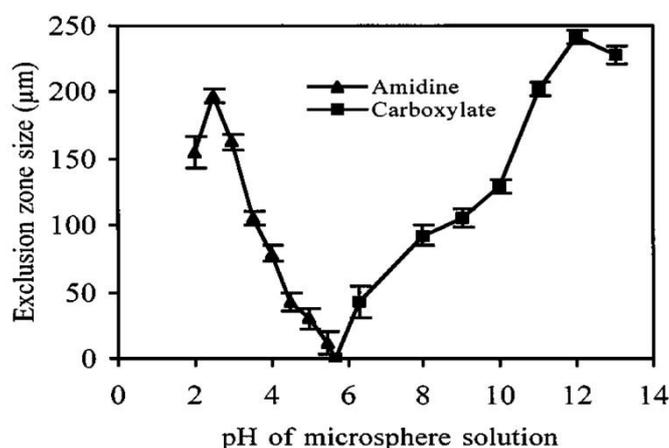
而在金屬表面的EZ實驗中，測得的電位（正電）、外界溶液酸鹼度（酸性）與EZ形狀（袋狀）都與一般親水性表面不同，如（圖1.3-9）[6]，因此目前此理論似乎不適用於金屬部分。



▲圖 1.3-9 鋅表面的袋狀 EZ

1. 本研究簡介

(1) 由於 EZ 外的酸鹼值分佈特殊，有文獻實驗了聚乙烯醇凝膠 (PVA gel) 在不同酸鹼值溶液中的 EZ 大小變化，實驗結果如（圖1.3-10）[5]。（註：文獻表示，由於實驗用的粒子的pH值有些不穩定可能影響實驗，因此使用了兩種不同pH值的粒子觀測）



▲圖 1.3-10 不同酸鹼值中 EZ 大小變化

(2) 有實驗測試了離子交換樹脂在不同濃度的緩衝液中所產生的EZ大小以及電位，實驗結果如（圖1.3-11）與（圖1.3-12）：

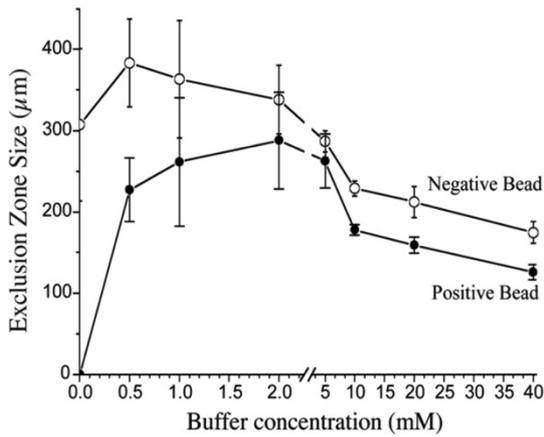


圖 1.3-11 不同濃度緩衝液中 EZ 大小變化

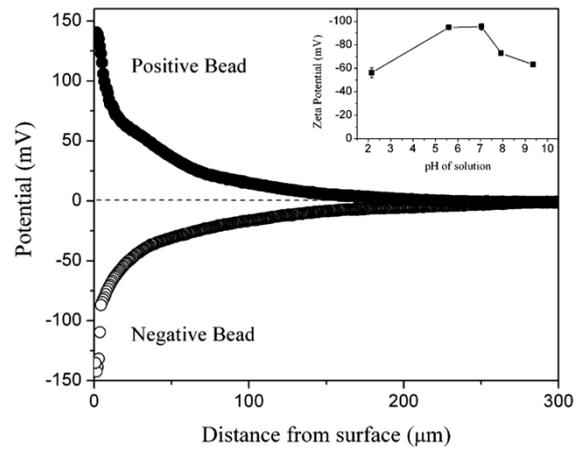
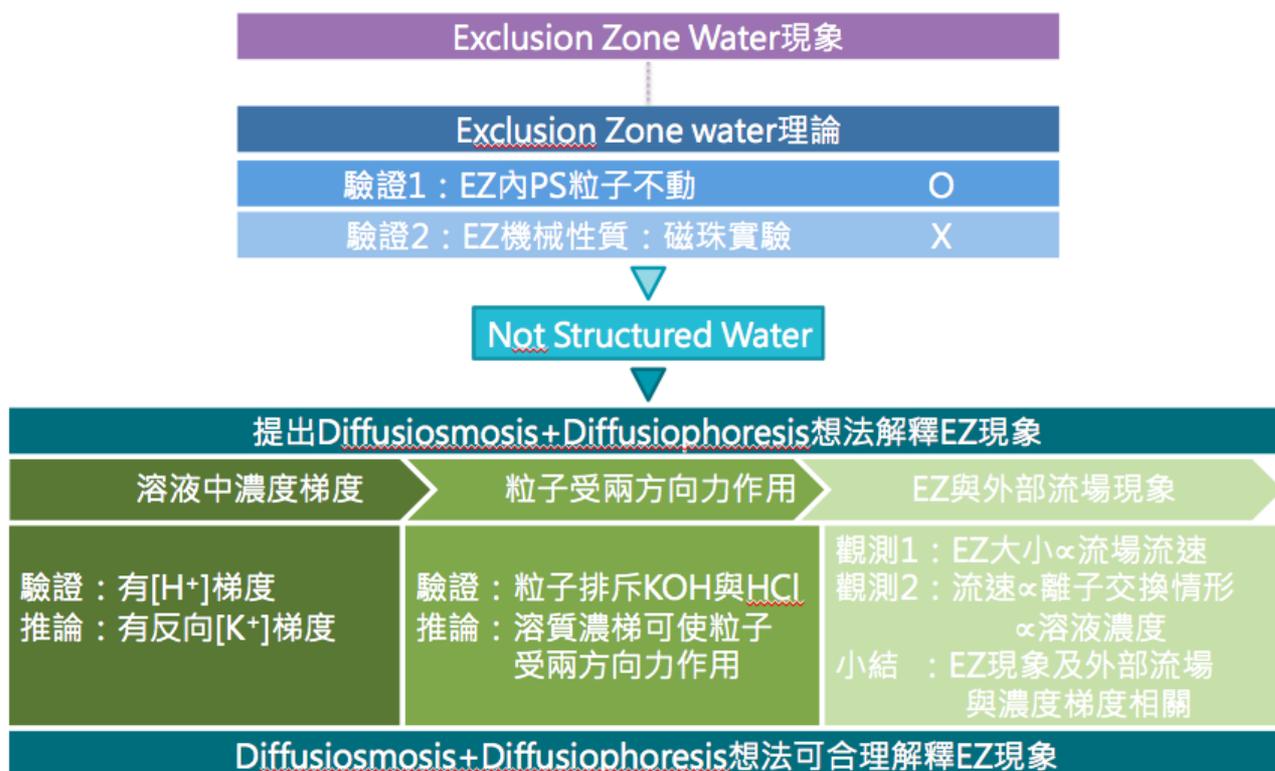


圖 1.3-12 陰/陽離子交換樹脂的 EZ 電位

個人很好奇地進行以上類似實驗。首先使用了瓊脂糖凝膠 (Agarose gel) 測試是否有 EZ 現象產生，但結果顯示現象不穩定也不甚明顯；而後改用 IR-120 陽離子交換樹脂測試，結果穩定地顯現明顯的EZ現象；然而嘗試加入 1M 的 KOH 以改變外部溶液pH值後，離子交換樹脂的 EZ 外出現激烈的流場。原來文獻[2]中對於其外部流場只簡短表示「EZ 外部經常出現流場，可能為熱對流所造成，與本 EZ 現象無關」，但簡單實驗後發現普遍在越高濃度的 KOH 中整體流速也越快，另外還觀察到某些濃度下會出現不同樣貌的流場，甚至和 EZ 有「異常的互動」。個人進而猜測或許這些流場代表了某些 EZ 的性質與成因，因此進行了以下研究。

二、研究方法與過程

(一) 實驗流程



(二) 研究設備與器材

1. 研究設備

(1) 倒立式顯微鏡：用 CCD 連接到電腦，可照相、錄影。

(2) 自製實驗容器：(圖 2.2-1)

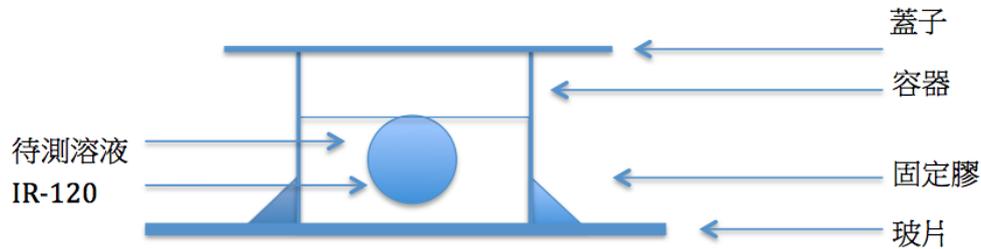
A. 製作與使用原因：若直接將待測溶液滴在玻片上進行實驗，溶液本身會因為液滴外部與空氣接觸而蒸發較快，造成濃度梯度而有嚴重流動。又，前人



圖 2.2-1 自製實驗容器

研究顯示實驗容器的大小似乎對 EZ 的相關實驗結果會產生影響 [1]。為避免蒸發速率不同而造成的流動影響實驗，以及考慮到文獻中的實驗觀察結果而製作此容器。

B. 製作方法：將直徑約 8.08 毫米的吸管剪下約 1 公分，用防水膠黏於玻片上。實驗時上面蓋蓋子（防止外部空氣影響）作為實驗容器。如（圖 2.2-2）



▲ 圖 2.2-2 實驗觀測系統圖

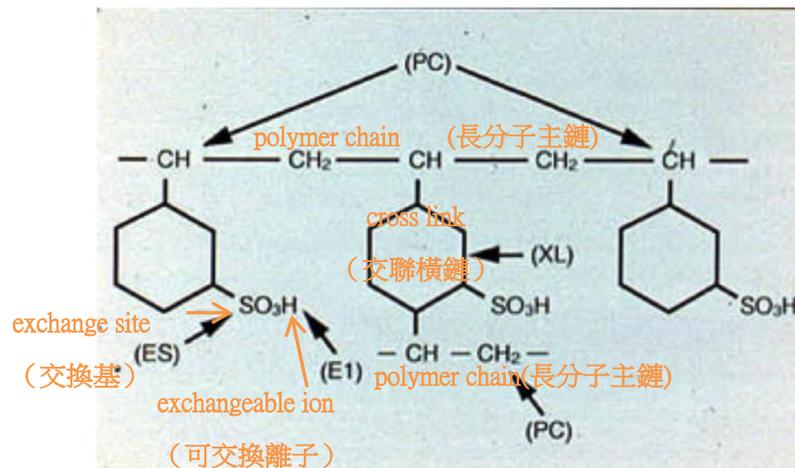
(3) 單眼相機

(4) pH 劑

2. 實驗材料

(1) IR-120 陽離子交換樹脂：

A. IR-120 為含磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）的強酸性陽離子交換樹脂，結構如（圖 2.2-3）：



▲ 圖 2.2-3 自製實驗容器

B. 實驗前置處理：文獻顯示，離子交換樹脂表面的離子交換基（此為 H^+ ）被耗盡者不會出現 EZ 現象[2]。因此將 IR-120 泡在 10% HCl

以確保其可交換離子飽和。

(2) 聚苯乙烯粒子：直徑 1 微米，表面修飾有-COOH 基、帶負電的球形聚苯乙烯(Polystyrene, PS)粒子。

(3)磁珠：直徑 3 微米，內部含有 Fe_2O_3 的球形聚苯乙烯粒子。

(4)UV 膠：使用方式為塗於欲黏的表面後，照射 UV 光使膠固化。

3. 實驗試劑

(1) ddH₂O

(2) KOH

(3) CaCl₂

(4) NaCl

(5) HCl

(6) 廣用指示劑

(7) 螢光 H⁺ 染劑：我們使用的是 BCECF pH indicator，其全名為 2',7'-bis-(2-carboxyethyl)-5-(and-6)-carboxyfluorescein。分子受紫外光激發後會發出可見光，而分子與 H⁺ 結合後便不會發螢光，因此藉由觀測實驗系統的亮度可以量出 [H⁺] 的相對濃度梯度。而若系統為極薄溶液，則可進一步比對出絕對的 [H⁺] 濃度。

(三) 研究方法

1. 聚苯乙烯粒子部分

(1) 實驗步驟

A. 實驗前用 ddH₂O 沖洗 IR-120 以避免 HCl 殘留。

B. 用 UV 膠將 IR-120 黏於實驗容器底部中央。

C. 調整顯微鏡光源亮度，使用最淺景深，對焦 IR-120 的球的中

心最外圍。

D. 連接電腦，設定 frame rate 約 15 fps (frame per second)。

E. 將欲測試溶液與聚苯乙烯粒子溶液混合均勻。

(混合欲測試溶液與聚苯乙烯粒子溶液的比例為 1:1，而本報告中所標示的濃度皆為混合聚苯乙烯粒子溶液前溶液的濃度。)

F. 開始拍攝，迅速放入實驗溶液，蓋上蓋子。

H. 錄影約 20 分鐘。

I. 一次實驗完成後，用超音波清洗機清洗實驗容器，而後用 ddH₂O 沖洗並擦拭乾淨，避免前一次實驗溶液殘留影響下次實驗。

J. 重複上述步驟。

(2) 分析步驟

A. EZ 大小分析

(a) 前置作業：

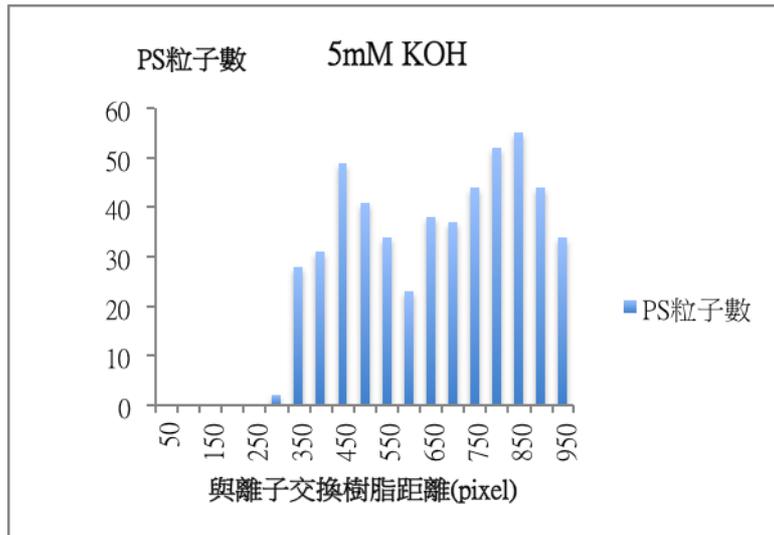
I. 目的：知道一張照片中聚苯乙烯粒子整體分佈，確認 EZ 的邊界情況以定義 EZ 的邊界與範圍為何。

