

## 几种固体氧化物/水蒸气体系的 介电性质的研究

程虎民\* 吴艾因 顾惕人

(北京大学 物理化学研究所)

测定了  $P/P_0$  为 0~0.75, 频率为 400Hz~5MHz 范围内 MgO、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电等温线与介电吸收曲线. 用 M-W-S 界面极化理论讨论了在一定条件下吸附(水)量与体系介电常数  $\epsilon'$  的关系. 观察到所研究的几种固体氧化物/水蒸气体系在介电性质方面的差异, 并初步探讨了产生这些差异的原因. 从而从不同角度为我们了解吸附剂的表面状态及其与水分子的相互作用提供了有益的信息.

吸附了水的固体氧化物体系是一类典型的非均匀介质体系. 水分子是具有较大极化率的偶极分子. 在外电场作用下, 吸附层中水分子定向的难易程度直接反映它与固体吸附剂表面相互作用的强弱. 因此用介电频谱来研究这类体系的介电性质可以提供固体表面及其与吸附水分子相互作用的有关信息.

在交变电场中, 介质的复介电常数为

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1)$$

其中实部  $\epsilon'$  即为介电常数, 它与介质的极化率有关. 虚部  $\epsilon''$  为介电损耗, 它表征体系中由各种极化弛豫过程所引起的能量损耗. 在介电吸收曲线 ( $\epsilon'' \sim \log f$ ) 中, 介电吸收峰位置处的频率  $f_{\max}$  与极化过程的弛豫时间  $\tau$  有关

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (2)$$

吸附水分子与固体表面结合愈强, 在外电场中定向愈困难, 相应的弛豫时间愈长, 介电吸收峰愈移向低频. 因此, 可以在相同条件下比较不同吸附剂/水蒸气体系的介电吸收峰位置来了解水分子与不同吸附剂表面相互作用的情况.

人们对水蒸气在硅胶<sup>[1]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[2,3]</sup>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>和 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>等固体氧化物上吸附的介电性质曾作过较详细的研究. 从这些体系的介电等温线 ( $\epsilon'_m \sim p/p_0$ , 其中  $\epsilon'_m$  为混合体系的介电常数,  $p$  和  $p_0$  分别为吸附气体的压力和饱和蒸气压力.) 和介电吸收曲线中可以清楚地观察到一个特征, 即单层吸附水分子与吸附剂表面间有较强烈的结合, 其介电吸收峰出现在较低频处. 在单层以上, 随吸附水量的增加, 吸附水分子活动的自由度增大, 表现出在外电场中更容易定向, 相应的介电吸收峰逐渐向高频方向移动.

本文的目的是研究 MgO、CaO/水蒸气体系的介电性质, 并在尽可能相同的条件下比较一

1989年6月2日收到初稿, 1989年12月2日收到修改稿.

些氧化物吸附剂 ( $MgO, CaO, TiO_2$ ) 吸附水蒸气体系的介电性质, 试图进一步了解吸附水层与吸附剂表面之间的相互作用。

## 实 验 部 分

1. 样品 本实验中所用的固体吸附剂:  $MgO, CaO, Ca(OH)_2, TiO_2$  (锐钛矿型) 均为 A.R. 试剂。

样品的预处理: 首先在  $600^\circ C$  加热 3 小时, 紧接着在  $1mmHg$  真空干燥箱中保持 2 小时。

经预处理后的样品分别置于存放有不同饱和盐溶液的恒温封闭容器内, 使样品处于一定的  $p/p_0$  条件下吸附水蒸气。达到吸附平衡的时间通常为 20 小时左右, 最终以样品的电容量及介电损耗值基本不变为达到吸附平衡的依据。本实验中所选用的  $p/p_0$  列于表 1 中<sup>[6,7,8]</sup>。

表 1  $30^\circ C$  时, 几种饱和盐溶液的相对水蒸气压

Table 1 The relative vapour pressure of saturated solution of several salts at  $30^\circ C$ .

