

离子型磁性液体中纳米微粒间相互作用研究

白浪

(攀枝花学院材料工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 用磁偶极子硬球模型对磁性液体中磁性纳米微粒间相互作用进行了研究。分析表明, 微粒间存在着静电排斥、静磁吸引和 Van der Waals 吸引三种相互作用, 无外场时静磁作用非常微弱, 可以忽略, 静电排斥力作用距离远, 起抗团聚作用, Van der Waals 作用距离短, 是引起团聚主要原因。为确保磁性液体稳定性, 制备的离子型磁性液体体积分数应小于 5%。

关键词: 磁偶极子硬球模型; 相互作用; 稳定性

中图分类号: O414

文献标识码: A

引言

磁性液体是一种新型的液态磁性功能材料, 是由强磁性纳米微粒稳定的分散于非磁性基液中所形成的胶体体系。磁性液体在外磁场的作用下, 其物理性质, 如粘滞性, 光学性质等会发生改变^[1-2], 因而在众多领域中有着新颖的应用价值。

磁性液体要稳定存在必须满足两个条件: 1 磁性微粒要达到纳米量级, 能在基液中做无规则热运动, 以抵消重力的沉降作用。2 磁性纳米微粒要进行抗团聚处理, 一般有两种方法: 一是纳米微粒吸附表面活性剂, 利用表面活性剂间的空间位形排斥作用防止团聚(表面活性剂型磁性液体)^[3]二是纳米微粒表面带上同性电荷, 利用静电排斥作用达到抗团聚的目的(离子型磁性液体)^[4-5]。

磁性微粒在磁性液体中受到诸多外界作用, 如: 重力作用, 微粒之间的 Van der Waals 作用, 静磁相互作用, 基液的作用等, 任何一个条件的改变, 都可能导致磁性液体出现团聚, 沉淀等现象, 影响到磁性液体的应用。本文将从理论上对 CoFe_2O_4 离子型磁性液体中纳米微粒间的相互作用进行研究, 分析影响磁性液体稳定存在的因素。

1 理论模型

用透射电子显微镜(TEM)表征 CoFe_2O_4 离子型磁性液体, 统计出微粒的平均粒径约为 12nm, 形状多为近似球形。 CoFe_2O_4 的磁单畴临界尺寸为 70nm^[6], 因此磁

性液体中的纳米微粒均可看作是磁偶极子, 这些偶极子之间存在静磁相互作用, 又由于每个偶极子的表面都带有电荷, 所以微粒之间还存在着静电相互作用, 另外, 微粒之间还应有 Van der Waals 引力, 这三种相互作用是离子型磁性液体中微粒间的主要作用。假定磁性液体中每个微粒大小相同, 磁矩相同, 设微粒半径为 r (nm), 磁矩为 m , 表面间距为 D (nm), 本文主要从以上三个方面进行理论研究。

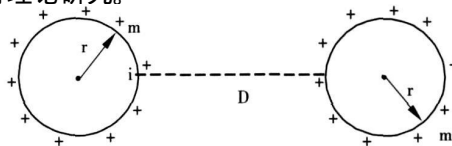


图 1 两纳米微粒间相互作用研究模型

2 微粒间相互作用研究

2.1 Van der Waals 相互作用

Van der Waals 力是任何分子之间都存在的一种相互作用, 通常认为它主要是分子中电子的运动产生瞬时偶极矩使邻近分子瞬时极化, 后者又反过来增强原来分子的瞬时偶极矩, 这种相互耦合产生净生的吸引作用。

Van der Waals 引力能表达式为:

$$V_{vdc} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{D^2 + 4rD} + \frac{2r^2}{(D + 2r)^2} + \ln \frac{D^2 + 4rD}{(D + 2r)^2} \right]$$

式中 A 为 Hamaker 常数, 它反映了纳米微粒化学性质

对 Van der Waals 引力能的贡献, 主要依赖于铁氧体微粒的极化性能和溶液的电极化率, 对于离子型磁性液体, $A = 1 \times 10^{-19} \text{ J}^{71}$ 。

Amin 等人直接给出了 Van der Waals 吸引力简单表达式为^[8]:

$$F_{vdw} = - \frac{32A}{3} \frac{r^6}{(D + 2r)^3 (D^2 + 2rD)^2}$$

对于 CoFe_2O_4 离子型磁性液体, $2r = d = 12 \text{ nm}$, 则:

$$V_{vdw} = - 1.67 \times 10^{-20} \left[\frac{72}{D^2 + 24D} + \frac{72}{(D + 12)^2} + \ln \frac{D^2 + 24D}{(D + 12)^2} \right]$$

$$f_{vdw} = 4.98 \times 10^{-5} \frac{1}{(D + 12)^3 (D^2 + 12D)^2}$$

2.2 静磁相互作用

磁性液体中每个微粒可以当作磁偶极子来处理, 根据电磁理论, 两个磁偶极子间的相互作用能为:

$$V_{mag} = - \vec{m} \cdot \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi R^3} \left[\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{R^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{R})(\vec{m}_2 \cdot \vec{R}) \right]$$

