

# 2021 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 160022

參展科別 物理與天文學

作品名稱 二種液滴之凝固現象探討

就讀學校 高雄市立新莊高級中學

指導教師 呂台華

作者姓名 盧珮芸、許瀨云、徐護豪

關鍵詞 凝固、奈米流體、接觸角

## 作者簡介



我是徐護豪(左)，目前就讀高雄新莊高中二年級，目前就讀高雄新莊高中，我從小就喜歡把東西拆解，研究內部神奇的運作原理，物理更是我最喜歡的科目，平常學的基礎物理能夠解釋生活的神秘現象，課外讀的期刊更能讓我沉醉在那諾大的宇宙。

我是許瀨云(中)，現在就讀於高雄新莊高中二年級，我特別熱衷於理科，喜歡邏輯性思考的事物，也喜歡動手實作。這次參加物理科展學到團體合作性的實驗、物理理論，也訓練了統整資料後的發表說明，獲益良多。

我是盧珮芸(右)，現在就讀於高雄新莊高中二年級，我喜歡也擅長的科目是物理以及數學，喜歡動手做實驗，對一切事物總是充滿了好奇心，面對自己喜歡的領域更是如此。這是我第一次參加科展，透過這次的經驗，不僅學會更多物理相關的知識，也同時訓練統整資料以及表達的能力。

## 摘要

有研究討論過氯化銨溶液液滴在低溫接觸面，液滴凝固後的頂部出現了圓頂、尖頂、在尖頂部分生出如煙囪般的結構，並提出模型加以討論，但實驗中的部分觀察結果卻和文獻提出的結果有所不同。

本作品使用 25nm 之二氧化鈦粉末製成之奈米流體液滴置於疏水性冷面，在低濃度 (0.5 mg/mL) 時，頂端形成尖頂；但在濃度超過 1 mg/mL，凝固時由於馬拉哥尼流動，造成頂部形呈圓形平台，且此平台半徑隨著濃度上升而增加，另外在平台外緣堆積數量可觀的白色顆粒。

實驗中針對氯化銨溶液液滴及二氧化鈦奈米流體液滴在凝固時的顏色分布、動態接觸角變化，及頂端各種特殊外形加以分析，並用 Hele-Shaw cell 裝置觀察 2 種液滴的二維凝固過程，分析 2 種液滴凝固現象之變化原因及頂部特殊形狀的形成機制。

## Abstract

The study of the solidification of ammonium chloride droplet is given that three types of the ice droplet's top are dome-like, ape, and a chimney-like structures and a related model is proposed. The result of this work is different from those of the previous study.

The 25 nm titanium dioxide nanofluid droplets on the hydrophobic cold surface are studied in this work. At low concentrations (0.5 mg/mL), a sharp tip is observed on the frozen droplet. While the concentration of nanofluid is over 1 mg/mL, the circular platform formed on the top, and a radius of platform is increased with higher concentration. A considerable amount of white particles are accumulated on the outer edge of the platform. These phenomenon are due to Marangoni flow.

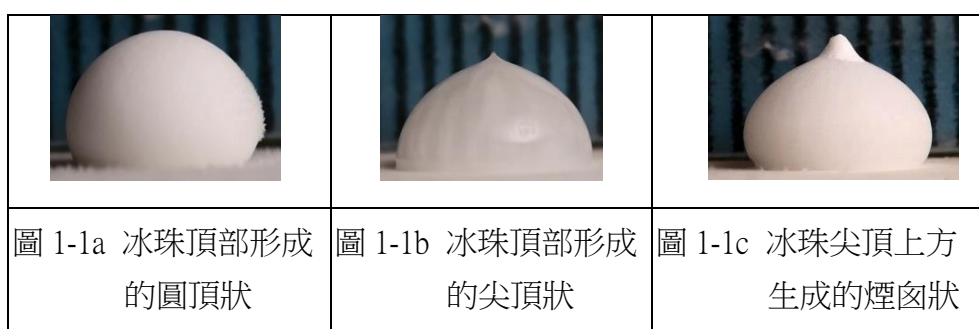
In this experiment, the color distribution, the evolution of the dynamic contact angles, and different shapes of the top of the two types of droplets during the solidification are analyzed. And the Hele-Shaw cell devices are used to obtain the 2D freezing process.

The discussions of solidification phenomenon and the mechanism of the formation of special top shapes of two types of droplet are showed in this article.

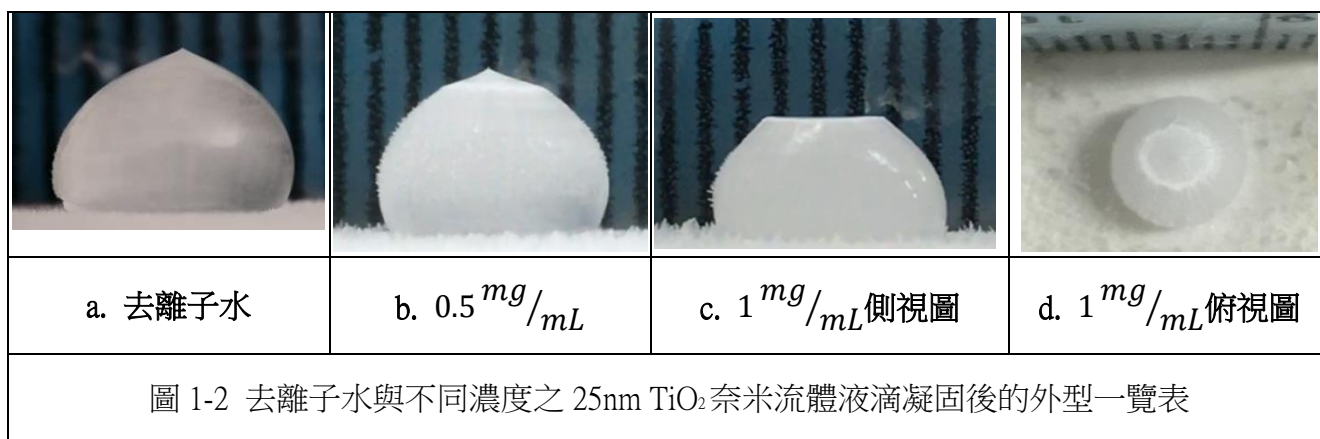
# 一、前言

## (一)、研究動機

之前看到文獻[1]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(如圖 1-1a)、尖頂(如圖 1-1b)以及在尖頂部分生出如煙囪般的結構(如圖 1-1c)。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。好奇若使用更細小的奈米顆粒在水中形成的奈米流體液滴，凝固後的冰珠是否也會呈現圓頂、尖頂及煙囪之類的外型呢？



使用市售 25nm 之  $\text{TiO}_2$  粉末置於去離子水中，經電磁攪拌器充分攪拌後製成之奈米流體，將其液滴置於低溫冷面，在濃度為  $0.5 \text{ mg/mL}$  時，頂端形成與純水水滴冷卻時類似的尖頂(如圖 1-2a、b)；但在濃度為  $1 \text{ mg/mL}$  時凝固時居然在頂部形成令人驚訝的圓盤狀(如圖 1-2c、d)。這些奇特的變化讓我好奇液滴內部的顆粒尺寸與濃度是如何影響液滴凝固之過程，造成最後不同的外型呢？另外我們很好奇液滴在凝固時，固態與液態界面的接觸角是如何變化甚至造成凝固後冰錐不同的外型呢？為了瞭解這些現象，著手來探





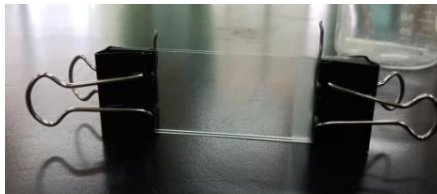


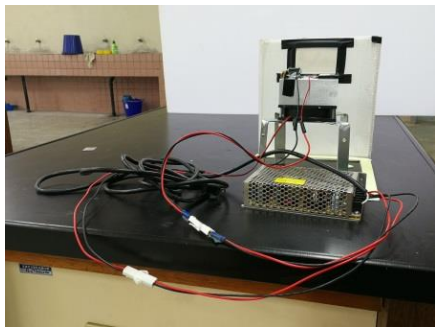
討溶液與奈米流體之液滴滴凝固現象及頂部特殊形狀的形成機制。

## (二)、研究目的

- 1、使用相同體積的氯化銨溶液液滴、改變溶液容積莫耳濃度，觀察分析它們在低溫下的凝固現象。
- 2、使用相同體積的 25nm TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴、改變奈米流體之體積濃度，觀察分析它們在低溫下的凝固現象。
- 3、分析前述 2 種液滴凝固後的特殊外型形成機制，並建立相關的模型。

## 二、研究方法

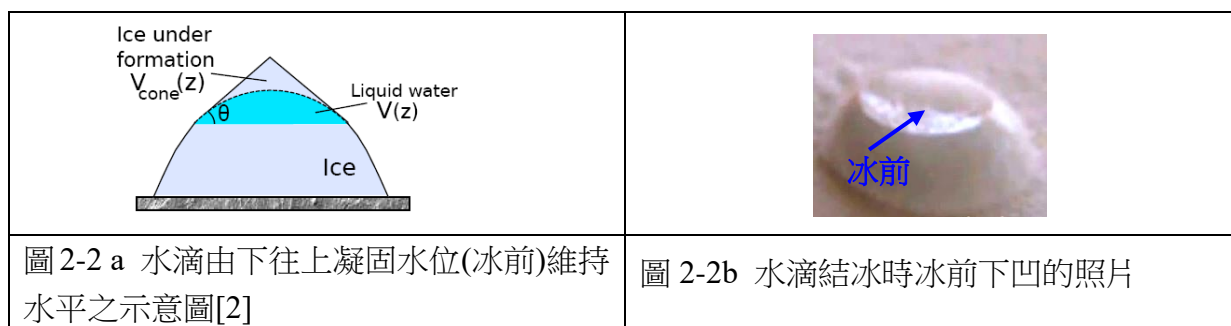
### (一)、實驗器材

		
圖 2-1a 微量分液器	圖 2-1b 去離子水、TiO <sub>2</sub> 奈米級粉末、疏水性噴霧、防霧噴劑	圖 2-1c Hele-Shaw cell 裝置 (以左右 2 根直徑 1mm 的鐵絲隔開 2 片載玻片)
		
圖 2-1d 電磁攪拌器	圖 2-1e 紅外線溫度計 (-30°C-300°C)	圖 2-1f 自製低溫及實驗拍攝裝置

## (二)、理論探討

### 1、液滴凝固時頂部出現尖頂或煙囪[1-3]

水滴凝固後，頂部出現了如洋蔥狀的尖頂(奇異點)這種涉及表面張力達成平衡後形成的尖點，具有非常高但為有限大小的曲率。Snoeijer[2] 認為水由下往上凝固的過程中水位保持水平，使用的模型[1]如圖 2-2 a 所示，此模型假設固態與液態界面(冰前)成水平分布，結冰過程沿著水與水蒸氣界面，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 2-2b)，顯然水由下往上凝固的過程中冰前並非保持水平，而是邊緣部分比中央部分高(如圖 2-2b 所示)。



由熱傳導關係式 
$$\frac{dQ}{dt} = -kA \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

其中  $k$  為熱傳導係數， $A$  為接觸面積， $Q$  為熱量， $T$  為溫度。

當液滴置於冷面，液滴的熱量開始向下流動並結成冰。當冰液的交界面呈水平狀態時，液滴外表面的熱流量會大於內部，外緣的液體結成冰所放出的凝固熱將以輻射狀流向底部，如圖2-3所示。因冰的導熱係數為液體的數倍，造成冰液交界面形成凹陷狀，而表面張力會使凹陷處成為球狀的一部分。液體繼續向上凝固，在冰液的交界面上，各點以接近的速率凝固，頂端的液體將凝成尖頂(如圖2-3所示)，且球狀凹谷的球心會落在冰錐的頂點。

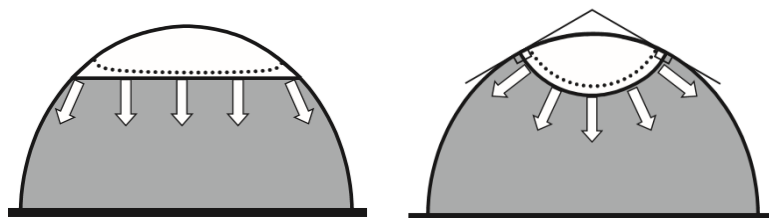


圖2-3 水滴結冰過程中固液交界處，外緣的熱流量與尖頂形成之示意圖[3]

