

УДК 538.955, 541.18

А.О. ИВАНОВ, Е.В. КРУТИКОВА, Е.А. ЕЛФИМОВА

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННОСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОКОЛЛОИДОВ¹**

Работа посвящена описанию термодинамических свойств ионностабилизированных ферроколлоидов: осмотическому давлению и фазовому расслоению при различных концентрациях электролита в системе. На основе термодинамической теории возмущений построена математическая модель, описывающая свойства системы. Данные теоретической модели хорошо согласуются с результатами экспериментов.

Ключевые слова: ионностабилизированные ферроколлоиды, осмотическое давление, фазовое расслоение, концентрация электролита.

Ионностабилизированными ферроколлоидами (феррожидкостями, магнитными жидкостями) называются взвеси частиц ферро- и ферритмагнитных материалов в полярных носителях [1]. Агрегативная устойчивость ионных феррожидкостей достигается за счет адсорбции зарядов на поверхностях феррочастиц. При контакте раствора электролита с другой фазой, даже в отсутствие внешнего электрического поля, происходит спонтанное перераспределение ионов между двумя фазами, в результате чего в окрестности границы раздела возникает двойной электрический слой (ДЭС) ионов [2]. Структура ДЭС зависит от особенностей каждой конкретной системы, ее специфика связана в основном с той ее частью, которая сосредоточена непосредственно на поверхности раздела и толщина которой не превышает нескольких ангстрем. В эту часть ДЭС входит заряд смежной с раствором фазы и заряд специфически адсорбированных ионов – так называемая плотная часть двойного слоя. Диффузная же, т.е. объемно-поверхностная часть ДЭС при умеренных концентрациях ионов в растворе не зависит от механизма формирования поверхностного заряда. Она определяется только величиной заряда и имеет примерно одинаковое, достаточно хорошо изученное и относительно простое строение.

В данной работе описываются термодинамические свойства ионностабилизированных феррожидкостей (осмотическое давление и фазовое расслоение) при различных концентрациях электролита. Изменение концентрации электролита всего на один порядок приводит к кардинальному изменению поведения системы. Свойства ионных ферроколлоидов описываются на базе термодинамической теории возмущений.

Осмотическое давление ионных ферроколлоидов

Основные идеи статистико-термодинамической модели рассмотрим на примере монодисперсной системы сферических феррочастиц, числовая концентрация которых равна n . Феррочастицы моделируем дипольными мягкими сферами. Гидродинамический диаметр феррочастиц d_h состоит из твердого металлического ядра d_s и слоя адсорбированных на поверхность частиц зарядов. Между частицами в ионных ферроколлоидах возникают следующие взаимодействия:

- 1) ван-дер-ваальсово притяжение:

$$U_w(r) = -\frac{A}{12} \left(\frac{d_s^2}{r^2} + \frac{d_s^2}{r^2 - d_s^2} + 2 \ln \frac{r^2 - d_s^2}{r^2} \right), \quad (1)$$

где A – постоянная Гамакера; r – расстояние между центрами сферических феррочастиц;

- 2) диполь-дипольное взаимодействие магнитных моментов феррочастиц:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант № PG07-005-02), РФФИ (грант № 08-02-00647), гранта АВЦП № 2.1.1/1535, ФАНИ г/к 02.740.11.0202.

$$U_{\text{dip}}(ij) = - \left(3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j)}{r^3} \right), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j. \quad (2)$$

Это взаимодействие является нецентральным, поскольку зависит не только от расстояния r между центрами частиц, но и от их взаимного расположения \mathbf{r} и ориентации магнитных моментов \mathbf{m}_i и \mathbf{m}_j . Поэтому диполь-дипольное взаимодействие не может быть однозначно отнесено к межчастичному отталкиванию или притяжению;

3) электростатическое отталкивание [2, 3]:

$$U_e(ij) = 4\epsilon d_i d_j \left(\frac{kT}{q} \right)^2 \text{th} \left(\frac{\psi_0(i)}{4} \right) \text{th} \left(\frac{\psi_0(j)}{4} \right) \frac{\exp(-\kappa(r - d_{hi}))}{r}. \quad (3)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора; q – заряд иона; kT – тепловая энергия; d_{hi} – диаметр i -частицы с учетом слоя адсорбированных ионов; $\kappa = (8\pi q^2 C / \epsilon \kappa T)^{1/2}$ – параметр Дебая, а κ^{-1} – радиус дебаевской экранировки; C – концентрация ионов заряда q . Безразмерный электрический потенциал поверхности частиц ψ_0 связан с поверхностной плотностью Σ адсорбированных зарядов [2]:

$$\Sigma \approx \frac{\epsilon kT}{4\pi q} \frac{2 + \kappa d}{d} \frac{\text{sh}(2\psi_0 \sqrt{B})}{2\sqrt{B}}, \quad (4)$$

$$B = \frac{(\kappa \cdot d/2)^2}{2} \left(2 \exp(4\kappa \cdot d/2) \text{Ei}(4\kappa \cdot d/2) - \exp(2\kappa \cdot d/2) \text{Ei}(2\kappa \cdot d/2) \right),$$

$$\text{Ei}(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz.$$

Это приближенное выражение является весьма точным в достаточно широком диапазоне соотношений между диаметром частиц и толщиной двойного электрического слоя [3].