II. 步驟：

a. 用 ImageJ 調整影像品質並將影像二值化。

b. 用 ImageJ 中 Anaylze Particles 功能找出所有大小介於 8-200pixel²的粒子的所在位置坐標。

c. 與 IR-120 距離每 50 pixel 統計一次聚苯乙烯粒子總數並作圖。



^ 圖 2.3-1 PS 粒子數對與 IR-120 距離作圖

III. 結果：以 5mM 的 KOH 為例，如（圖 2.3-1）

分析結果可知大多數情況下空乏區內沒有任何粒子或只有少數幾顆粒子，而 EZ 外粒子數突增，呈現不知是否為隨機或有意義的各種分佈。

IV. 結論：最後決定以 IR-120 離子交換樹脂到粒子分布區的第 1 顆粒子為 EZ 區域。

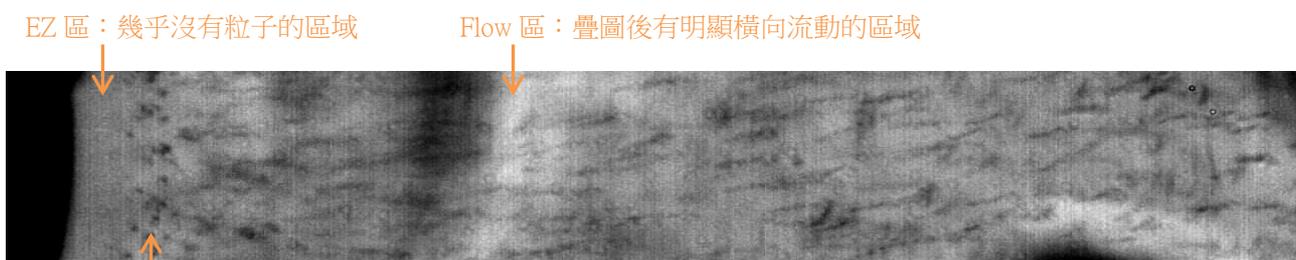
(b) 正式分析：

直接用 ImageJ 測量 IR-120 邊界到第 1 顆聚苯乙烯粒子的距離，平均後作圖。

B. 簡易整體流場分析：（圖 2.3-2）

(a) 用 ImageJ 調整影片清晰與對比後將影像疊圖。

(b) 用 ImageJ 畫筆畫出 EZ 區域與 Freeze Zone 區域。



^ 圖 2.3-2 區域定義與解釋

Freeze Zone：沒有明顯橫向流動、疊圖後粒子只有點狀的區域

(c) 距離離子交換樹脂每 100 pixel 分隔一環形區域，隨機挑選並測量其粒子軌跡直線長度，平均後作圖。

C. PIV 整體流場分析

(a) 選取影片欲分析時間點，截取前後兩影格。

(b) ImageJ PIV cross-correlation 分析。(pass1, pass2, pass3 分別設為 256、128 與 64，其餘使用原設定。)

(c) 測量 IR-120 邊界五個點之 xy 座標值。

(d) 寫 MatLab 程式計算。

§ MatLab 程式架構 §

I. 用 IR-120 五邊界座標回推其圓心。

II. 利用 PIV 流場分析 (cross-correlation) 得灰階比較後粒子位移之開始點(x, y)及 Δx 與 Δy 。

III. 以 IR-120 圓心為原點畫圈 (每圈間隔 10 pixel, 約 $5 \mu m$) 統計平均流速並作圖 (由 IR-120 邊界開始計算)

IV. 進階版：

(I) 加上正負號，以 Δx 定義，指向 IR-120 圓心為正，指出 IR-120 圓心為負。

(II) 用內積矯正，以指向圓心為正，指出圓心為負，去除非指向及指出圓心之向量。

2. 磁珠部分

(1) 實驗步驟

A. 將 ddH₂O 沖洗過之 IR-120 黏於實驗容器底部。

B. 將 5mM KOH 等比例混合聚苯乙烯粒子，加入磁珠，放入實

驗容器中。

C. 固定強力磁鐵於鐵尺上，平放於距離實驗容器壁約 2 公分處。

D. 將顯微鏡連接到電腦錄影，調整為最淺景深，每秒錄 15 影格，紀錄溶液中磁珠的運動。

(2) 分析步驟

每 250 畫格記錄磁珠的中心位置並計算其速度變化。

3. 簡易測試聚苯乙烯粒子對 KOH 與 HCl 的反應

(1) 均勻混合 ddH₂O 與聚苯乙烯粒子，置於實驗容器中，調整顯微鏡觀測位置。

(2) 直接用 pipette 緩慢沿實驗容器壁滴入 1M KOH 或 1M HCl，觀察聚苯乙烯粒子的運動。

4. [H⁺]梯度觀測

(1) 廣用指示劑

A. 實驗步驟

(a) 架設實驗觀測系統

(b) ddH₂O 沖洗過的 IR-120 直接置於實驗容器中。

(c) 將欲測試溶液與廣用指示劑混合均勻。

(混合欲測試溶液與廣用指示劑的比例為 1:1，而本報告中所標示的濃度皆為混合廣用指示劑前溶液的濃度。)

(d) 將溶液加入實驗容器中，計時，拍下溶液顏色變化。

B. 分析

首先藉電腦分析溶液之 RGB，並對其 pH 值作圖。然而因作圖結

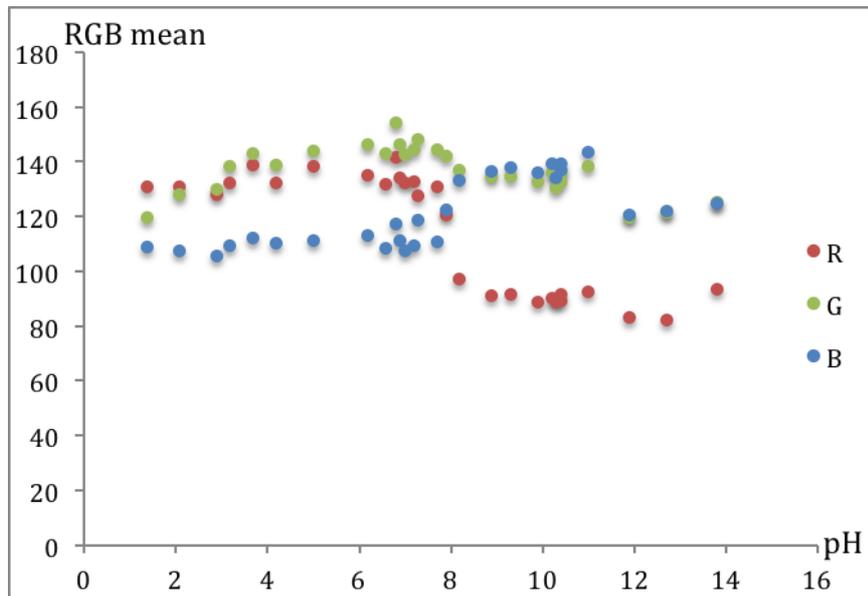


圖 2.3-3 廣用指示劑顏色與 pH 值關係

果凌亂而難以比對，如（圖 2.3-3），評估後決定使用其他方式實驗。

(2) 螢光 H^+ 染劑

A. 實驗步驟

(a) 架設實驗觀測系統：

I. 將原來顯微鏡光源改為藍光手電筒照射以激發實驗溶液中螢光染劑發光。

II. 用鋁箔紙製作光罩，實驗時罩住實驗系統，避免外來光源干擾實驗觀測的螢光，並延長可實驗觀測螢光的時間。

(b) 將 ddH₂O 沖洗過之 IR-120 黏於實驗容器底部。

(c) 將待測溶液與稀薄螢光 H^+ 染劑混合均勻。

(d) 將溶液放入實驗容器中，蓋上光罩，開始錄影約 20 分鐘。

B. 分析方法

(a) 染劑與 H^+ 結合後，受激所發出螢光亮度會愈小，因此藉由分析觀測到的亮度可以得到 $[H^+]$ 相對濃度，而亮度值愈小代表其 $[H^+]$ 相對濃度愈高。

(b) 選取欲觀測時間點，用 ImageJ 量測影片截圖中各點亮度。

(c) 修改先前 MatLab 程式，計算與離子交換樹脂不同距離之平均亮度並作圖。

三、研究結果與討論

(一) 聚苯乙烯粒子於 EZ 內外運動情形

1. 結果：(圖3.1-1)



圖 3.1-1 EZ 內外聚丙乙烯粒子運動差異

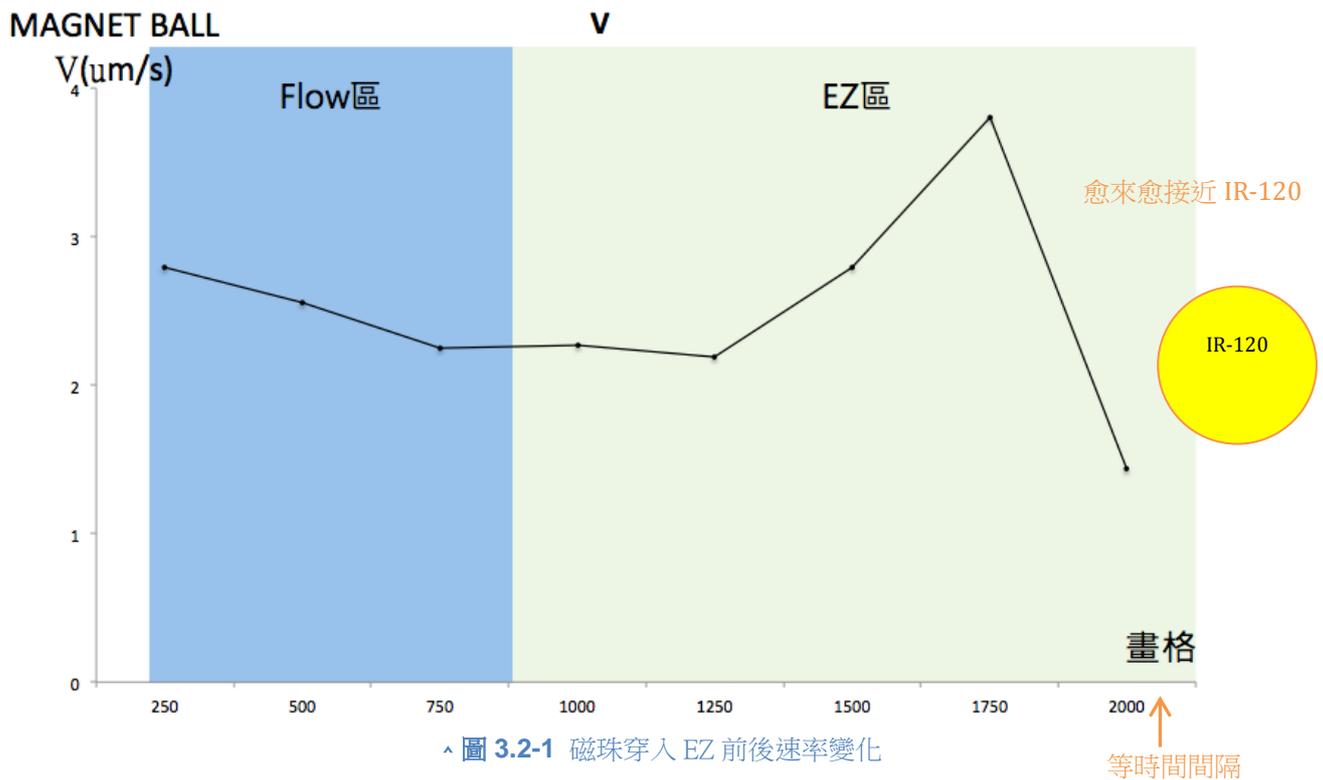
實驗過程中會有少量聚苯乙烯粒子停滯於 EZ 內不動，而 EZ 外之聚苯乙烯粒子呈現明顯流動。

2. 討論：

似乎符合 exclusion zone structured water 之理論預期——EZ 內為緊密的結構水，因此粒子於其內難以運動，於 EZ 外則不受影響。

(二) 磁珠實驗

- (1) 構想：若能對粒子施加外力，是否能將粒子推入 EZ 區域？
- (2) 目的：簡易測試 EZ 的機械性質
- (3) 預期：磁珠無法穿入 EZ 區，或者穿進 EZ 時速率立刻變慢。



(4) 結果：(圖 3.2-1)

- A. 相同外力下，磁珠在進入 EZ 前後並無明顯速率改變。
- B. 進入 EZ 後，快到 IR-120 前，磁珠速度有突增的情形。
- C. 撞上 IR-120 前不久速率才再突然變慢。

(5) 討論：

A. 相同外力下，磁珠進入 EZ 區域前後並無明顯速率變化，暗示 EZ 內外溶液性質並無明顯機械性質差異，換言之，EZ 區並非介於液體及固體之間第四相態的結構水 (the fourth phase of water)，原理論 exclusion zone structured water 似乎不能良好解釋 EZ 現象。

B. 我們提出另一想法解釋 EZ 現象

EZ 現象是擴散滲流(Diffusiosmosis)和擴散泳(Diffusiophoresis)共同作用的結果

發想過程

實驗過程中觀測到：

- I. 離子交換樹脂在溶液中有跑動的現象
- II. 膠體粒子於 EZ 外有激烈的流動
- III. 流場流速在實驗進行一段時間後會變慢

由以上觀測結果，我們推論實驗系統中，離子交換造成離子濃度梯度引發溶液中的流場，進而在離子交換樹脂上作用，使之在溶液中移動與轉動。進一步推展此想法，我們提出 EZ 現象可能為擴散滲流 (diffusiosmosis) 與擴散泳 (diffusiophoresis) 綜合造成的結果。

說明

擴散滲流 (diffusiosmosis) 是指在有濃度梯度的溶液中，由於溶質（如離子）與表面（如玻片）有交互作用，而濃度差異使溶質與表面之總交互作用力不同，造成在極薄的界面溶液區域，液體所受壓力不同而產生流動，此流動又進一步帶動整體溶液的流動，是為 diffusiosmosis。

擴散泳 (diffusiophoresis) 是指有溶質分子濃度梯度 (diffusion gradient) 的溶液裡，分散於溶液中的膠體粒子受濃度梯度影響而自發產生的運動。原理是濃度梯度會影響膠體粒子與溶液界面的電雙層結構 (interfacial double layer, 也稱為 electrical double layer) 並造成溶液與膠體粒子界面的相對滑動。[11]

我們推論，只要溶液中的膠體粒子（在此為聚苯乙烯粒子）同時受到兩個不同方向的力作用，便能造成我們所看到的 EZ 粒子空乏區與其他相關現象。

猜測一：系統只受單一濃度梯度影響

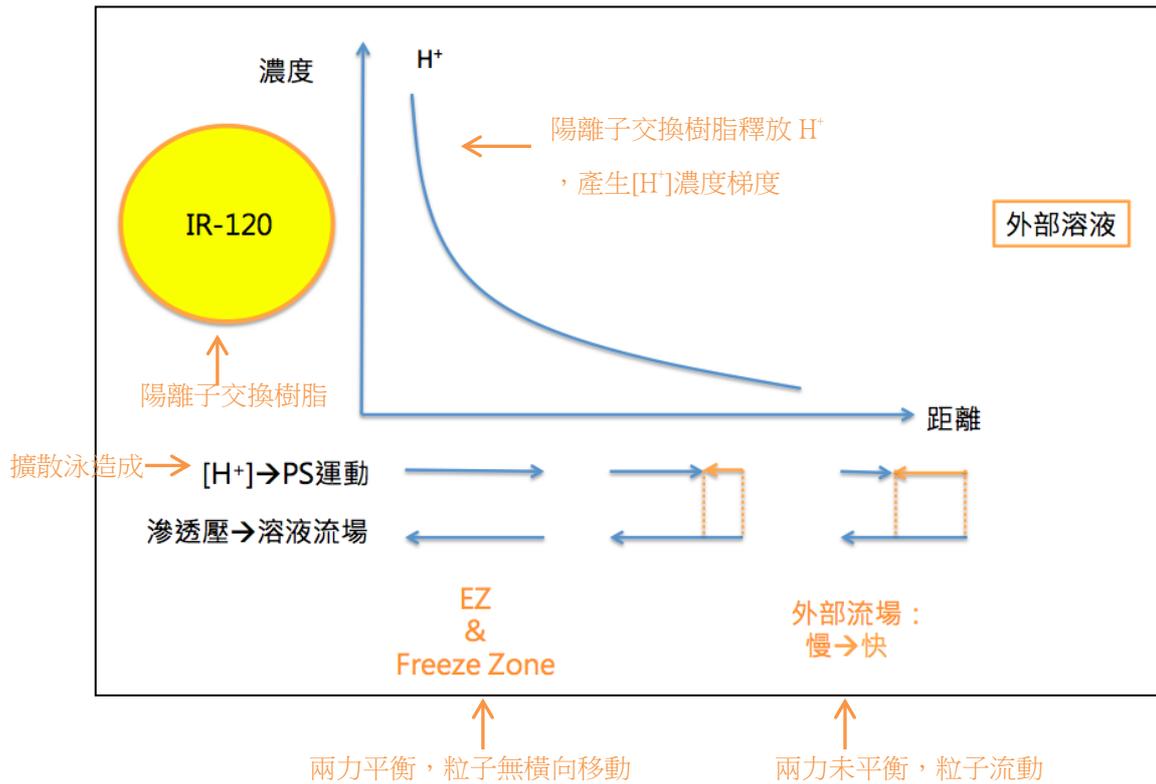


圖 3-1 單一濃度梯度下，實驗系統情形推測示意圖

- I. 如上圖，陽離子交換樹脂 IR-120 會釋放 H^+ ，交換外部溶液中的陽離子。因此系統中會有 $[H^+]$ 梯度，而 IR-120 旁會有較高的 $[H^+]$ 。
- II. $[H^+]$ 梯度造成滲透壓，使溶液有朝向 IR-120 的背景流場。
- III. 若聚苯乙烯粒子排斥 $[H^+]$ ，粒子會避開高濃度 H^+ ，遠離 IR-120。
- IV. 如上圖，兩力平衡的結果，產生「EZ 和 Freeze Zone」（粒子不動，或無橫向移動，也就是橫向的力平衡）與「外部流場」（橫向的力不平衡，造成流場，且此流場可能在離 IR-120 愈遠處愈快）的現象。