以下是參考資料[1、3]對冰珠頂端外型為尖頂及煙囪的模型描述：

(1)、液體分子之內聚力小於固液間之附著力(如圖 2-4)，凹谷內水平面下方之液體為液體分子之內聚力小於固液間之附著力(如圖 2-4)，凹谷內水平面下方之液體為  $V_1$ ，上

方的體積  $V_2$ ，此時固液界面接觸角  $\theta \leq 90^\circ$ 。當液體逐漸凝固，最後會向上形成頂角  $\phi$  的冰錐。而  $V_1$ 、 $V_2$  利用積分可得出下列結果：

$$V_1 = \frac{\pi r^3 (1 - \cos\phi)^2 (2 + \cos\phi)}{3 \sin^3\phi} \quad (2)$$

$$V_2 = \frac{\pi r^3 [1 - \sin(\theta + \phi)]^2 [2 + \sin(\theta + \phi)]}{3 \sin^3(\theta + \phi)} \quad (3)$$

若  $V_3$  為上方的液體  $V_2$  凝固為冰錐之體積，則

$$V_3 = \frac{\pi r^2 r}{3 \tan\phi} \quad (4)$$

$V_1 + V_2$  之液體最後凝固成總體積  $V_1 + V_3$  之固體，

若固液密度比值為  $\nu$ ，則  $\nu = \frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_3}$

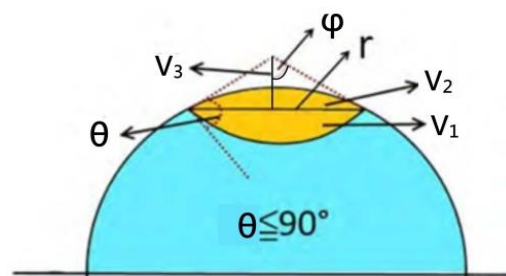


圖2-4 液滴頂端液體凝固時體積對照圖[1]

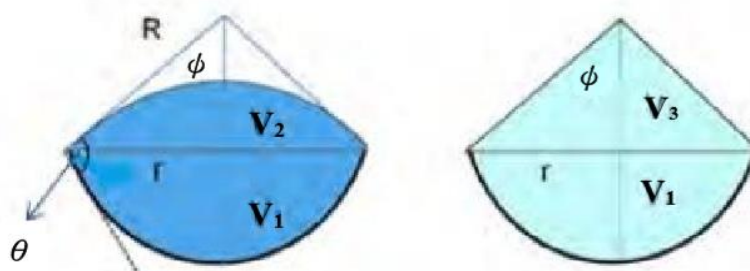


圖2-5 凹谷內水平線凝固前後上下方體積計算之說明圖[1,3]

(2)、液體分子之內聚力大於固液間之附著力(如圖2-6)， $\theta > 90^\circ$ ， $V_1 < V_2$ ，當液體逐漸向上凝固時， $V_1 + V_2$  之液體凝固成固體之體積會超出  $V_1 + V_3$  所能容納之空間，液滴頂端裂開造成液體湧出形成煙囪結構[1]。

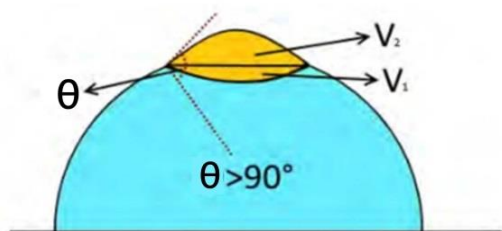
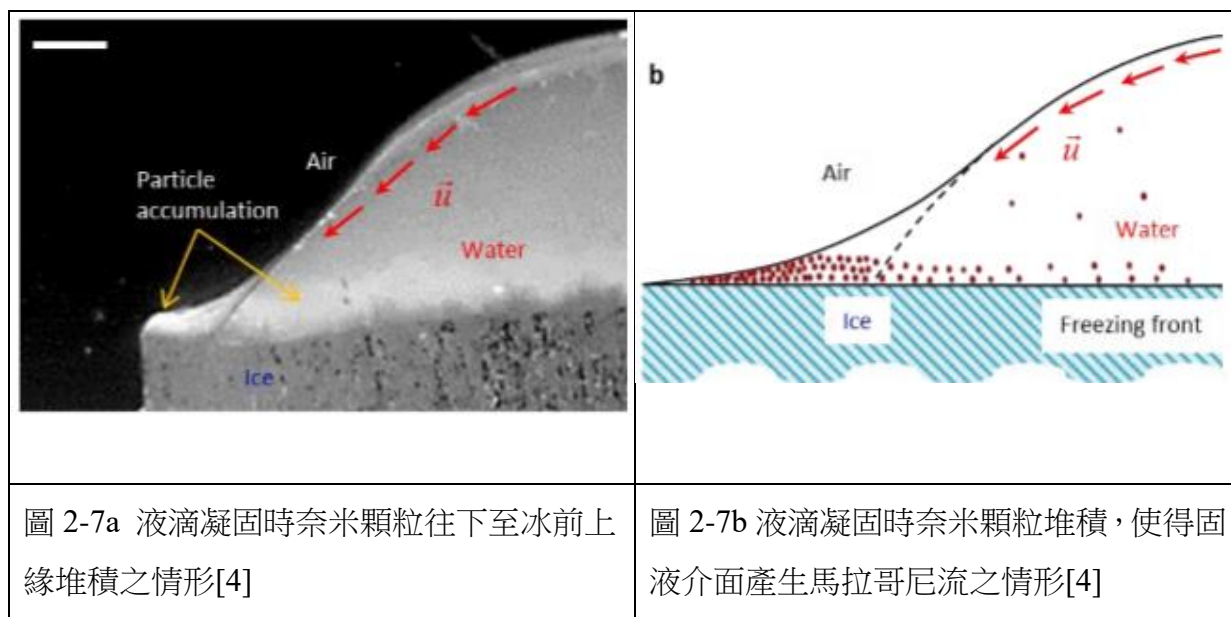


圖2-6 液滴頂端液體分子的内聚力大於冰液間的附著力之示意圖 [3]

## 2、奈米流體液滴凝固時頂部出現圓盤[4]



搜尋文獻資料[4]提到奈米流體的液滴凝固時，由於馬拉哥尼效應帶動液體的流動，奈米顆粒由液滴的內部流到液滴頂端，接著會聚集在冰前的上緣，堆積成如圖 2-7a 中所示。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 2-7b 中所示。

為了定量分析奈米顆粒對結冰形狀的影響，參考文獻[4]根據三個假設提出了相關的模型。三個假設如下：

- (1) 在冰前的移動過程中，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有所不同。
- (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。

該模型中以二維圓柱座標的模型來分析奈米流體液滴凝固，如圖 2-8 所示。置於冷面的液滴視作球帽狀，底部接觸面之半徑為  $R$ ，當  $R < C_a$ ，可忽略萬有引力影響，其中  $C_a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \sim 2.7\text{mm}$  是毛細長度，其中  $\gamma$ ， $\rho$  和  $g$  分別是表面張力，液體密度和重力加速度。



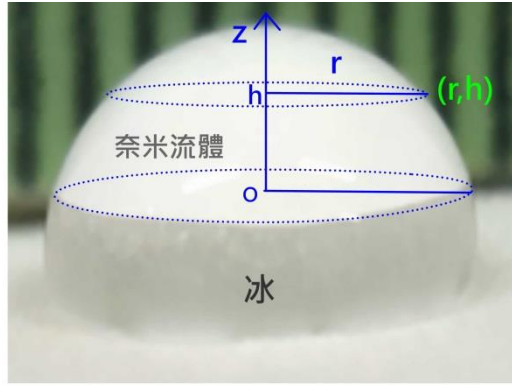


圖2-8 奈米流體凝固時冰前上方圓柱座標示意圖

首先估計沿液滴-空氣界面的表面張力梯度大小。液體中剩餘的奈米顆粒濃度  $\varphi(r,z)$  是由結凍時的粒子分離作用與粒子擴散現象達平衡後所決定。若奈米流體液滴完成結冰所花的時間  $t_{fre}$ ， $t_{diff}$  是顆粒擴散的時間尺度，當  $t_{fre} \ll t_{diff}$  時，便會造成可觀的顆粒濃度差異。文獻[4]中指出  $t_{fre} \sim 1-2 \text{ s}$ ； $t_{diff} = R^2/D \sim 2.7 \times 10^4 \text{ s}$ ， $t_{diff}$  是質量擴散的時間尺度。式中  $D$  是藉由 Stokes-Einstein 方程式  $D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a}$  計算出的粒子的擴散率，其中  $k_B$  表示波茲曼常數， $T$  表示絕對溫度， $\mu$  為水的動態黏滯係數， $a$  為奈米顆粒半徑。此處將  $\Delta\varphi$  代表液滴中冰前到頂端的粒子濃度變化， $\varphi_0$  為初始顆粒的體積濃度， $\varphi_f$  為冰前上緣的體積濃度， $C \equiv \frac{\varphi_f}{\varphi_0}$ ，則  $\Delta\varphi \sim (C-1)\varphi_0$ 。對膠體系統單一分散的硬球顆粒(monodispersed hard spherical particles)，表面張力  $\gamma$  可表示為

$$\gamma = \gamma_0 + f(a)\varphi \quad (6)$$

$\gamma_0$  為水的表面張力， $f(a)$  為幾何因子。利用線性近似法，沿著氣液界面的表面張力梯度可用下列關係表示，

$$\nabla_s \gamma \sim \frac{2f(C-1)\varphi_0}{\pi r_0} \quad (7)$$

$r_0$  為殘餘液體的基底半徑，而  $\vec{s}$  是沿切線方向之單位向量。

$$\vec{s} = \left( \vec{e}_r + \frac{\partial z}{\partial r} \vec{e}_z \right) / \sqrt{\left( \frac{\partial z}{\partial r} \right)^2 + 1} \quad (8)$$

若  $\mu$  為溶液粘度，則馬拉哥尼應力和粘滯應力平衡後造成的總流量計算如下式，

$$\mu \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) = \nabla_s \gamma \quad (9)$$

(9)式中  $u_r$ 、 $u_z$  分別表示沿著水平及垂直方向的速度分量。奈米流體液滴凝固後形狀的變化主要來自於水平方向(徑向)的質量傳輸，故此處僅考慮水平分量的流動。故在力平衡關係式中消掉  $u_z$  項目，可推導出下列關係式：

$$\mu \left( 1 - \frac{r^2}{z^2} \right) \frac{\partial u_r}{\partial z} + \mu \frac{u_r}{z} = \nabla_s \gamma \quad (10)$$

將表面張力與濃度的關係結合整理後，可以獲得下列近似關係式：

$$u_r \sim \frac{f(C-1)\varphi_0}{r_0\mu} \quad (11)$$

再接著積分結冰期間內的水平流動所造成的體積傳輸  $\Delta V$ ，

$$\Delta V = \int_{t_0}^{t_0+t_{fre}} J dt \quad , \quad \text{式中 } J = \overline{u_r} 2\pi r h \text{ 代表任意位置 } (r, h) \text{ 處的體積傳送率，而}$$

$$\overline{u_r} \equiv \frac{1}{h} \int_0^h u_r dz \text{ 為對殘留液體整體高度求平均後之水平流速。}$$

若  $V_0$  表示液滴初始體積，體積輸送率為  $\Delta V/V_0$ ，經推導整理後可得出下式

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \left[ 1 - \frac{1}{(\lambda^2 + \lambda + 1)} \right]^3 = \kappa \varphi_0 \quad (12)$$

上式中， $\lambda \equiv \frac{R'}{R}$  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 2-9 所示。 $\kappa$  是一個利用最小平方法由實驗數據所得之係數，大約為 0.3。由(12)式可看出初始顆粒的體積濃度  $\varphi_0$  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  $\varphi_0$  高到某種濃度時，最後凝固的外型會接近圓柱體。

