

胶体溶液介电特性研究

倪福生¹, 顾国庆², 陈康民³

(1. 河海大学机电工程学院, 江苏 常州 213022; 华东师范大学信息科学技术学院, 上海 200062;
3. 上海理工大学动力工程学院, 上海 200093)

摘要 采用修正的 Schurr 模型描述胶体溶液中的离子输运过程, 计算分析了胶体溶液介电常数和电导率的低频和高频特性. 研究表明, 胶体溶液的介电常数在低频率下的超高增益现象, 只有在颗粒相(含表面层)电导率远小于基质溶液(电解质溶液)电导率的情况下才会出现. 理论计算结果与实验资料吻合较好.

关键词 胶体溶液; 介电常数; 电导率

中图分类号: O648.12 文献标识码: A 文章编号: 1000-198X(2003)01-0111-04

胶体是物质以一定分散程度存在的一种状态. 胶体分散体系在生物界和非生物界都普遍存在, 在实际生活和生产中占有重要的位置. 在石油、冶金、造纸、橡胶、塑料、肥皂等工业部门, 以及在生物、土壤、医药、气象、地质等学科中都广泛接触到与胶体分散体系有关的问题. 其中胶体介电常数随频率变化的色散现象, 是胶体分散体系丰富的研究内容之一. 研究胶体溶液介电特性有两个困难, 一是体系中的电流不是由电子而是由离子的传导产生的; 其次是颗粒在高浓度情况下, 粒子间的相互作用十分复杂. 因此, 已有的理论研究几乎完全局限在低颗粒浓度的范围内^[1~6]. 恰当地描述离子输运过程并考虑高浓度时颗粒间的相互作用, 准确计算体系的有效介电常数和有效电导率, 对于胶体的工程应用至关重要. 关于胶体介电常数在低频率下的超高增益行为, 很早就已发现^[1~3]. 对于含粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 的球形颗粒胶体溶液, 其介电常数在 $1\ \text{kHz}$ 以下可以达到 10^4 以上. 这一现象一直没有得到令人满意的解释^[4]. 本文采用 Schurr 离子输运模型^[3]并略加修正, 应用配置法突破颗粒高浓度限制^[7], 成功地计算了胶体溶液的介电常数和电导率的低频和高频特性. 研究表明, 胶体溶液的介电常数在低频率下的超高增益现象, 只有在颗粒相(含表面层)电导率远小于基质溶液(电解质溶液)电导率的情况下才会出现. Schurr 离子输运模型是在 O'konski 以及 Schwan 和 Schwarz 模型的基础上建立起来的, 为检验 Schurr 模型的合理性, 本文还将理论计算结果与实验资料进行了比较分析.

1 运动方程和边界条件

假定颗粒(半径为 a)和基质溶液具有均匀一致的体电导率和体介电常数, 这样在外加电场作用下, 两相介质中将不产生空间电荷, 电势服从拉普拉斯方程:

$$\nabla^2 \phi_s = 0 \quad r < a \quad (1)$$

$$\nabla^2 \phi_e = 0 \quad r > a \quad (2)$$

下标 s, e 分别代表颗粒相和基质溶液相. 在两相界面上, 势是连续的:

$$\phi_s = \phi_e \quad r = a \quad (3)$$

为确定颗粒表面电荷密度分布, 还需建立一个微分方程. 该方程与悬浮液中离子输运的物理过程有关^[1~6]. 若沿极轴方向施加交变电场 $E = E_0 e^{i\omega t}$, 则颗粒周围的离子氛在外加电场的作用下将产生极化, 导致颗粒表面电荷重新分布. 在低浓度条件下, 离子氛的极化只沿极轴方向进行. 但在颗粒高浓度时, 颗粒表面沿 φ 方向的切向电场不再均匀, 从而也对离子迁移作出贡献. 因此, 需对低浓度下的 Schurr 离子输运模型进行修正. 方程如下^[3,8]:

$$\epsilon_s \frac{\partial \psi_s}{\partial r} - \epsilon_e \frac{\partial \psi_e}{\partial r} = (\sigma_t + e_0 \bar{\sigma}) \quad r = a \tag{4}$$

$$i\omega\sigma_t = \frac{\lambda}{a^2 \sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{\sin\theta \partial \psi_s}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial^2 \varphi} \right] + \frac{k_e \partial \psi_e}{\partial r} - \frac{k_s \partial \psi_s}{\partial r} \quad r = a \tag{5}$$

$$i\omega e_0 \bar{\sigma} = \frac{e_0 u k T}{a^2 \sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial\theta} + \frac{e_0 \sigma_0}{k T} \sin\theta \frac{\partial \psi_s}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \bar{\sigma}}{\partial^2 \varphi} + \frac{e_0 \sigma_0}{k T} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial^2 \varphi} \right] \quad r = a \tag{6}$$

