

# 多尺度模擬在奈米膠粒的粒間作用研究

陳俊杉 李劍鋒 國立台灣大學土木工程學系  
 韋文誠 國立台灣大學材料與工程學系  
 計畫編號：NSC-92-2211-E-002-081

## 一、摘要

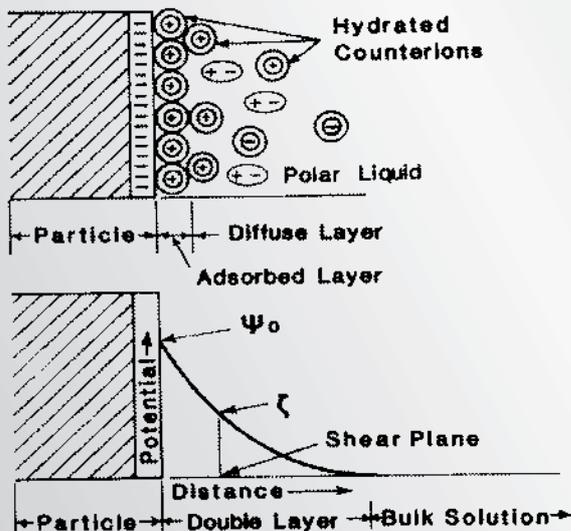
本研究以理論、模擬與實驗並重的方式探討奈米膠粒 (colloids) 重要的粒間作用力，希望以此瞭解奈米膠粒在溶液中重要的微觀機制，提供對各種創新膠粒製程如膠粒自我組裝等的分析與預測能力。在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。

在懸浮液中，膠體顆粒的動態行為，亦受到溶液分子隨機碰撞所影響。本研究案整合隨機布朗運動的機制於離散元素法 (discrete element method) 模擬，適切的模擬奈米膠粒在溶液中的動態聚結或分散行為。我們以單徑光閘晶體 (photonic bandgap crystal) 堆疊製程與雙徑膠粒殼核結構 (core/shell) 製程為應用案例，配合實驗進

行數值模擬，探討相關變因對其微結構與自組裝性質之影響。

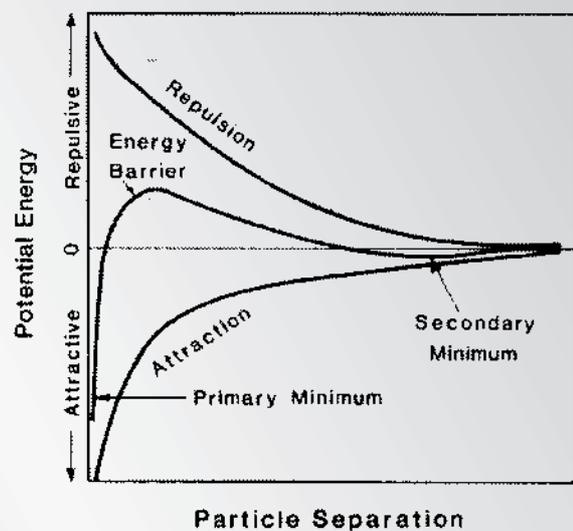
## 二、奈米膠粒粒間作用

在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。顆粒間的介質也扮演重要的角色，不但影響顆粒的表面性質，更是顆粒間傳遞作用力的媒介。顆粒與顆粒的粒間作用



[ Reed, Principles of Ceramic Processing 2nd ed., John Wiley & Sons, (1995). ]

圖一 電雙層理論示意圖



[ Reed, Principles of Ceramic Processing 2nd ed., John Wiley & Sons, (1995). ]

圖二 DLVO 理論粒間能量變化曲線

力，可根據作用範圍加以分類。例如：庫倫力屬於長距離作用力；凡得瓦力在原子尺度屬於長距離作用力，而在膠粒尺度則屬於短距離作用力；共價鍵、氫鍵等透過場電子交換或共用形成的作用力，則屬於超短距離作用力。