猜測二：系統受兩個濃度梯度影響

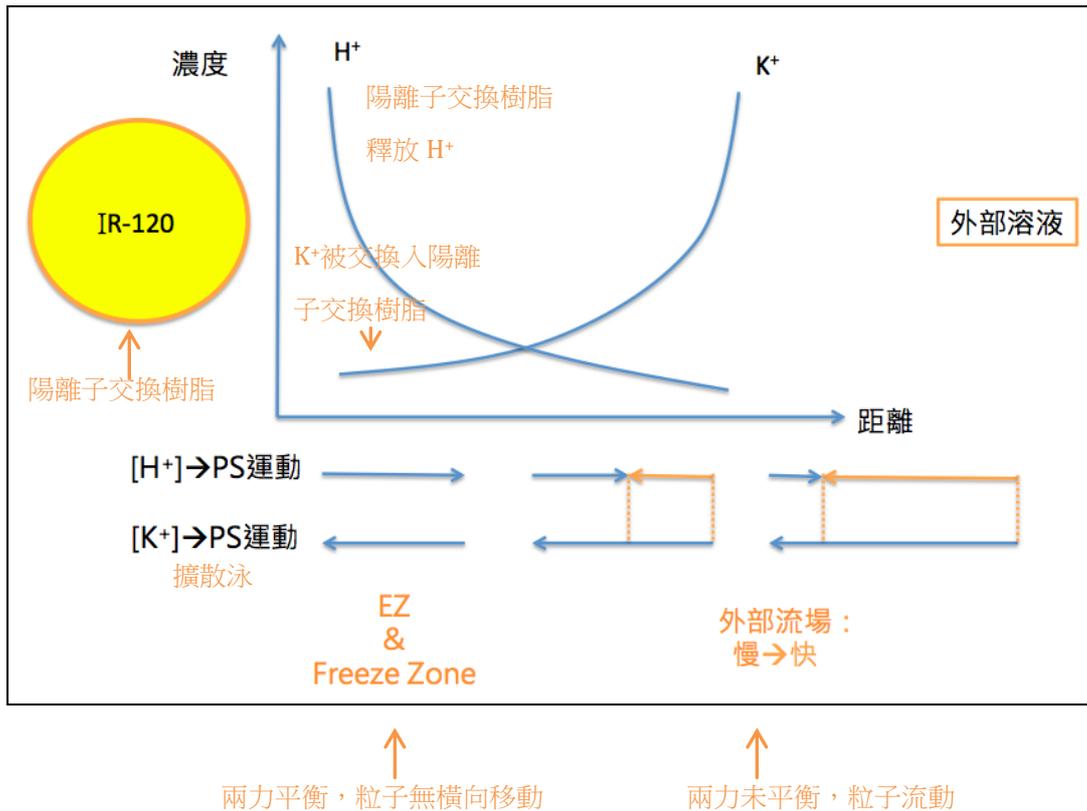


圖 3-2 兩反方向濃度梯度下，實驗系統情形推測示意圖

- I. 如上圖，陽離子交換樹脂 IR-120 釋放 H⁺，交換外部溶液中的陽離子。若外部溶液並非純水，而含有非 H⁺ 的陽離子，如 K⁺，則溶液中不只會有 [H⁺] 梯度（IR-120 釋放，因此近處濃度較高），也會有反方向的 [K⁺] 梯度（IR-120 近處被交換入樹脂，因此濃度較低）。
- II. 若聚苯乙烯粒子排斥 [H⁺]，粒子會避開高濃度 H⁺，遠離 IR-120。
- III. 若聚苯乙烯粒子也排斥 [K⁺]，粒子會避開高濃度 K⁺，趨往 IR-120。
- IV. 如上圖，兩力平衡的結果，一樣產生「EZ 和 Freeze Zone」與「外部流場」的現象。

討論

- I. 結構水在磁珠實驗的結果推論下應是不存在的，而這新提出的想法可以合理解釋 EZ 現象，不需要一直無法被證實的大型結構水理論，也較符合目前的實驗觀測結果。
- II. 對後續實驗觀測之預期：
 - (a) 力平衡位置，主要是 EZ 區域的大小，應該和外部溶液的濃度有相關性。
 - (b) 聚苯乙烯粒子的整體流場也應和外部溶液的濃度有相關性。
 - (c) 離子交換樹脂的所有可交換離子交換完畢時，無法再產生濃度梯度，因此 EZ 現象與聚苯乙烯粒子的流場一段時間後應會消失；換言之，EZ 現象應是非平衡的暫態，而非穩定的結構水。
- III. 嘗試印證此理論之構想步驟
 - (a) EZ 區域大小與聚苯乙烯粒子流場是否受溶液濃度梯度影響
 - (b) 聚苯乙烯粒子是否受兩方向力作用
 - (c) 溶液中使否確實有離子濃度梯度存在