式中： e_0 ——基本电荷， $e_0 = 1.6 \times 10^{-19}$ C； k_s, k_e ——颗粒和基质溶液电导率，S/m； ϵ_s, ϵ_e ——颗粒和基质溶液相对介电常数； λ ——颗粒表面电导，与电场频率无关，数量级约为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ S； σ_t ——颗粒表面由真实电流（线单元密度）的散度产生的自由电荷面密度，C/m²； σ_0 ——颗粒表面反号离子平均数密度，数量级为 10^{17} 个/m²； $\bar{\sigma}$ ——颗粒表面反号离子数密度对 σ_0 的偏移； u ——颗粒表面反号离子机械迁移率或离子淌度（速度/单位力），数量级为 10^{11} m²/(s·V)； k ——波尔兹曼常数， $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K； T ——绝对温度，K。

颗粒在高浓度条件下粒子间的相互作用，给上述问题的求解带来极大的困难。为克服这一困难，本文用球谐函数对场量 $\psi_s, \psi_e, \sigma_t, \bar{\sigma}$ 围绕某个颗粒进行展开，试图寻求该问题的级数解。展开式中共有 5 组未知系数，应用边界条件(3)(4)(5)和(6)后，尚有一组系数待定。这组系数与颗粒在基质溶液中的悬浮方式以及颗粒的体积浓度有关。为便于洞悉问题的物理本质而又不使数学求解过于复杂，本文假定三维球形颗粒周期性地悬浮在基质溶液中。这种周期性结构模型常用来分析多相体系中颗粒之间的相互作用^[9~10]。依据周期性边界条件，应用配置法建立一组代数方程，确定剩余的一组系数。有关配置法的基本思想及其计算技术可参阅文献[7, 11, 12]。

2 介电色散特性

胶体溶液的有效复电导率 σ^* 可定义为^[9, 10]：

$$j = \sigma^* E \tag{7}$$

$$\sigma^* = k^* + i\omega\epsilon^* \epsilon_0$$

其中： k^* ——有效电导率； ϵ^* ——有效介电常数； ϵ_0 ——真空介电常数， $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m； j ——元胞平均电流密度； E ——元胞平均电场强度。

为便于分析，定义单位体积浓度(C)下介电常数相对增益和电导率相对增益分别为

$$\frac{\Delta\epsilon/\epsilon_e}{C} = \frac{(\epsilon^* - \epsilon_e)/\epsilon_e}{C} \quad \frac{\Delta k/k_e}{C} = \frac{(k^* - k_e)/k_e}{C} \tag{8}$$

由 Schurr 离子输运模型给出的胶体介电常数和电导率的频率色散特性如图 1 所示。有关特性参数为： $C = 15\%$ ， $2a = 0.557 \mu\text{m}$ ， $k_e = 0.01469$ S/m， $T = 296$ K， $\sigma_0 = 2 \times 10^{17}$ 个/m²， $u = 1.3 \times 10^{11}$ m²/(s·V)。该图表明 (a) 在直至 10^{11} Hz 的频率范围内，胶体有效介电常数和有效电导率的增益特性两度出现色散，色散特征频率分别位于低频率区和高频率区；(b) 两相电导率比值 $R_k = (k_s + 2\lambda/a)/k_e$ 对上述增益特性的影响十分显著。