Salts	$LiCl \cdot 2H_2O$	$KF \cdot 2H_2O$	NaI	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	KI	NaCl
$p/p_0$	0.083	0.27	0.360	0.467	0.71	0.75

2. 样品介电频谱的测量 将达到吸附平衡的样品置于平行板电容器的两电极之间。电极直径为  $1.96cm$ 。为了消除低频段电导损耗的影响, 实验中采用阻塞电极。即在电极表面覆盖一薄层聚乙烯绝缘膜 (膜厚约  $25\mu m$ )。将装有样品的平行板电容器置于一具有恒温水夹套的金属容器内, 该容器内存放有相应的饱和盐溶液, 以使样品始终保持在相应的水蒸气压环境中。

在  $400Hz - 30kHz$  频率范围内, 用 QS-16 型电容电桥测量上述样品电容器的电容量  $C_x$  和损耗因素  $\tan\delta$ , 由此得到不同频率时样品的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$ 。在  $50kHz - 5MHz$  频率范围内, 用 CQ-9 型宽频带 Q 表, 按并联替代法测量无样品和有样品时谐振回路的 Q 值和电容, 由此计算出相应频率时样品的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$ <sup>[9]</sup>。由所得结果分别画出介电等温线 ( $\epsilon' \sim p/p_0$ ) 和介电吸收曲线 ( $\epsilon'' \sim \log f$ )。

## 结 果 与 讨 论

1. 介电等温线  $CaO, Ca(OH)_2$  和  $MgO, TiO_2$ /水蒸气体系的介电等温线 ( $f = 1kHz, T = 30^\circ C$ ) 分别示于图 1 和图 2 中, 通常, 介电等温线的形状与吸附量和交变电场的频率有关。根据吸附的研究, 一般当  $p/p_0$  大约为 0.1 时出现单层吸附。当外加交变电场的频率不太高, 被吸附的偶极分子足以来得及跟随外电场改变其偶极取向时, 介电等温线中的第一个台阶也常出现在  $p/p_0 \approx 0.1$  处, 两者基本吻合, 由此可以推测吸附体系的介电常数  $\epsilon'_m$  与吸附(水)量之间可能存在某种联系。

假定把吸附了水蒸气的固体氧化物体系当作一个二组分混合体系, 并且可以用 Lichtenecker 对数混合定理来处理<sup>[10]</sup>

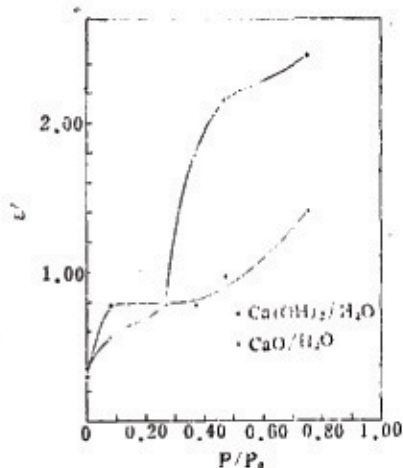


图1 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电等温线  
Fig.1 The dielectric isotherm of CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>/water vapour systems ( $f = 1\text{kHz}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ). ordinate  $\epsilon' \times 10^{-1}$

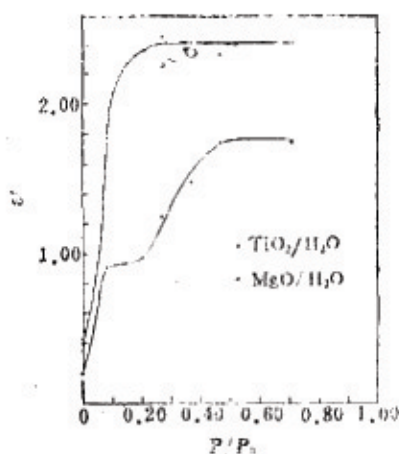


图2 MgO、TiO<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电等温线  
Fig.2 The dielectric isotherm of MgO, TiO<sub>2</sub>/water vapour systems ( $f = 1\text{kHz}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ). ordinate  $\epsilon' \times 10^{-1}$