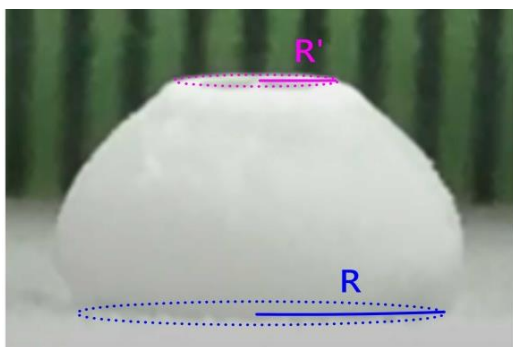


圖2-9 奈米流體凝固後固體上下方半徑示意圖

### (三)、實驗方法

實驗中以致冷晶片(如圖 2-10)作為讓液滴冷卻的冷面，先將防水噴霧噴灑在致冷晶片表面待其乾燥後，形成疏水性表面。接著將液滴輕放在疏水的致冷晶片表面上，以數位相機拍攝液滴的結冰過程。

實驗中使用氯化銨、二氧化鈦 2 種  $10 \mu\text{L}$  的數種濃度的液滴加以觀察分析。而溶劑均選用去離子水，避免水中成分對實驗結果產生干擾。為了控制環境濕度，我們自製了一具有觀景窗的方盒，並將製冷晶片的座架置於方盒內，並在盒內放置乾燥劑以維持濕度適中，便於拍攝液滴凝固過程。

另外實驗中利用 2 片載玻片中間插入 2 支直徑 1mm 的鐵絲作為間隔物，製成如圖 2-11 Hele-Shaw cell 裝置示意圖，以毛細管將約  $5 \mu\text{L}$  液滴滴入 Hele-Shaw cell 來拍攝液滴近似 2 維的凝固過程。為避免凝固過程中玻片起霧，妨礙拍攝，先用市售防霧劑噴灑載玻片表面，待乾燥後再以毛細管中將內部的待側液體滴入 Hele-Shaw cell 內，來觀察液滴近似 2 維的凝固過程。

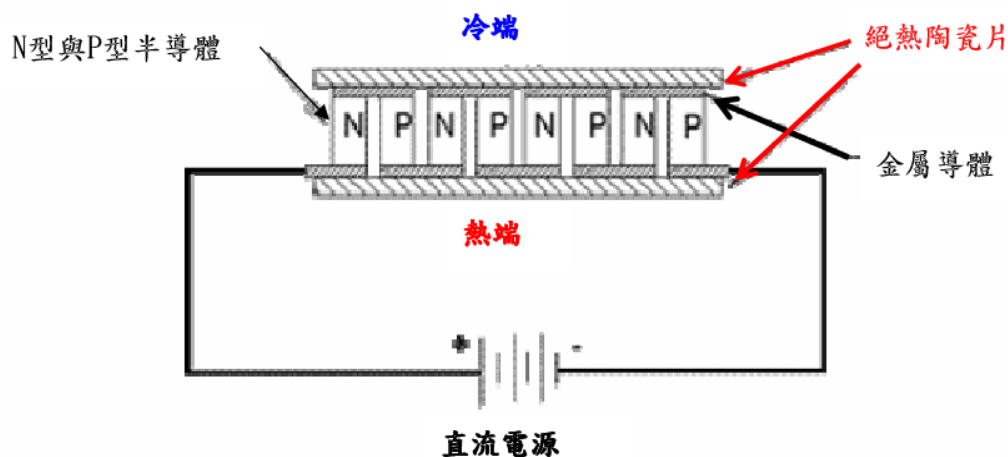


圖2-10 致冷晶片的工作示意圖

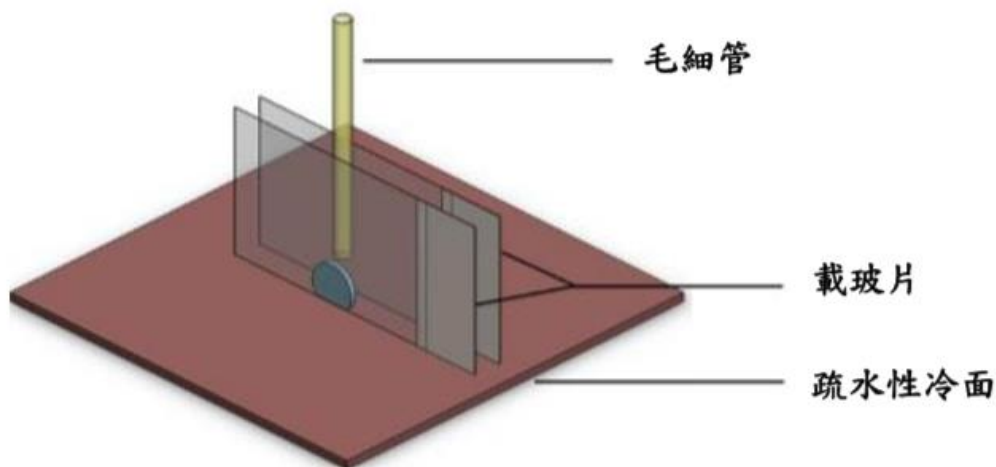
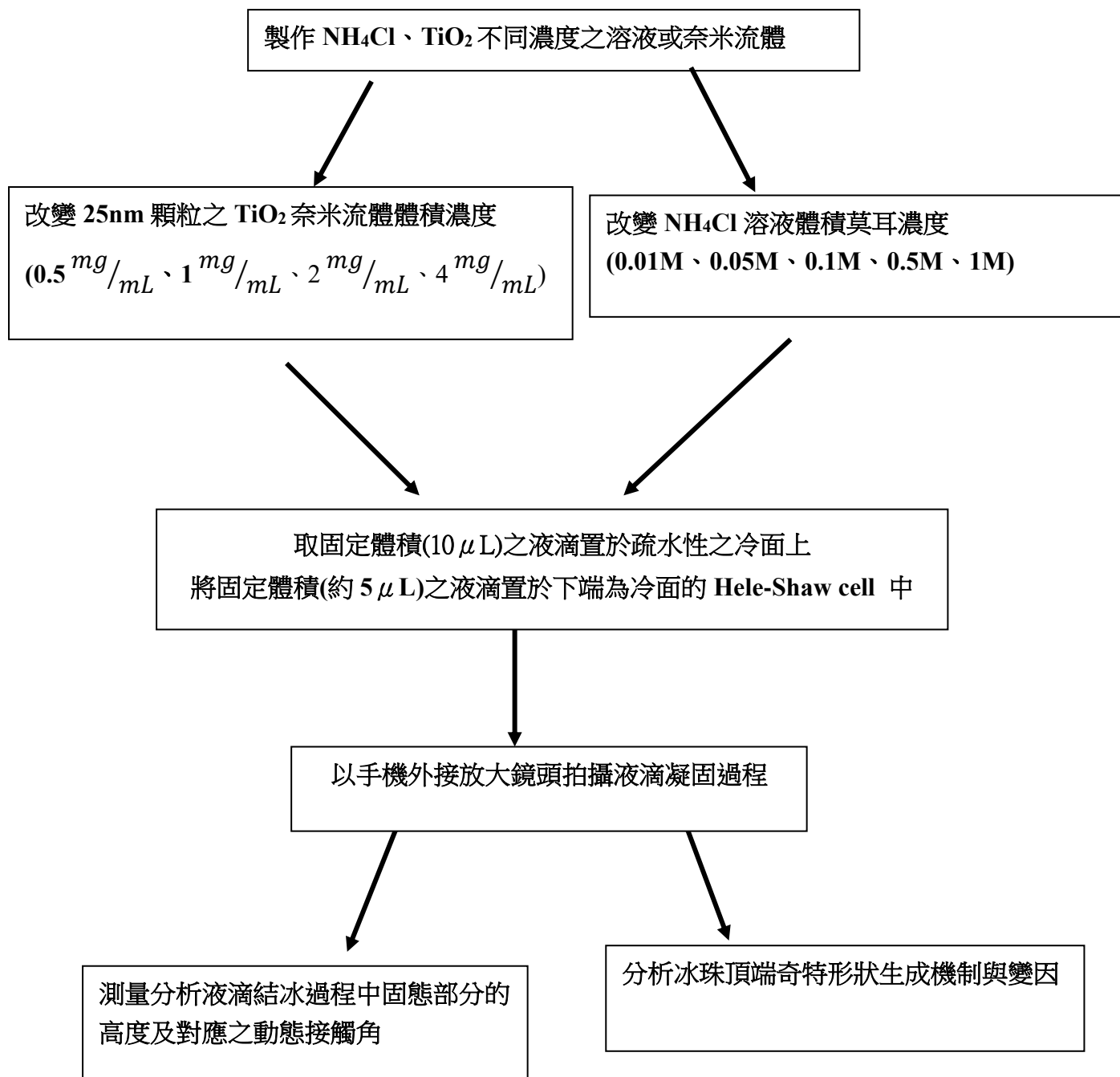


圖2-11 以Hele-Shaw cell觀察液滴凝固之示意圖

以下是我們進行實驗流程的簡圖



### 三、研究結果與討論

(一)氯化銨溶液(液滴體積均為  $10\ \mu\text{L}$ )

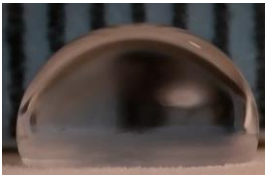
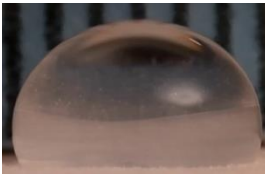
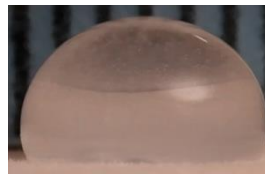

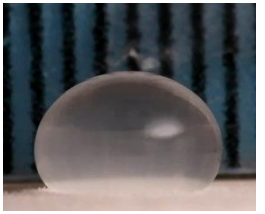
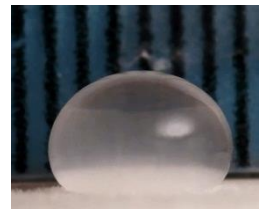
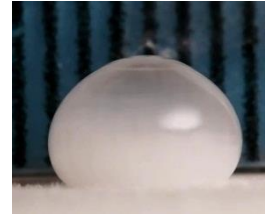

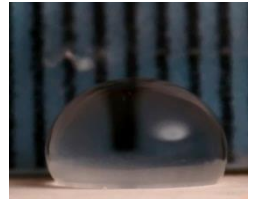
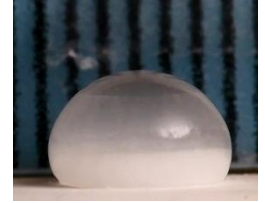
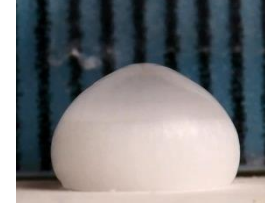

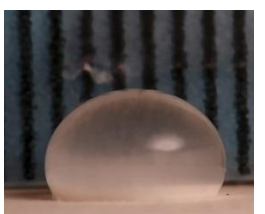
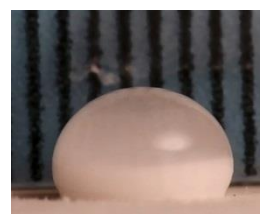
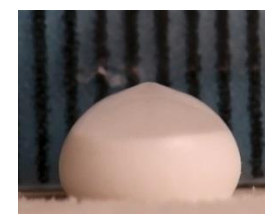
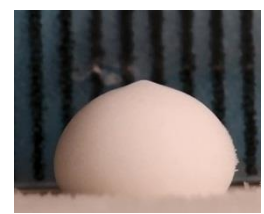


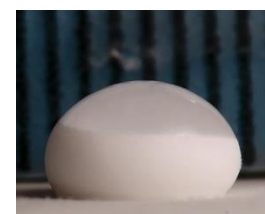

濃度(M)	時刻 1(s)	時刻 2(s)	時刻 3(s)	時刻 4(s)
0.01				
	3	10	22	40
0.05				
	1	8	19	32
0.10				
	1	24	32	44
0.50				
	3	17	28	40
1.00				
	1	16	28	46

圖 3-1 系列 5 種濃度的  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$  液滴於疏水性冷面 4 個時刻之照片

(二) 25nm 二氧化鈦奈米流體(液滴體積均為 10  $\mu$ L)






