КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 454–467

УДК 544.6.018.2, 544.6.018.4, 532.5.011

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ПРОВОДЯЩЕЙ И НЕПРОВОДЯЩЕЙ МИКРОЧАСТИЦЫ В ПОЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2025 г. Е. А. Франц[1, *], А. А. Крылов[1, 2], Е. А. Демехин[1, 2, 3]

[1] *Финансовый университет при Правительстве РФ, Ленинский просп., 49, корп. 2, Москва, 125167 Россия*

[2] *Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия*

[3] *НИИ Механики МГУ им. Ломоносова, Мичуринский пр., 1, Москва, 119192 Россия*

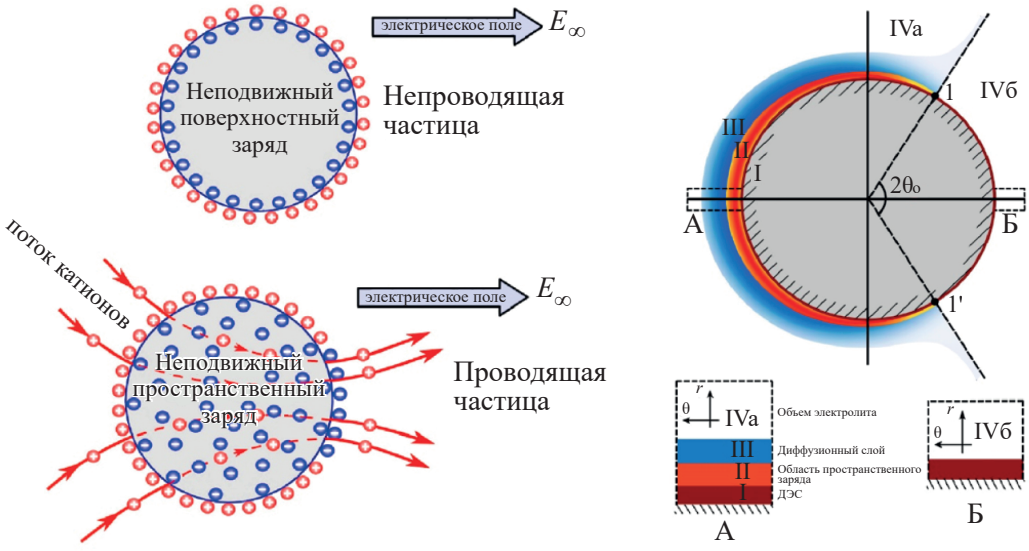
**e-mail: eafrants@fa.ru*

Поступила в редакцию 08.02.2025 г.
После доработки 14.03.2025 г.
Принята к публикации 24.03.2025 г.

Работа посвящена исследованию электрофореза проводящей и непроводящей частиц в растворе полярного электролита под действием сильного электрического поля. Представлены результаты численного моделирования для обоих видов частиц: распределение концентраций катионов и анионов, плотности заряда, суммарной концентрации и потоков ионов около поверхности частицы. Показано, что около диэлектрической поверхности при достаточно большом поверхностном заряде формируется область расширенного пространственного заряда. Возникновение этой области обусловлено высокой поверхностной проводимостью в двойном электрическом слое и интенсивными касательными потоками ионов. Обнаружены качественные различия в механизме формирования области расширенного пространственного заряда для ионоселективной и диэлектрической частицы. Полученные результаты способствуют пониманию нелинейных электрокинетических процессов и могут быть полезны при проектировании микрофлюидных систем и коллоидных технологий.

