



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 帶電複合粒子之擴散泳 (3/3)

### Diffusiophoresis of Charged Composite Particles (3/3)

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-019

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：葛煥彰\* 臺灣大學化工系 教授

計畫參與人員：魏宇昆 丁兆民 陳柏源 許文亭  
臺灣大學化工系 研究生

#### 一、中文摘要

膠體粒子與孔隙流體系統受到外界所施加的電位、溫度、或溶質濃度梯度的驅動，會產生微小粒子於一連續相中之輸送行為和流體在多孔介質中的流動行為，此二種現象分別稱為”泳動”和”滲透流”現象。擴散泳是由於膠體粒子受到溶液中溶質濃度梯度的影響而進行的泳動，擴散滲透則是流體在多孔介質中受到溶質濃度梯度的影響而造成的流動。本文以理論解析，在對稱電解質溶質濃度梯度下，圓柱形粒子均勻懸浮系統中的擴散泳和擴散滲透速度。外加溶質濃度梯度為一常數且相對圓柱軸心可為任意方向。

本文分別呈現粒子周圍電雙層為薄層和任意厚度的兩種情況。在薄電雙層的研究中，係假設電雙層厚度遠小於粒子的半徑，但卻考慮擴散離子在此薄電雙層內的極化效應。在任意厚度電雙層的研究中，則電雙層厚度相對於粒子的半徑可以是任意值，但只有考慮粒子表面為低電荷密度(低表面電位)的情況。本文使用單元小室模型考慮粒子之間的交互作用，可導出整體流體的擴散滲透速度和平行排列圓柱多孔介質孔隙度的函數關係，並且以解析型式表示出來。對圓柱具有任意厚度電雙層時，擴散滲透速度解析式只適用至圓柱表面電荷密度或表面電位值為二階的情況。將圓柱之薄電雙層研究與任意厚度電雙層研究的擴散滲透可動度結果進行比較，亦可以看出當電雙層厚度參數  $a$  值小於 20 時，薄作用層研究的結果會有明顯的誤差。

**關鍵詞：**圓柱粒子、擴散泳、擴散滲透、小室模型

#### Abstract

Driven by applying an electric potential, temperature, or solute concentration gradient, the transport behavior of small particles in a continuous medium and the flow behavior of fluids in porous media at low Reynolds numbers are the phenomena known as “phoretic motion” and “osmotic motion”, respectively. Diffusiophoresis is the motion of colloidal particles in an applied interactive solute concentration gradient and diffusiophoresis is the fluid flow induced by the solute gradient in the porous medium. In this project, the diffusiophoretic and diffusiophoretic motions are analytically studied in gradients of a symmetric electrolyte solute in a homogeneous suspension of a circular cylinder. The imposed solute concentration gradient is constant and can be oriented arbitrarily with respect to the axes of the cylinders.

Analyses for both thin and arbitrary electric double layers surrounding the particle are presented. In the thin-double-layer analysis, the thickness of the double layer is assumed to be small relative to the radius of the particle, but the polarization effect of the diffuse ions in the double layer is incorporated. In the arbitrary-double-layer analysis, the double layer may have an arbitrary thickness relative to the radius of the particle, and only the particle surface with a small surface charge density (or zeta potential) is considered. The

\* E-mail: [huan@ccms.ntu.edu.tw](mailto:huan@ccms.ntu.edu.tw)

effects of interaction among individual particles are taken into explicit account by employing a unit cell model. Analytical expressions for the diffusioosmotic velocity of the bulk fluid as functions of the porosity of the ordered array of cylinders are obtained for various cases. For cylinders with an arbitrary double-layer thickness, the expressions for the diffusioosmotic velocity are obtained in closed form correct to the second order of their surface charge density or zeta potential. A comparison of the results of the diffusioosmotic mobility obtained in the thin-layer analysis and in the arbitrary-layer analysis for the cell model is made. Again, the diffusioosmosis results predicted by the thin-double-layer analysis can be in significant errors when the value of the electric double layer thickness parameter  $\lambda/a$  is less than about 20.