微分, 可得相互作用力:

$$f_{mag} = - \nabla V_{mag} = - \frac{3\mu_0}{4\pi R^4} [(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2) - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r}_0)(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}_0)] \vec{r}_0$$

式中, R 为两纳米微粒中心距离 $R = (D + 2r)$, m_1, m_2 为两纳米微粒的磁矩, 根据假设, $m_1 = m_2 = m$, \vec{r}_0 表示 R 方向的单位矢量。

根据能量最低原理, 两微粒靠近时, 总是相互吸引, 两微粒磁矩方向相同, 且与中心连线在同一直线上时, 其静磁相互作用能最小, 实验测得 CoFe_2O_4 饱和磁化强度为: $M_s = 275.08 \text{ kA/m}$, 取单个微粒粒径为 12 nm , 单个微粒的磁矩: $m = M_s \pi d^3 / 6 = 2.489 \times 10^{-19} \text{ Am}^2$, 则:

$$V_{mag} = - 1.239 \times 10^{-17} \times (D + 12)^{-3}$$

$$f_{mag} = - 3.718 \times 10^{-8} \times (D + 12)^{-4}$$

2.3 静电排斥作用

离子型磁性液体是利用同种电荷的排斥作用来达到抗团聚的目的。对于两个带电颗粒间相互作用, 可以采用 Derjaguin B 近似方法进行计算^[9,10], 求出两个微粒静电势能为:

$$V_e = \frac{64\pi \epsilon_r \epsilon_0 r^2 kT}{D + 2r} \left[\tanh \frac{ze\phi_0}{4kT} \right]^2 \exp(-\kappa D)$$

其中: $\kappa^2 = 2C_0 z^2 e^2 / \epsilon_0 \epsilon_r kT$, C_0 为粒子数密度, z 为离子化合价, ne 是单个纳米微粒带的电量, 假定所有加入的 H^+ 都吸附到纳米颗粒表面, 对于体积分数为 $\varphi\%$ 的离子

型磁性液体, 酸浓度 $S = 0.083 \text{ mol/L}$ ^[11], $\phi_0 = - \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{ne}{r}$

$$= - 1.2V, \tanh \frac{ze\phi_0}{4kT} = - 1, \kappa = \sqrt{\frac{2C_0 z^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} = 6.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$$

水的介电常数 $\epsilon_r = 81$

两个微粒间的静电势能为:

$$V_e = \frac{3.48 \times 10^{-18}}{D + 12} \exp(-0.62D)$$

微分得到静电作用力:

$$F_e = 9.657 \times 10^{-11} \frac{36 + 22.32(D + 12)}{(D + 12)^2} \exp(-0.62D)$$

3 讨论

在离子型磁性液体中, Van der Waals 力、静磁力两种和静电力随着微粒间距不同的分别起着重要作用, 三种作用变化曲线如图 2, 并可以得到两个磁性纳米微粒间相互作用的势能总和及相互作用力总和随距离 D 的变化曲线图如图 3。

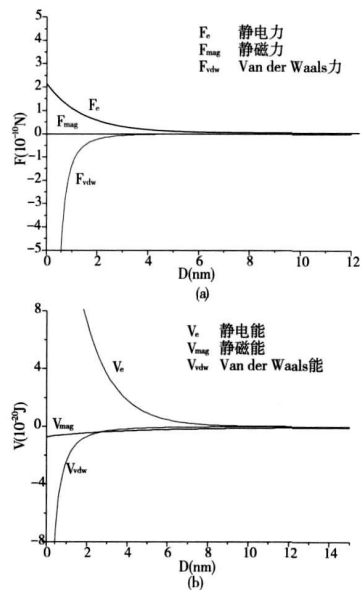


图 2 (a)两微粒间作用力曲线
(b)两微粒间势能曲线

从图 2 中可以看出, 无外场时, 两微粒间静磁作用力远小于静电作用力和 Van der Waals 作用力, 讨论中可以忽略不计。结合图 3 分析, $D > 10 \text{ nm}$, 静电排斥力占主导作用, 斥力随着距离的增大而减小; $5 \text{ nm} < D < 10 \text{ nm}$, 静电排斥力、静磁吸引力均增大, Van der Waals 力基本大小不变, 由于静电斥力远大于静磁引力, 排斥力仍然起主导作用, 且继续增大, 起着抗团聚的作用; 当 $1.9 \text{ nm} < D < 5 \text{ nm}$, Van der Waals 吸引力也开始增大, 但增大幅度小于静电排斥力的增幅, 斥力继续增大, 强烈的阻止两个磁性纳米微粒的靠近; 当 $0.9 \text{ nm} < D < 1.9 \text{ nm}$, Van der Waals 吸引力急剧增大, 静电排斥力也增大, 但增幅远小于 Van der Waals 吸引力的增幅, 两微粒间排斥力仍然占优势, 但是已经逐渐减小, 微粒靠得越近, 排斥力减小的越快, 离子型磁性液体的静电抗团聚作用逐渐消失; 当两微粒间的距离小于 0.9 nm 时,