Ключевые слова: электрофорез, дзета-потенциал, плотность поверхностного заряда, ионоселективная частица, диэлектрическая частица, сильное электрическое поле, нелинейные эффекты, двойной электрический слой

DOI: , **EDN:**



ВВЕДЕНИЕ

Электрофорез представляет собой классическую задачу коллоидной химии, имеющую широкий спектр важных применений в биологии, медицине, электрохимии и микрофлюидике. Теоретические основы электрофореза были заложены Смолуховским [1], который расширил работу Гельмгольца [2] и вывел более точную формулу для скорости электрофореза в пределе тонкого двойного электрического слоя (ДЭС). Подробный обзор развития теории электрофореза приведен в работе [3]. В 1924 г. Дебай и Хюккель показали, что в пределе бесконечно большого ДЭС скорость частицы отличается от решения Смолуховского коэффициентом 2/3. Позднее Генри [4] предложил более универсальную формулу, плавно связывающую оба предела. В работе Муни [5] подробно описано, при каких условиях выведены данные формулы. В модели Смолуховского предполагается, что 1) частица твердая и непроводящая, 2) диэлектрическая проницаемость и вязкость в ДЭС совпадают с их значениями в объеме раствора, 3) распределение заряда не изменяется под действием внешнего поля и относительного движения, 4) толщина ДЭС существенно меньше радиуса кривизны поверхности частицы; в модели Дебая-Хюккеля приняты следующие предположения: 1) частица твердая, но при этом сферическая, 2) условия для диэлектрической проницаемости и вязкости совпадают с моделью Смолуховского, 3) распределение заряда сохраняет сферическую симметрию и не искажается полем или движением, 4) толщина ДЭС гораздо больше радиуса частицы.

Требование сохранения распределения потенциала около частицы или его сферической симметрии накладывает довольно жесткие условия на диапазон параметров, при которых справедливы данные модели. Напряженность электрического поля должна быть достаточно мала, а ζ-потенциал не должен существенно превышать термический потенциал (25 мВ). Кроме того, формула Смолуховского получена в предположении, что частица является непроводящей.

Таким образом, в начале XX века считалось, что поведение частицы определяется исключительно ее ζ-потенциалом и напряженностью приложенного электрического поля. При этом не делалось различий между типами частиц (ионоселективными, диэлектрическими и металлическими). Считалось также, что свойства электролита, такие как полярность/неполярность и степень разбавленности/концентрированности раствора, влияют лишь на толщину ДЭС и, как следствие, на силу сопротивления жидкости. В рамках этой концепции и разрабатывались подходы к описанию упомянутых предельных случаев.

В электролитах, растворителем которых служит неполярная жидкость, формируется плотный ДЭС. Разница между полярными и неполярными жидкостями состоит в их молекулярной структуре и распределении заряда в молекуле. Полярные молекулы имеют неравномерную плотность заряда, что приводит к наличию собственного дипольного момента. Ярким примером полярной жидкости является вода, которая является отличным растворителем, способным растворять высокую концентрацию веществ, и обладает высокой диэлектрической проницаемостью. Чем выше концентрация ионов в растворе, тем тоньше формируемый ДЭС. Высокая диэлектрическая проницаемость ослабляет электростатические силы между заряженными ионами, позволяя им сближаться и в итоге формировать более тонкий слой.

Исследования, проведенные Духиным и Мищук [6–8] и Барани [9, 10] применительно к электрофорезу проводящих частиц, а также эксперименты Мурцовкина и Гамаюнова, Мищук и др. с металлическими частицами [11–15], показали, что характер этого явления значительно сложнее, чем предполагалось ранее. В частности, в работе [7] было указано на влияние размера частиц на их скорость и выделен так называемый электрофорез второго рода (или нелинейный электрофорез), при котором скорость частицы уже не подчиняется линейной зависимости Смолуховского, а нелинейно зависит от напряженности электрического поля.

Нелинейные и слабонелинейные явления могут возникать при электрофорезе и в менее сильных полях, если непроводящие частицы имеют высокую плотность поверхностного заряда. Аналогичные явления наблюдаются и при высокой электропроводности раствора электролита или при высоких напряженностях электрического поля. Более того, может развиваться электрогидродинамическая неустойчивость, частично вызванная поверхностной проводимостью [16–18]. Таким образом, четыре параметра по отдельности могут вносить нелинейный вклад: плотность поверхностного заряда (или связанный с ней ζ-потенциал), напряженность внешнего электрического поля, толщина слоя Дебая и поверхностная проводимость. Ситуация усложняется, если несколько параметров оказываются существенными одновременно.