**Keywords:** Cylindrical particle, Diffusiophoresis, Diffusioosmosis, Unit cell model

## 二、計畫緣由與目的

粒子於一連續相中之輸送行為和流體在多孔介質中的流動行為是很重要且實用的研究領域。促使膠體粒子運動的驅動力，包括粒子受到本身濃度梯度的影響所進行的擴散運動，受到溶液總體速度影響所產生的對流運動，及受到重力或離心力影響所做的沈降運動。另外，還有一類引發膠體粒子運動的驅動力，包括一非均勻場(例如電位梯度，溫度梯度，或溶質濃度梯度等)，此場會與粒子的表面產生物理交互作用。由於這類機制所引發的粒子運動現象，即通稱的“泳動”，近年來已受到不少學術研究者的注意[1-3]。另一方面，流體流經多孔介質時的驅動力，包含多孔介質兩端的壓力差，即對流；多孔介質兩端外整體溶液中不可穿透溶質的濃度差，即滲透；和能與孔壁上電雙層作用的切線方向外加電場，即電滲透等。除了上述三種驅動力之外，還有流體在多孔介質中沿著孔壁切線方向存在的可滲透溶質濃度梯度，配合溶質與孔壁間的作用力，亦會造

成流體流動。受這種作用力造成的流體流動，我們稱之為擴散滲透。對於鄰近單一平板和直毛細管內部溶液的擴散滲透情形，過去已有相關的研究[4-10]。對於顆粒床或微孔薄膜內的擴散滲透流，需要考慮到孔洞幾何構造及彎曲度等造成的效應，尚未有相關的研究，因此本文著手此方面的研究。

本文考慮相同圓柱粒子平行排列構成之多孔介質中的擴散滲透流或粒子的擴散泳。在過去三十年間，單元小室模型廣泛地為許多研究者用來預測許多電動力性質，此模型的概念是，由於粒子均勻分散於懸浮液中，且粒子的大小和性質均相同，因此當遠離邊界時，每個粒子周圍位能和流體速度分布都相同，而每個粒子因為其它粒子存在所引起的效應也都相同。因此，如 Fig. 1 所示，可將整體懸浮液切割成許多個大小相同的小室，每個粒子位於小室的中心處，如此，則多顆粒子複雜邊界效應的問題可簡化成只要考慮單一顆粒子和其所處的小室。因為粒子在其小室中的體積分率應等於整體懸浮液中粒子的體積分率，故圖中小室外緣邊界有小部份重疊的區域。在小室外緣邊界上，最常見到的流體力學邊界條件有“自由面”模型[11]和“零旋度”模型[12]，此處，吾人也選擇兩種不同的溶質濃度邊界條件分別為給定濃度分佈和給定濃度梯度，並且在不同小室外緣邊界條件型式下，推導出擴散滲透流速與介質孔隙度的解析關係式。

## 三、結果與討論

本文考慮相同圓柱粒子平行排列構成之多孔介質中的擴散滲透流。利用線性加成的特性，吾人將問題分成垂直圓柱軸向和平行圓柱軸向兩個分量進行求解，擴散滲透速度就是這兩分量的向量加成。

在圓柱表面具薄作用層的研究中，考慮圓柱周圍有薄極化電雙層且彼此間不會有電雙層重疊的情形，求得流體的擴散滲透速度和體積分率的變化關係。由邊界條件的差異定義出四種小室模型，分別推導出擴散滲透速度。此處也提供不同小室模

型邊界條件組合之間的比較，由結果發現這四種結果有相當的差異。

在低表面電位圓柱的研究中，對外加均勻對稱性電解質濃度梯度，電雙層厚度為任意且允許圓柱間電雙層的重疊。利用不同虛構邊界上邊界條件組合的小室模型，求解出相同均勻圓柱構成之陣列中電解質溶液的穩態擴散滲透速度。將線性化的電解質離子連續方程式，Poisson-Boltzmann 方程式和修正的 Stokes 方程式，利用正規微擾法的數學方法，求解出電解質離子的濃度(或電化學位能)分布，電位分布和流體流場。將所求到的電力和流體作用力做力平衡計算，可得到擴散滲透速度和體積分率的函數關係，準確度至粒子表面電荷密度二次項  $\rho^2$  或表面電位二次項  $\psi^2$ ，並且發現這些擴散滲透速度彼此間也有相當的差異。此外，吾人將低表面電位模型的結果與薄極化電雙層的結果進行比較，如 Fig. 2 所示，可以發現薄極化電雙層的結果在  $\lambda/a$  值小於 20 時會有明顯的誤差。