Для построения свободной энергии F ионной феррожидкости используется метод термодинамической теории возмущений [3, 4], основанный на идее о том, что межчастичное притяжение вносит некоторые поправки в свободную энергию F_r базовой системы частиц, взаимодействующих только посредством отталкивающего потенциала. Соответственно суммарную центральную потенциальную энергию взаимодействия $U_e + U_w$ разделяем на две части – взаимодействие отталкивания U_r и притяжения U_a :

$$U_r(r) = \begin{cases} U_e(r) + U_w(r), & 0 < r \leq d_r, \\ 0, & r > d_r; \end{cases} \quad (5)$$

$$U_a(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r \leq d_r, \\ U_e(r) + U_w(r), & d_r < r \leq d_h, \\ U_w(r), & r > d_h, \end{cases}$$

где d_r – корень уравнения $U_e(d_r) + U_w(d_r) = 0$, который всегда принадлежит интервалу $d_s < d_r < d_h$. Тогда свободная энергия системы представима в следующем виде:

$$F = -NkT \ln \frac{\text{sh} \alpha}{\alpha} + F_r - NkT \phi_s G(T, H) + \dots, \quad (6)$$

$$G(T, H) = \frac{1}{2\nu_s} \left(\frac{\alpha}{\text{sh} \alpha} \right)^2 \int d\mathbf{r} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left[-\frac{U_a(r) + U_{\text{dip}}(12)}{kT} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(-\frac{U_a(r) + U_{\text{dip}}(12)}{kT} \right)^2 + \dots \right] g_r(r) \exp \left[\frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{H})}{kT} \right]. \quad (7)$$

Здесь $\alpha = mH/kT$ – параметр Ланжевена; первое слагаемое в правой части имеет смысл свободной энергии идеального парамагнитного газа феррочастиц; $v_s = \pi d_s^3/6$ – объем металлического ядра феррочастицы и $\varphi_s = m v_s$ – объемная концентрация твердой фазы; $g_r(r)$ – парная функция распределения базовой системы частиц. В выражении для $G(T, H)$ необходимо производить усреднение по всем возможным расположениям частиц относительно друг друга (интеграл dr) и по всем ориентациям магнитных моментов двух случайно выбранных феррочастиц с номерами 1 и 2 (интегралы $d\Omega_1$ и $d\Omega_2$).

Трудность в вычислении свободной энергии базовой системы F_r может быть преодолена с помощью аппарата [5], позволяющего заменить систему упруго отталкивающихся частиц на систему твердых сферических частиц, имеющих эффективный диаметр d_e :

$$d_e = d_s + \int_{d_s}^{d_r} \left(1 - \exp\left(-\frac{U_r(r)}{kT}\right) \right) dr, \quad (8)$$

и заменить в свободной энергии (6) значение F_r на свободную энергию $F_{hs}(\varphi_e)$ жидкости твердых сфер эффективного диаметра d_e . Последняя свободная энергия зависит от объемной концентрации $\varphi_e = \pi d_e^3/6$.

При относительно низких концентрациях электролита ($C \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л) кулоновское отталкивание заряженных феррочастиц экранируется слабо и проявляется на больших расстояниях между частицами (кривая 1 на рис. 1). В этом случае эффективный диаметр d_e твердых сфер существенно превышает диаметр металлических частиц d_s , соответственно эффективная объемная концентрация частиц с диаметром d_e оказывается в несколько раз больше, чем объемная доля твердой фазы в феррожидкости. За счет этого осмотическое давление феррочастиц $P = \frac{-\partial F}{\partial V}$ резко нарастает (на два десятичных порядка) при увеличении концентрации металлических частиц от 1 до 10 % (см. рис. 2). Такое поведение осмотического давления было обнаружено ранее в экспериментальной работе [6], где была исследована взвесь магнитных наночастиц магемита в водной среде, диаметр которых колеблется от 3 до 15 нм, на поверхность частиц адсорбированы молекулы трисодиум цитрата.