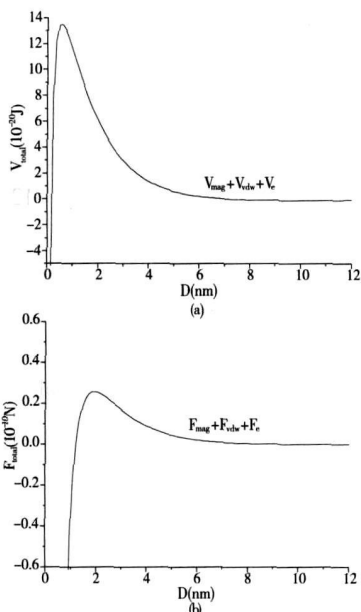


图 3 (a)两微粒间势能总和曲线
(b)两微粒的间作用力总和曲线

Van der Waals 吸引力大于静电排斥力, 微粒表面的电荷会由于静电斥力而发生位移甚至脱落, 微粒会最终团聚在一起而形成大颗粒。

磁性微粒间距大于 10nm 时, 磁性微粒间的相互作用已经很弱, 磁性可以稳定的存在。在离子型磁性液体制备时, 微粒间的平均距离 \bar{D} 一般取大于 10nm, 就对磁性液体的体积分数 φ_v 做出了限制:

$$\varphi_v < \frac{1}{(\bar{D} + 2r)^3} \cdot \frac{1}{6} \pi (2r)^3$$

带入数据后得出 $\varphi_v < 8.5\%$, 考虑其他因素影响, 实验室一般配制 $\varphi_v < 5\%$ 。

4 结 论

(1) 离子型磁性液体中微粒间主要存在 Van der Waals 引力, 静磁引力, 静电斥力三种相互作用。

(2) 静磁引力的数量级远小于静电斥力和 Van der Waals 引力, 在无外场作用下, 可以忽略不计。

(3) 存在临界间距。大于临界间距, 磁性微粒间静电斥力占主要地位, 磁性液体可以稳定存在, 小于临界间距, Van der Waals 引力占主要地位, 微粒团聚。

Study of the Interaction Between Nano-particles in Ionic Ferrofluids

BAI Lang

(School of Material Engineering, Panzhuhua University, Panzhuhua 617000, China)

Abstract The interaction between two magnetic nanoparticles in ionic ferrofluids has been studied with magnetic dipole hard sphere model. A analysis showed that there are three kinds of interaction between particles: electrostatic repulsion, magnetic attraction and Van der Waals attraction. The magnetic attraction is very weak without external magnetic field, and can be ignored. The action range of electrostatic repulsion is long and played the role of anti-aggregation. The distance of Van der Waals attraction is short and is the main reason of aggregation. The volume fraction of ionic ferrofluids should be less than 5% during preparation for the stability of ferrofluids.

Key words magnetic dipole hard sphere model, interaction, stability

(4) 为确保磁性液体稳定存在, 制备的磁性液体体积分数 $\varphi_v < 5\%$ 。

参 考 文 献:

- [1] Stepanov V. Magnetoviscosity and relaxation in magnetic fluids [J]. J Magn Magn Mater 2003, 258-259: 443-445
- [2] Martinez L, Cecelja F, Rakowski R. A novel magneto-optic ferrofluid material for sensor applications [J]. Sens Actu A. 2005, 123-124: 438-443
- [3] 钱俊臻, 万巧铃, 黄红. 磁性纳米粒子的制备及其在分离检测上的应用 [J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2007, 20(3): 51-56
- [4] 齐兴平, 弗朗西妮温克. Preparation and characterization of PVA coated magnetic nanoparticles [J]. Chinese J Poly Sci 2000, 18: 535-539.
- [5] Moraes P C, Garg V K, Oliveria I A C, et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids [J]. J Magn Magn Mater 2001, 225: 37-40
- [6] Masheva V, Frigoriya M, Valkov N, et al. On the magnetic properties of nanosized CoFe_2O_4 [J]. J Magn Magn Mater 1999, 196-197: 128-130
- [7] Menager C, Belloni L, Cabuil V, et al. Osmotic equilibrium between an ionic magnetic fluid and electrostatic lamellar phase [J]. Langmuir 1996, 12: 3516-3522
- [8] Amin D Ebner, Janes A Ritter, Harry J Ploehn. Magnetic heteroflocculation of Paramagnetic Colloidal Particles [J]. J Coll Inter Sci 2000, 225: 39-46
- [9] Campos A F C, Tourinho F A, G J da Silva, et al. Calculation of the pair potential interaction in electric double-layered magnetic fluids: a quantitative analysis of the pH-dependent phase diagram [J]. J Magn Magn Mater 2005, 289: 171-173
- [10] Lin J, Whitcomb J, Boyd J, et al. Transient finite element analysis of electric double layer using Nernst-Planck-Poisson equations with a modified Stern layer [J]. J Coll Inter Sci 2007, 305: 159-174
- [11] Li Jian, Dai Dalin, Zhao Baogang, et al. Properties of ferrofluid nanoparticles prepared by coprecipitation and acid treatment [J]. J Nano Res 2002, 4: 261-264