在薄電雙層和低表面電位的研究中，我們發現四種不同組合的小室模型會得到不同的粒子速度結果。有關流體邊界條件的差異，Happel 模式會得到比 Kuwabara 模式較高的速度值，這是因為零旋度的邊界條件，會比單獨圓柱受流體拖曳造成小室內流體有較大的能量損耗。從小室間能量交換情形來看，Kuwabara 小室模型中小室間有機械能的交換，而 Happel 小室模型中小室間則無機械能的交換。至於濃度邊界條件的差異，是因為溶質濃度梯度在小室虛構邊界上的角方向分量在給定濃度梯度邊界條件中並未給定所造成的。在過去文獻中小室模型在小室虛構邊界上的邊界條件，也有許多不同的選擇用來研究帶電球形粒子的電泳和此處考慮的擴散泳運動類似。由於周圍粒子會影響到小室虛構表面上的溶質濃度分布和流場分布，沒有任何一種小室虛構表面上的邊界條件是完全正確的。小室周圍的濃度和流體流場，應該透過適當的相容性條件(相對於邊界條件)，和小室內相對應的場搭配，並且最好

是能夠在小室虛構表面上指定一近似真實情況的邊界條件。但是，此處呈現的分析結果，在懸浮液中擴散泳速度受體積分率影響方面，以及將小室模型分析方法沿伸應用在研究其它泳動現象，如液滴的熱毛細泳動和囊胞之滲透泳，可提供較有意義的訊息。如擬更進一步確定小室模型分析之有效性，還有待需要相關的實驗資料比對，此部分目前還無法從文獻中充分獲得。過去電泳和擴散泳的研究結果也發現給定濃度分佈配合 Kuwabara 模型所得的擴散泳速度和統計力學模型[13,14]與稀薄懸浮液下實驗研究[15]所得到的結果相當接近。在流體邊界條件方面，Kuwabara 模型的結果較適當的可能理由是，零旋度邊界條件和薄作用層擴散泳或電泳所形成非旋轉性流動的環境符合。

值得注意的是，懸浮液中膠體粒子擴散泳速度的結果，可視作介質間流體的擴散滲透速度，唯一差異僅在於方向相反。因此，圓柱構成的多孔介質間流體的擴散滲透速度，亦可用來描述圓柱粒子的擴散泳現象。

#### 四、計畫成果自評

本計畫達成預期進度，分析了圓柱粒子擴散泳之濃度效應及多孔體內流體擴散滲透的孔隙度效應。吾人分別呈現粒子周圍電雙層為薄層和任意厚度的兩種情況，也提供不同小室模型邊界條件組合之間的比較。對於多孔介質中擴散滲透的系統，亦還有待需要相關的實驗資料來證明哪一種邊界條件的組合是較正確的。本文以理論解析並獲得廣泛適用的數據結果，希望能夠提供往後相關理論或實驗研究有用的參考數據。

#### 五、參考文獻

1. Anderson, J. L. Annu. Rev. Fluid Mech. 21, 61 (1989).
2. Acrivos, A., Jeffrey, D. J. and Saville, D. A. J. Fluid Mech. 212, 95 (1990).
3. Keh, H. J. and Chen, S. B. Langmuir 9, 1142 (1993).

4. Dukhin, S. S. and Derjaguin, B. V. "In Surface and Colloid Science", Matijevic, E., Ed., Wiley, New York, Vol. 7 (1974).
5. Anderson, J. L., Lowell, M. E. and Prieve, D. C. J. Fluid Mech. 117, 107 (1982).
6. Prieve, D. C., Anderson, J. L., Ebel, J. P. and Lowell, M. E. J. Fluid Mech. 148, 247 (1984).
7. Fair, J. C. and Osterle, J. F. J. Chem. Phys. 54, 3307 (1971).
8. Sasidhar, V. and Ruckenstein, E. J. Colloid Interface Sci. 85, 332 (1982).
9. Westermann-Clark, G. B. and Anderson, J. L. J. Electrochem. Soc. 130, 839 (1983).
10. Keh, H. J. and Wu, J. H. Langmuir 17, 4216 (2001).
11. Happel, J. AIChE J. 5, 174 (1959).
12. Kuwabara, S. J. Phys. Soc. Japan 14, 527 (1959).
13. Keh, H. J. & Luo, S. C. Physics Fluids 7, 2122 (1995).
14. Tu, H. J. & Keh, H. J. J. Colloid Interface Sci. 231, 265 (2000).
15. Zukoski, C. F. & Saville, D. A. J. Colloid Interface Sci. 115, 422 (1987).