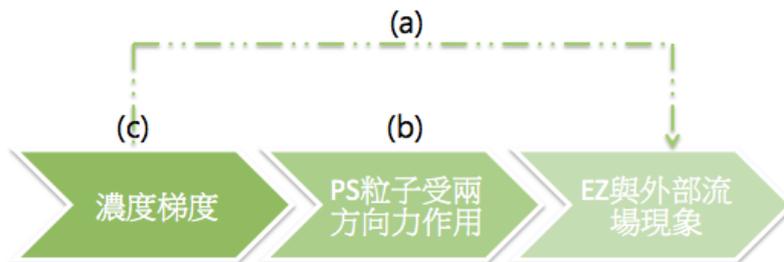


圖 3-3 驗證想法流程圖

(三) EZ 現象與其外部流場的觀測

1. 簡易整體流場分析

(1) EZ 大小、Freeze Zone 大小與流場平均流速隨時間變化

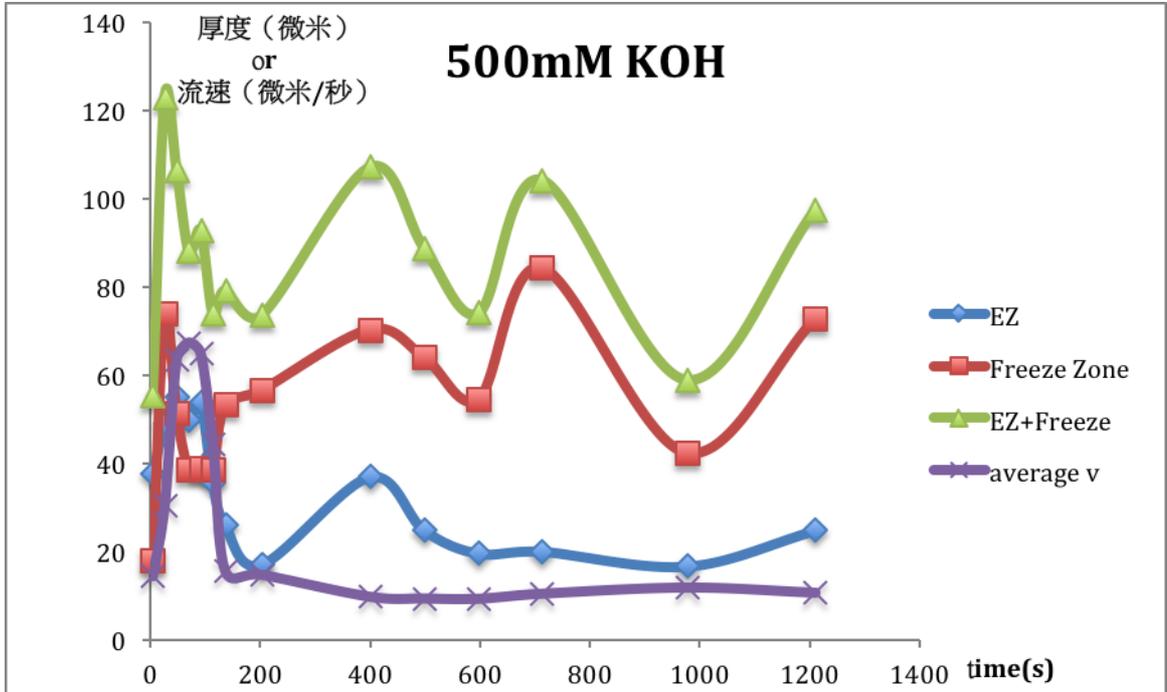


圖 3.3-1 500 mM KOH 實驗觀測

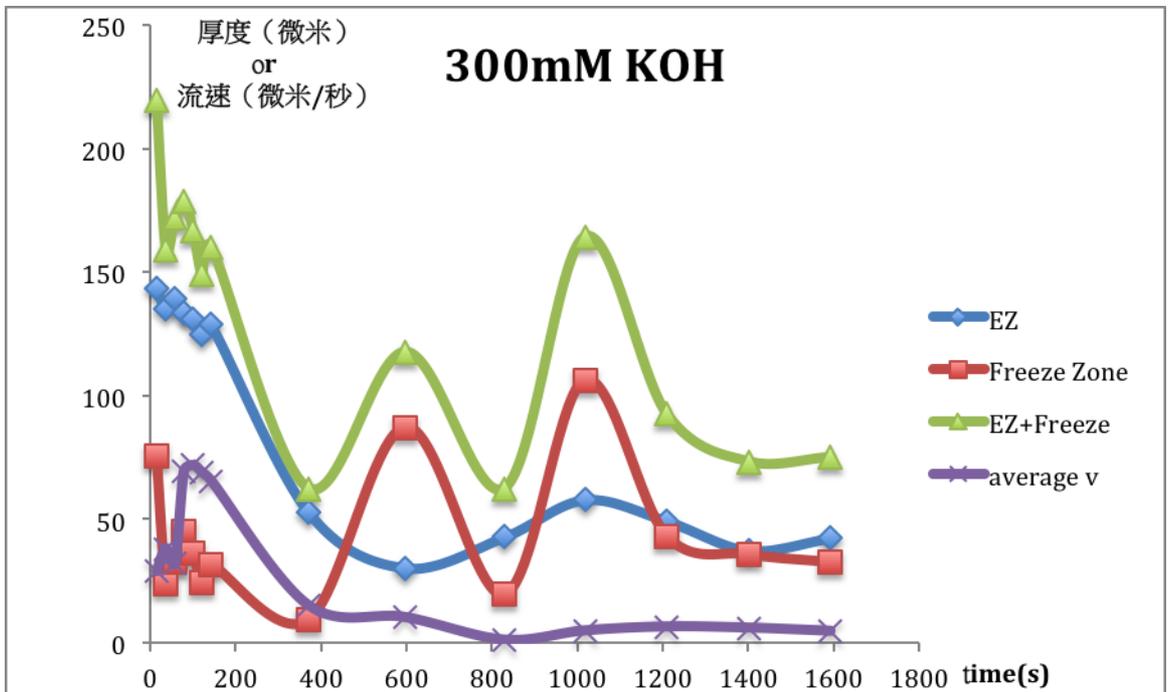


圖 3.3-2 300 mM KOH 實驗觀測

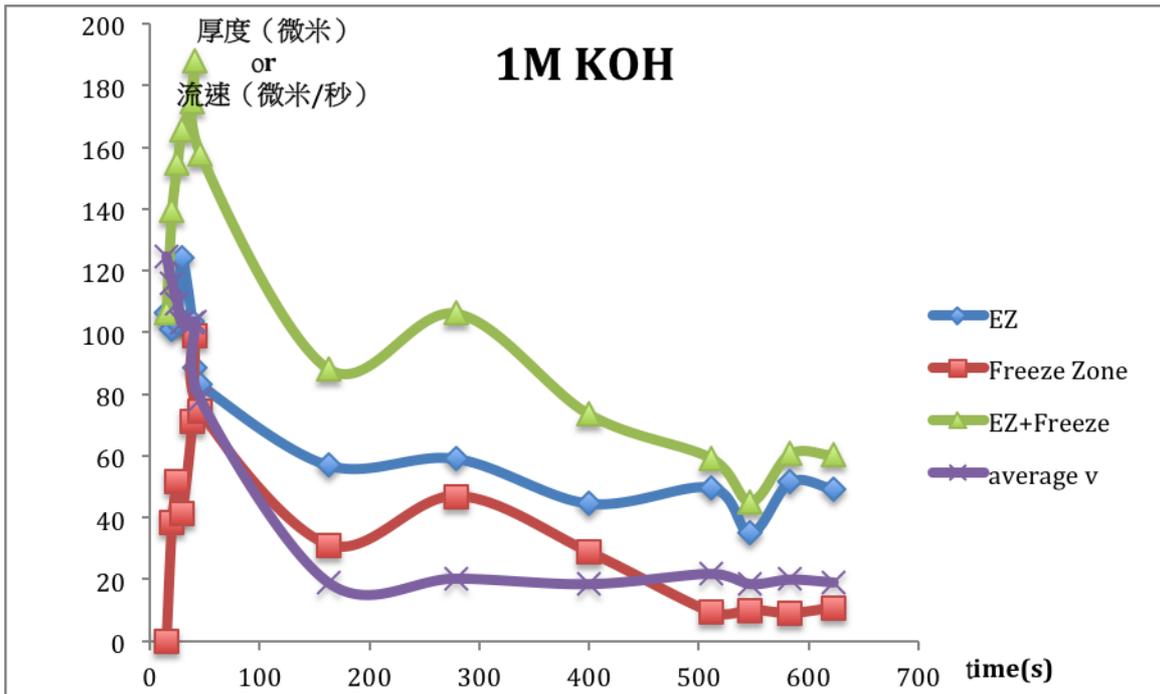


圖 3.3-3 1M KOH 實驗觀測

初步觀察三個實驗結果，可以發現 EZ 大小與流場平均流速開始時都較大，後期則變小、趨於穩定。Freeze Zone 大小變動幅度較大、看不出明顯趨勢。

(2) 比較 EZ 大小隨時間的變化

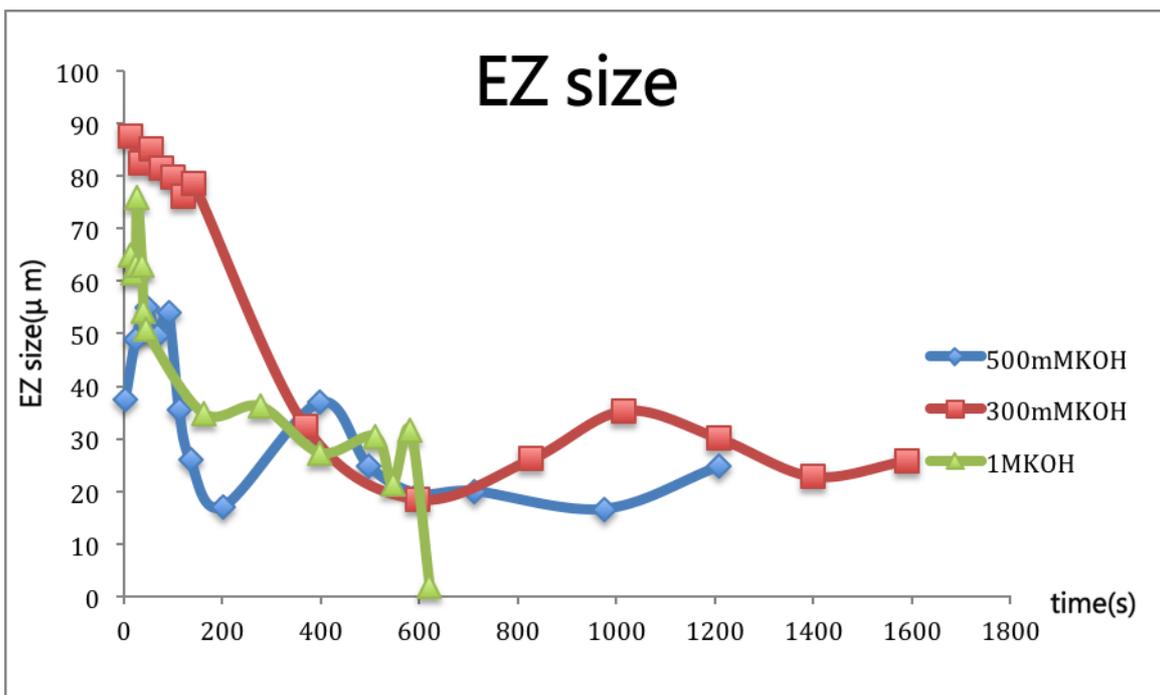


圖 3.3-4 不同濃度中 EZ 大小變化比較

A. 觀察大圖後可以明顯看出，EZ 大小由一開始極大，後明顯變小（但仍維持一定大小，20 分鐘實驗觀測過程中並未消失）。若為穩定的結構水，EZ 應不會隨時間而有快速明顯的大小變化。

B. 此處實驗觀測僅 20 分鐘，但若把實驗拉長為一個晚上（數小時）或者數天，聚苯乙烯粒子會逐漸靠近離子交換樹脂邊界，而 EZ 逐漸消失。

C. 若實驗前沒有將離子交換樹脂 IR-120 浸泡於高濃度 HCl 溶液中（確保其磺酸基上之 H⁺皆飽和），實驗經常無法觀測到 EZ 現象及其外部流場。因此可以確定，EZ 與其相關現象與離子交換樹脂之交換能力有密切關係，若離子交換能力不佳，便難以產生 EZ 現象。

D. 進一步比較三個實驗中的 EZ：

(a) 開始時（第一個點）的 EZ 大小：（單位： μm ）

300mM (87.65) > 1M (65.06) > 500mM (37.48)

(b) EZ 變小的時間順序：（單位：s）

1M (160.40) → 500mM (200.41) → 300mM (595.51)

(c) 實驗中最後的 EZ 大小：（單位： μm ）

1M (30.21) > 300mM (25.86) > 500mM (24.74)

(d) 總體而言，可以確定 EZ 現象應是非平衡的暫態，而非穩定的結構水。

(3) 比較流場平均流速大小隨時間的變化

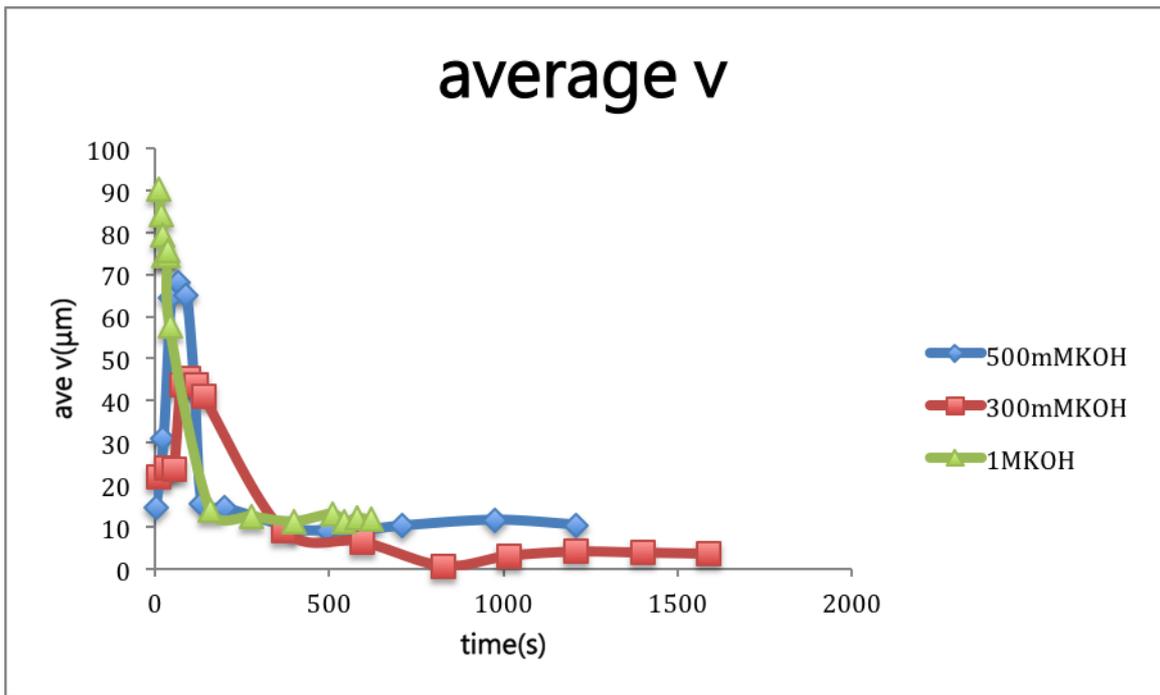


圖 3.3-5 不同濃度中平均流速大小變化比較

A. 由右上小圖觀察可知，流場平均流速皆在實驗開始時極快，而後期流速小（但非零）而趨於穩定。極似離子交換的過程——從開始放入溶液，濃度梯度迫使溶液中粒子加速開始運動；而後離子交換樹脂內的離子逐漸交換完畢，不再有明顯的濃度梯度，因此粒子不再被梯度推動，漸漸於溶液中慢下來、趨於穩定。

B. 其中，500mM 與 300mM 的流速曲線中，可以觀察到流速由一開始由小變大，過了巔峰後又逐漸變小的過程。1M 流速曲線中一開始便極大，推測因為溶液濃度較大，較快建立梯度，加上開始拍攝時間較晚（12.69 秒，500mM 為 2.50 秒，而 300 為 12.60 秒），因此為拍到一開始的流速加速過程。

C. 進一步比較三個實驗中的流速

(a) 觀測到的流速極大值：(單位： $\mu\text{m/s}$)

$$1\text{M} (90) > 500\text{mM} (68) > 300\text{mM} (45)$$

(b) 出現流速極大值之時間點：(單位：s)

1M (12.69) → 500mM (67.83) → 300mM (97.80)

(b) 流速變小而穩定的時間順序：(單位：s)

1M (43.65) → 500mM (134.26) → 300mM (368.31)

(c) 後期的微小流速平均大小：(單位： $\mu\text{m/s}$)

1M (11.91) > 500mM (10.06) > 300mM (3.06)

頗符合離子交換、建立濃度梯度觀點的預期：在愈高濃度的溶液中，離子交換樹脂放入後愈快建立較大的濃度梯度，造成流速極快的流場，而流速愈快的流場愈快使溶液中濃度梯度平衡，因此我們觀測到的聚苯乙烯粒子的流速愈早變小而穩定。

D. 其中，500 mM 溶液實驗完後，將實驗過的離子交換樹脂保留，而更換其中溶液，回復為 500 mM KOH，置於顯微鏡下觀察，可以發現流速依舊維持先前實驗的後期小而穩定的狀態。因此可以確認，後期流速變小是因為離子交換樹脂內 H^+ 交換完畢，而非溶液中離子交換完畢造成。

(4) Freeze Zone 大小相關比較

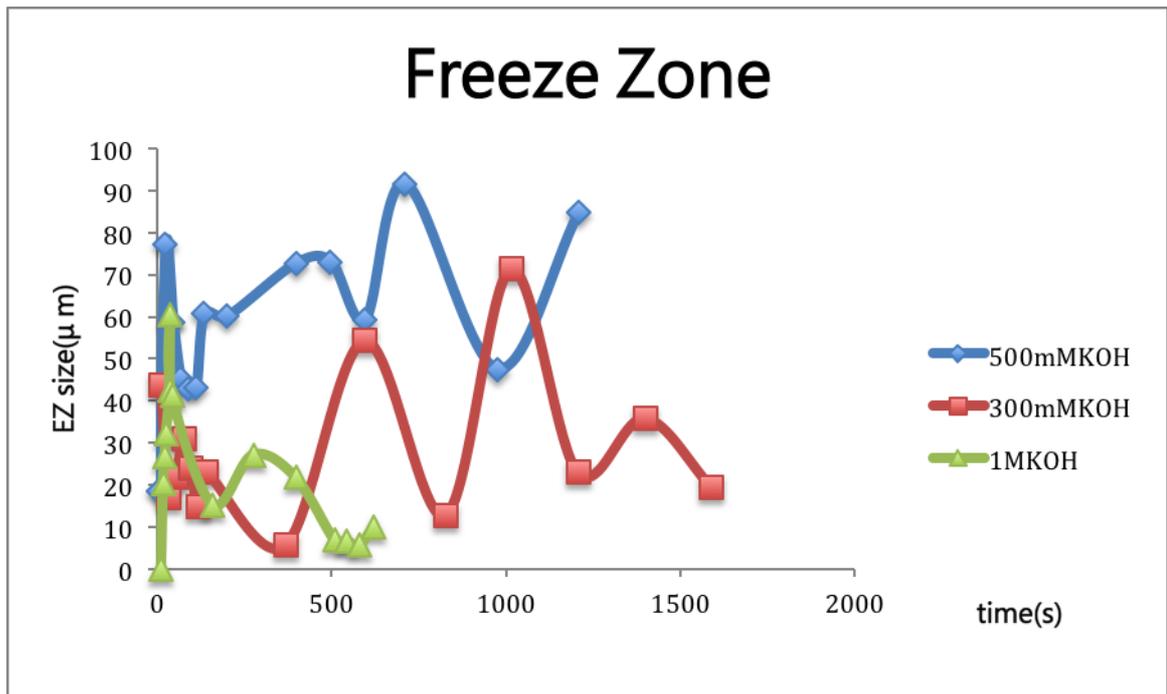


圖 3.3-6 不同濃度中 Freeze Zone 大小變化比較

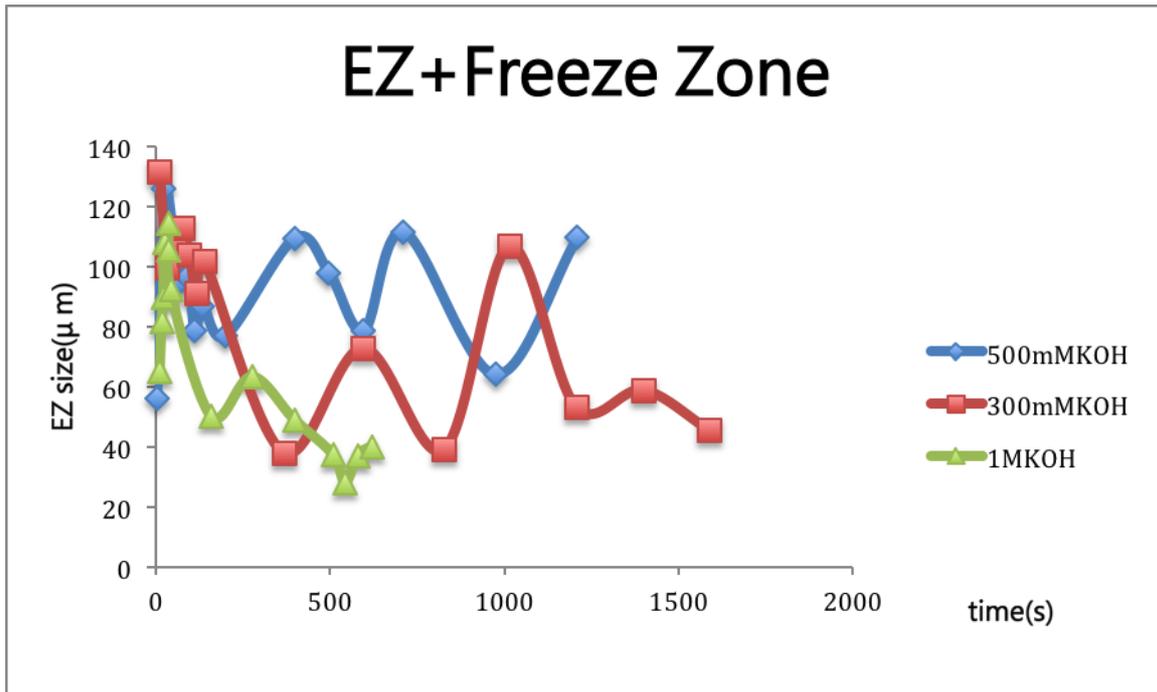
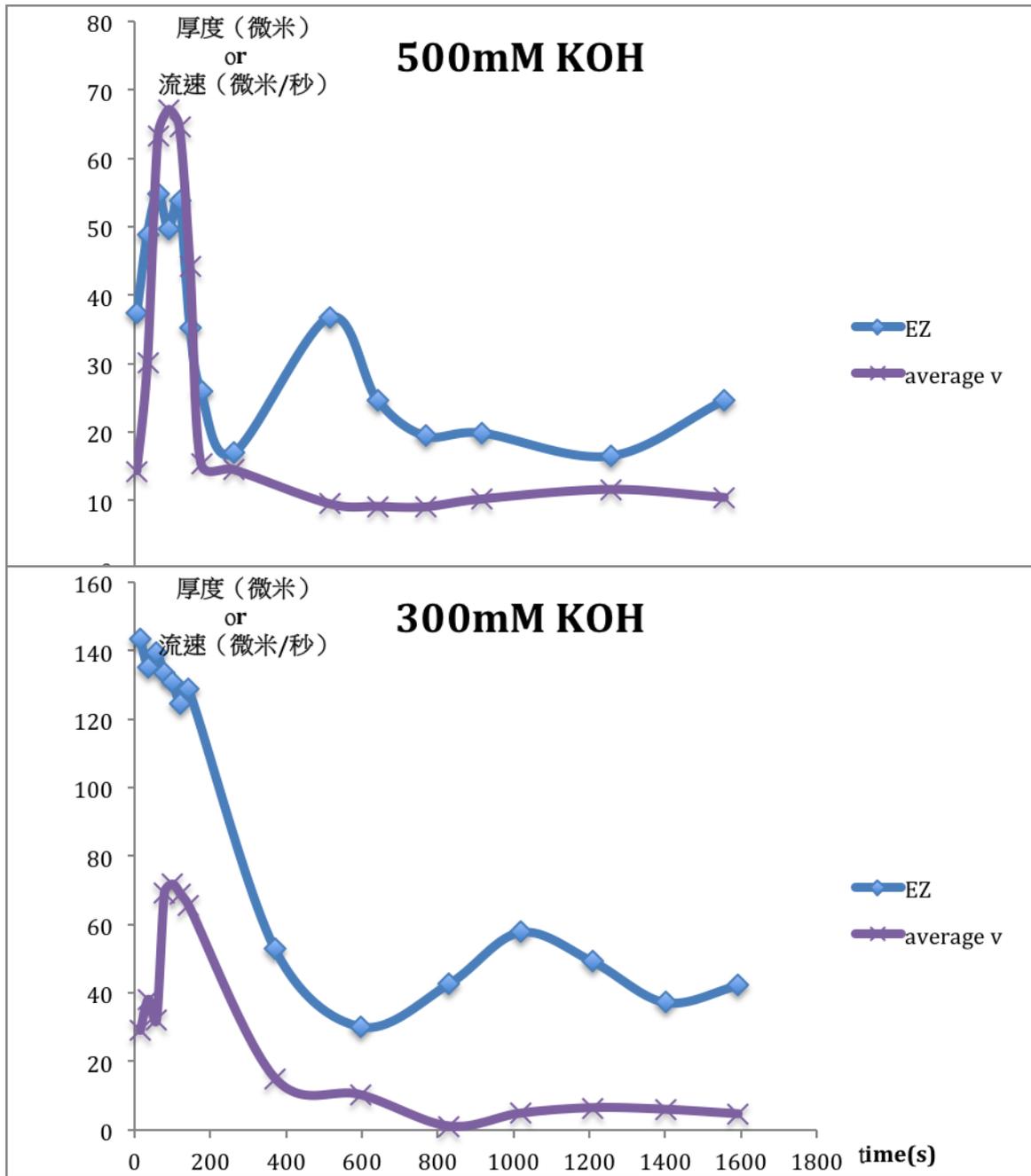