$$\log \epsilon'_m = q_1 \log \epsilon'_1 + q_2 \log \epsilon'_2 \quad (3)$$

式中  $\epsilon'_1$  和  $\epsilon'_2$  分别为吸附剂和水的介电常数,  $\epsilon'_m$  为混合体系的介电常数,  $q_1$  和  $q_2$  分别为吸附剂相和被吸附相的体积分数。因为本实验中各吸附剂的比表面积较小, 因此实际上  $q_2 \ll q_1$  (实验测定有  $q_2 < 0.01$ ), 故  $q_1 \approx 1$ 。将  $\epsilon'_1$ 、 $\epsilon'_2$  和一定  $p/p_0$  时测定的  $\epsilon'_m$  代入(3)式, 可以求出相应的  $q_2$ 。结果表明, 计算值比实验值大1~2个数量级。这说明 Lichtenecker 对数混合定理对我们所研究的这类存在相互作用的体系是不适用的。

根据非均匀电介质体系中界面极化的 Maxwell-Wagner-Sillars 理论<sup>[11]</sup>, 对于一个非均匀电介质体系, 可以导出

$$\Delta \epsilon' = \epsilon'_m - \epsilon'_1 = K q_2 \quad (4)$$

式中

$$K = \frac{n^2 \epsilon'_1{}^2}{(n-1)\epsilon'_1 + \epsilon'_2} + \frac{n \epsilon'_1 (\epsilon'_2 - \epsilon'_1)}{(n-1)\epsilon'_1 + \epsilon'_2} \quad (5)$$

其中  $n$  为分散相的形状因子。当外电场的圆频率  $\omega$  一定, 而且  $\omega \ll \omega_{\max}$  时,  $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ , 此时(5)式可简化为

$$K = n \epsilon'_1 \quad (6)$$

下面我们通过一些近似计算来作进一步探讨。作为一种粗略处理, 我们把吸附在吸附剂颗粒表面上的水层当作扁椭球。当扁椭球的长轴 ( $a$  轴) 平行于外电场方向时,  $n \gg 1$ 。当扁椭球的短轴 ( $c$  轴) 平行于外电场方向时,  $n \approx 1$ 。若  $\epsilon'_1 = 5$ ,  $\Delta \epsilon' = 10$ ,  $q_2 = 0.01$ , 则  $K = 1000$ ,  $n = 200$ 。相当于长轴平行于外电场方向的很扁的椭球。由此可以推测, 只有接近平行于外电场方向的吸附剂颗粒表面上吸附的水层对体系的介电常数有大的贡献。而垂直于外电场方向的吸附剂颗粒表面上吸附的水层对体系的介电常数贡献不大。作为总的统计平均结果来说, 关系式  $\Delta \epsilon' \propto q_2$  仍然成立。至此, 我们依据 M-W-S 理论证明了在一定条件下  $\epsilon'_m$  与吸附量  $q_2$  之间存在近似的线性关系。这样介电等温线与吸附等温线的相似就不难理解了。

X射线分析表明,在 $p/p_0 = 0.083$ 时, CaO 吸水后即有部分变成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 但此时转变速度很慢, 一周内仍未完全转变. 当  $p/p_0 = 0.27$ 时, CaO 转变成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的反应即大大加快, 20小时内已全部转变. 由X射线衍射峰的半高宽计算得到此时的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是晶粒平均尺寸约为400Å的微晶. 吸水后样品体积明显膨胀. 因此, 当  $p/p_0 \geq 0.27$ 时, 实际上 CaO 已经转变成微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 介电等温线上  $p/p_0$  从 0~0.27 这一段内是 CaO 逐渐由表及里转变成微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的过程. 为了比较, 我们同时测定了通常的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /水蒸气体系的介电等温线和介电吸收曲线. 从图 1 中可以看到, 在相同  $p/p_0$  时, 微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的  $\epsilon''$  明显比普通  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的  $\epsilon''$  要大. 显然, 这是由于微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的比表面积比普通  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的要大, 因而在相同  $p/p_0$  时, 前者的吸附(水)量比后者的大. 此外, 微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /水蒸气体系的  $\epsilon'$  随  $p/p_0$  增加而增大比普通  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /水蒸气体系的更快. 后者在一段  $p/p_0$  范围内几乎不变, 一直到  $p/p_0 > 0.4$  后才随之逐渐增大.