膠粒作用力機制主要以 DLVO 理論為基礎，包括凡得瓦力與電雙層造成的靜電斥力。凡得瓦力以吸引力的模式存在於顆粒之間，由原子或分子表面所帶的極性產生。靜電斥力則是當粒子沉浸入具有極性的介質中（如水溶液），顆粒的表面會根據其與溶劑的化學平衡狀態，吸附或解離帶電的離子，而溶液帶有相反電荷的離子，因而會包圍在粒子表面形成表面吸附層，為了維持整個溶液的電中性，鄰近著吸附層，溶液中相反電荷的離子濃度則漸漸減低，形成擴散層，產生所謂的電雙層。溶液中相同的顆粒會帶有相同的電雙層，因而以相對的庫倫作用力相斥；Gouy Chapman 理論以數學模式描述溶液中兩顆粒的靜電斥力，是以指數函數的型態存在（圖一）。

電雙層的靜電斥力與相吸引的凡得瓦力決定極性溶液中膠體粒子的分散或聚結情形。根據 DLVO 理論，顆

粒與顆粒間的總能量可以表示為（圖二）。

$$V_{total} = V_{vdw} + V_{ele}$$

$$V_{vdw} = -\frac{H}{6} \left[ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2)} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} \right] + \ln \left( \frac{h^2 + 2h(r_1 + r_2)}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} \right)$$

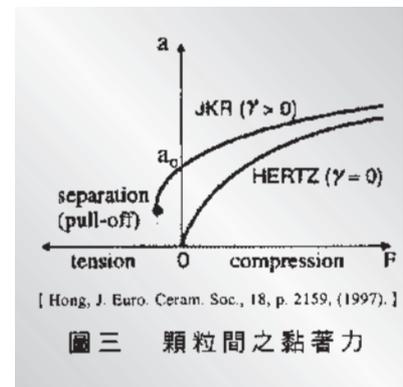
$$V_{ele} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left( \frac{RT}{zF} \right)^2 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \times \left[ \tanh \left( \frac{zF\zeta_1}{4RT} \right) \tanh \left( \frac{zF\zeta_2}{4RT} \right) \right] e^{-\kappa h}$$

其中

- $h$ : 粒子與粒子間的表面距離
- $r_1, r_2$ : 粒子半徑
- $\zeta_1, \zeta_2$ : 粒子表面電位
- $H$ : Hamaker 常數
- $K$ : Debye-Huckel 參數
- $F$ : 法拉第常數
- $z$ : 電解質的價數
- $c$ : 電解質的莫爾濃度
- $\epsilon_r$ : 相對介電係數
- $\epsilon_0$ : 真空介電常數
- $R$ : 氣體常數
- $T$ : 絕對溫度

當原子、分子或膠體顆粒表面距離非常靠近時，因為電子雲的互相重疊，粒子間的交互作用變得相當複雜。此間的交互作用機制，有可能會產生化學鍵結（例如共價鍵、氫鍵），也有可能產生玻恩斥力。我們嘗試以 JKR 理論的數值模型描述二個粒子從互相接近，到非常短的表面距離，再到完全相撞變形。JKR 理論以連體力學為基礎，解釋兩顆粒發生碰撞時之力學行為。當碰撞

發生時，兩顆粒間之接觸面會受到吸引力及表面電荷的影響，而產生彈性變形。顆粒間之碰撞面積會隨著外加力的增加而變大；當力量消除時，此碰撞面積仍會維持，並不會因此而消失，我們必須施予一向外之拉力  $F$ （如圖三），才可將兩顆粒分開，此現象乃是因為此接觸面尚存在互相吸引的能量，所產生之黏著力。