В работе [19], посвященной электрофорезу ионоселективной частицы, было показано, что в сильном электрическом поле у ее поверхности формируется не только ДЭС, но более сложная структура, включающая три вложенных слоя: собственно ДЭС, область расширенного пространственного заряда и диффузионный слой. Образование расширенного пространственного заряда у ионоселективных поверхностей – известное явление [20]. В ряде исследований отмечается, что нелинейные электрокинетические эффекты приводят к возникновению дополнительного пространственного заряда за пределами ДЭС при сверхпредельном режиме тока, впервые описанном Рубинштейном и Зальцманом [21]. Здесь речь идет о прохождении тока, переносчиками

которого являются ионы, из раствора электролита в твердое тело (например, через мембрану или ионоселективный электрод). Поэтому считалось, что именно ионоселективность поверхности является определяющим фактором при формировании расширенного пространственного заряда. Однако в работе [19] впервые показано, что подобная область может возникать и у поверхности диэлектрической частицы, если напряженность электрического поля и плотность ее поверхностного заряда достаточно высоки. При этом в [19] сам факт появления такого слоя был зафиксирован, но механизм его образования не рассматривался. Очевидно, что в случае непроводящей частицы формирование расширенного пространственного заряда нельзя объяснить процессами, связанными с прохождением тока через поверхность. Поэтому целью данной работы было не только сравнение поведения проводящей и непроводящей частиц, но и объяснение механизма формирования данного слоя около непроводящей поверхности. Отметим, что под «проводящей» частицей можно понимать как ионоселективную, так и, например металлическую частицы, поскольку в обоих случаях возможен перенос заряда (ионов или электронов). В то время как диэлектрическая частица не обладает таким свойством и может считаться непроводящей. Однако граничные условия в математической формулировке задачи для ионоселективной и металлической частиц будут отличаться, поэтому в данной работе под проводящей частицей понимается именно ионоселективная (катионообменная) частица.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается движение сферической микрочастицы радиуса $\tilde{a}$, взвешенной в растворе бинарного полярного электролита под действием внешнего электрического поля напряженности $\tilde{E}_\infty$. Здесь и далее величины, помеченные тильдой, обозначают размерные переменные, а соответствующие переменные без тильды – их безразмерные аналоги. Предполагается, что внешняя область электролита не ограничена. Валентности ионов полагаются равными по модулю ($z^+ = z^- = 1$), коэффициенты диффузии ионов равны ($\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = D$). Наиболее близкими к данной постановке являются растворы NaCl или KCl.

Математическая постановка включает ряд упрощений. Помимо равенства коэффициентов диффузии, для описания течения жидкости используется приближение Стокса (ползущее течение), что оправдано микромасштабами задачи и, как следствие, околонулевым числом Рейнольдса. Для характерных параметров задачи оценка числа Рейнольдса составила 0.014.

Задача формулируется в сферической системе координат с началом отсчета в центре частицы, причем предполагается осевая симметрия относительно

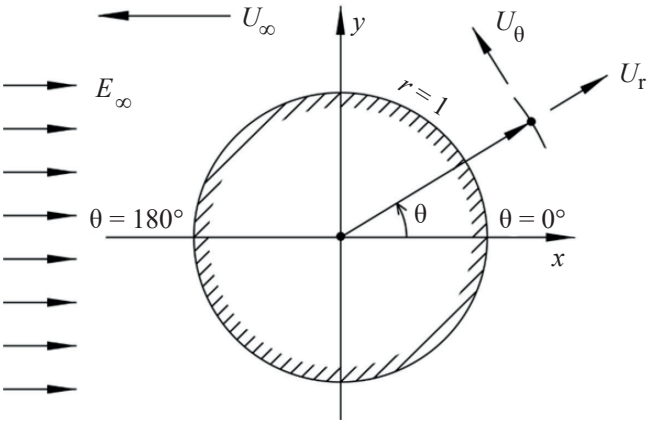


Рис. 1. Схематическое изображение постановки задачи. E_∞ – напряженность внешнего электрического поля; U_∞ – электрофоретическая скорость частицы; $U_$ и V – компоненты скорости внешнего электролита.