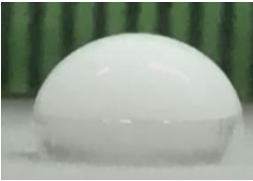
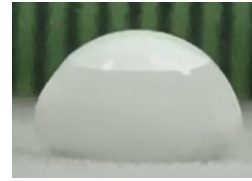






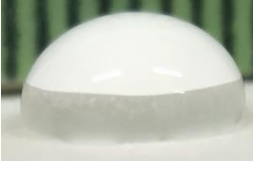
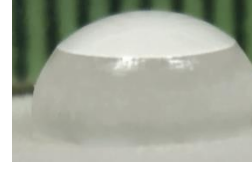
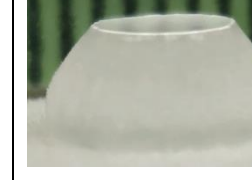




濃度 (mg/mL)	時刻 1(s)	時刻 2(s)	時刻 3(s)	時刻 4(s)
0.5				
	0	20	40	56
1.0				
	0	20	40	52
2.0				
	0	20	40	52
3.0				
	0	20	40	56
4.0				
	0	20	40	52

圖 3-2 系列 5 種濃度 25nm 之 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴於疏水性冷面 4 個時刻之照片

本實驗進行時，各種條件範圍如後：環境溫度：25.8°C~28.0°C；冷面溫度範圍：-25°C~-17°C；環境相對濕度：42%~66%。過程中發現置於疏水性冷面上的液滴，在凝固過程中 2 種液滴凝固時大都會於表面上先結出一層薄冰，內部的液體再由下而上逐漸凝固，而其內的固液界面稱為冰前(ice front)。

以下是我們針對實驗結果，分別就 2 種液滴凝固的比較探討。

### (一)、2 種液滴凝固時外觀變化

實驗中液滴在凝固時，常有小氣泡由冰前向上冒出，推測是因為原先溶於水的氣體散布於水中，凝固時冰前上端形成的凝結核擠壓周遭氣體，造成氣泡向上冒出。

#### 1. 氯化銨溶液液滴

如圖3-3所示，凝固初期0.5M氯化銨液滴置於冷面會在外層先結出一層薄冰，溫度下降後最下層出現白色固體，中間呈不透明之濃稠液，上方為澄清液(如3 s 時刻)；凝固中期大致可分成2層(28 s時刻)，下層為白色固體，上層是濃稠液，頂端略有突起；凝固完成後整體外觀呈現上方具突起的白色固體(40 s 時刻)。

實驗中並使用 Hele-Shaw cell 裝置觀察氯化銨液滴近似 2 維的凝固現象，因此時液滴與冷面接觸面積非常小，使得導熱困難要花甚久的時間才能完成結冰，故只取約  $5\mu\text{L}$  的液滴做凝固觀察，得到相關的序列照片如圖 3-4 所示。由圖 3-4 可看出氯化銨液滴凝固初期，下方液體會迅速由原先之澄清液變成不透明的濃稠液，並迅速往上延伸(如 9s 時刻)；中期由影片可看出冰前近似水平，下方濃稠層凝固為白色的固體，白色固體並逐漸向上方濃稠層延伸(如 32s 時刻)；凝固完成後整體變成白色並較原先略為突起(如



圖 3-3 0.5M 氯化銨水溶液的液滴在凝固過程 3 個時刻之照片

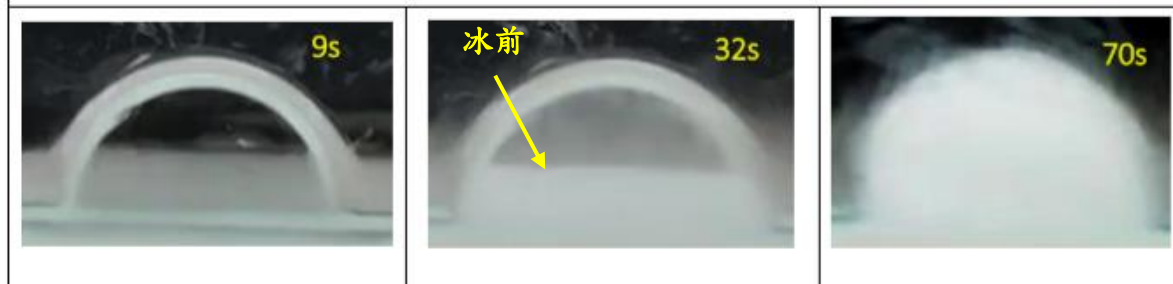


圖 3-4 0.5M 氯化銨溶液液滴在 Hele-Shaw cell 中凝固過程 3 個時刻之照片

70s 時刻)。

氯化銨溶液屬於真溶液，也就是溶液粒子為分子或離子，粒子直徑為  $10^{-10}\text{m}$  左右，故氯化銨溶液於室溫下為澄清透明。冷卻時，氯化銨溶解度降低形成白色溶質析出懸浮於水中，故液體顏色由澄清轉成不透明之濃稠狀態。

氯化銨溶液液滴凝固為固體時，原先液態中的水分子需縮短彼此間距來形成固態冰。但原來分布在水中的氯化銨粒子，因與水可互溶，代表彼此間的作用較強，間接阻礙固態冰形成，所以結出的固態冰為零散細小的冰粒，另結冰時析出的白色氯化銨分散於固態冰間，使得凝固完後的固體中呈白色且質地鬆軟。凝固中因濃稠液、冰與水溶液的光學性質不同，因此出現三層或二層的外觀。

## 2. 二氧化鈦奈米流體液滴

如圖 3-5 所示，4 mg/mL 之  $\text{TiO}_2$  奈米流體室溫下外觀為白色(如 1 s 時刻)。  $\text{TiO}_2$  奈米流體凝固初期底層變成較透明(如 20 s 時刻)，代表此時內部奈米顆粒移動至較上方位置；但隨時間演進，部分奈米顆粒之後因重力影響逐漸下移，導致透明範圍縮小。凝固完成後，頂端出現圓形平台，可觀察到大量的白色粉末聚集在平台上，又以平台外緣最為密集(如 52s 時刻)。

實驗中亦使用 Hele-Shaw cell 裝置，觀察約  $5\mu\text{L}$   $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴的凝固現象，得到相關的序列照片如圖 3-6 所示。由圖 3-6 可看出  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴凝固初期，



圖 3-5 4 mg/mL 二氧化鈦奈米流體液滴在凝固過程 3 個時刻之照片

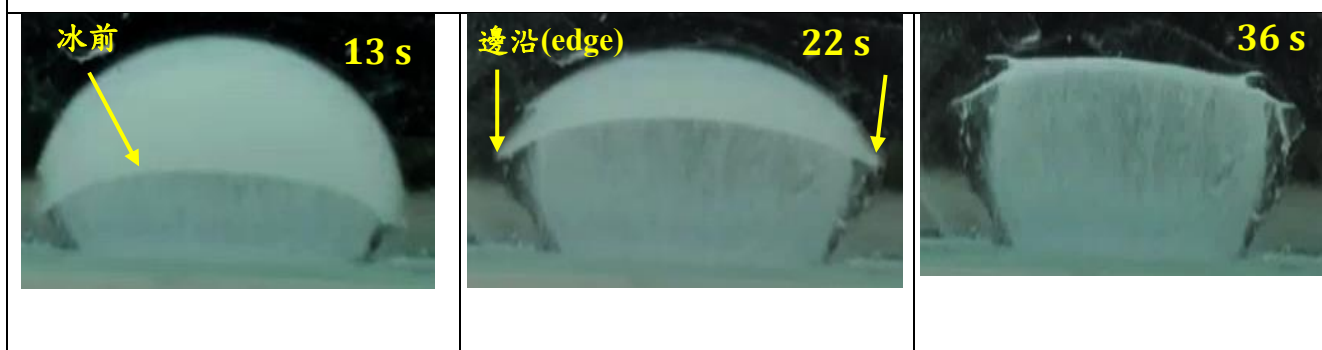


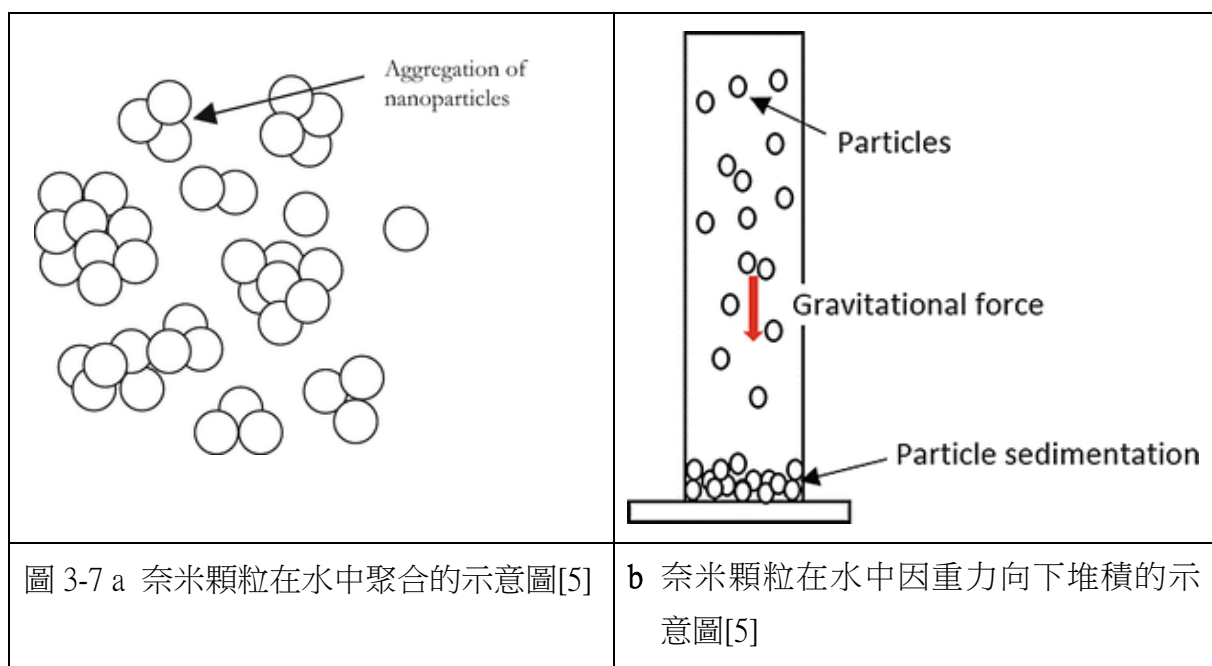
圖 3-6 4 mg/mL 二氧化鈦奈米流體液滴在 Hele-Shaw cell 中凝固過程 3 個時刻之照片



下方液體凝固後會由白色變成較不透明，因固相和液相光學特性的差異，由影片可看出 TiO<sub>2</sub> 顆粒聚合後與水分離的現象(如 13 s 時刻)，此時冰前向上突起。TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴三維的凝固(如圖 3-2 系列)之冰前是近似水平或略為下凹的；但在 Hele-Shaw cell 中的二維凝固，冰前卻是凹向上，代表二氧化鈦奈米流體液滴二維與三維的熱傳導有明顯的差異，推測應是二維時會更加突顯流體中奈米顆粒的效應所導致，詳細原因尚待進一步探討。