MgO 与 CaO 不同. X射线分析表明, 在可检测的灵敏度范围内 ( $<1\%$ ) 没有发现有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  生成. 这至少说明水只是吸附在 MgO 颗粒表面上, 没有进入 MgO 颗粒的体相反应生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . 在介电等温线上, 当  $p/p_0 > 0.3$  时,  $\epsilon'_{\text{CaO}} > \epsilon'_{\text{MgO}}$ . 在  $p/p_0 \approx 0.50$  时, MgO/水蒸气体系的  $\epsilon'$  已达最大, 亦即吸附已趋饱和, 而微晶  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /水蒸气体系的  $\epsilon'$  仍继续随  $p/p_0$  增加而增大.

$\text{TiO}_2$ /水蒸气体系的介电等温线在较低  $p/p_0$  时即快速上升, 其介电常数很快趋于一定值, 而且比其他几个固体氧化物/水蒸气体系相应的介电常数都高. 这可能是由于  $\text{TiO}_2$  的颗粒更细、比表面积相对更大的缘故(约  $8 - 10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). 同时也可能与水分子和  $\text{TiO}_2$  表面间的相互作用较弱, 因而更易在交变电场中定向有关, 这在它们的介电吸收曲线中也得到佐证.

2. 介电吸收曲线 MgO/水蒸气体系的介电吸收曲线示于图 3 中. 随  $p/p_0$  增加, 体系的介电吸收峰 ( $f_{\text{max}}$ ) 逐渐向高频方向移动. 当  $p/p_0 = 0.083$  时, 相应的  $f_{\text{max}} \approx 500\text{Hz}$ . 与

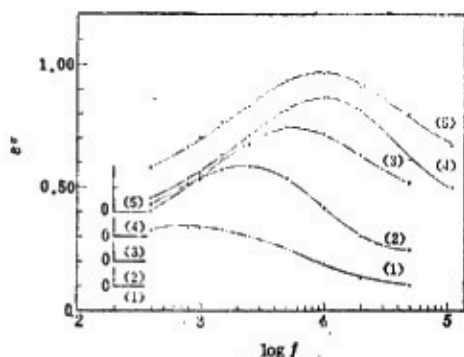


图3 MgO/水蒸气体系的介电吸收曲线  
Fig.3 The dielectric absorption curve of MgO/water vapour system ( $T = 30^\circ\text{C}$ )  $p/p_0$ : 1) 0.083, 2) 0.27, 3) 0.368, 4) 0.467, 5) 0.71.

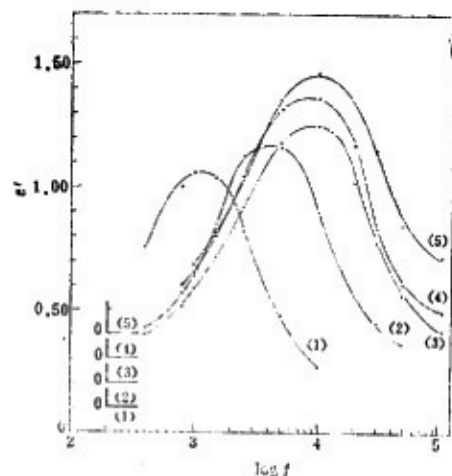


图4  $\text{TiO}_2$ /水蒸气体系的介电吸收曲线  
Fig.4 The dielectric absorption curve of  $\text{TiO}_2$ /water vapour system. ( $T = 30^\circ\text{C}$ )  $p/p_0$ : 1) 0.083, 2) 0.27, 3) 0.368, 4) 0.467, 5) 0.71