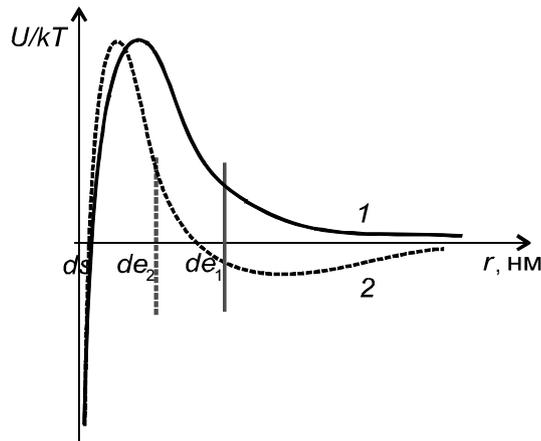


Рис. 1. Схематическое изображение суммарного потенциала энергий взаимодействия в системе при различных концентрациях электролита. Вертикальные прямые обозначают эффективный диаметр d_e при соответствующей концентрации C : кр. 1 – концентрация электролита $C \approx 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л; кр. 2 – $C \approx 10^{-1}$ моль/л

На рис. 2 показана зависимость осмотического давления от объемной концентрации феррофазы при различных концентрациях ионов. Крестиками указаны экспериментальные данные [6], кривые показывают результаты рассматриваемой модели. Рис. 2, а соответствует концентрации электролита $C = 0,0025$ моль/л, а рис. 2, б – $C = 0,01$ моль/л. Осмотическое давление рассчитано на основе бидисперсной модели дипольных мягких сфер. Анализ графиков показывает, что при од-

ной и той же концентрации феррочастиц ϕ с увеличением концентрации электролита C осмотическое давление в магнитной жидкости падает. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными работы [6].

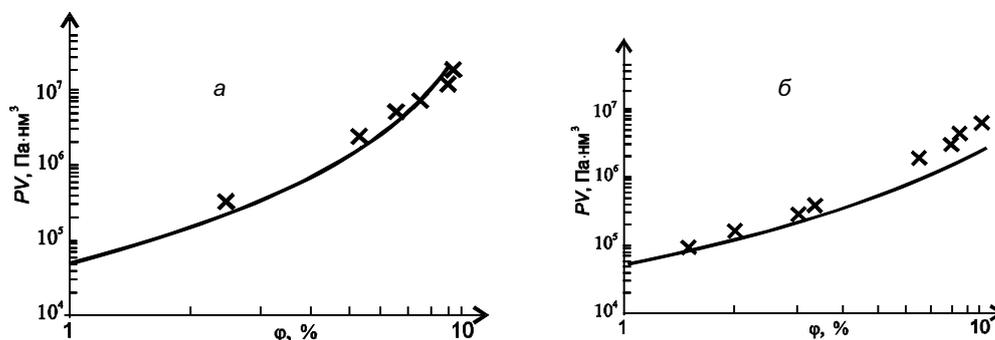


Рис. 2. Зависимость осмотического давления от концентрации феррочастиц при различных концентрациях электролита. Крестиками указаны экспериментальные данные [6], кривые показывают результаты рассматриваемой модели: $a - C = 0,0025$ моль/л; $b - C = 0,01$ моль/л

Фазовое расслоение ионных ферроколлоидов

Для достаточно высоких концентраций электролита ($C > 0,1$ моль/л) наблюдается сильное экранирование кулоновского отталкивания, при этом характерная толщина двойного слоя намного меньше диаметра частиц d_s , и $d_e \approx d_s$, что показывает график на рис. 3, где изображена зависимость отношения диаметров d_e/d_s от концентрации электролита C . За счет сужения области отталкивания проявляется достаточно глубокая потенциальная яма, связанная с притяжением Ван-дер-Ваальса и магнито-дипольным взаимодействием (кривая 2 на рис. 1). Глубина этой ямы увеличивается с ростом концентрации электролита в системе (становится порядка kT), что и является физико-химической причиной явления фазового расслоения феррожидкостей под влиянием избыточного электролита. Фазовое расслоение аналогично конденсационному фазовому переходу первого рода в молекулярных системах и сопровождается появлением микрокапельных агрегатов.

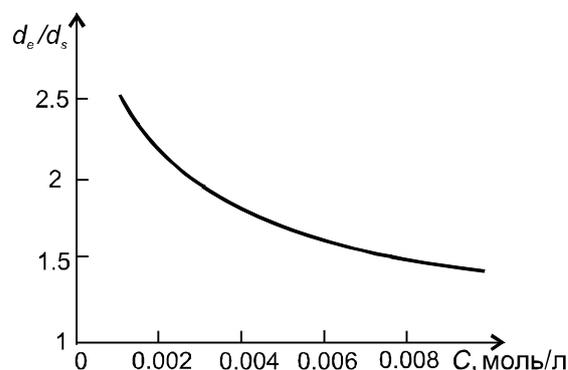


Рис. 3. Зависимость отношения диаметров d_e/d_s от концентрации электролита C , моль/л

