

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОСНОВАХ

Смерек Ю.Л.¹, Закинян Р.Г.¹

¹ФГОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет» (Институт математики и естественных наук), Ставрополь, Россия (355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1), e-mail: smerek@mail.ru

В работе проведено экспериментальное исследование и математический анализ электрических свойств коллоидного раствора нанодисперсных частиц магнетита на углеводородной основе. В результате экспериментального исследования влияния избыточного содержания олеиновой кислоты на электропроводность магнитной жидкости показано, что проводимость магнитной жидкости возрастает при увеличении в ней объемного содержания олеиновой кислоты, не связанной с частицами магнетита. Этот факт объясняется возникновением в магнитной жидкости мицеллярных комплексов из молекул свободной олеиновой кислоты, что приводит к изменению электрических свойств раствора. Обнаружено, что степень и характер увеличения электропроводности магнитной жидкости при избыточном содержании в ней олеиновой кислоты зависят от объемной концентрации магнетита в магнитной жидкости. Предположено, что имеющиеся в магнитной жидкости молекулы примесей могут диссоциировать на ионы при наличии в растворе достаточно большого числа молекул олеиновой кислоты, являющихся, как известно, полярными. Предложен механизм электропроводности магнитной жидкости и проведено его теоретическое обоснование. Показано, что заряд частиц магнетита определяется адсорбцией единичного иона. Процесс электропроводности магнитной жидкости осуществляется миграцией частиц магнетита, несущих заряд адсорбированного иона, во внешнем электрическом поле, ионов, располагающихся вблизи этих частиц, и ионов, не связанных с частицами дисперсной фазы. При этом миграция противоионов близи поверхности частицы магнетита происходит в результирующем электрическом поле, определяемом внешней разностью потенциалов и потенциалом локального поля заряженной частицы магнетита. Миграция же ионов, не связанных с частицами магнетита, происходит лишь под действием внешнего электрического поля.

Ключевые слова: магнитная жидкость, электропроводность, коллоидный раствор, поверхностно-активные вещества, мицеллярный комплекс, противоионы, потенциалообразующие ионы.

THE FEATURES OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF MAGNETITE PARTICLES IN THE HYDROCARBON BASICS

Smerek Y.L.¹, Zakinyan R.G.¹

¹North Caucasus Federal University (Institute of Mathematics and Natural Sciences), Stavropol, Russia (355009, Stavropol, Pushkin Street, 1), e-mail: smerek@mail.ru

The experimental study and mathematical analysis of electrical properties of the colloidal solution with nanodispersed magnetite particles on the hydrocarbonic basis have been presented in this paper. It has been shown that the conductivity of the magnetic fluid increases with the growth of free oleic acid concentration. This phenomenon can be explained by formation of micelle complexes of free oleic acid in magnetic fluid, which causes changes of the solution electrical properties. It has been revealed that the magnetic fluid conductivity with excess oleic acid depends on magnetite concentration. We suggested that if the amount of polar oleic acid molecules in magnetic fluid is sufficiently large they can dissociate into ions. The theoretical mechanism of magnetic fluid conductivity has been offered. The charge of magnetite particles is determined by adsorption of a single ion. The process of magnetic fluid conductivity is carried out by migration of charged magnetite particles with equal to adsorbed in electric field ion charge and also by unconnected with magnetite particles neighboring ions. In this case, the migration of counter ions near the surface of the magnetite particles occurs in the electric field determined by the external potential difference and the local field potential of the magnetite charged particles. The ions and non-magnetite particles can migrate only in external electric field.

Keywords: magnetic fluids, electrical conductivity, colloidal solution, surfactants, micellar complex, counter ions, potencial ions.

Магнитные жидкости на углеводородных основах являются коллоидными растворами частиц магнетита, стабилизированных олеиновой кислотой с диэлектрической средой в

качестве дисперсионной. Следовало ожидать, что магнитные жидкости на основе керосина по своим электрическим свойствам близки к диэлектрическим средам вследствие малой концентрации ионов в дисперсионной среде. В этом случае построение общепринятой в коллоидной химии модели внутреннего строения, связанной с адсорбцией зарядов на поверхности частиц и образованием двойного электрического слоя, представляется не совсем корректным. Вместе с тем в ряде экспериментальных работ [1; 4; 6] сообщалось об обнаруженных эффектах, объяснение которых можно дать только при учете накопления зарядов на межфазных поверхностях, возможном при достаточно высокой концентрации ионов в объеме. Кроме того, простые опыты показывают, что при помещении магнитной жидкости между электродами, с тонкой пленкой изоляции на их поверхностях, электрическое поле в магнитных жидкостях отсутствует даже при достаточно большом напряжении на электродах. Это указывает на накопление зарядов у поверхности электродов, поле которых полностью компенсирует внешнее поле.

Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование механизма электропроводности магнитной жидкости.

Электропроводность коллоидных растворов частиц магнетита на углеводородных основах

Опираясь на экспериментальные данные и общепринятые представления о внутреннем строении коллоидных систем, модель внутреннего строения магнитной жидкости может быть представлена в виде ансамбля мицелл, ядром которых является твердая дисперсная частица вместе с адсорбированным на её поверхности плотным слоем молекул олеиновой кислоты. На воображаемой границе раздела между ядром мицеллы и межфазовой средой образуется двойной электрический слой. В целом мицелла электронейтральна; двойной электрический слой представляет собой своеобразный конденсатор, одна из обкладок которого представляет собой поверхность, а другая занимает некоторый объем пространства. Первая неподвижна относительно поверхности, с которой связана, а вторая под действием внешних воздействий может смещаться. В результате наличия этого свойства в магнитной жидкости должны проявляться такие явления, как электрофорез, потенциал течения; электропроводность должна быть связана с наличием поверхностной проводимости. Электрофоретические процессы могут приводить к образованию объемного заряда в приэлектродной области в ячейке с магнитной жидкостью.

В связи с вышеописанной моделью строения магнитной жидкости можно предположить, что носителями тока в магнитной жидкости являются свободные ионы примесей, частицы магнетита с зарядом, образованным адсорбированными ионами (потенциалопределяющими), и ионы двойного электрического слоя (противоионы).

С целью проверки выдвинутого предположения проведено исследование зависимости электрических свойств МЖ от объемного содержания добавляемых в нее поверхностно-активных веществ. При проведении таких исследований, помимо образцов промышленного изготовления, были использованы магнитные жидкости, полученные методом повторной пептизации из промышленных ферроколлоидов [3]. Это позволяло «очистить» образец от свободного ПАВ и немагнитных примесей. Получаемая, таким образом, магнитная жидкость остается макроскопически однородной, устойчивой к седиментации и коагуляции в течение длительного времени. Магнитные и электрические свойства такого коллоида также остаются стабильными в течение длительного промежутка времени.

Первоначально была исследована электропроводность магнитной жидкости типа «магнетит в керосине» с олеиновой кислотой в качестве стабилизатора с различной концентрацией дисперсной фазы (10, 5, 2,5, 1, 0,5%) при различном содержании ПАВ в растворителе. Для каждого из исходных образцов получен ряд с различным избыточным содержанием олеиновой кислоты (5, 10, 15%). Во всех случаях вольтамперные характеристики оказались нелинейными. Электрическая проводимость, определенная из ВАХ (при $U=30$ В), оказалась зависимой от содержания олеиновой кислоты (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что при увеличении избыточного содержания олеиновой кислоты в магнитной жидкости проводимость ячейки с магнитной жидкостью возрастает.

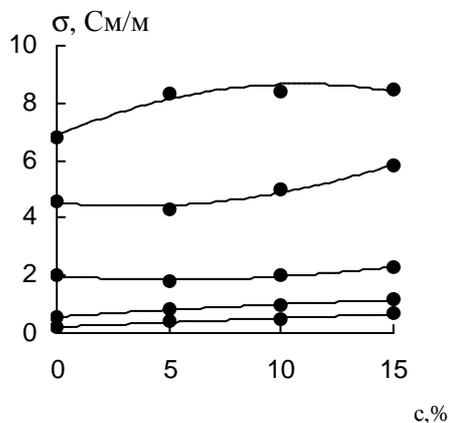


Рис. 1. Зависимость проводимости слоя магнитной жидкости от избыточного содержания олеиновой кислоты при различном содержании магнитной фазы:

1 - 10%, 2 - 5%, 3 - 2,5%, 4 - 1%, 5 - 0,5%.

При этом при высокой концентрации магнитной фазы (10%) наблюдается появление максимума проводимости при увеличении избыточного содержания олеиновой кислоты в образце.

Экспериментальные исследования зависимости электрической проводимости магнитной жидкости от напряжения на электродах для магнитной жидкости с концентрацией магнитной фазы 10% при различном содержании избыточного количества олеиновой кислоты показали, что при увеличении напряжения на электродах ячейки проводимость

её увеличивается, что, по-видимому, объясняется образованием объемного заряда в приэлектродной области. Однако это увеличение проводимости оказывается более существенным при повышении избыточного содержания олеиновой кислоты в образце

магнитной жидкости. Отметим, что подобная зависимость наблюдается и при более низких концентрациях магнитной фазы в магнитной жидкости.