图4中所示的TiO<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电吸收曲线相比较,当 $p/p_0$ 较低时,  $(f_{\max})_{\text{TiO}_2} > (f_{\max})_{\text{MgO}}$ ,  $(\epsilon''_{\max})_{\text{TiO}_2} > (\epsilon''_{\max})_{\text{MgO}}$ . 说明第一层吸附水与MgO表面的结合比与TiO<sub>2</sub>表面的结合要强得多. MgO表面的单层吸附很可能是化学吸附.

CaO和Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电吸收曲线分别示于图5和图6中. 正如前所述,当 $p/p_0 \geq 0.27$ 时, CaO已完全转变成微晶Ca(OH)<sub>2</sub>. 但这两个体系的介电性质仍存在明显差异,主要表现在:

在微晶Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系中,当 $p/p_0 < 0.50$ 时,随 $p/p_0$ 增加,体系相应的 $f_{\max}$ 较明显向高频方向移动,至 $p/p_0 \approx 0.50$ 时,体系的 $f_{\max}$ 已趋于极大. 此后,该体系的 $f_{\max}$ 不再随 $p/p_0$ 增加而明显向高频方向移动. 在普通Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系中,当 $p/p_0 \leq 0.50$ 时,相应的 $f_{\max}$ 随 $p/p_0$ 增加变化不大,直至 $p/p_0 > 0.75$ 时, $f_{\max}$ 才随 $p/p_0$ 增加而明显向高频方向移动.

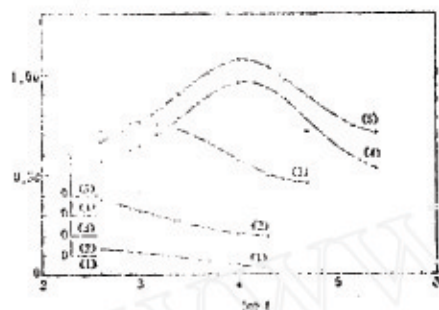


图5 CaO/水蒸气体系的介电吸收曲线  
Fig.5 The dielectric absorption curve of CaO/water vapour system  
( $T = 30^\circ\text{C}$ )  $p/p_0$ : 1) 0.083, 2) 0.27, 3) 0.368, 4) 0.467, 5) 0.75.

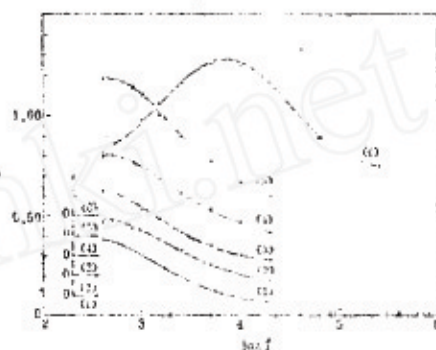


图6 Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电吸收曲线  
Fig.6 The dielectric absorption curve of Ca(OH)<sub>2</sub>/water vapour system  
( $T = 30^\circ\text{C}$ )  $p/p_0$ : 1) 0.083, 2) 0.27, 3) 0.368, 4) 0.467, 5) 0.75, 6) 0.85.

二种Ca(OH)<sub>2</sub>性质上的差异主要是由于其亚微观结构不同产生的. 微晶Ca(OH)<sub>2</sub>的比表面积比普通结晶Ca(OH)<sub>2</sub>的要大. 同时由于微晶态中存在的结构缺陷可能使其表面活性增强, 因而更容易吸附水蒸气. 微晶粒之间亦可能形成一些毛细孔道, 因此微晶Ca(OH)<sub>2</sub>的介电等温线与硅胶的<sup>[1]</sup>有某些类似之处.