當膠體顆粒的尺寸達到奈米等級，顆粒在溶液中動態行為受到布朗運動所影響。一般認為布朗運動是由於膠體顆粒在溶液中，受到其微小分子隨機碰撞所產生。當顆粒在溶液中處於熱平衡狀態下時，其運動平衡方程式可以由 Langevin 平衡方程式表示（如式(1)）：

$$m\dot{v} + 6\pi\eta a v = F(t) + X(t) \quad (1)$$

式中  $\eta$  為溶液之黏滯係數， $F(t)$  為顆粒間作用力及外加力場之總合，而  $X(t)$  代表布朗運動引致的隨機合力。

在擴散尺度的時間間距中，顆粒受到布朗運動作用，在一個時間間距內的隨機位移量可透過具有下列統計參數的高斯分佈取樣決定：

$$\begin{aligned} \mu &= \langle R \rangle = 0 \\ \sigma^2 &= \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 = 2D_0t \end{aligned} \quad (2)$$

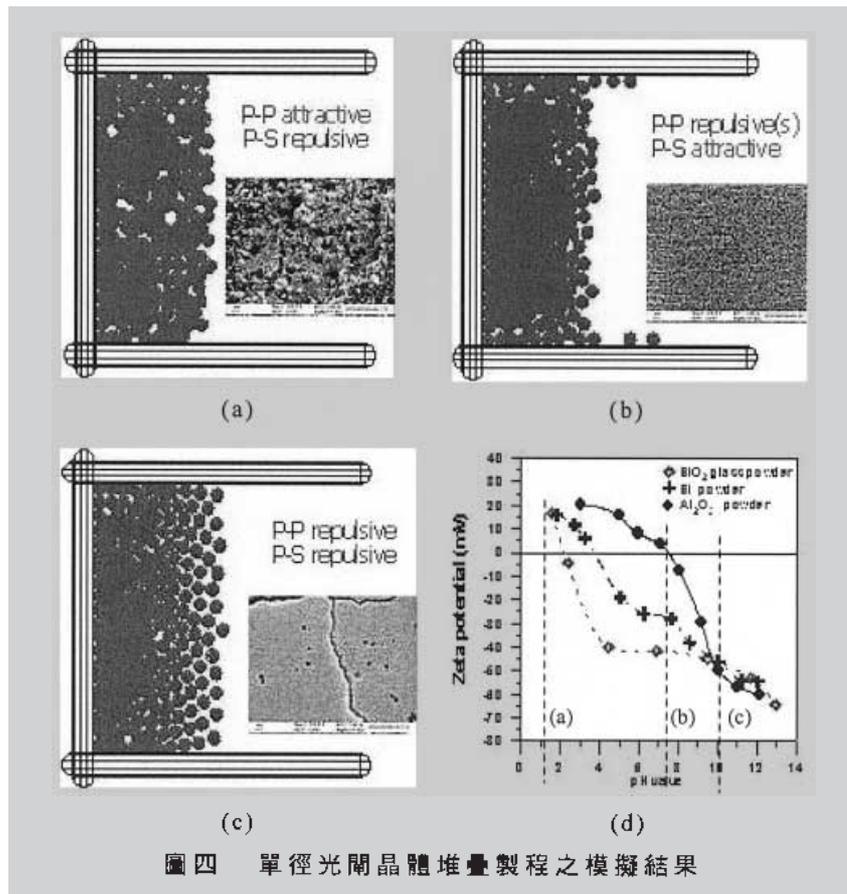
其中擴散係數  $D_0 = kT/6\pi\eta a$ 。

### 三、應用案例

本研究案以物件導向 C++ 程式語言配合物件導向設計技術如設計模式，開發一兼具高度彈性與效率的離散元素分析軟體系統。我們再配合實驗進行數值模擬，將其應用於單徑光閥晶體堆疊製程與雙徑膠粒核殼結構之製程，探討相關變因對其微結構與自組裝性質之影響。

#### (一) 單徑光閥晶體堆疊製程模擬

利用類似 Stöber 的溶膠凝膠法，在鹼性乙醇/水溶液情況下，可以合成得到粒徑均一的二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 膠粒。單徑分散之二氧化矽膠粒利用其自我組合能力經自然沉降及電場排斥力，可於氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的基板表面堆疊成為三維人造蛋白石結構的光閥晶體，並可以利用 SEM 或 TEM 對成品作堆疊結構的觀察。根據  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面電位與  $pH$  值的