Этот факт может быть объяснен возникновением в магнитной жидкости мицеллярных комплексов из молекул свободной олеиновой кислоты [5]. Кроме того, можно предположить, что имеющиеся в магнитной жидкости молекулы примесей (например, солей железа) могут диссоциировать на ионы при наличии в растворе достаточно большого числа молекул олеиновой кислоты, являющихся, как известно, полярными.

Это заключение, а также представления о внутреннем строении магнитной жидкости как коллоидной системы послужили основанием для попытки применить к этой среде теорию электропроводности коллоидного раствора, представленную в [2]. Действительно, в отсутствие магнитного поля магнитная жидкость не намагничена и магнитное воздействие на движение носителей заряда отсутствует. Следовательно, применение теории электропроводности коллоидных растворов к магнитному коллоиду в отсутствие магнитного поля вполне может быть оправданно.

Общепринятое определение электропроводности суспензий связывают с процедурой измерений. Удельная проводимость дисперсной системы [2] при площадях электродов S и расстояниях между ними l определяется выражением:

$$\bar{\sigma} = \frac{I \cdot l}{S \cdot U}. \quad (1)$$

В случае когда дисперсная фаза не обладает проводимостью, проводимость суспензии пропорциональна средней проводимости электролита, заполняющего поры. Проводимость частиц магнетита достаточно высока, однако, как уже отмечалось, частица магнетита окружена слоем непроводящего ПАВ, поэтому проводимость магнитной жидкости пропорциональна проводимости дисперсионной среды. Последняя определяется количеством примесных ионов в дисперсионной среде – керосине. Таким образом, линии тока будут огибать частицы магнетита, как и в случае диэлектрических частиц. В результате этого линии тока удлинятся, что эквивалентно снижению удельной проводимости системы. При этом справедливо соотношение

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{F}, \quad (2)$$

где F – коэффициент структурного сопротивления. В связи с вышеуказанным этот коэффициент всегда больше единицы.

Наличие двойного электрического слоя дает расхождение между экспериментально измеренным значением $\bar{\sigma}_{\text{экс}}$ и рассчитанным по формуле $\frac{\sigma}{F}$. Величину, определяющую

разность между $\bar{\sigma}_{\text{экс}}$ и $\frac{\sigma}{F}$, называют поверхностной проводимостью суспензии. Метод расчета электропроводности суспензии, осложненной поверхностной проводимостью частиц, предложен в работе [2]. Величина этой разности определяется следующим выражением:

$$\Delta\sigma = -\frac{np_i\sigma}{\epsilon_0 E}. \quad (3)$$

Таким образом, для учета удельной поверхностной проводимости коллоидной частицы необходимо определить выражение дипольного момента p_i .

Для определения дипольного момента частицы магнетита, стабилизированной олеиновой кислотой, находящейся в дисперсионной среде – электролите, рассмотрим задачу об определении поля вблизи проводящей частицы, окруженной диэлектрической оболочкой, помещенной в однородное электрическое поле и осложненной поверхностной проводимостью. При этом распределение потенциала, удовлетворяющее уравнению Лапласа и условию, учитывающему поверхностную проводимость, записывается в виде суперпозиции:

$$\Phi_0 = \Phi_3 + \Phi_p, \quad (4)$$

где Φ_3 – решение уравнения Лапласа для случая сферической проводящей частицы, окруженной диэлектрической оболочкой, находящейся во внешнем электрическом поле в отсутствие поверхностной проводимости, Φ_p – потенциал, отражающий влияние поверхностной проводимости и исчезающий вместе с ней.

Для определения Φ_3 задаются граничные условия на границах раздела сред:

$$\text{при } r = a \quad \Phi_1 = \Phi_2,$$

$$\text{при } r = b \quad \Phi_2 = \Phi_3,$$

$$\epsilon \frac{d\phi_2}{dr} - \epsilon_c \frac{d\phi_3}{dr} = 0,$$

где ϵ, ϵ_c – диэлектрическая проницаемость олеиновой кислоты и дисперсионной среды (керосина) соответственно, a – радиус проводящей сферы, b – радиус диэлектрической оболочки.