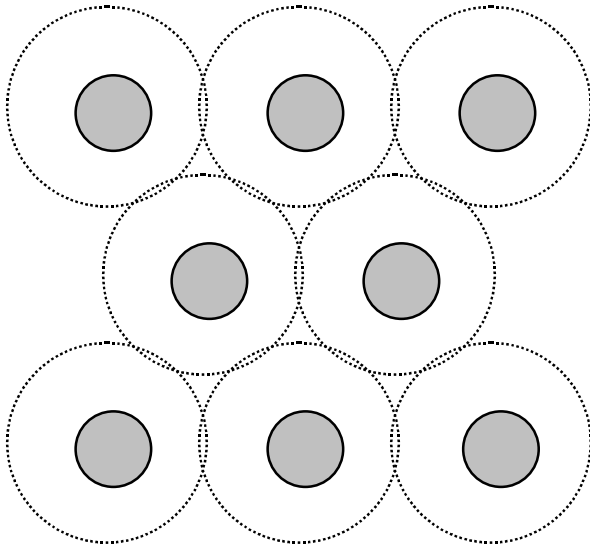


Fig. 1 單元小室模型的示意圖。

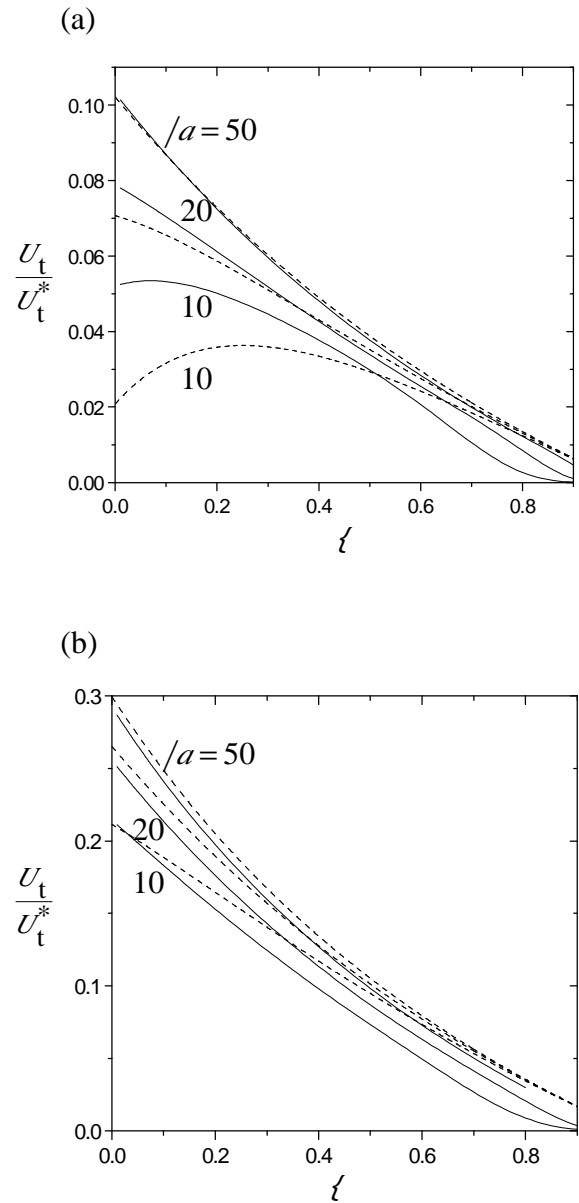


Fig. 2 相同平行圓柱間流體之橫向正規化擴散泳速度  $U_t/U_t^*$  對圓柱體積分率  $\phi$  之作圖。無因次表面電位參數  $Ze'/kT = -1$ ，(a) 正負離子擴散係數差異參數  $\lambda = 0$  (b)  $\lambda = -0.2$ 。(實線：低帶電量模型，虛線：薄層極化模型)