азимутального угла (рис. 1). Перенос ионов описывается уравнением Нернста-Планка (1), учитывающим диффузию, конвекцию и электромиграцию. Движение жидкости подчиняется уравнению Стокса (2) с добавлением объемной электрической силы в правой части и удовлетворяет уравнению неразрывности (3). Распределение электрического потенциала описывается уравнением Пуассона (4). В итоге получается следующая система сцепленных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial c^\pm}{\partial t} + U \cdot \nabla^2 c^\pm = \pm\nabla \cdot \left(c^\pm \nabla\Phi\right) + \nabla^2 c^\pm, \qquad (1)$$

$$-\nabla P + \nabla^2 U = \frac{\kappa}{\nu^2}\left(c^+ - c^-\right)\nabla\Phi, \qquad (2)$$

$$\nabla \cdot U = 0, \qquad (3)$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+, \qquad (4)$$

где $c^\pm$ – концентрации анионов и катионов, $\boldsymbol{U}$ – вектор скорости жидкости, Φ – электрический потенциал за пределами микрочастицы, P – давление.

Постановка (1)–(4) является стандартной макроскопической моделью для работ по электрофорезу [7, 20, 21] и напрямую не учитывает химические реакции на границе раздела или взаимодействие ионов в объеме электролита. Для перехода к безразмерной постановке (1)–(4) использованы характерные величины, приведенные в табл. 1.

Математическая постановка задачи для ионоселективной и диэлектрической частицы отличается

Таблица 1. Характерные масштабные величины и безразмерные параметры задачи

Обозначение	Физический смысл
$\tilde{a}$	Радиус микрочастицы, характерный масштаб задачи
$\tilde{c}_\infty$	Равновесная концентрация электролита
$\tilde{\mu}$	Динамическая вязкость жидкости
$\tilde{D}$	Коэффициент диффузии ионов
$\tilde{\mu}_m$	Диэлектрическая проницаемость среды
$\tilde{\mu}_e$	Диэлектрическая проницаемость частицы
$t = \tilde{t}\,\dfrac{\tilde{D}}{\tilde{a}^2}$	Безразмерное время
$P = \tilde{P}\,\dfrac{\tilde{\mu}\tilde{D}}{\tilde{a}^2}$	Безразмерное давление
$U = \tilde{U}\,\dfrac{\tilde{a}}{\tilde{D}}$	Безразмерная скорость
$\tilde{\Phi}_0 = \dfrac{\tilde{R}\tilde{T}}{\tilde{F}}$	Термический потенциал
$\tilde{\lambda}_D^2 = \dfrac{\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_\infty}$	Квадрат толщины ДЭС
$E_\infty = \dfrac{\tilde{a}}{\tilde{\Phi}_0}\,\tilde{E}_\infty$	Безразмерная напряженность внешнего электрического поля
$\nu = \dfrac{\tilde{\lambda}_D}{\tilde{a}}$	Число Дебая
$\sigma = \dfrac{\tilde{\sigma}\tilde{\lambda}_D}{\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0}$	Плотность поверхностного заряда
$\kappa = \dfrac{\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0^2}{\tilde{\mu}\tilde{D}}$	Коэффициент «сцепления» электрических и гидродинамических свойств электролита
$\delta = \dfrac{\tilde{\varepsilon}_e}{\tilde{\varepsilon}_m}$	Отношение диэлектрических проницаемостей частицы и среды

только граничными условиями на поверхности, поскольку у этих типов частиц различные поверхностные свойства. На диэлектрической поверхности частицы при $r = 1$ ставятся следующие условия:

$$\begin{aligned} &r = 1\text{:}\ \ \Phi = \varphi, \nu\frac{\partial\Phi}{\partial r} = \delta\nu\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \sigma, \\ &\pm c^{\pm}\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{\partial c^{\pm}}{\partial r} = 0, \\ &U_{\text{r}} = U_{\theta} = 0. \end{aligned} \qquad (5)$$

где φ – электрический потенциал внутри частицы. Тем самым, на диэлектрической поверхности заданы: 1) равенство потенциала в электролите потенциалу на поверхности частицы; 2) скачок потенциала, вызванный плотностью поверхностного заряда; 3) условие непроницаемости для катионов и анионов и 4) условие прилипания жидкости.