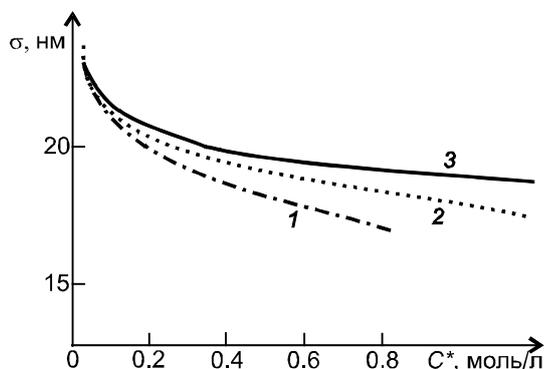


Рис. 4. Диаметр магнитного ядра σ , нм, феррочастиц в зависимости от критической концентрации электролита C^* , моль/л, при различных константах Гамакера: $A = 4 \cdot 10^{-20}$ (кр. 1), $3 \cdot 10^{-20}$ (кр. 2) и $2 \cdot 10^{-20}$ Дж (кр. 3)

При изменении диаметра магнитных частиц при постоянной температуре меняются параметры экранировки отталкивания, магнитные характеристики жидкости, эффективный диаметр частиц. На рис. 4 показан диаметр магнитного ядра σ феррочастицы в зависимости от критической концентрации электролита C^* при различных константах Гамакера A .

Фазовое расслоение напрямую зависит от константы Гамакера A . Анализ зависимостей показал, что с уменьшением постоянной Гамакера для систем с одинаковым диаметром необходимо увеличить концентрацию электролита, для того чтобы войти в расслоившуюся область. Другим важным параметром, влияющим на фазовое расслоение, является наличие в

системе крупных частиц: расслоение наблюдается только для достаточно крупных частиц в системе, если же частицы малого размера, то для того, чтобы вызвать фазовое расслоение, необходимо увеличить концентрацию электролита.

На рис. 5 рассматривается система частиц с магнитным диаметром $\sigma = 20$ нм, толщиной плотного слоя ДЭС $l = 0,2$ нм, толщиной немагнитного слоя металлической частицы равной $\delta = 1,4$ нм (данные толщины оболочек выбраны путем анализа работы [7]). Здесь представлена фазовая диаграмма в плоскости концентрация электролита – концентрация частиц при комнатной температуре. Левые и правые ветки соответствуют концентрациям феррочастиц в слабо и сильно-концентрированной фазах соответственно. Между ветками расположена область параметров, при которых жидкость расслаивается.

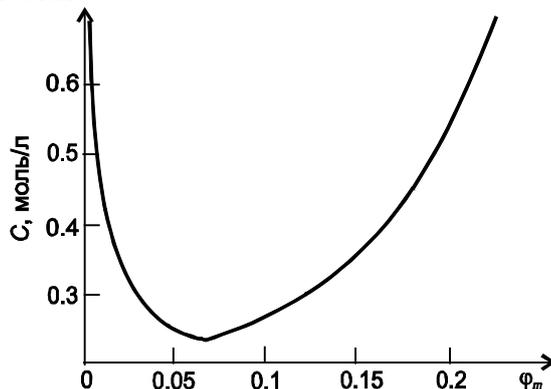


Рис. 5. Фазовая диаграмма магнитной жидкости при комнатной температуре $T = 293$ К в плоскости: концентрация электролита C , моль/л, – концентрация магнитной фракции ϕ_m

Анализ полученных зависимостей показал, что для фазового расслоения важными параметрами являются: обязательное наличие в системе крупных частиц и величина константы Гамакера.

Заключение

Ионные феррожидкости при различных концентрациях электролита ведут себя по-разному: при маленьких концентрациях электролита при увеличении концентрации металлических частиц растет осмотическое давление, а при больших концентрациях электролита в системе возможно явление фазового расслоения. Выводы качественно согласуются с результатами работ [7, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. – М.: Мир, 1989. – 356 с.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 399 с.
3. Иванов А.О. // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59. – № 4. – С. 527–536.
4. Иванов А.О., Новак Е.В. // Там же. – 2007. – Т. 69. – № 3. – С. 302–310.
5. Barker J.A. and Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – P. 4714–4721.
6. Cousin F., Dubois E., and Cabuil V. // Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. – P. 021405.
7. Cazeau F., Dubouis E., Bacri J.-C., et al. // Phys. Rev. E. – 2002. – V. 65. – P. 031403.
8. Bacri J.-C., Perzynski R., Cabuil V., and Massart R. // J. Collod Int. Sci. – 1989. – V. 132. – P. 43.

Уральский госуниверситет им. А.М. Горького, г. Екатеринбург, Россия
E-mail:

Поступила в редакцию 16.06.09.