Для определения Φ_p задается граничное условие на диффузной границе раздела между адсорбированными на поверхности частиц магнетита потенциалопределяющими ионами и противоионами

$$\sigma \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)_{r \rightarrow b} = - \frac{2\sigma_s \nu_0 \cos\theta}{b}, \quad (5)$$

ν_0 – скорость электроосмотического скольжения диффузионного слоя по поверхности частиц, σ_s – поверхностная плотность заряда частиц магнетита.

Решая уравнения Лапласа с учетом поставленных граничных условий, получим выражение для потенциала проводящей частицы, окруженной диэлектрической оболочкой, осложненной поверхностной проводимостью:

$$\varphi_0(r, \theta) = E_0 r \cos\theta \left\{ 1 - \left[\frac{\epsilon_k - \epsilon_c}{2\epsilon_c + \epsilon_k} - \frac{\sigma_s \nu_0}{E_0 \sigma b} \right] \frac{b^3}{r^3} \right\}. \quad (6)$$

Из полученного выражения (6) следует, что дипольный момент частицы магнетита определяется следующим выражением:

$$p_i = 4\pi\epsilon_0 E_0 b^3 \left[\frac{\epsilon_k - \epsilon_c}{2\epsilon_c + \epsilon_k} - \frac{\sigma_s \nu_0}{\sigma b E_0} \right]. \quad (7)$$

Подстановка (7) в (3) и преобразование полученного выражения с учетом значения

$$\nu_0 = \frac{\frac{\sigma_s \kappa^{-1} E_0}{\eta} \left[1 - \frac{\epsilon_k - \epsilon_c}{2\epsilon_c + \epsilon_k} \right]}{1 - \frac{\sigma_s^2 \kappa^{-1}}{\eta \sigma b}}, \quad (8)$$

приводит к следующему выражению для удельной проводимости суспензии:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{F} + 3\varphi \sigma m \cdot \frac{\text{Rel}}{1 - \text{Rel}}, \quad (9)$$

где введено обозначение $m = 1 - \frac{\epsilon_k - \epsilon_c}{2\epsilon_c + \epsilon_k}$, $\text{Rel} = \frac{\kappa^\sigma}{\sigma b}$, а величина

$\kappa^\sigma = \frac{\sigma_s^2 \kappa^{-1}}{\eta}$ носит название удельной поверхностной проводимости коллоидного раствора

[2]. Из формулы (9) видно, что электропроводность суспензии зависит от проводимости дисперсионной среды, а также от наличия поверхностной проводимости, связанной с адсорбцией ионов на поверхности частиц магнетита.

Используя формулу (9), можно получить выражение для поверхностной плотности заряда частиц магнетита. После преобразований оно приобретает вид:

$$\sigma_s^2 = \frac{\left\{ \bar{\sigma} - \frac{\sigma}{F} \right\} \cdot \frac{E_0 b}{3\varphi} \eta}{\kappa^{-1} E_0 \left[\frac{\left\{ \bar{\sigma} - \frac{\sigma}{F} \right\} \cdot \frac{E_0 b}{3\varphi}}{\sigma b E_0} + \left[1 - \frac{\varepsilon \kappa - \varepsilon_c}{2\varepsilon_c + \varepsilon \kappa} \right] \right]} \quad (10)$$

Представим (10) также в виде

$$\sigma_s^2 = \frac{\left\{ \bar{\sigma} - \frac{\sigma}{F} \right\} \eta \kappa b}{\left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma} - \frac{1}{F} \right) + 3m\varphi} \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что разность $\left\{ \bar{\sigma} - \frac{\sigma}{F} \right\}$ определяется поверхностной плотностью заряда дисперсной фазы. Используя полученное выражение и экспериментально определенные значения проводимости суспензии и дисперсионной среды, можно определить заряд коллоидной частицы раствора. Вместе с тем применение этой формулы для магнитной жидкости представляет некоторые трудности в связи с недостаточностью информации о проводимости дисперсионной среды.

Известно, что ионную проводимость дисперсионной среды магнитной жидкости обеспечивают ионы примесей, образующиеся в результате реакции химической конденсации частиц магнетита. То есть ионы, обеспечивающие ионную проводимость дисперсионной среды, попадают в неё вместе с добавлением дисперсной фазы в процессе приготовления магнитной жидкости. Экспериментально показано, что между концентрацией магнетита и

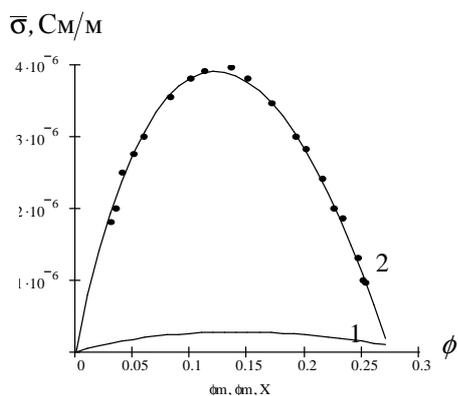


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости магнитной жидкости от концентрации магнитной фазы: 1 – расчетная кривая без учета поверхностной проводимости, 2 – экспериментальные точки.