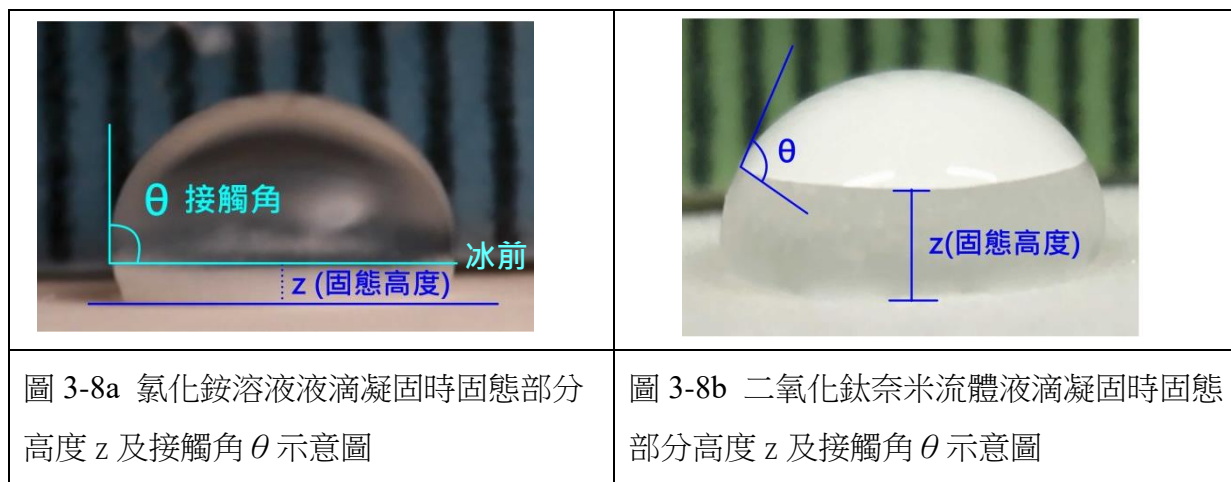
凝固中期，由影片也可以看出凍結時因有相當多的顆粒隨著冰前一起向上傳遞，某些時段因馬拉哥尼流動造成顆粒密集的堆積在外緣，產生分離的區塊。因此在凝固的某階段液滴左右兩側分別出現了尖銳突出的邊緣(如 22s 時刻黃色箭頭所指)，此邊緣會隨時間演進逐漸向上增長，凝固完成後會在頂部形成一個大的平台(如 36s 時刻)。

25nm 之 TiO<sub>2</sub> 奈米流體因奈米顆粒在水中會發生效合作用(如圖 3-7a 所示)，會形成大量直徑至少為 10<sup>-9</sup>m 微小粒子(團簇)分散在水中，故其應接近膠態溶液。25nm 之 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固初期，因溫度迅速下降，液態中水分子要縮短彼此間距並結合成緊密的固態冰。原來散落在液態中的水分子間的奈米團簇(cluster)與水分子間的作用算弱，液滴在與冷面接觸迅速結冰過程中，底層的奈米團簇被快速推擠至上方造成底層出現澄清的冰；但隨時間演進，冰前上方殘留液體內部一些奈米團簇因重力影響逐漸下移(如圖 3-7b 所示)，導致澄清範圍縮小。TiO<sub>2</sub> 奈米流體凝固完成後，頂端形成平台，並有可觀的白色粉末聚集在平台外緣，此一特殊的現象在後方會有詳細討論。



## (二)、2 種液滴凝固過程之動態接觸角分布

圖 3-8a、b 為實驗中測量氯化銨溶液及奈米流體之液滴凝固過程中固態部分高度  $z$  及接觸角  $\theta$  之示意圖。



在實驗中將氯化銨 4 種濃度及  $\text{TiO}_2$  奈米流體的液滴 4 種濃度在凝固過程中，其動態接觸角隨固體高度呈現連續變化的情形分別討論如下。

### 1. 氯化銨溶液液滴

此處將含氯化銨之液滴在凝固過程中測量到的接觸角與凝固後的固態高度分別作

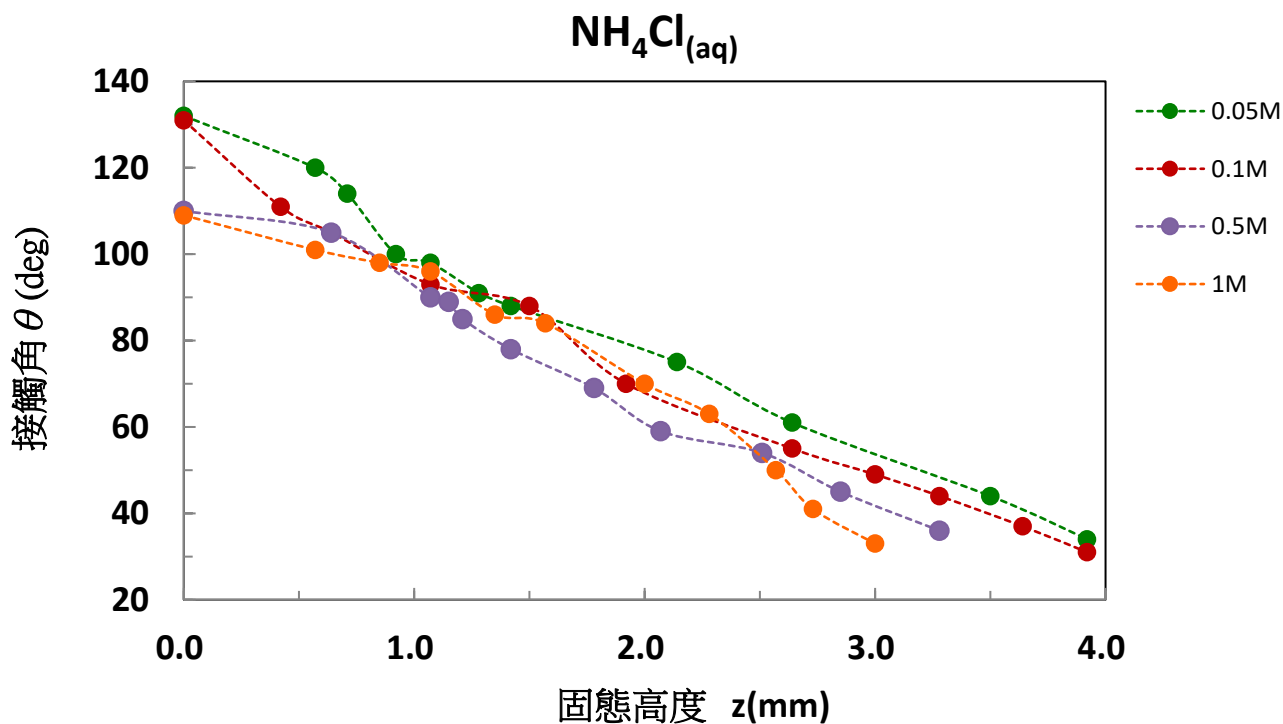


圖 3-9 4 種濃度氯化銨液滴凝固時接觸角-固態高度關係圖

圖，取其中的 4 種濃度為例加以比較分析，得到圖 3-9。由圖 3-9 可看出 4 種濃度之氯化銨溶液液滴在凝固過程中，與疏水性冷面之初始接觸角均為鈍角，大小在  $105^{\circ}$ - $132^{\circ}$ ，接觸角大致上隨固態高度增加而減少，呈現連續變化。使用 Hele-Shaw cell 裝置觀察氯化銨液滴 2 維的凝固現象，同樣發現 0.5M 氯化銨液滴接觸角隨固態高度遞減，如圖 3-10 所示。



## 2. 二氧化鈦奈米流體液滴

25 nm 二氧化鈦之奈米流體液滴在凝固過程中動態接觸角如圖3-11所示，以下是相關討論。

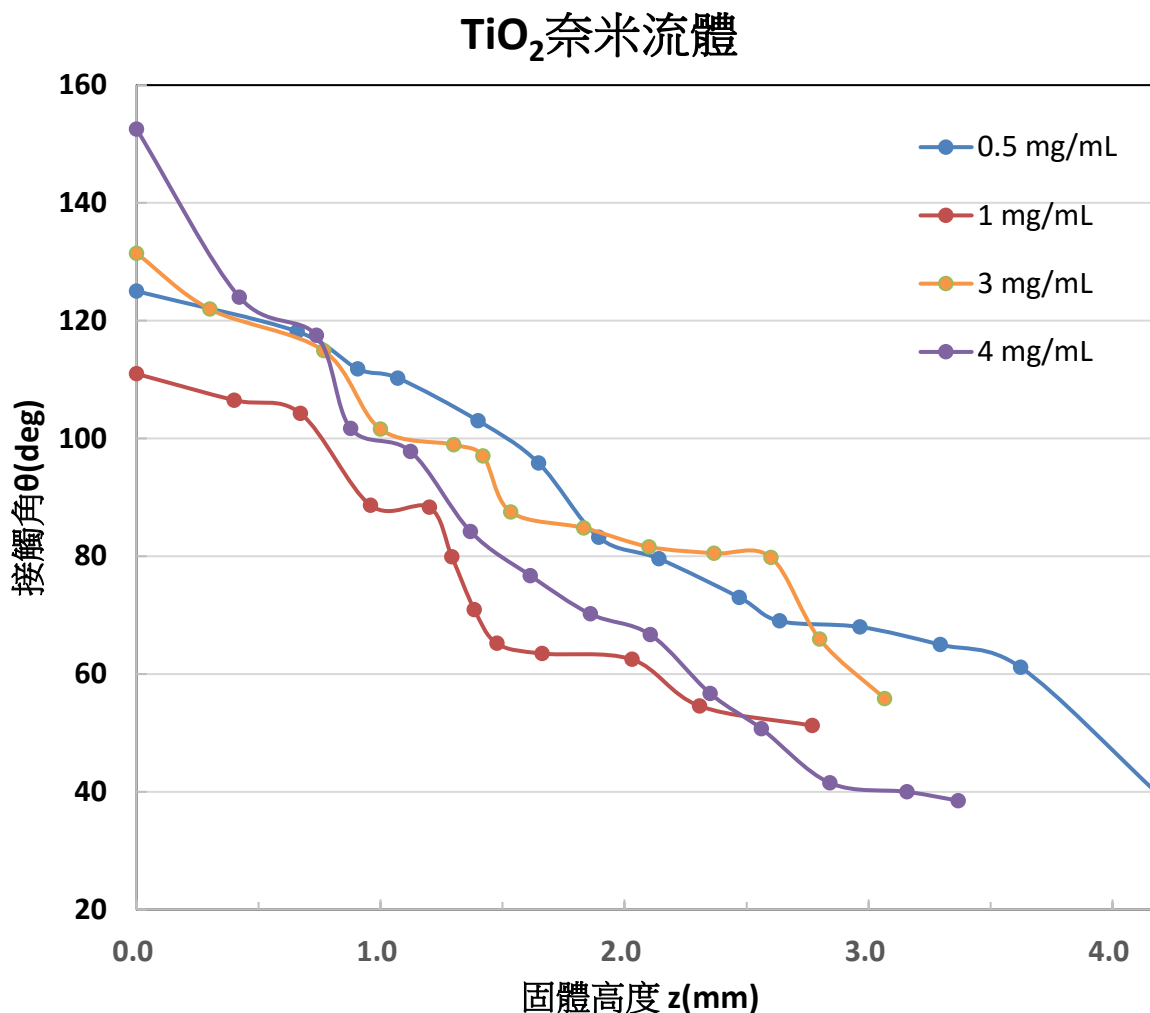


圖 3-11 4 種濃度 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固時接觸角-固態高度關係圖

由圖 3-11 可看出 4 種濃度之 TiO<sub>2</sub> 奈米流體溶液液滴在凝固過程中，與疏水性冷面之初始接觸角均為鈍角，大小在 105<sup>0</sup>-153<sup>0</sup>，濃度為 0.5 mg/mL 時，接觸角大致上隨固態高度遞減，呈現連續變化，此時的變化與氯化銨液滴類似，凝固完成後在頂部生成尖頂。但當濃度超過 1mg/mL，固液接觸角隨固態高度呈現近似階梯狀分布，代表在某些高度範圍接觸角保持定值。推測可能是前面理論探討所提到凍結過程中某些時段因馬拉哥尼流動造成顆粒在冰前堆積，導致 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴在部分的凝固過程中，固液界面間的接觸角維持定值，不隨時隨時間改變。

### (三)、液滴凝固後頂端特殊外型探討

實驗中發現液滴凝固後，頂端大致會產生 4 種外形：氯化銨液滴為圓頂、尖頂及煙囪；而二氧化鈦奈米流體液滴為尖頂及圓形平台。此處將實驗中各種液滴凝固後形成之頂端外形整理如表 3-1。由表 3-1 可看出氯化銨溶液之液滴凝固時，濃度較低者，其頂部外型為尖頂或煙囪；而高濃度者，則生成圓頂。而二氧化鈦奈米流體濃度較低者，其頂部外型為尖頂，濃度較高者，頂部均生成圓形平台。