圖 3.3-7 不同濃度中 (Freeze Zone + EZ)大小變化比較

- A. Freeze Zone 係指疊圖後聚苯乙炔粒子沒有明顯橫向流動的區域大小。若依我們所提出的兩粒平衡觀點來看，EZ 與 Freeze Zone 區域皆為兩方向力平衡之區域（EZ：粒子稀少且不移動；Freeze Zone：粒子無橫向移動），因此將其大小相加加以比較。
- B. 整體而言，二種比較似乎都看不出明顯變化趨勢。
- C. Freeze Zone 於後期變動極大，推測因為實驗後期流場流速極慢，疊圖後較難判別聚苯乙炔粒子有流動（短短一線）或者沒有橫向移動（一點），因此判別誤差可能較大，因而測出較大變動的數據。未來需改進觀測方法，使定義更明確，量測更精確。

(5) EZ 大小與流場平均流速隨時間變化之比較



^ 圖 3.3-9 300mM 溶液中，EZ 大小與平均流速大小隨時間變化比較

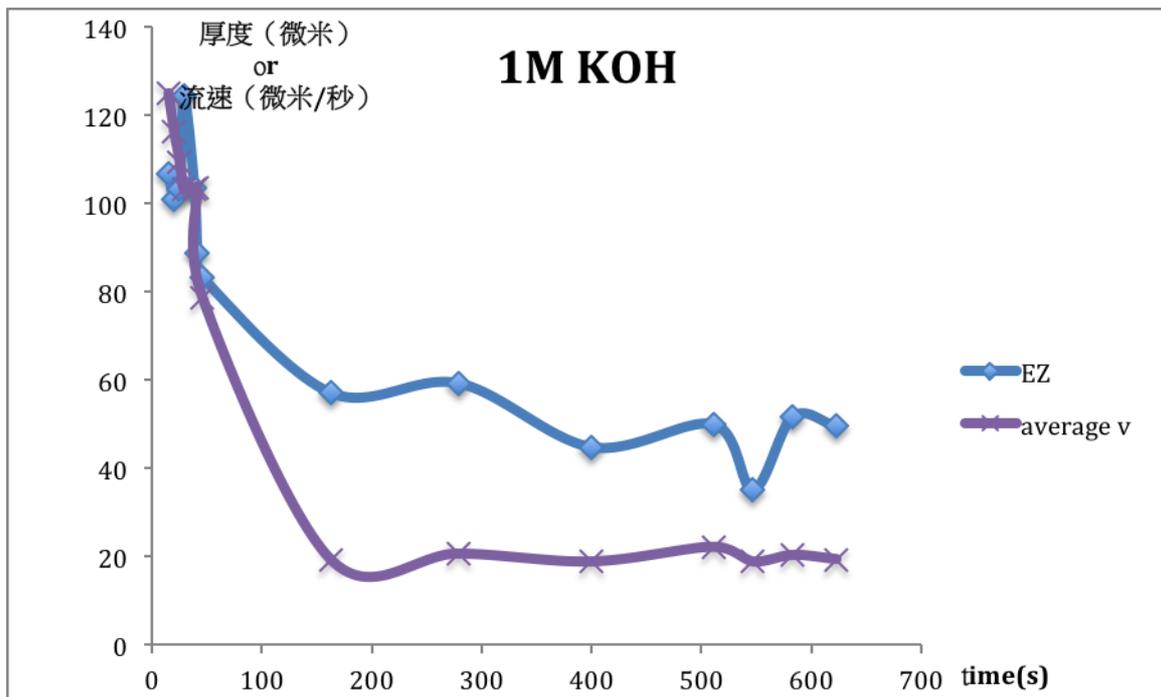


圖 3.3-10 1M 溶液中，EZ 大小與平均流速大小隨時間變化比較

- A. 由第(4)點比較觀測後，將變化趨勢不明瞭之 Freeze Zone 大小與 (Freeze Zone + EZ) 大小變化線去除，而單純觀察 EZ 大小與流場平均流速隨時間變化關係。
- B. 比較後可以明確發現，EZ 大小與流場平均流速近乎是一同變小的，其中又以 500mM KOH 與 300mM KOH 之變化趨勢較為明顯（忽而一同變為極小），而 1M KOH 中，EZ 大小為漸進式減小，不同於實驗中平均流速的迅速減小。
- C. 500mM 與 300mM 實驗中，於流場平均流速變小後，EZ 大小均有略微變大，而後再縮小的情形。檢視實驗影片後，可發現此時間點中，整體流場由原來向離子交換樹脂流動，轉為遠離離子交換樹脂向外流動，此流場轉向的過程可能因此短暫造成觀測到的 EZ 大小有暫時變大的情形。

§ 小結：簡易整體流場分析 §

- I. 整體流場平均流速與離子交換造成的濃度梯度有明確相關性。
- II. EZ 大小變化趨勢與流場平均流速大小的變化趨勢有明顯密切關係：流速大，EZ 大；流速小，EZ 小；流場轉向時，EZ 也暫時變大。
- III. 由 I. 與 II. 可推知，EZ 大小與實驗系統之濃度梯度應有明確相關性。
- IV. 疊圖分析的方式，難以判別 Freeze Zone 大小，也無法確知整體流場方向，因此以下我們進一步改善了實驗分析方法：使用 ImageJ 中 PIV 流場分析，並寫程式用 MatLab 分析其數據。

2. PIV 整體流場分析

先前用手動方式試圖量出溶液中對離子交換樹脂不同距離聚苯乙烯粒子的運動速率，結果如下：

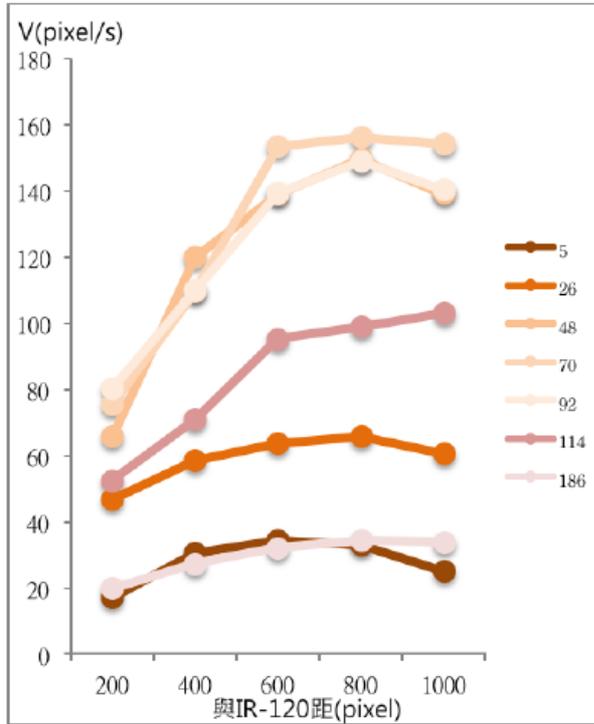


圖 3.3-11 前半時間流速對距離作圖 (手動量測)

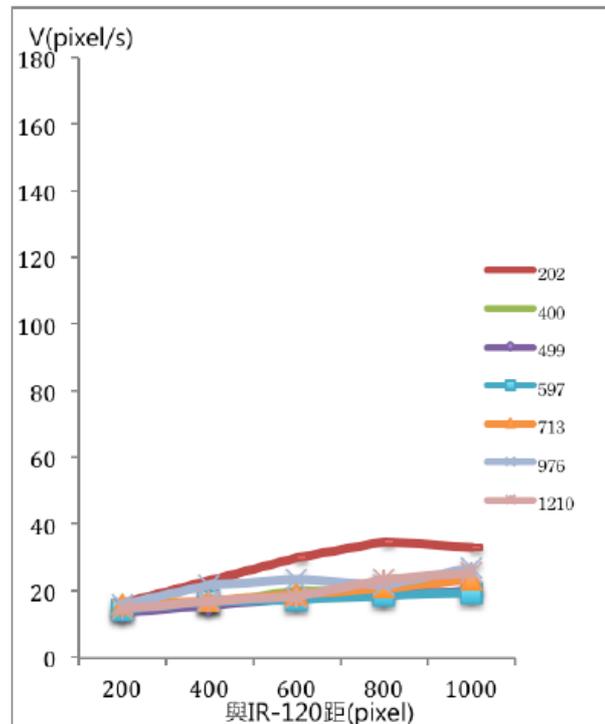


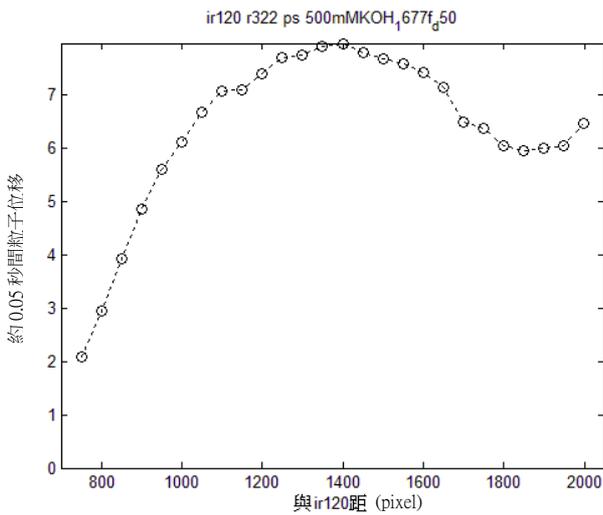
圖 3.3-12 後半時間流速對距離作圖 (手動量測)

(註：不同線條代表不同畫格的數據，(圖 3.3-11) 為時間前半流速較快之數據，(圖 3.3-12) 則是時間後半流速較慢之數據)

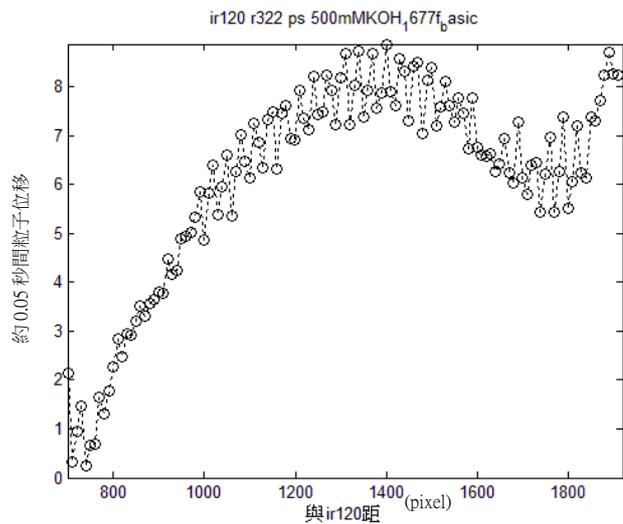
上圖我們可以看出：

- (1) 聚苯乙烯粒子普遍在距 IR-120 表面愈遠處流速愈快。
- (2) 在距離約 800 pixel 處達到流速極大值，再往外則下降。

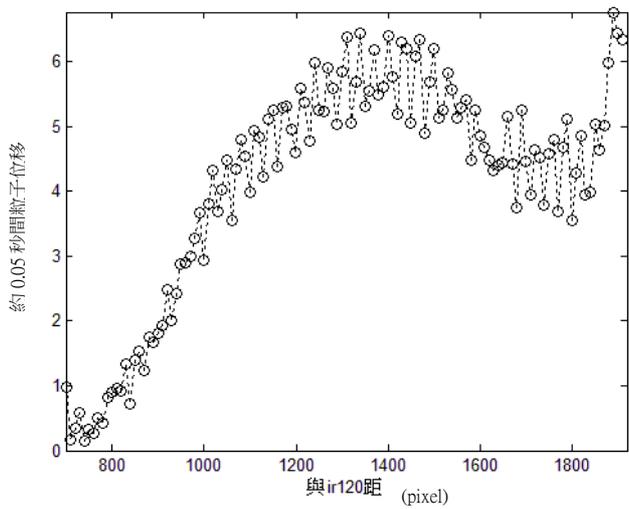
手動方式量測極費時又不夠客觀準確，因此以下我們用 ImageJ 中 PIV cross-correlation 比對量測，並自己撰寫程式分析其數據。結果呈現於下：



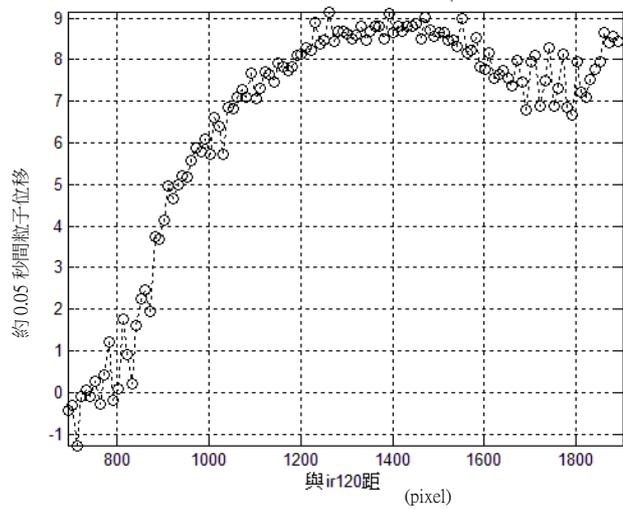
▲ 圖 3.3-13 PIV 分析每 50 pixel 一統計
ir120 r322 ps 500mMKOH₁677f_g50



▲ 圖 3.3-14 PIV 分析每 10 pixel 一統計
ir120 r322 ps 500mMKOH₁677f_gasic



▲ 圖 3.3-15 PIV 分析內積校正



▲ 圖 3.3-16 PIV 分析加上正負方向

四張圖為同一數據、不同分析方式的作圖結果，分別解釋說明於下：

(1) (圖 3.3-13)

- A. 圖為每 50 pixel 統計一次聚苯乙炔粒子位移
- B. 可以看出位移平滑的由進而遠變大

(2) (圖 3.3-14)