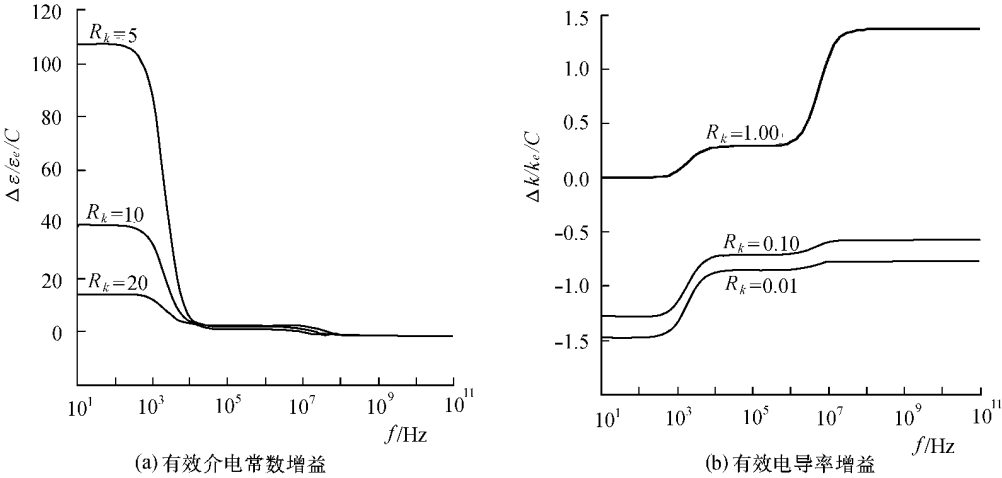


图 1 胶体介电常数和电导率增益的频率特性

Fig.1 Frequency properties of dielectric constant and conductivity increment

由图 1(a)可见,随着 R_k 的减小,低频率区胶体有效介电常数迅速增大.数值计算表明,当 R_k 下降到 10^{-1} 数量级时,低频率下的 $\Delta\epsilon/\epsilon_e/C$ 可高达 10^3 量级.这一结果与实测资料相符.

Schwan 和 Schwarz 等人对胶体颗粒悬浮液在低频率下的电学性质进行了详细的实验研究,实验用样品的颗粒体积浓度高达 30%^[1,2].据实验测量,对于含粒径为 $1\mu\text{m}$ 的球形颗粒样品的悬浮液,其有效介电常数在 1 kHz 以下可高达 10^4 以上.图 2 为本文配置法计算结果与上述实验资料的对比.胶体溶液特性: $C=22\%$, $T=296\text{ K}$, $2a=1.17\mu\text{m}$, $k_e=0.081\text{ S/m}$ (KCl 溶液), $k_s=\alpha$ (聚苯乙烯), $\epsilon_s=2.5$ (聚苯乙烯), $\epsilon_e=78.0$ (水),离子输运模型参数为: $\lambda=1.7\times 10^{-9}\text{ S}$; $\sigma_0=2.2\times 10^{17}\text{ 个/m}^2$; $u=1.3\times 10^{11}\text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$;两相电导率比值: $R_k=(k_s+2\lambda/a)/k_e=0.072\ll 1$.数值计算中,模型参数 λ , σ_0 , u 的取值均位于根据实验资料所确定的范围内^[1,2].图 2 表明,计算与实验结果基本吻合,但实验曲线比计算曲线平坦.这种现象说明电导和介电色散对应一个连续的弛豫时间谱而不是单一的弛豫时间.实验还表明,即使对于颗粒大小极其均匀的单分散系统,弛豫时间也不是单一的^[1].对此, Schurr 模型尚不能解释.图中 ϵ_∞^* , k_0^* 分别表示胶体高频极限 ($\omega\rightarrow\infty$) 有效介电常数和低频极限 ($\omega\rightarrow 0$) 有效电导率.

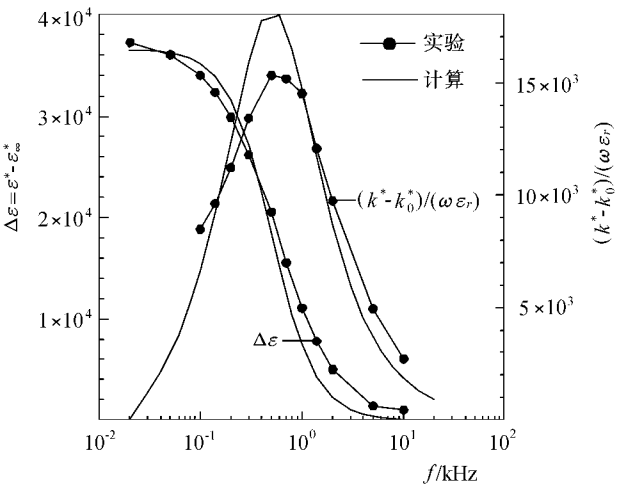


图 2 介电常数低频色散及低频介电损耗

Fig.2 Low-frequency dielectric dispersion and dielectric loss

3 结 论

- a. 胶体溶液中两相电导率的比值对胶体溶液的介电特性有很大影响,并且只有当颗粒相的电导率(包括颗粒体电导率 k_s 和颗粒层面电导率 $2\lambda/a$)远小于基质溶液的电导率 k_e 时,胶体溶液才具有极高的低频介电常数增益.
- b. 理论计算与实验资料的对比表明,修正的 Schurr 离子输运模型基本上能描述胶体中的离子输运过程.对于实验揭示的存在弛豫时间谱的现象,该模型仍不能给予解释.本文的配置法,为评价任意颗粒浓度条件下其他离子输运模型的合理性提供了一条有效途径.

参考文献:

[1] SCHWAN H P, SCHWARZ G, MACZUK J, et al. On the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution [J]. J of Physical Chemistry, 1962, 66: 2626—2635.