表 3-1 氯化銨溶液、二氧化鈦奈米流體之液滴凝固後之頂部外形一覽表

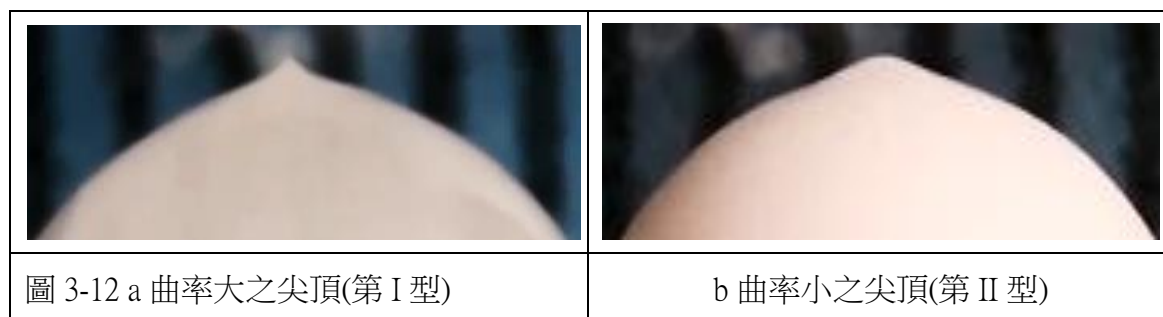
液滴種類	濃度	濃度	濃度	濃度(M)	濃度(M)
	頂部外型	頂部外型	頂部外型	頂部外型	頂部外型
氯化銨溶液	0.01M	0.05M	0.1M	0.5M	1M
	煙囪	煙囪	煙囪	尖頂	圓頂
二氧化鈦奈米流體	0.5 mg/mL	1 mg/mL	2 mg/mL	3 mg/mL	4 mg/mL
	尖頂	圓形平台	圓形平台	圓形平台	圓形平台

下列我們就氯化銨溶液、二氧化鈦奈米流體液滴凝固後之頂部外形加以分析討論：

#### 1. 氯化銨溶液液滴

##### (1)尖頂與圓頂之探討

由前面理論分析可知，水滴結冰時因為體膨脹，造成頂部會產生尖頂(奇異點)，實驗結果發現氯化銨溶液液滴凝固完畢後，會產生如圖 3-12 中曲率大(第 I 型)、曲率小(第 II 型)之 2 種尖頂，以下我們就這 2 種尖頂形成的情形舉例加以說明。



因水溶液液滴凝固時之體膨脹可能會沿徑向(r 方向)或是高度(z 方向)，這應就是造成頂部會產生尖頂或圓頂之原因。做文獻搜尋[6]時，發現尖頂之所以形成會和

一個無因次量邦德數  $B_0$  有關， $B_0 = \frac{\rho g R_B^2}{T}$ ，此處  $T$  為表面張力， $g$  為重力加速度， $\rho$  為液體密度， $R_B$  為液滴為球狀時所對應之半徑。邦德數  $B_0$  可視為重力和表面張力的比值，若邦德數  $B_0$  高，表液體不易被表面張力影響；邦德數  $B_0$  低表液體受表面張力影響較大，此時才有奇異點的產生。參考資料[6]並提到邦德數  $B_0$  高的液滴在向上結冰之過程中易發生不穩定的坍塌現象，造成結冰現象易沿徑向擴張。

在此將實驗中結冰後出現第 I 型尖頂的 0.01M 氯化銨液滴、第 II 型尖頂的 0.5M 氯化銨液滴及圓頂的 1M 氯化銨液滴分別將其凝固開始及結束的照片測量其外型分布做成圖 3-13、圖 3-14 及圖 3-15。3 圖中的插圖為該種液滴凝固前後之疊圖，可藉以觀察體膨脹的情況。由圖 3-13、圖 3-14 可看出，當凝固產生尖頂時，不論尖頂曲率大或小，體膨脹主要都是沿高度  $z$  方向。而由圖 3-15 可看出 1M 氯化銨液滴凝固最後形成圓頂時，結冰初期尚無明顯體膨脹，從中期開始同時具有沿徑向( $r$  方向)及高度( $z$  方向)之體膨脹，所以導致尖頂不易出現。

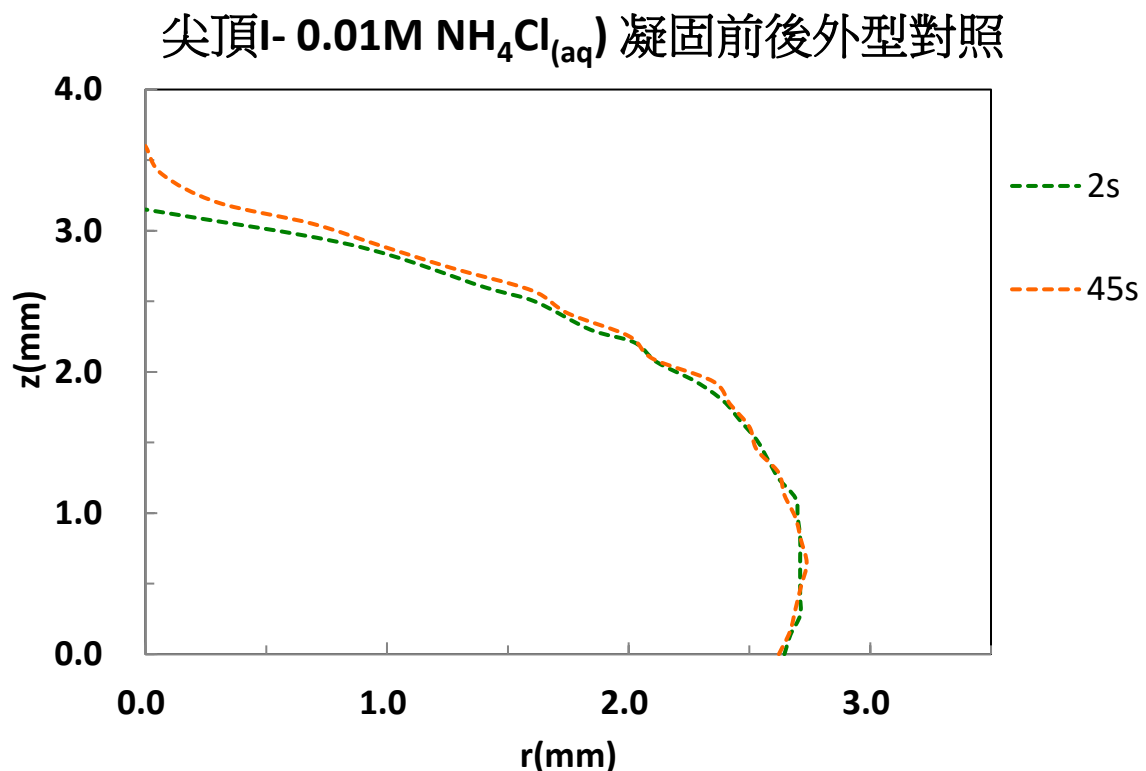


圖 3-13 0.01M 氯化銨液滴凝固前後外型對照圖

### 尖頂II- 0.5M $\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$ 凝固前後外型對照

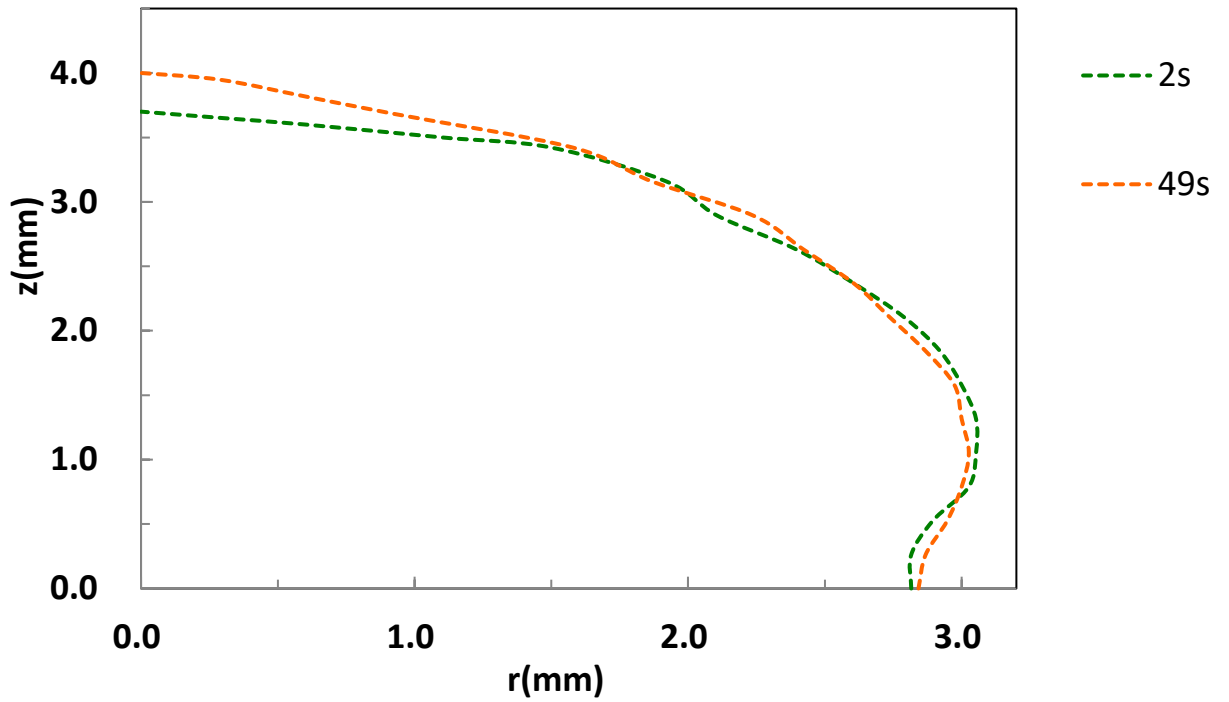


圖 3-14 0.5M 氯化銨液滴凝固前後外型對照圖

### 圓頂- 1M $\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$ 凝固前後外型對照

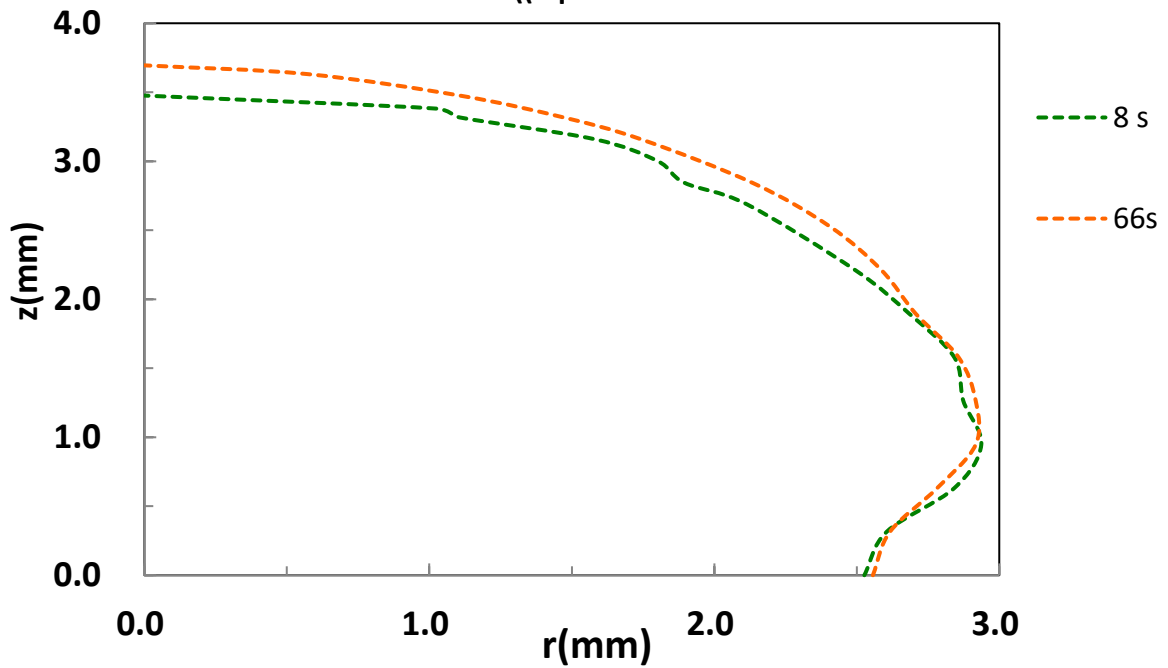
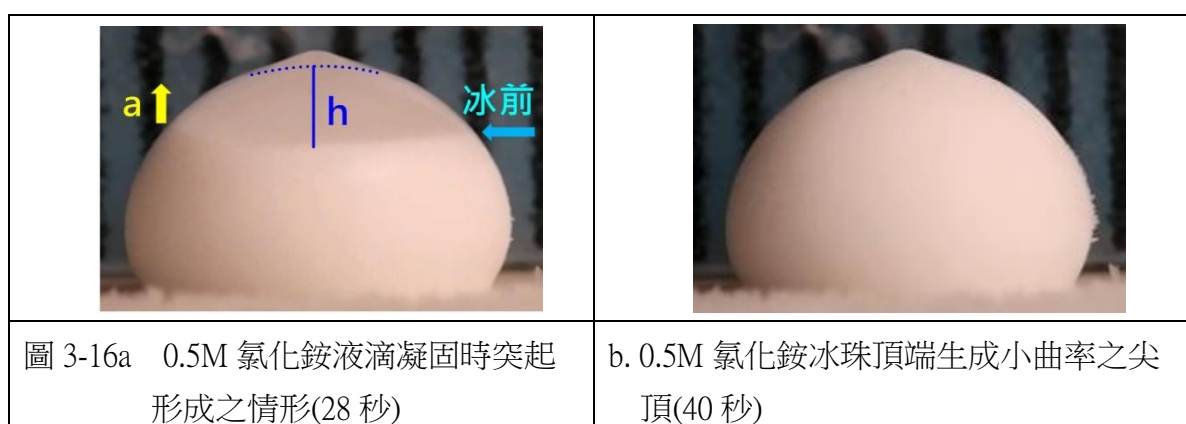