- A. 圖為每 10 pixel 統計一次聚苯乙炔粒子位移
- B. 大致趨勢與圖相同，但在離子交換樹脂近處，位移由一開始約 2 pixel 減小接近 0 pixel，而後又再變大。

(3) (圖 3.3-15)

A. 同樣每 10 pixel 統計一次，但後續用內積矯正，以指向圓心為正，指出圓心為負，去除非指向及指出圓心之向量。

B. 影片中聚苯乙烯粒子大多非完全向內或向外流動，也就是可能有非預期中的其他誤差因素影響聚苯乙烯的流動，然而用內積校正後，大致趨勢不變，可知誤差是隨機而均值的，對實驗觀測的影響不大。

(4) (圖 3.3-16)

A. 每 10 pixel 統計一次，但數據加上正負號，以 Δx 定義，指向 IR-120 圓心為正，指出 IR-120 圓心為負。

B. 可以看出圖所看到的離子交換樹脂近處位移大小變化其實是位移由負轉為零在變為正的過程。也就是在 EZ 外部一小段區域有反向向外的流動。

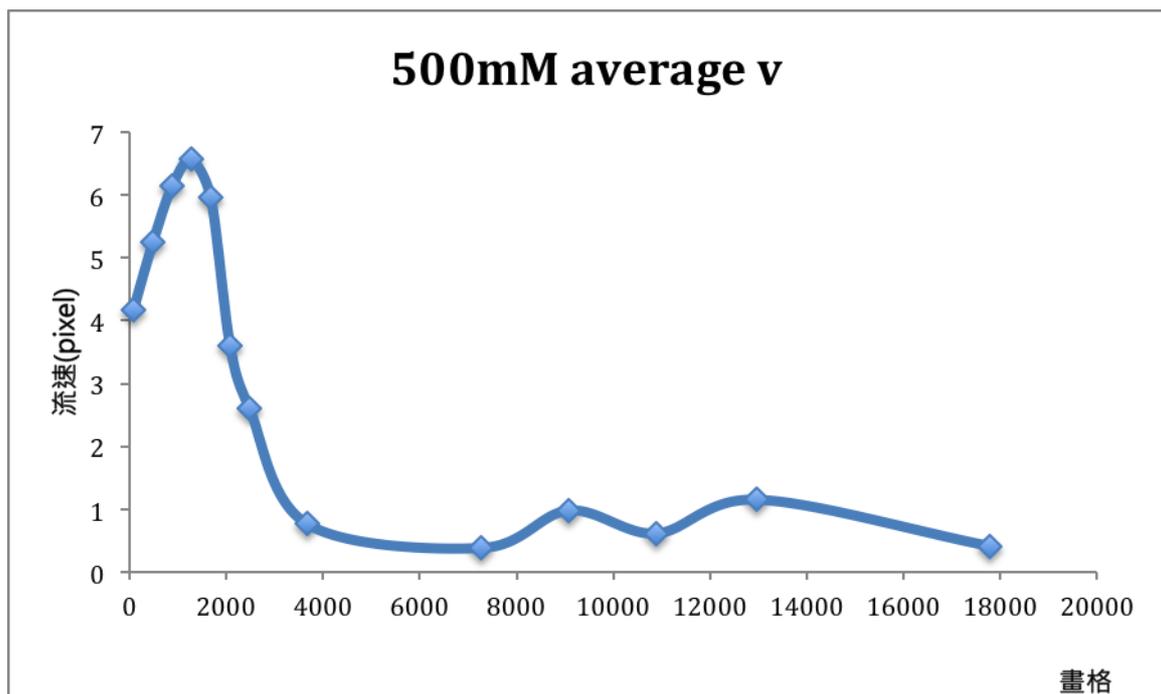


圖 3.3-17 PIV 分析，流場平均流速隨時間變化

討論：

(1) 整體而言，無論是流場平均流速隨時間變化或者單一時間點數據分析結果，PIV 流場分析結果的大致趨勢與手動分析結果相似，因此先前的手動分

析結果應是可信的。

(2) 二者繪圖結果皆顯示大致上距離子交換樹脂愈遠處，聚苯乙烯粒子流速愈快，符合（圖 3-2）的預期。

(3) PIV 流場分析提供了更細部更仔細的數據，更適於未來與理論計算結合。

(4) 量測結果發現離子交換樹脂進處有之流場方向相反向外，而較遠處數據有不明原因之波動（變小又急速上昇），有待後續研究。

(四) 簡易測試聚苯乙炔粒子對 KOH 與 HCl 的反應

1. 實驗結果：

多次試驗後，聚苯乙炔粒子於 KOH 或 HCl 溶液滴入後，皆迅速遠離滴入的溶液高濃度區域；換言之，聚苯乙炔粒子不喜歡待在高濃度的 KOH 與 HCl 溶液中，而會往有較低濃度 KOH 或 HCl 的溶液區域移動。

2. 討論：

我們提出的 diffusiosmosis + diffusiophoresis 想法中，第二個「兩濃度梯度造成」的猜測中，是假設此實驗系統有兩個反方向濃度梯度，分別為 $[H^+]$ 與 $[K^+]$ ，而此簡易測試僅能知道聚苯乙炔粒子排斥 $[KOH]$ 與 $[HCl]$ 。

然而，進一步推論可以發覺，確認聚苯乙炔粒子排斥 $[KOH]$ 與 $[HCl]$ 後，應就能以我們提出的想法解釋實驗系統中觀測到的現象：(圖 3.3-18)

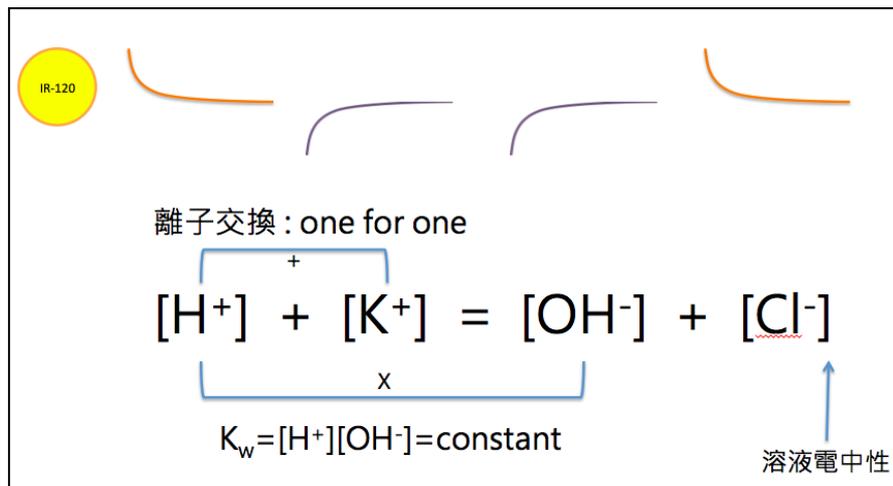


圖 3.3-18 溶液各離子梯度情形推論

(1) 此處先假設由於離子交換釋出 H^+ 的關係，離子交換樹脂 IR-120 旁溶液中 $[H^+]$ 較大，而愈遠愈趨於小而平緩穩定。

(2) 離子交換的過程為一個陽離子（此處為 K^+ ）擴散進入離子交換樹脂，而交換出一個離子交換樹脂內原來的離子基（此處為 H^+ ），離子基再逐漸擴散回溶液中。因此，釋出的 H^+ 數應相等於交換入的 K^+

數；換言之，溶液中 H^+ 數與 K^+ 數相加應為一個定值，因此可以推出 $[H^+]$ 與 $[K^+]$ 之關係。

(3) 實驗系統處於同一溫度的同一水溶液之中，因此大體而言溶液中各處水的解離常數應為定值，也就是 $K_w=[H^+][OH^-]=$ 常數。

(4) 假設溶液各點為電中性（但尚未驗證），則溶液中正電荷總和與負電荷總和應相等，可以進而推出 $[Cl^-]$ 之濃度。

(5) 雖各離子濃度梯度不同，但簡易將濃度對與 IR-120 距離作圖之後可以發現 IR-120 近處溶液中， $[H^+]$ 與 $[Cl^-]$ 皆較高，而 $[K^+]$ 與 $[OH^-]$ 皆較低。也就是說，整體溶液各離子濃度情形近乎相當於（圖 3.3-19）

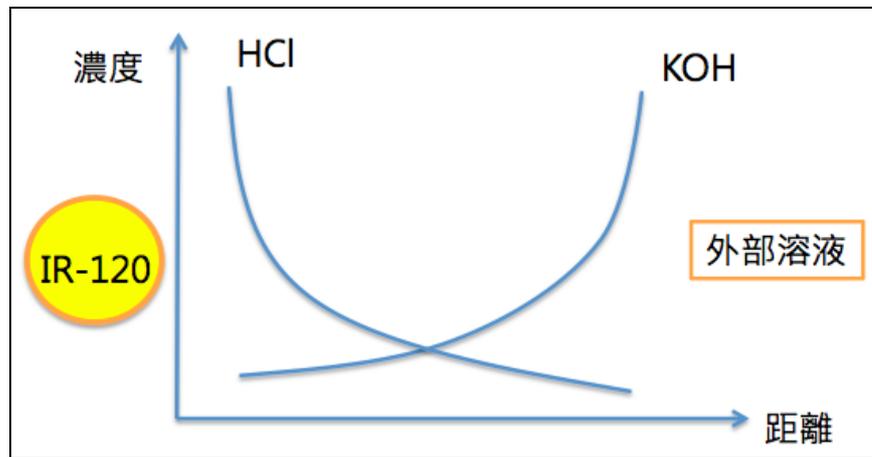


圖 3.3-19 整體溶液濃度梯度情形推論

因此，單純確認聚苯乙烯粒子排斥 HCl 與 KOH 可以解釋我們所觀測到的 EZ 與其相關現象。

(五) $[H^+]$ 梯度的量測

	5mMKOH	10mMKOH	50mMKOH
1min			
3min			
5min			
10min			
20min			

圖 3.3-20 廣用指示劑量測 $[H^+]$ 情形

1. 廣用指示劑（圖 3.3-20）

(1) 溶液中確實有明顯的 $[H^+]$ 梯度。

(2) 同樣由黃色漸變為藍色，我們可以看到 5mM 中漸層的距離頗長，而 50mM 很快便由黃轉藍，此確認了較高濃度溶液者之 $[H^+]$ 梯度較大，而較低濃度者 $[H^+]$ 梯度較小。

(3) 5mM KOH 實驗中，二十分鐘內溶液便逐漸變為近乎全綠；10mM KOH 中則可見到顏色明顯漸漸轉為由黃色漸層至藍色；最後在 50mM KOH 中，只見少量的黃色出現於離子交換樹脂旁。由此觀察可知，低濃度實驗中 H^+ 積累較快，因此很快可以觀察到廣用指示劑的顏色變化；高濃度中 H^+ 積累較慢，因此幾乎難以觀測到大區域或大幅度的顏色變化。而此觀測結果可以連結先前觀測到的溶液中流速與濃度的相關性：濃度

愈高者，濃度梯度也會愈大，引發的流場愈快，也因此 H^+ 尚未積累便已迅速被流場沖至四周。反之亦然。

(4) 離子交換樹脂本身逐漸轉為橙紅色，其中又以 5mM 變色最明顯，而 50mM 近乎沒變。然而，由於此實驗直接使用相機拍攝，放大倍率不高。我們不知道此觀測到的顏色表示離子交換樹脂本身變色或與溶液特定分子起作用，亦或是極靠近離子交換樹脂處之溶液積累出極高的 $[H^+]$ 。

以下實驗使用顯微鏡，可觀測更小區域的 $[H^+]$ 情形，或許能提供我們更好的實驗觀測結果，更能進行進一步推測。

2. $[H^+]$ 螢光染劑

(1) 5mM KOH 溶液中 $[H^+]$ 相對濃度變化

(圖 3.3-21)

A. 亮度愈暗（對應的 Y 值愈小）代表 $[H^+]$ 相對濃度愈大，因此可以發現離子交換樹脂近處的 $[H^+]$ 相對濃度較高，愈遠處濃度愈小，符合先前推測。

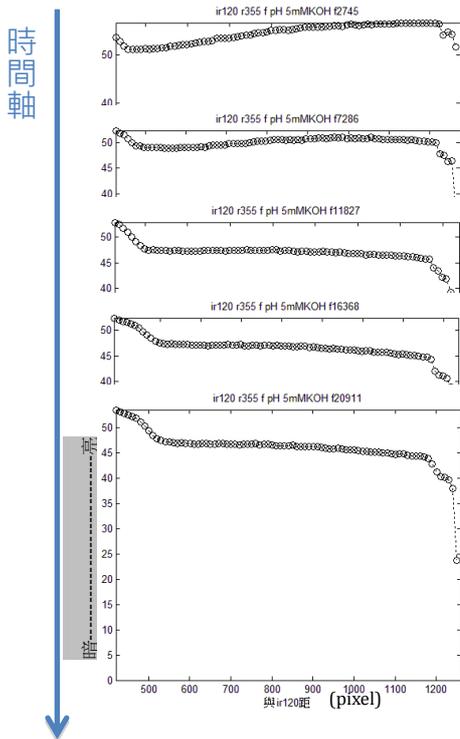
B. 隨時間推進，大致梯度（數據點斜率）愈來愈小而趨於平緩，可能因為實驗系統不斷地有流場將遠近 $[H^+]$ 濃度平衡。加上離子逐漸交換完畢，因此 $[H^+]$ 梯度愈來愈小，

圖 3.3-21 5mM KOH 中相對 $[H^+]$ 梯度

C. 在最靠近離子交換樹脂區域，亮度偏亮，

是因為螢光染劑染色後，離子交換樹脂本身呈現較亮的情形。推測原因為離子交換樹脂釋出 H^+ 漸多，而本身 H^+ 漸少，因此螢光染劑表現的亮度愈低。

D. 顯微鏡觀測到距離子交換樹脂最遠處迅速變暗，目前原因不明，但可能為觀測誤差。



(2) 50mM KOH 溶液中 $[H^+]$ 相對濃度變化

(圖 3.3-22)

A. 測量到距離子交換樹脂最近處的較大的幅度波動是為離子交換樹脂本身亮度。其隨時間逐漸轉亮，與 5mM KOH 實驗結果相似。因為此處以顯微鏡觀測到的離子交換樹脂本身 $[H^+]$ 相對濃度偏低，因此先前廣用指示劑所觀測到的離子交換樹脂顏色變化應為離子交換樹脂極近處積累之高 $[H^+]$ 所造成的廣用指示劑橙紅色。

B. 離子交換樹脂近處溶液 $[H^+]$ 相對濃度較高，愈遠處濃度愈小，而此處濃度梯度較 5mM 實驗更大，符合實驗預期。

C. 隨時間推進，溶液的 $[H^+]$ 梯度逐漸趨於平緩，又，其變平緩之速率較上述實驗為快而明顯，推論因為較大的濃度梯度能引發較快的流場，而較快的流場能使各處濃度平衡的更快，因此在濃度較大的實驗中，我們會觀測到較快達平衡的 $[H^+]$ 梯度。