концентрацией ионов примесей в растворе магнитной жидкости при сравнительно невысоких концентрациях последней существует линейная связь:

$$\varphi_{\text{и}} = N \cdot \varphi. \quad (12)$$

Используя далее выражения для электропроводности электролита, описываемой теорией Дебая – Хюккеля – Онзагера, была получена формула для расчета электропроводности дисперсионной среды магнитной жидкости, выраженная через объемную концентрацию магнетита.

$$\bar{\sigma}_c = \frac{1}{F} \cdot \left(\frac{N \cdot \phi}{V_{\text{и}} \cdot N_A} \lambda_0 - B \sqrt{\left(\frac{N \cdot \phi}{V_{\text{и}} \cdot N_A} \right)^3} \right). \quad (13)$$

В полученной зависимости ϕ – объемная концентрация магнетита, N – параметр, определяющий количество ионов, приходящихся на одну частицу магнетита. На рисунке 2 эта зависимость представлена кривой 1. Кривая 2 соответствует ранее полученной в ряде работ экспериментальной зависимости проводимости магнитной жидкости от концентрации магнитной фазы. Качественное совпадение теоретически полученной зависимости электропроводности магнитной жидкости (при определяющем вкладе в проводимость примесных ионов дисперсионной среды) может указывать на действительно большую роль в переносе заряда в магнитных жидкостях ионов, находящихся в дисперсионной среде.

Отметим, что параметр N при построении зависимости (13) подобран таким образом, чтобы максимум зависимости $\bar{\sigma}_c$ совпадал с максимумом, полученным в эксперименте (кривая 2). Значение этого параметра для данной экспериментальной зависимости получилось равным $N = 8 \cdot 10^{-7}$. При таком значении параметра N концентрация ионов в дисперсионной среде при $\phi = 10\%$ равна $n_{\text{и}} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а концентрация частиц магнетита составляет $n_{\text{м}} = 1,9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Отсюда можно сделать вывод, что не все частицы магнетита заряжены.

Расчеты поверхностной плотности заряда частиц магнетита σ_s , проведенные по формуле (11), дают для магнитной жидкости с концентрацией дисперсионной фазы $\phi = 10\%$ значение $5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}$.

Определенное, таким образом, значение поверхностной плотности заряда, можно использовать для вычисления величины заряда, адсорбированного на одной частице магнетита. На основе анализа таких расчетов был сделан вывод, что лишь одна из тысячи частиц магнетита оказывается заряженной. То есть ионов в объеме магнитной жидкости оказывается недостаточно для зарядки всех частиц магнетита и создания сплошного распределения заряда на их поверхности, а на каждой из заряженных частиц магнетита адсорбируется лишь один ион определенного знака.

Список литературы

1. Бондаренко Е.А. Механизм формирования многослойной структуры магнитной жидкости в приэлектродной области : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ставрополь, 2001. – 19 с.
2. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев : Наук. думка, 1975. - 246 с.
3. Морозова Т.Ф. Формирование структуры в магнитной жидкости при воздействии поляризующего напряжения : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ставрополь, 2002. – 23 с.
4. Падалка В.В. Взаимодействие коллоидных магнитных частиц с электрическим и магнитным полями : дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Ставрополь, 2004. – С. 78-86.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л. : Химия, 1984. - 367 с.
6. Чеканов В.В., Кандаурова Н.В., Бондаренко Е.А. Изменение концентрации магнитной жидкости вблизи электродов в электрическом поле // Сборник научных трудов. Сер.: Физико-химическая. – Ставрополь : Сев.-Кав. ГТУ, 1998. – С. 80–83.

Рецензенты:

Чуенкова И.Ю., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физики, электротехники и электроники Института электроэнергетики, электроники и нанотехнологий СКФУ, г. Ставрополь;

Диканский Ю.И., д.ф.-м.н., заведующий кафедрой общей физики Института математики и естественных наук СКФУ, г. Ставрополь.