圖 3-15 1M 氯化銨液滴凝固前後外型對照圖

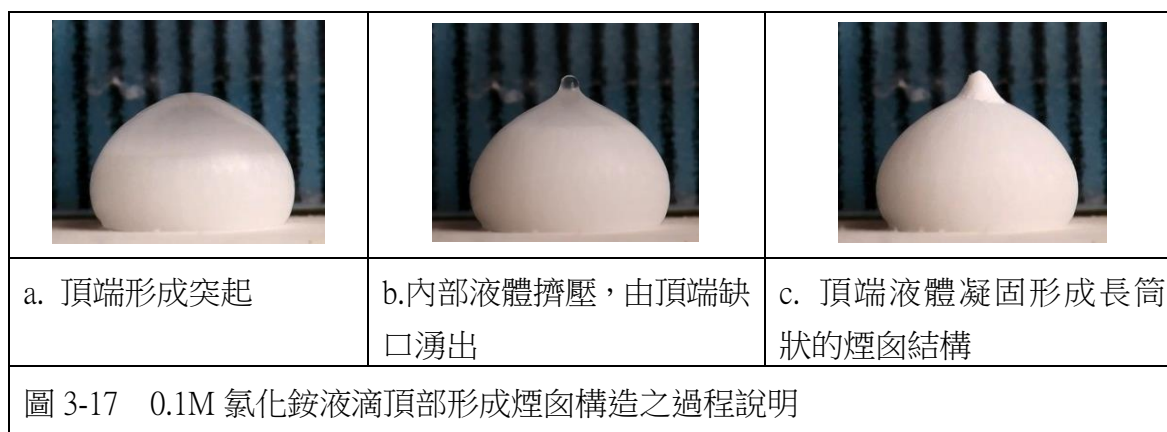
實驗中觀察到大曲率(第 I 型)之尖頂形成時刻都是在冰前非常接近頂部之時刻，但小曲率(第 II 型)之尖頂形成時刻冰前卻不一定在接近頂部之區域，所以第 II 型之尖頂形成機制與第 I 型應當略有不同，以下為相關的說明：

如圖 3-16a 所示，此為 28 秒時刻凝固中的 0.5M 氯化銨液滴，此時外層已結有薄冰殼，頂端有一突起，這個突起是如何形成的呢？若圖 3-16a 之冰前以向上加速度  $a$  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  $P$ ， $P = \rho ay$ ， $\rho$  為液體密度， $y$  表冰殼距冰前之鉛直距離。其中以頂端處受到推擠的壓力  $P = \rho ah$  最大，所以冰殼頂端處最易因擠壓產生突起的形變，液滴整體凝固後(40 秒)於頂端生成如圖 3-16b 中小曲率之尖頂。



## (2)煙囪之探討

當液滴凝固，只有當頂端有生成尖頂的趨勢，才有可能產生煙囪的結構。若是圓頂的話，則不可能產生煙囪的結構。為何呢？因為前面提過液滴凝固時液體會往頂端的部分擠壓造成突起，當壓力太大造成突起處之冰殼破裂產生缺口，內部高壓的液體會從缺口向上湧出，凝固成一圓柱狀的構造，而之後的液體就繼續沿著圓柱內的通道向上流出，使得長筒狀的長度再增加或流至下方凝固，直到液體全部凝固為止，如圖 3-13 系列所示。而圓頂著因為凝固過程中頂端冰殼無突起，不會產生裂口形成煙囪。





參考資料[1]中描述當液滴凝固時，需靠近頂端的固液界面之接觸角為鈍角時，才會造成液滴頂端裂開造成液體湧出形成煙囪結構(如圖 2-6 所示)。本實驗中煙囪形成時，並未發現參考資料[1]所提到的情形。實驗中發現靠近頂端的固液接觸角是銳角(如圖 3-14 所示)，冰殼頂端依然會突起並裂開形成煙囪，故本作品推論中煙囪之形成應當只和冰殼頂端受擠壓形成之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。

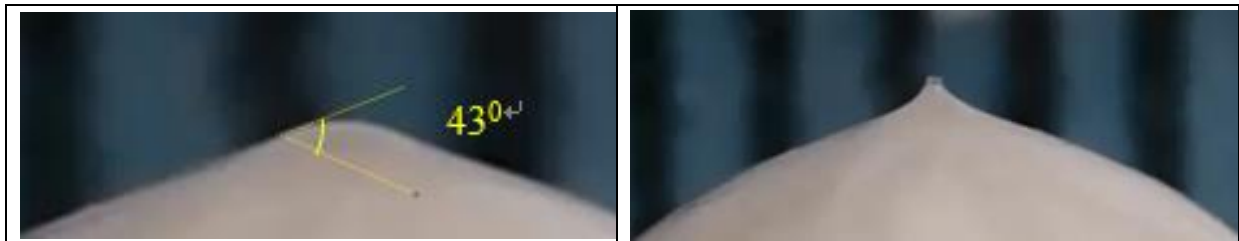


圖 3-18 0.01M 氯化銨液滴頂部形成煙囪時接觸角非鈍角之情形

## 2. 二氧化鈦奈米流體液滴

實驗中發現奈米流體液滴在低濃度(0.5mg/mL)時，凝固後頂端會出現尖頂，但濃度超過1.0 mg/mL後，凝固後的頂端會呈現圓形平台。在此將0.5mg/mL、2.0 mg/mL及4.0 mg/mL三種不同濃度的二氧化鈦奈米流體液滴於凝固過程中3個時刻的外型加以作圖，呈現在圖3-18、圖3-19及圖3-20中。