Для ионоселективной (катионообменной) поверхности задаются следующие граничные условия:

$$r = 1\text{:}\ \Phi = 0,\ \ c^{+} = p,\ \ c^{-}\frac{\partial\Phi}{\partial r} - \frac{\partial c^{-}}{\partial r} = 0,\ \ U_{\text{r}} = U_{\theta} = 0. \qquad (6)$$

Здесь постоянный потенциал (без потери общности принятый равным нулю) задается на поверхности, концентрация катионов равна некоторому фиксированному значению p, поток анионов равен нулю, а скорость жидкости на границе равна нулю.

Для диэлектрической частицы второе условие в (5) означает, что все химические реакции, такие как адсорбция или образование поверхностных групп уже учтены параметром σ и химическая природа заряженной поверхности далее не учитывается. Для ионоселективной частицы второе условие в (6) задает «жесткую» фиксацию концентрации катионов на границе, что делает частицу непроницаемой для анионов. Такой прием широко применяется при изучении электрокинетических эффектов около мембран [21]: из-за наличия фиксированных отрицательных групп внутри ионообменной мембраны происходит избирательный перенос катионов.

На бесконечности граничные условия для обоих типов частиц имеют вид:

$$\begin{aligned} &r \to \infty\text{:}\ c^{\pm} \to 1,\ \ \Phi \to -E_{\infty} r\cos\theta, \\ &U_{\theta} \to -U_{\infty}\sin\theta,\ \ U_{r} \to U_{\infty}\cos\theta \end{aligned} \qquad (7)$$

Так как данная постановка нацелена на описание поведение отдельной микрочастицы, коллективные эффекты и электрическое поле отдельных ионов не рассматривается, поэтому на бесконечности принимается $E = E_{\infty}$.

Начальные условия для концентраций анионов и катионов имеют вид:

$$t = 0\text{:}\ \ c^{\pm} = 1.$$

Следует отметить различия в постановке внутри частицы. Диэлектрическая частица непроницаема для жидкости и ионов, поэтому внутри нее решается только уравнение Лапласа для потенциала φ (это решение в [19] получено аналитически и «сшивается» с численным решением во внешней области электролита). Для ионоселективной частицы, строго говоря, необходимо решать систему уравнений Пуассона, Нернста-Планка и Бринкмана (описывающего течение в пористой среде). Однако граничное условие $c^{+} = p$ позволяет не решать задачу внутри ионообменной частицы. Данное условие было изначально предложено в работе [21]. Оно основано на предположении, что суммарная концентрация фиксированных анионов внутри ионоселективной частицы равна p, и чтобы скомпенсировать данный заряд из раствора электролита, на границе раздела суммарная концентрация катионов так же должна быть равна p. Таким образом, смысл этого граничного условия состоит в том, что при достаточно сильном фиксированном заряде катион-обменной мембраны концентрация катионов на ее границе с раствором стационарно поддерживается равной p. Это упрощенное (эффективное) условие корректно описывает взаимодействие мембраны с ионами при $p \gtrsim 1$ и дает возможность не решать задачу внутри частицы.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Численный метод, использованный в данной работе, идентичен описанному в работе [19] и основан на методе конечных разностей. Рассмотрим основные детали реализации метода, в том числе расчетную область и условие для вычисления скорости частицы.

Расчетная область задачи начинается на поверхности частицы и имеет радиус, в 15 раз превышающий радиус частицы. В угловом направлении используется равномерная сетка из 512 узлов, в радиальном направлении 1024 узла, со сгущением узлов около поверхности частицы. Для моделирования электрофореза как диэлектрической, так и ионоселективной частицы была использована сетка с идентичными параметрами. Сгущение узлов задается параметром: расстояние между узлами около поверхности частицы в 1000 раз меньше, чем на внешней границе области. Это обеспечивает несколько десятков узлов в области тонких слоев, что дает хорошее разрешение внутри слоев с резким изменением переменных.