D. 觀測到距離子交換樹脂最遠處亮度突然增高，目前原因不明，可能為觀測誤差。

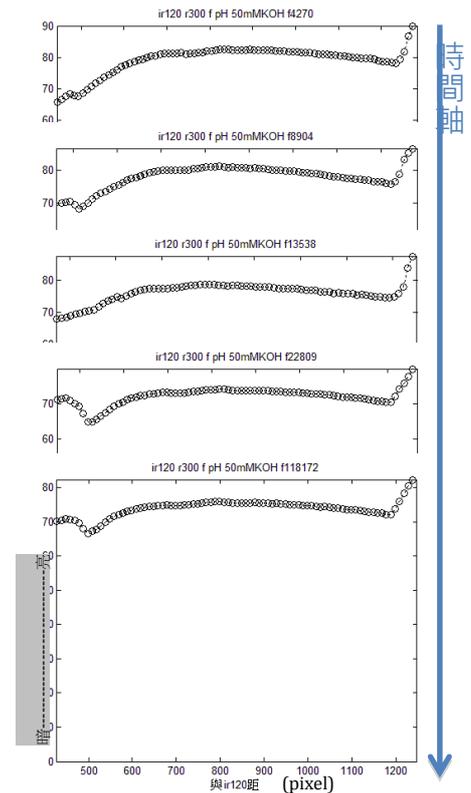


圖 3.3-22 50mM KOH 中相對 $[H^+]$ 梯度

(3) 500mM KOH 溶液中 $[H^+]$ 相對濃度變化 (圖 3.3-23)

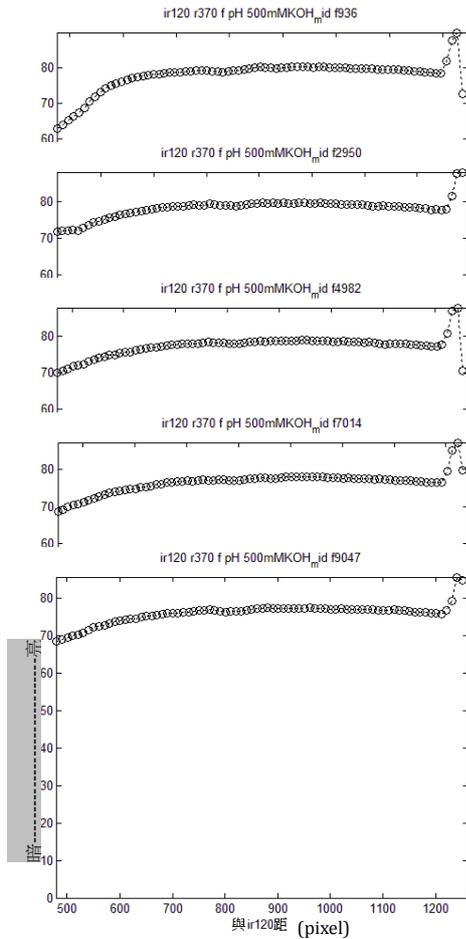


圖 3.3-23 500mM KOH 中相對 $[H^+]$ 梯度

A. 可以清楚觀察到 $[H^+]$ 梯度又比 50mM 實驗中為大，且其由第一張圖至第二張圖梯度便已明顯轉小，後續變化不大，梯度平衡所需時間較 50mM 中為短。

B. 距離子交換樹脂較遠處仍觀測到亮度的忽爾增大，不知其因為何。

此次實驗觀測並無記錄到離子交換樹脂本身的亮度變化，因此也更容易觀察溶液中的亮度變化。在此，我們取出數據的前 25 點，

計算數據的斜率後作圖如 (圖 3.3-24)

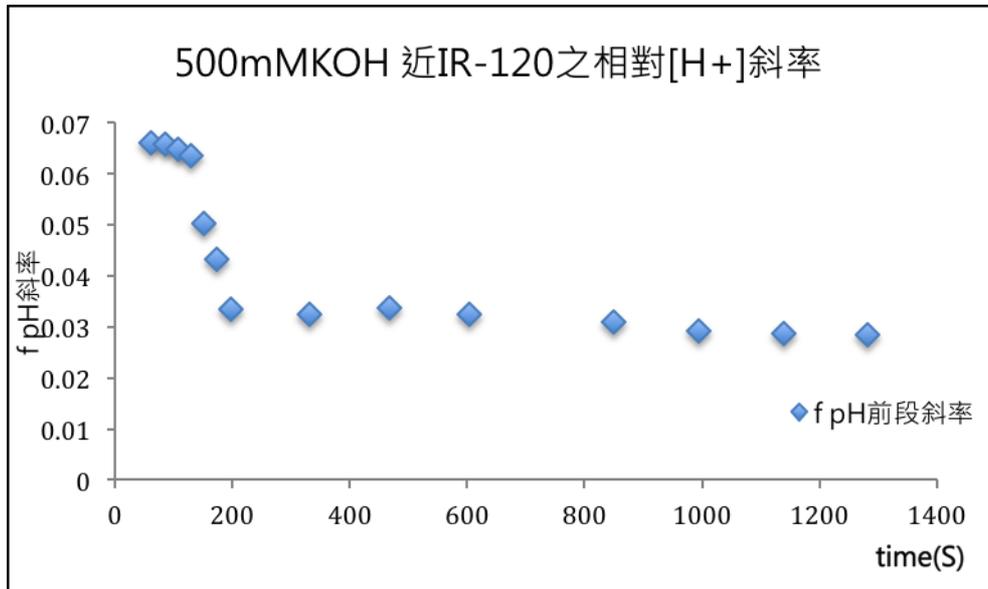


圖 3.3-24 500mM KOH 中進 IR-120 處 $[H^+]$ 濃度梯度大小變化

作圖結果發現， $[H^+]$ 梯度確實在開頭時極大，而短時間內立即縮小而趨於穩定。此圖與先前之 EZ 大小及流場整體流速平均之二數據作圖結果頗為相

似，因此我們將此三數據共同作圖比較：(圖 3.3-25)

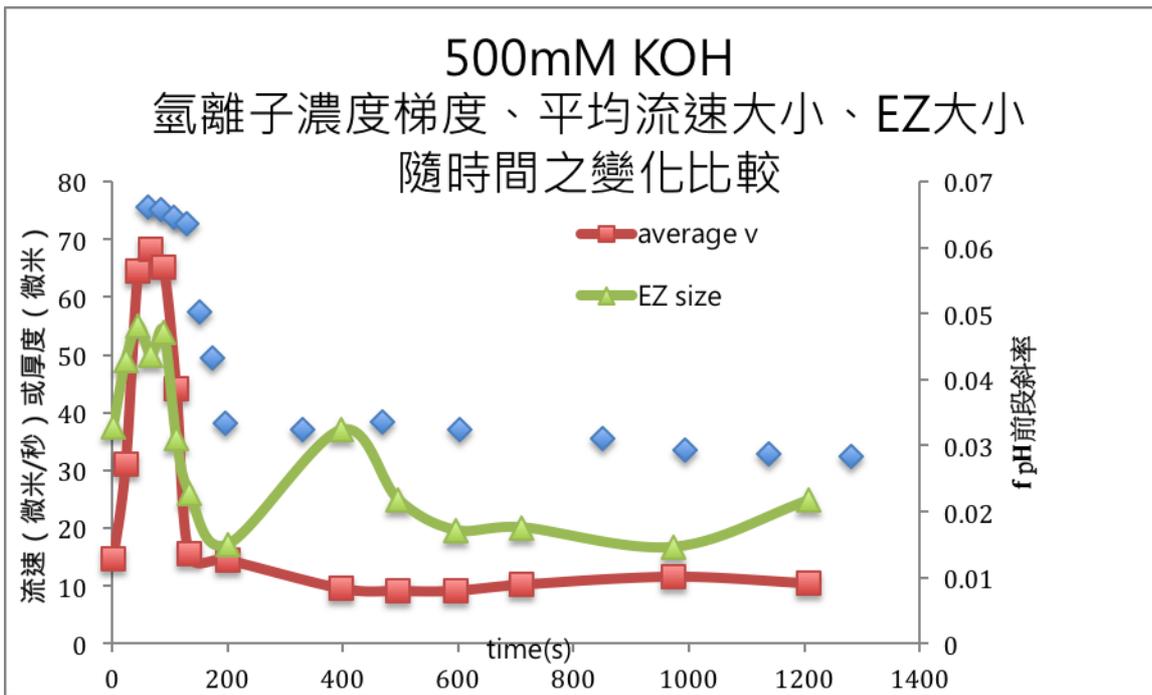


圖 3.3-25 500mM KOH 中 $[H^+]$ 、平均流速大小及 EZ 大小隨時間變化比較

比較後發現，雖為不同次實驗，但 $[H^+]$ 梯度、流場平均流速大小及 EZ 大小之間有明顯正相關關係，印證總結了我們所提出的解釋： $[H^+]$ 梯度造成聚苯乙烯粒子的流動，並進一步造成 EZ 現象。

四、結論與應用

(一) 結論

1. 由膠體粒子的流速大小變化、流速受溶液濃度影響的情形等，我們確認膠體粒子的流動與離子交換產生的濃度梯度有關。而EZ 大小隨時間的變化與膠體粒子的流速大小變化趨勢相似，有極大的相關性，顯示 EZ 大小很可能與離子交換的所產生的流場有關，可初步證實我們的想法。
2. 由簡易觀測實驗所用聚苯乙烯粒子對 KOH 與 HCl 濃度梯度的反應，確認聚苯乙烯粒子傾向於往濃度較低處流動。進一步推論，實驗系統中的整體溶液情形相近於有相反方向的此二溶質濃度梯度。因此可以初步確認，聚苯乙烯粒子可能受反方向濃度梯度造成的兩方向力作用，最後綜合產生 EZ 現象與其外流場。
3. 由 H^+ 螢光染劑觀測結果可知，離子交換樹脂旁確實有氫離子濃度梯度，且溶液濃度高者梯度較大，梯度變小所需時間也較快，符合離子交換觀點，也符合我們的想法預測。
4. 總體而言，目前我們的實驗結果可以初步證實我們用擴散滲流 (diffusiosmosis) 與擴散泳 (diffusiophoresis) 解釋 EZ 現象的想法是合理而正確的。

(二) 應用

1. 離子交換與 EZ 現象機制的相關應用

(1) 關於離子交換：

A. 目前個人未見有文獻特別在觀測與探討離子交換樹脂旁的流場，或者確切實驗探討離子交換樹脂與外界溶液的離子交換方式；這可能是第一次有人使用微米大小的膠體粒子觀察離子交換現象，也是第一次有人觀測最一開始短時間內的離子交換相關現象（通常觀測時距以小時為單位）。因此，某種程度上此研究可說是一個嶄新的發現與探討。離子交換樹脂的應用範圍極廣，如水質的淨化與氫能源上的應用，因此其研究頗俱有學術意義。

B. 未來我們可以將離子交換樹脂放入混有膠體粒子的溶液中，藉由觀測粒子的流場察知離子交換樹脂的離子交換能力與使用狀況，並進一步評估是否該替換亦或是回收再生。

(2) 關於 EZ 現象：

A. 初時我們提出 “diffusiosmosis + diffusiophoresis” 理論想法解釋 EZ 現象時，認為是第一個提出此不同於 structured water 理論的。然而，後續查找論文發現，去年在 The Journal of Physical Chemistry 上有學者提出類似的理論解釋 EZ 現象 [10]。不過細讀後發現，論文中雖有提出各種不同的可能性解釋 EZ 現象，但目前仍缺乏確切而充分的實驗數據以佐證其理論。我們的研究在此不但彌補了不足的實驗觀測數據，更充分證實了相關理論，因此不失其重要性與創新性。

B. 利用 EZ 排除各種粒子與各種溶質的現象，我們可以將溶液分隔為有粒子與無粒子區域，進而回收溶液中的粒子或者抽取無粒子之溶液。換言之，進一步理解 EZ 的機制，我們應能發展出新的溶質過濾萃

取方式。

2. 離子交換樹脂本身的應用

(1) 實驗過程中發現，若離子交換樹脂黏於容器底部，經常觀察到離子交換樹脂於溶液內自由跑動。也就是說，溶液中濃度梯度所引發的流，不只能對大型溶質（例如膠體粒子）作用，也能作用於離子交換樹脂本身。離子交換樹脂本身的立體不對稱性，會使各方向流場推動的力無法完全平衡，便造成其移動與轉動。因此，我們能藉由設計離子交換樹脂的立體形狀以控制其運動方式，而創造有趣的主動材料：

A. Janus Particle (圖 4.2-1)

I. 將離子交換樹脂分割為兩半，個別設計不同性質，例如將陽離子交換樹脂 IR-120 的其中一半浸泡於 KOH 溶液中，使其不再有離子交換能力，或者直接用膠封住其中一半，使之無法與外界溶液交互作用。

II. 此可以運用於特定標的的物質傳輸，例如藥物運送。

B. 轉動小馬達

利用離子交換產生的流場進一步推動小馬達轉動，若能再設計其配套，將來應能發展為新的發電方式。

I. 迷你馬達 (圖 4.2-2)

將離子交換樹脂斬半，稍微錯開後再黏合，可以使外部流場對它的作用產生力矩，使其轉動，像一個小小馬達。

II. 大一點的馬達 (圖 4.2-3)

若使用離子交換膜，如右圖將其黏於風車扇葉的一面，也可產生力矩、使之轉動。

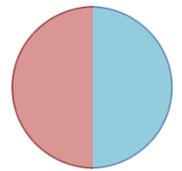


圖 4.2-1 Janus particle 示意圖

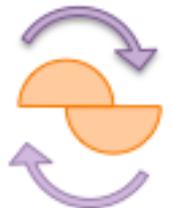


圖 4.2-2 迷你馬達設計圖

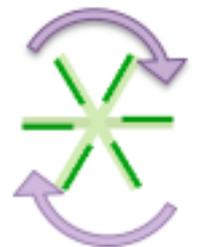


圖 4.2-3 大一點的馬達設計圖

(三) 未來展望

1. 解釋探討目前數據部分：

- (1) 所加磁場不變的情形下，磁珠進入 EZ 後速率的驟增原因。
- (2) 高濃度實驗中，聚苯乙烯粒子流速變慢後會有流場轉向情形的原因。
- (3) 低濃度溶液中，EZ 大小變化有「雙峰」情形的原因。(見附錄)

2. 深入繼續研究的部分：

目前我們的僅初步證實我們的想法，需要更確實量測溶液中個物質的受力情形，並將數據與相關理論結合。

- (1) 濃度梯度下膠體粒子的受力情形，也就是擴散泳 (diffusiophoresis) 的情形。
- (2) 玻片底部溶液的流動情形，也就是擴散滲流 (diffusioosmosis) 的情形。
- (3) 溶液中各離子的濃度大小與濃度梯度值

3. 額外實驗與應用部分：

- (1) 使用雷射光鉗將膠體粒子抓入 EZ 中，觀察其布朗運動情形，計算 EZ 內外之黏滯係數是否有異。
- (2) 實際製作離子交換樹脂小馬達與 Janus particle，探討這些想法是否可行。

五、參考文獻

- [1] Yu, Arthur, Peter Carlson, and Gerald H. Pollack. "Unexpected axial flow through hydrophilic tubes: Implications for energetics of water." *The European Physical Journal Special Topics* (2013): 1-12.
- [2] Zheng, Jian-ming, Adam Wexler, and Gerald H. Pollack. "Effect of buffers on aqueous solute-exclusion zones around ion-exchange resins." *Journal of colloid and interface science* 332.2 (2009): 511-514.
- [3] Zheng, Jian-ming, et al. "Surfaces and interfacial water: evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact." *Advances in colloid and interface science* 127.1 (2006): 19-27.
- [4] Chai, Binghua, Hyok Yoo, and Gerald H. Pollack. "Effect of radiant energy on near-surface water." *The Journal of Physical Chemistry B* 113.42 (2009): 13953-13958.
- [5] Zheng, Jian-ming, and Gerald H. Pollack. "Long-range forces extending from polymer-gel surfaces." *arXiv preprint cond-mat/0305093* (2003).
- [6] Chai, B., A. G. Mahtani, and G. H. Pollack. "Unexpected presence of solute-free zones at Metal-water interfaces." *Contemporary materials* 3.1 (2012): 1.
- [7] Chai, Bing-hua, et al. "Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry A* 112.11 (2008): 2242-2247.
- [8] Marcus, Yizhak. "Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking." *Chemical reviews* 109.3 (2009): 1346-1370.