[2] SCHWARZ G. A theory of the low frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution [J]. J of Physical Chemistry, 1962, 66: 2636—2642.

[3] SCHURR J M. On the theory of the dielectric dispersion of spherical colloidal particles in electrolyte solution [J]. J of Physical Chemistry, 1964, 68: 2407—2413.

[4] FIXMAN M. Charged macromolecules in external fields I: The sphere [J]. J of Chemical Physics, 1980, 72: 5177—5186.

[5] CHEW W C, SEN P N. Dielectric enhancement due to electrochemical double layer: Thin double layer approximation [J]. J of Chemical Physics, 1982, 77(9): 4683—4693.

[6] CARRIQUE F, CRIADO C, DELGADO A V. Analysis of some dielectric properties of colloidal suspensions [J]. J of Colloid and Interface Science, 1993, 156: 117—120.

[7] NI Fu-sheng, GU Guo-qing, CHEN Kang-min. Effective ac conductivity of a suspension of charged particles in electrolyte solution by collocation method [J]. Chinese Physics Letter, 1995, 12: 438—441.

[8] 倪福生. 叶轮机械多相工质输运性质的理论研究 [D]. 上海: 上海理工大学, 1996.

[9] GU Guo-qing, TAO Rui-bao. Effective thermal conductivity of nonlinear composites [J]. J of Applied Physics, 1988, 64: 2968—2972.

[10] GU Guo-qing, YU Jian-hua. Effective conductivity of nonlinear composites [J]. Physical Review B, 1992, 46: 4502—4507.

- [11] GU Guo-qing. Calculation methods for effective conductivity of periodic composite media[J]. J Physics D: Applied Physics, 1993, 26: 1371—1377.
- [12] LARSON R E, HIGDON J J L. A periodic grain consolidation model of porous media[J]. Physical Fluids, 1989, A1: 38—46.

Study on dielectric property of colloidal solutions

NI Fu-sheng¹, GU Guo-qing², CHEN Kang-min³

(1. College of Mechanical & Electrical Engineering, Hohai Univ., Changzhou 213022, China;

2. College of Information Technology, East China Normal Univ., Shanghai 200062, China;

3. College of Power Engineering, Shanghai Univ. of Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A revised Schurr model was used to describe the ionic transport process in colloidal solutions, and the low and high frequency properties of the dielectric constant and conductivity of colloidal solutions were calculated and analyzed. The results show that the ultra-high increment of the dielectric constant of colloidal solutions at low frequency occurs only under the condition that the conductivity of grains (including surface layer) is far smaller than that of matrix solutions (dielectric solutions), and that the calculated results are in good agreement with the test data.

Key words: colloidal solution; dielectric constant; conductivity

《水资源保护》征订启事

(CN32-1356/TV, ISSN1004-6933, 双月刊, 邮发代号 28—298)

《水资源保护》是由环境水利研究会与河海大学共同主办的, 以技术性为主, 兼顾学术性和管理性的技术性期刊, 是全国唯一的水资源保护方面的专业性期刊。1985年创刊, 国内外公开发行。本刊以宣传贯彻国家的水资源保护方针政策, 反映国内外水资源保护的先进科学技术, 促进我国水资源保护和管理以及水环境保护工作为宗旨。其主要任务是探讨我国水资源保护的技术政策、科学技术、宏观管理及生产实践中的重大问题; 及时反映国内外在水资源保护领域中的新颖实用技术和科技信息, 推广全国各地在水资源保护工作中的成果和经验, 报道有关国内外学术会议、技术交流等消息动态。

主要刊登内容: 水资源保护、管理、评价、监测、优化配置、节约以及水环境污染控制和水环境监测仪器等方面的文章, 主要栏目有科技政策、综合述评、学术研究、工程措施、成果推广、经验交流、专题讲座、国外动态等。

主要读者对象: 从事水资源保护工作的水利、环保及相关领域的工作者, 有关工程技术、科研人员、管理干部以及大专院校的师生。

《水资源保护》全年定价 36 元, 每逢单月 30 日出版, 可在全国各地邮局办理订阅。

其他订阅方式:

(1) 邮局汇款: 请将订单和邮签与汇款单仔细填好后寄回本刊编辑部(请注明订阅《水资源保护》杂志), 未收到订单者亦可向编辑部函索订单。

(2) 银行汇款: 开户行中国工商银行南京宁海路分理处, 河海大学 4301011409001024513 (请注明订阅《水资源保护》杂志), 编辑部收款后即开具正式发票。

编辑部地址 210098 南京市西康路 1 号 河海大学, 联系电话 (025) 8786642。