На рис. 2 и 3 приведены результаты исследования сеточной сходимости метода для функций $K = c^{+} + c^{-}$ и $\rho = c^{+} - c^{-}$ в типовом расчете для диэлектрической частицы в сильном электрическом поле и при высокой плотности поверхностного заряда. Здесь

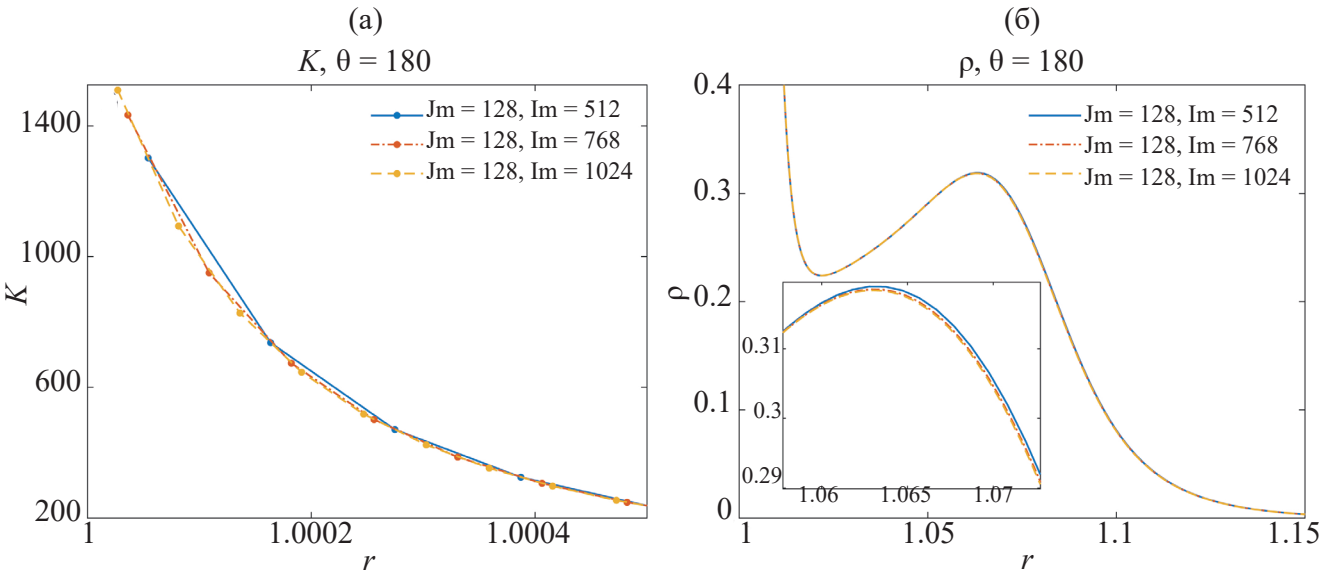


Рис. 2. (а) Суммарная концентрация ионов K от радиуса r при различном количестве узлов сетки по радиусу при фиксированном значении узлов по углу $Jm = 128$ для угла $\theta = 180°$; (б) плотность поверхностного заряда ρ от радиуса r при различном количестве узлов сетки по радиусу при фиксированном значении узлов по углу $Jm = 128$ для угла $\theta = 180°$. На вставке дано поведение в области максимального расхождения.

параметр Im задает количество узлов по радиальному направлению, а Jm – по угловому.

Из рис. 2а видно, что при увеличении узлов в радиальном направлении с 512 до 1024 внутри тонкого слоя оказывается достаточно узлов и функция K меняется плавно. Поведение плотности заряда ρ на рис. 2б показано в области пространственного заряда, где наблюдается максимальное расхождение для Im = 512 и 1024 (0.58%). При переходе от 512 к 768 узлам различие составило 0.43%, а при переходе от 768 к 1024 узлам – 0.15%. Таким образом можно считать, что сходимость по радиальному направлению достигается при Im = 1024 и этого достаточно для адекватного разрешения ДЭС.