[9] Ling, Gilbert N. "A new theoretical foundation for the polarized-oriented multilayer theory of cell water and for inanimate systems demonstrating long-range dynamic structuring of water molecules." *Physiological chemistry and physics and medical NMR* 35.2 (2003): 91-130.

[10] Schurr, J. Michael, et al. "A theory of macromolecular chemotaxis." *The Journal of Physical Chemistry B* 117.25 (2013): 7626-7652.

[11] 維基百科：<http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Osmosis>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusiophoresis>

[12] Luqman, Mohammad. *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*. Vol. 1. Springer, 2012.

§ 附錄：低濃度溶液中 EZ 大小變化 §

最初實驗時，使用 KOH, NaCl, CaCl₂ 與 HCl 作為實驗溶液，而溶液濃度以 10 mM 以下為主。(圖 6-1 到圖 6-4)

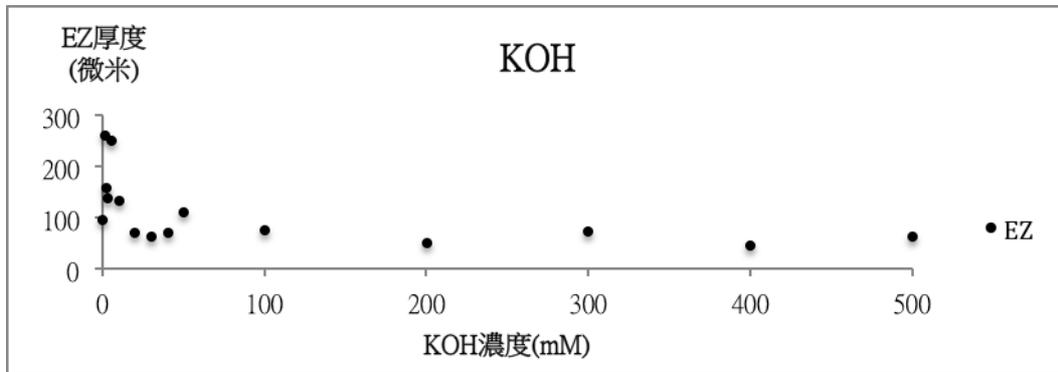


圖 6-1 KOH 中 EZ 大小變化

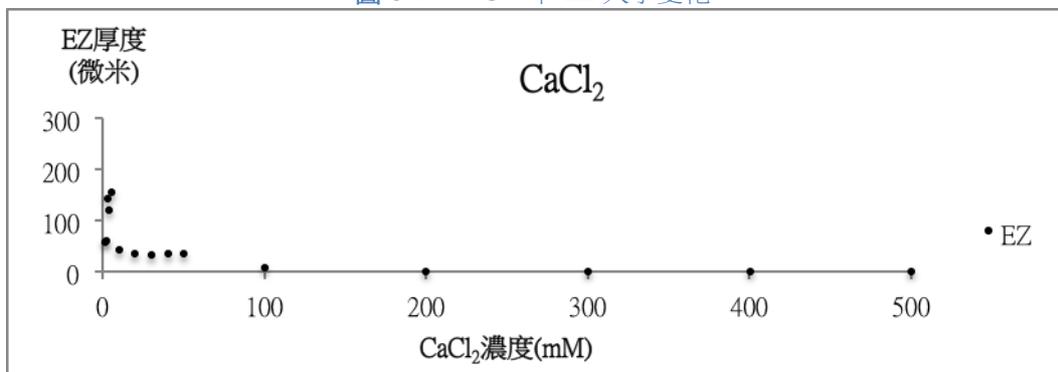


圖 6-2 CaCl₂ 中 EZ 大小變化

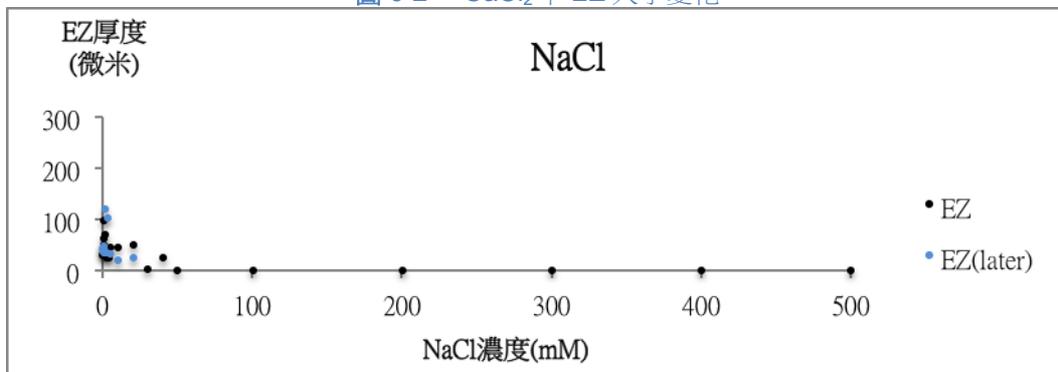


圖 6-3 NaCl 中 EZ 大小變化

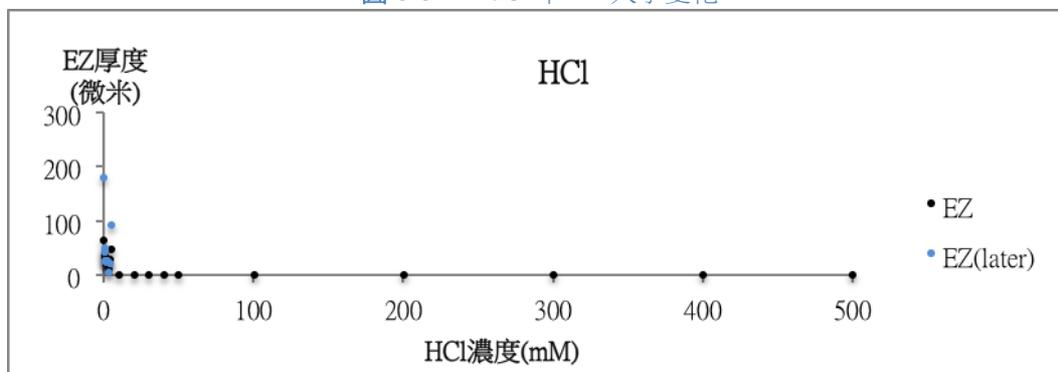


圖 6-4 HCl 中 EZ 大小變化

整體而言，大致趨勢是濃度較高者 EZ 較小，而濃度較低者 EZ 較大。

但若接著把數據點連線會發現低濃度區域 EZ 大小有「雙峰」現象。
 (圖 6-5 到圖 6-8)

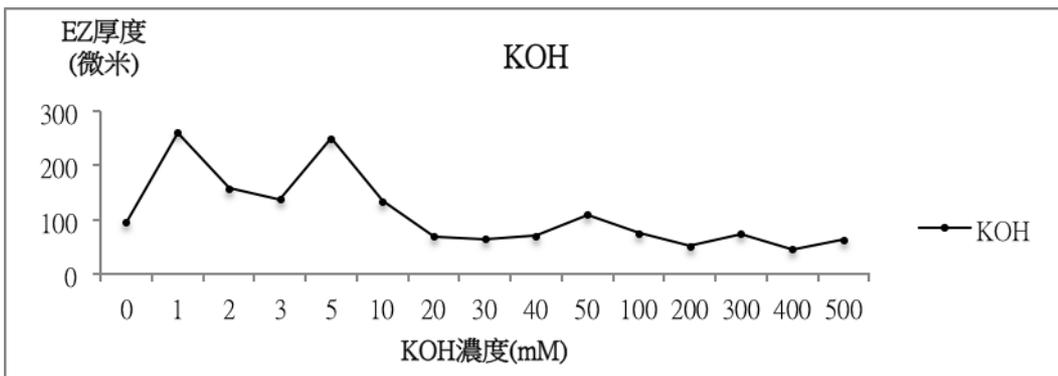


圖 6-5 低濃度中 KOH 中 EZ 大小變化

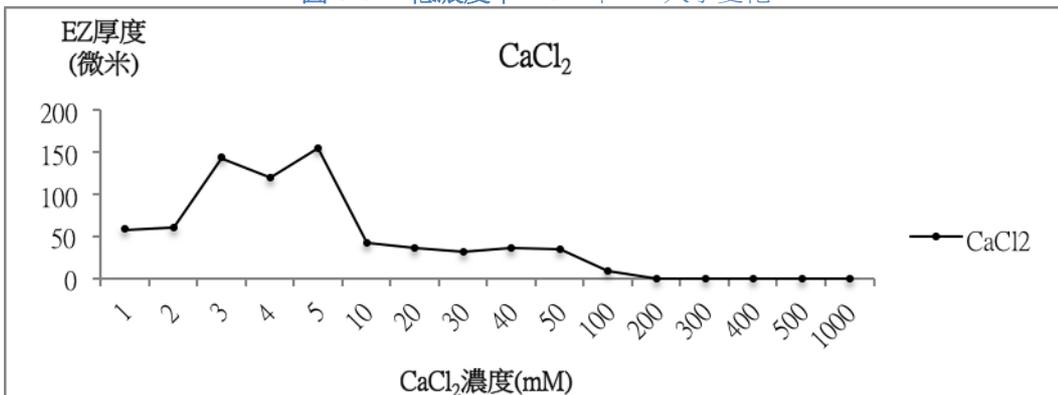


圖 6-6 低濃度中 CaCl₂ 中 EZ 大小變化

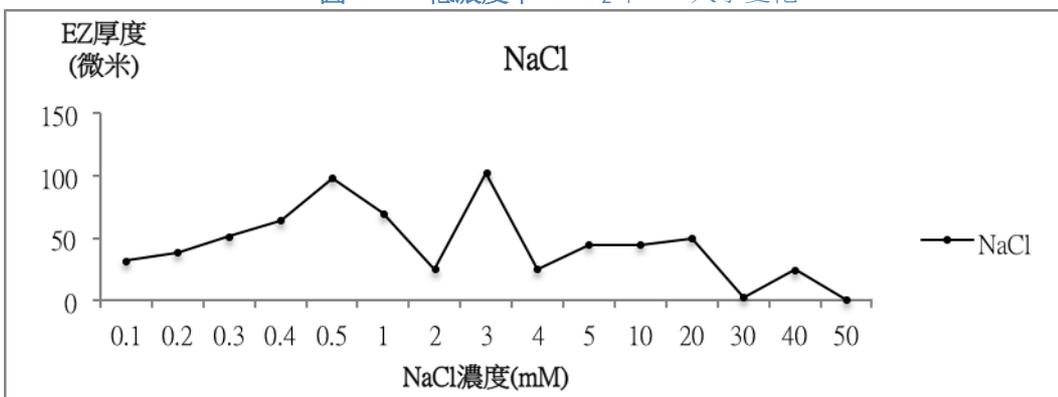


圖 6-7 低濃度中 NaCl 中 EZ 大小變化

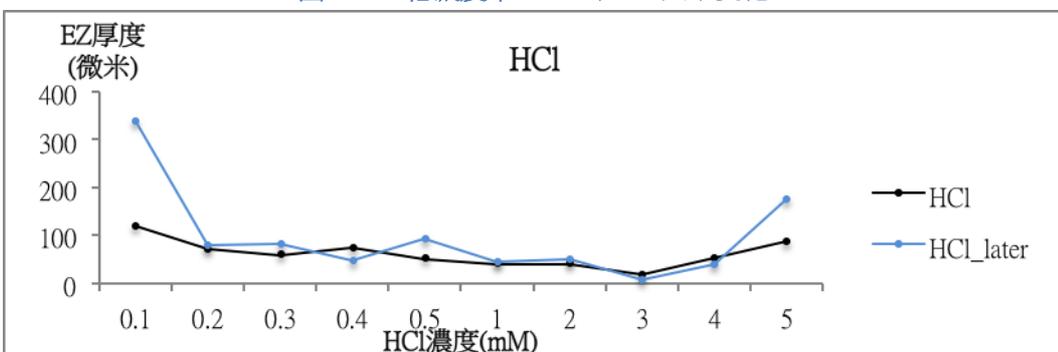
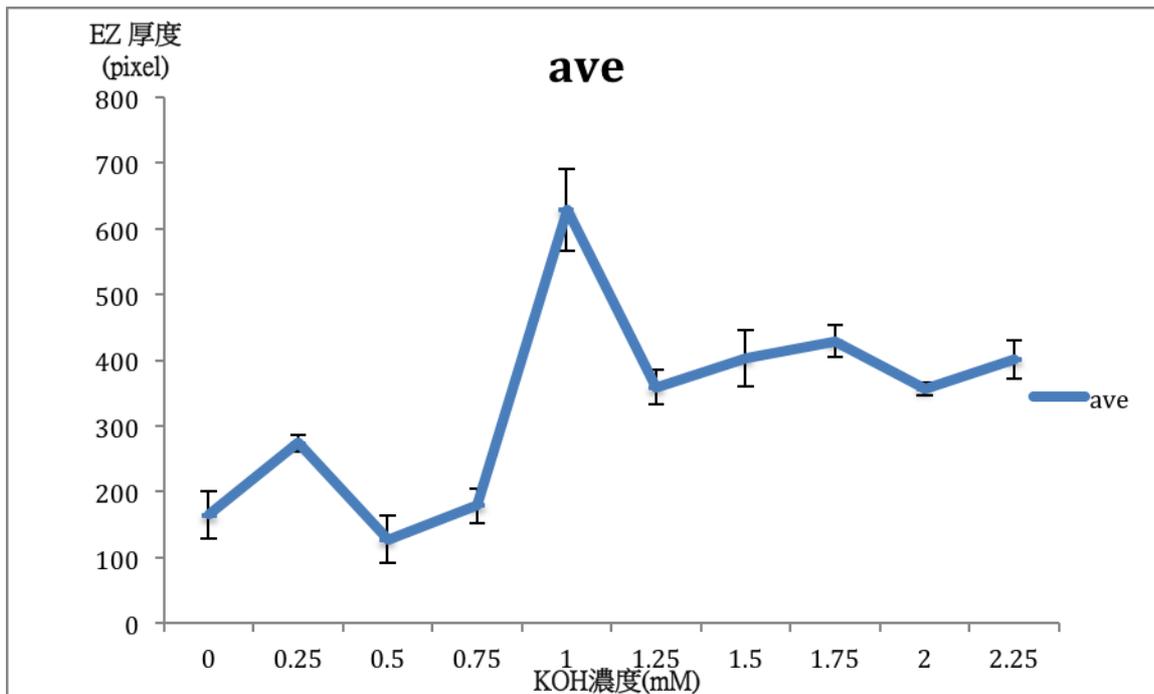


圖 6-8 低濃度中 HCl 中 EZ 大小變化

(圖 6-5 到圖 6-8) 之數據皆為單點數據，可信度令人懷疑，因此後續又重做了 KOH 實驗之一部分數據。(圖 6-9)



▲ 圖 6-9 KOH 的 1mM EZ peak 前後數據

結果顯示，在 1 mM 的 KOH 的 EZ 極大值之前，並不是漸進式的變大，而是先打到極小值而後突增為 1 mM 溶液中的極大值。

這代表著什麼？是否出現了某種特殊的平衡，造成兩個 EZ 厚度突然變大的情形？有待日後繼續研究。

【評語】 160001

本作品提出自己的擴散機制，以實驗數據來解釋水溶液中各種溶質無法靠近親水性表面造成要「空乏區」的現象，本作品提出各項實驗測量來驗證擴散機制作品完整現象非常有趣可喜之作也。接下來作者打算用電腦軟體將測量，如速度的經度提高並想要利用這擴散機制製作如旋轉馬達的工具，可能會應用價值。這方向的研究可以持續也許會有更新的發現。