圖四 單徑光閥晶體堆疊製程之模擬結果

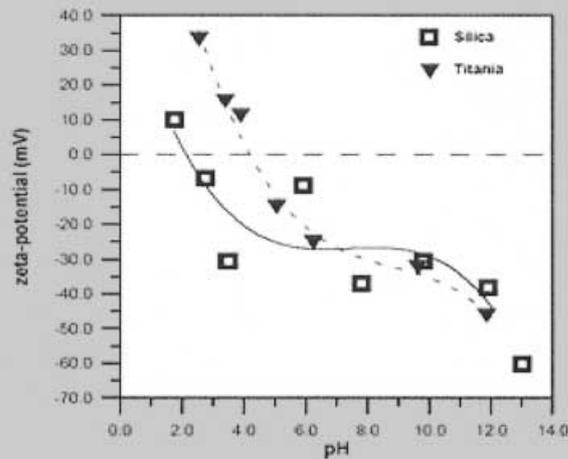
關係曲線 (圖四)，在如圖四之 (a)~(c) 三種  $pH$  值環境， $\text{SiO}_2$  堆疊觀察照片如圖四 (a)~(c) 所示。

我們應用所開發之膠粒動態模擬程式，模擬單徑分散之  $\text{SiO}_2$  膠粒沉降於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的堆疊過程，透過觀察實驗成品與數值模擬的堆疊結果之比較，探討製程中之各種控制變因與瑕疵成形的相關性。根據實驗環境設定模擬參數，模擬結果如圖四 (a)~(c) 所示。

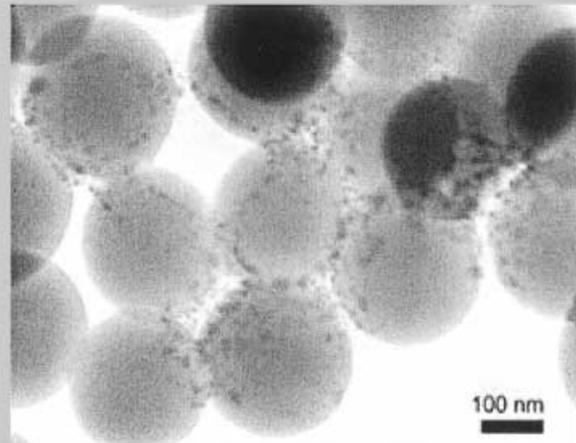
根據模擬結果，可以觀察到以下幾點膠粒堆疊的特性：

1. 膠粒與膠粒間存在較大的互斥作用時，在堆疊的表面易因互斥作用產生相互調整的機制，因而得到較平整的表面。
2. 膠粒與膠粒間存在較大的互相吸引作用時，在堆疊的結構中極易產生大小不均勻的孔隙，其主要原因是在堆疊過程中產生膠粒聚結。
3. 膠粒和基板之間的作用為相互吸引或相互排斥，會影響邊界層的堆疊結構。

#### (二) 雙徑膠粒核殼結構製程模擬



圖五 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的 icp 曲線



圖六 實驗合成結果

利用核殼 (core/shell) 結構的膠粒製程，對特定材料的膠粒進行表面改質，近年來在精密陶瓷材料的應用上相當普遍。利用異質膠體溶液混合的方式來合成殼核結構，是較為經濟的製程。本研究案實驗嘗試合成之殼核結構材料為在直徑為 300 nm 的二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) 表面覆蓋直徑為 30nm 的二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>)。根據 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的表面電位與 pH 值的關係曲線 (圖五)，可以觀察到在 pH 值約為 3 的環境中，SiO<sub>2</sub> 表面約帶 -30mV 的表面電位，TiO<sub>2</sub> 的表面約帶 15mV 的表面電位，因此，SiO<sub>2</sub> 與 SiO<sub>2</sub> 間可以保持穩定的分散狀況，TiO<sub>2</sub> 與 TiO<sub>2</sub> 間也可以保持穩定的分散狀況，而 SiO<sub>2</sub> 與 TiO<sub>2</sub> 間可以因為帶有不同電性而相互吸引。利用此一表面電位異同的特性，可以藉由異質膠體溶液混合的方式合成 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的殼核結構