На рис. 3 показана аналогичная сходимость по сетке в угловом направлении. Видно, что при Jm = 128 возникают нефизические колебания функций, что указывает на недостаточную точность. Максимальное расхождении для функции ρ при переходе от 128 к 256 узлам составило 4.1%, а при переходе от 256 к 512 узлам – 0.53%. Таким образом можно считать, что сходимость по радиальному направлению достигается при Jm = 512.

Поэтому оптимальной является сетка 1024 × 512, которая обеспечивает достаточную точность при приемлемом времени расчета.

Верификация численного алгоритма для диэлектрической частицы на аналитических решениях возможна только при малой напряженности поля и низком дзета-потенциале. Такая проверка была выполнена в работе [14] (см. Рис. 3 и 4). При высокой напряженности поля (до 3 кВ/см) и высоком дзете-потенциале (до –102.5 мВ) сравнение было проведено на экспериментальных данных с варьированием концентрации электролита, радиуса частицы и величины дзета-потенциала (см. [19] рис. 5–7).

Для ионоселективной частицы проверка была осуществлена в работах [22, 23]. В [22] получено аналитическое решение для ионоселективной частицы в слабом электрическом поле и проведено его сравнение с численными результатами (см. рис. 5, 7, 10 и 15 из [22]). В [22] также проведено сравнение численного моделирования с экспериментальными данными Мищук и др. [24] и Барани [16] для умеренных напряженностей электрического поля. В работе [23] приведено сопоставление численных результатов с данными пяти экспериментальных работ для высокой напряженности электрического поля (см. рис. 25–27).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поскольку математические постановки для диэлектрической и ионоселективной частиц отличаются числом безразмерных параметров, прямое сравнение этих двух случаев затруднено. Однако в обеих постановках присутствуют три общих параметра: число Дебая ν; коэффициент κ, характеризующий свойства электролита и напряженность внешнего электрического поля E_∞. Все приведенные в этом разделе результаты получены при фиксированных значениях этих трех параметров: ν = 0.0086 (соответствует