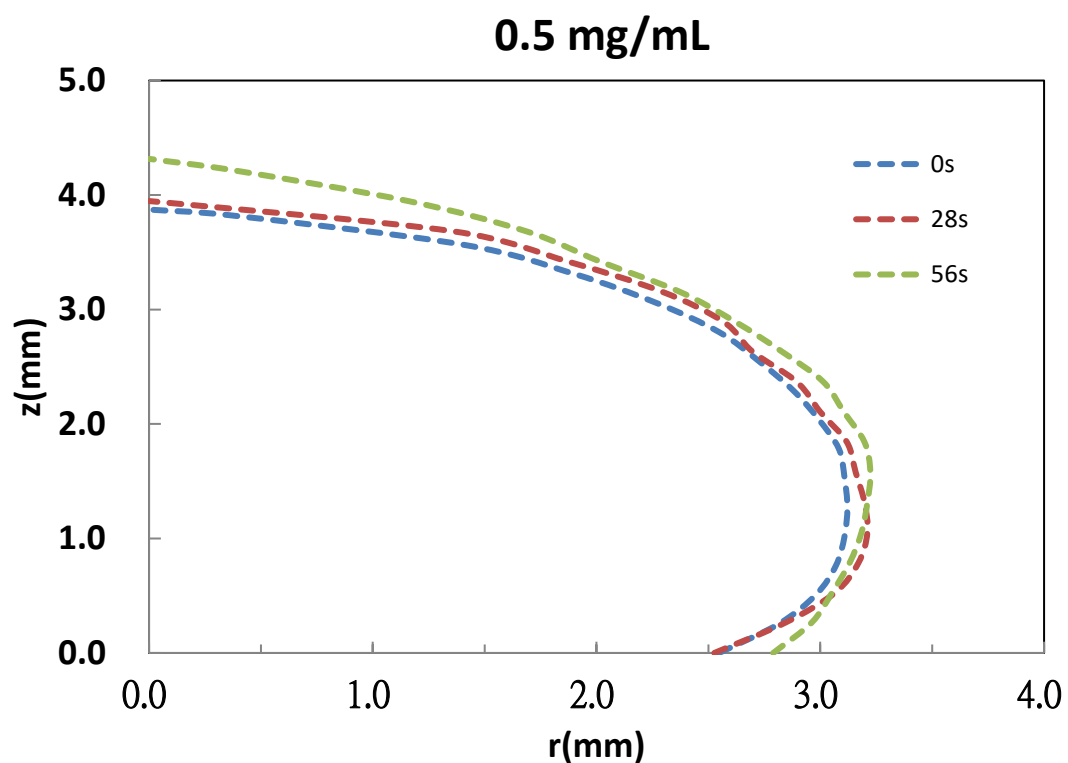


圖 3-19 0.5 mg/mL  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

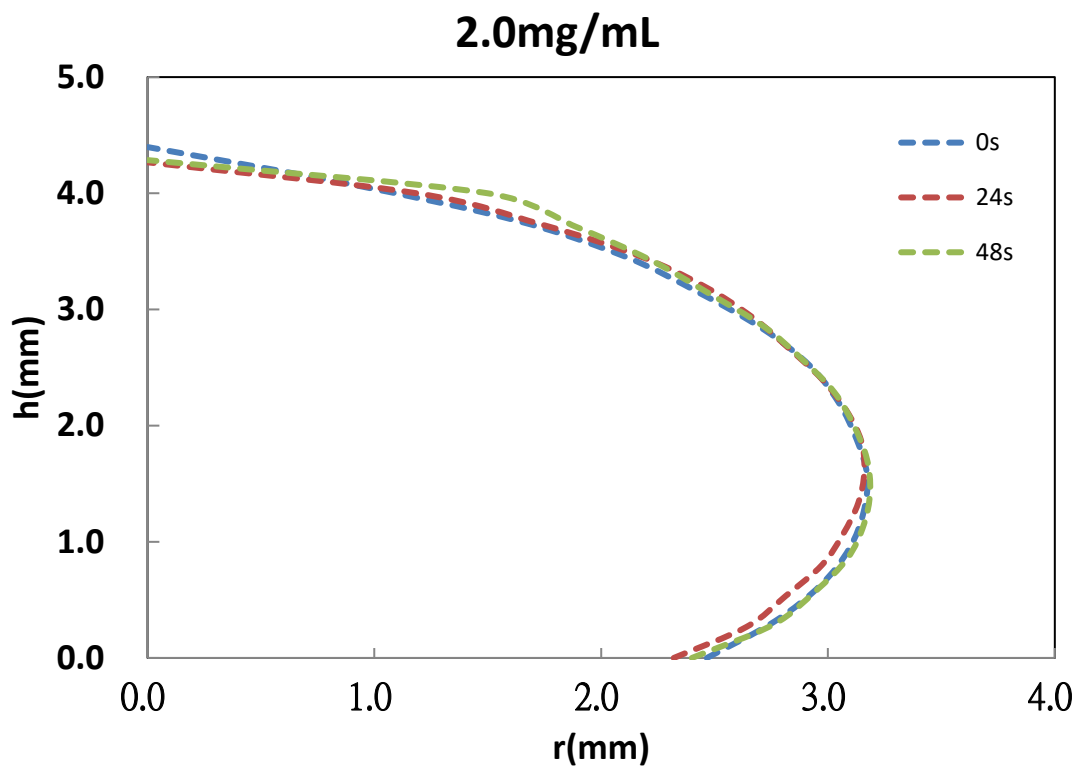


圖 3-20 2.0 mg/mL  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

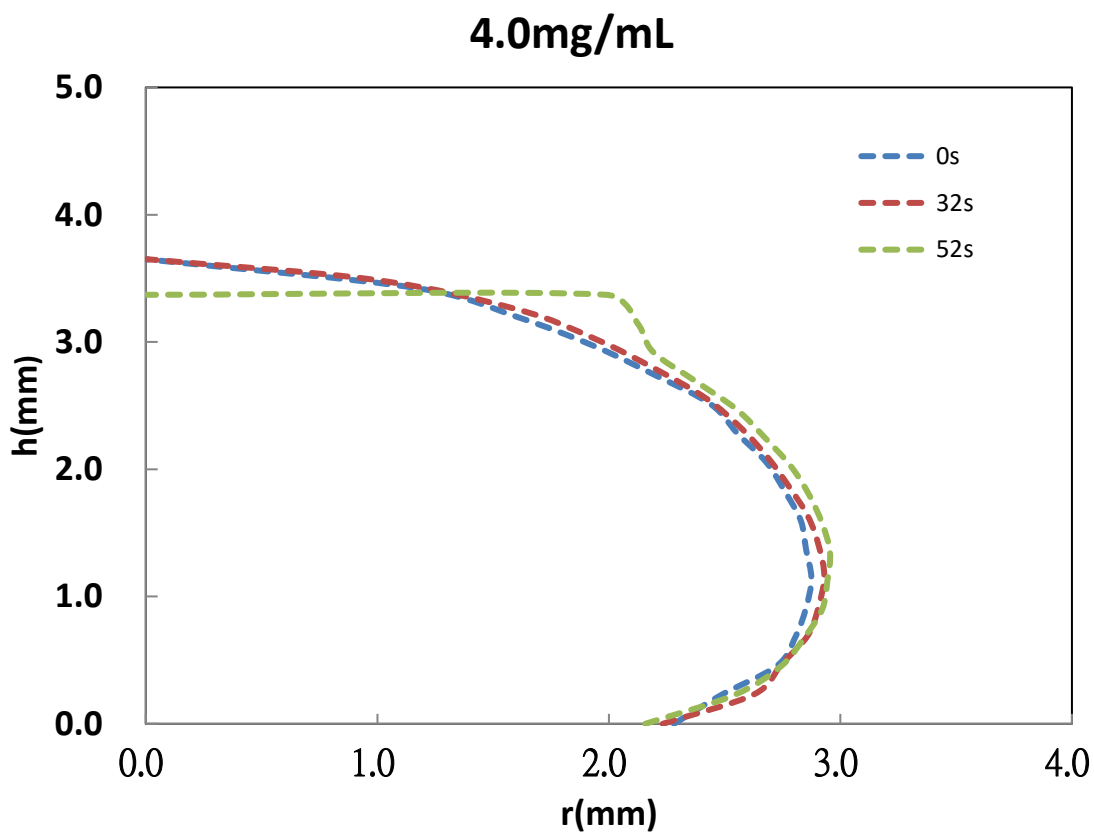


圖 3-21 4.0 mg/mL  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴凝固前中後外型對照圖

由圖 3-19 可看出，0.5 mg/mL 的 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴在 0-56 秒期間有沿徑向(r 方向)及高度(z 方向)之體膨脹，但 0-28 秒凝固前期徑向之體膨脹較明顯，代表此時液滴的邦德數Bo應較高；但 28 秒-56 秒凝固後期體膨脹主要沿高度(z)方向。這種低濃度的 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固和氯化銨液滴凝固產生尖頂時的情形類似。

由圖 3-20 及圖 3-21 可看出 2.0 mg/mL 和 4.0 mg/mL 的 TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固前期體膨脹不明顯，但後期高度突然下降，並在徑向擴增出圓形平台，且濃度高者平台半徑較大。因本實驗使用疏水性表面，所以初始接觸角均為鈍角。另每次滴出的液滴尚未良好控制到每次的接觸角都相等，無法將實驗結果與前述理論探討中(12)式的關係式做進一步作圖比對，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  $\lambda$  (無因次參數)羅列於表 3-2。

表 3-2 4 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

表 3-2 中  $\lambda \equiv \frac{R'}{R}$  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。由表 3-2 可看出，二氧化鈦奈米流體濃度越高，凝固後  $\lambda$  越大，也就是頂部的半徑越趨近於底部半徑。若初始接觸角為銳角，高濃度二氧化鈦奈米流體液滴結冰後之外型會越趨近圓柱體，例如文獻[4]中所呈現之結果(如圖 3-22)。

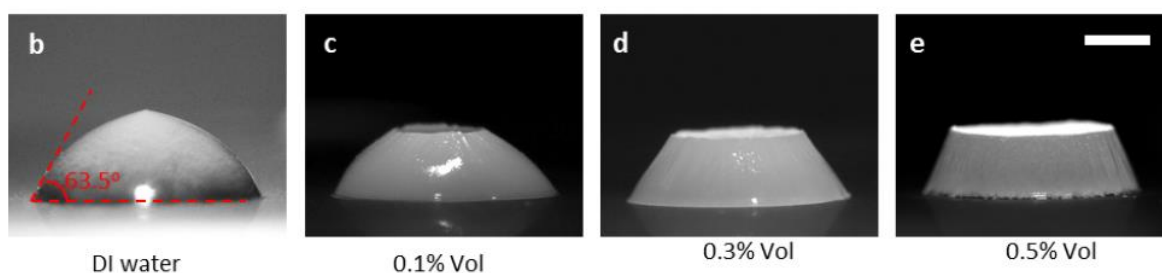


圖 3-22 文獻[4]中使用不同濃度 15nm TiO<sub>2</sub> 奈米流體液滴凝固後之外型

實驗中平台出現的原因如理論探討[4]所提到，奈米流體液滴凝固時，由於馬拉哥尼效應帶動液體的流動，奈米顆粒由液滴的內部流到液滴頂端，再聚集在冰前的上緣，於某時刻開始在外緣堆積出如前所述的邊沿(edge)突出，接著邊沿逐漸向上增長，造成最後造成頂部出現圓形平台。而濃度越高的奈米流體液滴內含的奈米顆粒數量越多，堆積成邊沿的現象會越強烈，故會在頂部生成較大的圓形平台。

此外，實驗觀察到奈米流體液滴凝固過程中顆粒聚集形成的環狀圖案(如圖 3-23 左圖藍色箭頭所指之處)，這類似於常見的“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，顆粒會因馬拉哥尼效應向外運動，堆積在最外緣造成環狀咖啡漬。實驗中  $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴在最後凝固階段，由影片中可看到 Marangoni 流動連續不斷地從液滴內部帶著奈米顆粒向外流動(如圖 3-23 右圖)，剩餘液體被凍結，最後可觀數量的固體顆粒會在頂部平台之外緣累積，如圖 3-23 中左圖所示。

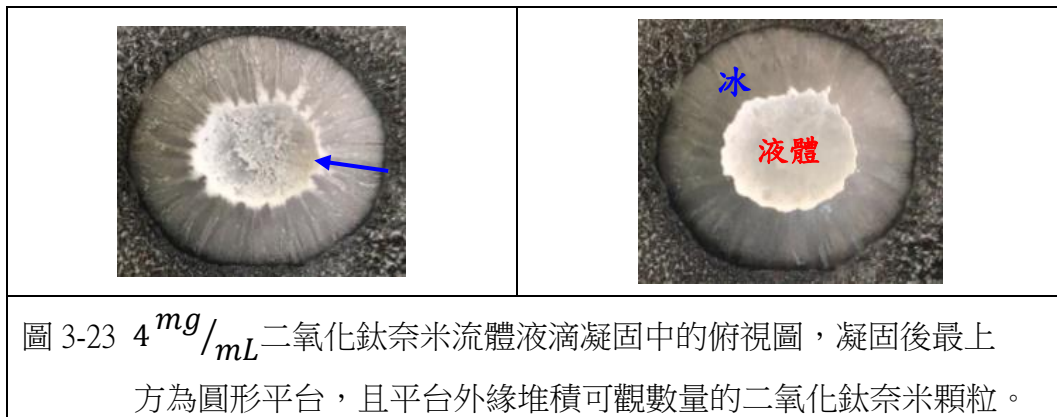


圖 3-23  $4 \text{ mg/mL}$  二氧化鈦奈米流體液滴凝固中的俯視圖，凝固後最上方為圓形平台，且平台外緣堆積可觀數量的二氧化鈦奈米顆粒。

## 四、結論與應用

### (一)、2 種液滴凝固時之外觀顏色變化

- 1、氯化銨液滴結冰時，因溫度下降導致溶質析出懸浮於溶液或固態冰中，使得外觀由下而上呈現白色冰、不透明濃稠層與澄清液。凝固完成後整體成白色且質地鬆軟。凝固時冰前呈近似水平或凹向上。
- 2、 $\text{TiO}_2$  奈米流體液滴結冰時，當底層結冰會推擠奈米顆粒向上移動，導致外觀由下而上呈現不透明冰層、白色奈米流體層。液滴凝固完成後整體呈不透明並在較高濃度( $1 \text{ mg/mL}$  以上)時於頂部形成圓形平台。三維凝固時冰前近似水平或略為下凹。

利用 Hele-Shaw cell 觀測二氧化鈦奈米流體液滴二維凝固，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 種液滴凝固時之接觸角變化

- 1、氯化銨液滴的固液接觸角隨固態高度遞減，形成連續的變化。
- 2、二氧化鈦奈米流體液滴固液接觸角在低濃度( $0.5 \text{ mg/mL}$ ) 隨固態高度遞減，形成連續的變化；在較高濃度( $1 \text{ mg/mL}$  以上) 隨固態高度變化呈現近似階梯狀，代表在凝固過程某些時段接觸角保持定值，不隨時變化。

### (三)、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。尖頂與煙囪形成是由於液滴結冰之體膨脹主要均沿高度方向；而煙囪之形成是由於凝固時，外表冰殼受內部液體擠壓產生裂口，液體湧出後凝固所形成的。圓頂時體膨脹有沿徑向及高度方向。

#### 2、二氧化鈦奈米流體液滴凝固

(1)在低濃度(0.5 mg/mL)時，頂端形成尖頂。

(2)濃度在 1 mg/mL 以上時，在頂部形成圓形平台，且濃度越高，平台半徑越大。頂部平台外緣堆積數量可觀的白色顆粒(類似咖啡環漬之現象)，這些現象是由於馬拉哥尼流動所致。

二種液滴中奈米流體更具研究潛力。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。實驗中使用不同濃度的奈米流體凝固後出現不同外型的固體似乎可以應用到 3D 列印，可做進一步的發展探討。

## 五、參考文獻

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. O. R. Enríquez, Á. G. Marín, K. G. Winkels, and J. H. Snoeijer, Phys. of Fluids 24, 091102 (2012)
3. Andrei Schetnikov, Vitalii Matiunin, and Vyacheslav Chernov, Am. J. Phys. 83 (1), 36(2015)
4. Yugang Zhao, Chun Yang, Unique shape changes during freezing of a nanofluid Drople 2020.5.12 取自 <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1712/1712.04268.pdf>
5. 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 取自 [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)
6. IYPT 2014 Problem 8 Freezing Droplet, 2020.8.10 取自 [http://iyptmag.phy.ntnu.edu.tw/upload/journal/prog/febe5dae\\_20150628.pdf](http://iyptmag.phy.ntnu.edu.tw/upload/journal/prog/febe5dae_20150628.pdf)

## 【評語】 160022

本作品針對氯化銨溶液液滴以及二氧化鈦奈米流體液滴在凝固時的顏色分布、動態接觸角變化及頂端各種特殊外形加以分類。主題與實驗流程類似於過往科展作品，其中的氯化銨溶液的觀測與紀錄，相似度頗高。相較於參展的優秀作品而言，本件創新性弱、嚴謹度與完整性仍有進步與充實的空間。