MgO、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电吸收峰比TiO<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电吸收峰明显要宽. 同时在低 $p/p_0$ 段, TiO<sub>2</sub>/水蒸气体系的介电弛豫时间 $\tau$ 比MgO、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>/水蒸气体系的 $\tau$ 更短(见表2). 这些说明水在MgO、CaO及Ca(OH)<sub>2</sub>表面上的吸附情况更复杂, 可能既有化学吸附, 又有物理吸附. 被吸附的水分子受吸附剂表面的作用力不同, 因而在交变电场中定向的难易程度不同, 使弛豫时间有一定分布, 因而介电吸收峰变宽.

由以上结果可知, 对于不同的固体氧化物/水蒸气体系在达到单层吸附或低 $p/p_0$ 区时, 它们的介电弛豫时间不同反映被吸附的水分子受吸附剂表面束缚的强弱不同. 弛豫时间 $\tau$ 越长表面被吸附的水分子受束缚越厉害. 多层吸附的水受吸附剂表面力场的束缚较弱, 活动的自由度较大, 接近于自由水分子, 它们在交变电场中的定向受吸附剂本身性质的影响较小. 因此不同固体氧化物/水蒸气体系当 $p/p_0$ 增大到足以产生多层吸附时, 相应的弛豫时间趋于一致. 关于介电性质的研究从不同角度为我们了解吸附剂的表面状态及其与吸附水分子之间的相互作用提供了有益的信息.

表2 几种固体氧化物/水蒸气体系在不同  $p/p_0$  时的介电弛豫时间 ( $\tau/\mu\text{s}$ )

Table 2 The dielectric relaxation times of some solid oxide/water vapour systems at different  $p/p_0$ .

$p/p_0$	$\tau/\mu\text{s}$					
	0.083	0.27	0.368	0.467	0.71	0.75
TiO <sub>2</sub>	180	46	20	18	15	/
MgO	/	63	32	16	16	/
CaO	/	/	180	13	/	13

### 参 考 文 献

- [1] Kurosaki, S., *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 320.  
 [2] Morimoto, T., Iwaki, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1987, 83, 943.  
 [3] Iwaki, T., Morimoto, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1987, 83, 957.  
 [4] Kondo, S., Muroya, M., Fujiwara, H., Yamaguchi, N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, 46, 1362.  
 [5] McCafferty, E., Pravidic, V., Zettlemyer, A.C., *Trans. Faraday Soc.*, 1970, 66, 1720.  
 [6] Carr, D.S., Harris, B.L., *Industrial and Eng. Chem.*, p. 2014, 1943.  
 [7] Alexander, S., Alan, W.C. Menzies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, 32(8), 897.  
 [8] Edward, W. Washburn ed., "International Critical Table of Numerical Data Physics, Chemistry and Technology", Vol. III., N.Y., 1928.  
 [9] 程虎民, 刘翠, *激光科学与光化学*, 1988, (3), 6.  
 [10] Lichtenecker, K., *Physik. Z.*, 1926, 27, 115; 1936, 37, 906.  
 [11] Sillars, R.W., *IEEE J.*, 1987, 80, 378.

## ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF SEVERAL SOLID OXIDE/WATER VAPOUR SYSTEMS

Cheng Humin\* Wu Aiyin Gu Tiren

(Institute of Physical Chemistry, Peking University)

### ABSTRACT

The dielectric isotherms and the dielectric absorption curves of MgO, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> have been measured at frequency from 400 Hz to 5 MHz in the present of water vapour ( $p/p_0 = 0$  to 0.75). Based on the Maxwell-Wagner-Sillars' theory, the general relation between adsorption and dielectric constant of these systems has been discussed. The differences in dielectric properties were observed for these solid oxides mentioned above. In addition, X-ray analysis showed that after adsorption of water vapour, the calcium oxide changed into crystallite calcium hydroxide. However, the dielectric properties of this sort of calcium hydroxide are different from general Ca(OH)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system. The results were explained preliminarily. It is concluded that from the studies of dielectric properties the useful informations about surface state of adsorbents and interactions between adsorbent and adsorbate can be obtained.