。實驗合成結果如圖六。本研究延伸所開發的離散元素膠粒模擬程式，整合布朗運動的機制，模擬上述雙徑膠粒 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 核殼結構製程模擬，模擬結果如圖七、圖八所示。

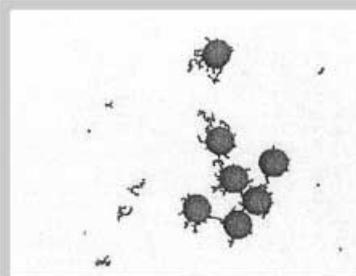
根據模擬結果，可以觀察到以下幾點雙徑膠粒核殼結構製程的特性：

1. TiO<sub>2</sub> 因為尺度達到奈米等級，布朗運動產生極大的影響，為膠粒在溶液中主要的驅動力因素，因此極易形成聚結。

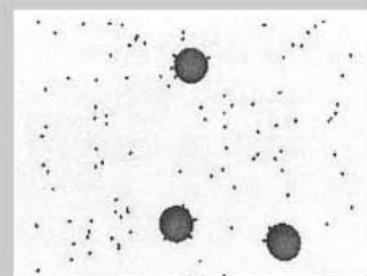
2. SiO<sub>2</sub> 與 TiO<sub>2</sub> 在混合溶液中的濃度會影響 TiO<sub>2</sub> 覆蓋層的均勻度。
3. 設法增加 SiO<sub>2</sub> 在溶液中的速度，可以增加 TiO<sub>2</sub> 覆蓋層的均勻度。

#### 四、結論與展望

本研究對膠體顆粒的粒間作用機制，包括 DLVO 與布朗運動的理論，及其相對應的數值模型，已進行詳細的探討；隨機布朗運動機制也已成功整合於本案新開發的物件導向離散元素模擬系統中；配合相關實驗結果，



圖七 TiO<sub>2</sub> ζ=15mV 模擬結果



圖八 TiO<sub>2</sub> ζ=40mV 模擬結果

提供膠體粒子在溶液中的動態行為的模擬，相信對各種膠粒創新製程中各種控制變因的影響程度可提供一定程度的預測能力。

膠粒與膠粒以及膠粒與溶液之間，除本文所述的粒間作用機制外，尚存在相當多種複雜的交互作用機制，如高分子空間斥力、厭水作用力、微結構作用力、溶解作用力、局部動態的流體力場及奈米尺度的特殊效應等。上述的各種粒間作用，有些目前僅止於定性的研究，有些則因作用機制太過複雜，數值模型理論尚未完備。然而，在本研究開發的物件導向程式架構下，只要相關的數值模型理論完整，即可配合修正模擬程式中的粒間作用機制，從事更進一步的研究與應用。

#### 作者簡介



陳俊杉

國立台灣大學土木工程學系副教授  
美國康乃爾大學土木及環境工程博士  
專長：多尺度奈米材料模擬；計算力學；軟體設計與開發

電話：(02)23672558

傳真：(02)23631558



李劍鋒

國立台灣大學土木工程學系博士生



韋文誠

國立台灣大學材料與工程學系教授  
美國凱斯西儲大學材料及陶瓷科學博士  
專長：超細微氧化物陶瓷粉體；陶瓷粉末射出成型；奈米陶瓷複合材料；奈米陶瓷光電材料

電話：(02)23627372 轉 2701

傳真：(02)23634562