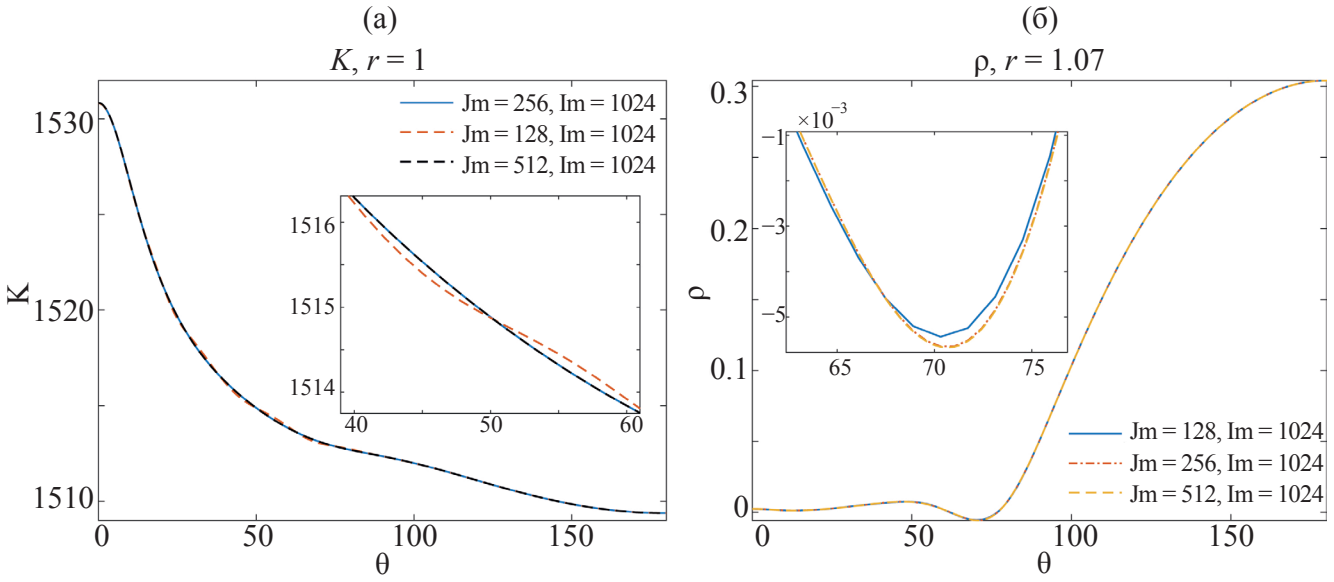


Рис. 3. (а) Суммарная концентрация ионов K от угла θ на поверхности частицы при $r = 1$ при различном количестве узлов сетки по углу и фиксированном значении узлов по радиусу $\mathrm{Im} = 1024$; (б) плотность поверхностного заряда ρ от радиуса r при различном количестве узлов сетки по углу для $r = 1.07$ и фиксированном значении узлов по радиусу $\mathrm{Im} = 1024$. На вставках дано поведение в областях максимального расхождения.

радиусу микрочастицы 5 микрон при концентрации буферного электролита $c_\infty = 0.1$ моль/м^3); $\kappa = 0.26$ (соответствует параметрам водного раствора NaCl) и $E_\infty = 55$, что эквивалентно 2.38 кВ/см, т.е. сильному электрическому полю. В постановке для диэлектрической частицы параметр σ в определенном смысле аналогичен параметру p для ионоселективной частицы, поскольку оба параметра могут быть пересчитаны в ζ-потенциал. Для диэлектрической частицы это делается через формулу Грэхема:

$$\tilde{\sigma} = \frac{2\tilde{\varepsilon}_m \tilde{\Phi}_0}{\tilde{\lambda}_D} \sinh\left(\frac{\tilde{\zeta}}{2\tilde{\Phi}_0}\right),$$

а для ионоселективной используется соотношение $\zeta = \ln p$ [22]. В данной работе взяты $p = 3$ и $\sigma = -60$. Отметим, что при пересчете параметра p для ионоселективной частицы получим $\sigma \approx 1.16$, что существенно меньше значения для диэлектрической частицы. Подобное расхождение взято намеренно: основной критерий выбора σ для диэлектрической частицы заключался в том, чтобы обеспечить формирование структуры вложенных пограничных слоев. Детальная зависимость поведения диэлектрической частицы от σ обсуждается в работе [19]. Единственным дополнительным параметром в постановке для диэлектрической частицы является δ. Однако, как показано в работе [19], влияние данного параметра на скорость электрофореза крайне мало. В данной работе принято $\delta = 0.05$, что соответствует системе «диоксид кремния – водный раствор». Таким образом, общие параметры в задачах идентичны, а отличающиеся подобраны максимально близко для корректного сопоставления результатов. При этом σ достаточно велика, чтобы у диэлектрической частицы была сформирована область тонких пограничных слоев.

Выполненное численное моделирование позволило получить распределения и профили анионов c^-, катионов c^+, плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ и суммарной концентрации ионов $K = c^+ + c^-$, которые приведены на рис. 4–7.

На рис. 4а и б представлены двумерные распределения концентрации анионов для диэлектрической и ионоселективной частиц соответственно. Вблизи поверхности со стороны набегающего потока ($\theta = 180°$) концентрация c^- близка к нулю из-за отрицательного поверхностного заряда. При этом зона вытеснения у непроводящей частицы примерно вдвое меньше, чем у проводящей. Область повышенной концентрации анионов возникает непосредственно за частицами вдоль направления электрического поля, и у непроводящей частицы быстро возвращается к равновесному значению по мере удаления от поверхности. Для проводящей частицы «след» анионов оказывается существенно более протяженным и концентрированным. Это объясняется выходящим из частицы потоком катионов, который для сохранения электронейтральности раствора сопровождается соответствующим накоплением анионов в этой области. Кроме того, область вытеснения анионов у ионоселективной частицы распространяется на расстояние порядка радиуса частицы, что значительно превышает аналогичную зону у диэлектрической частицы.

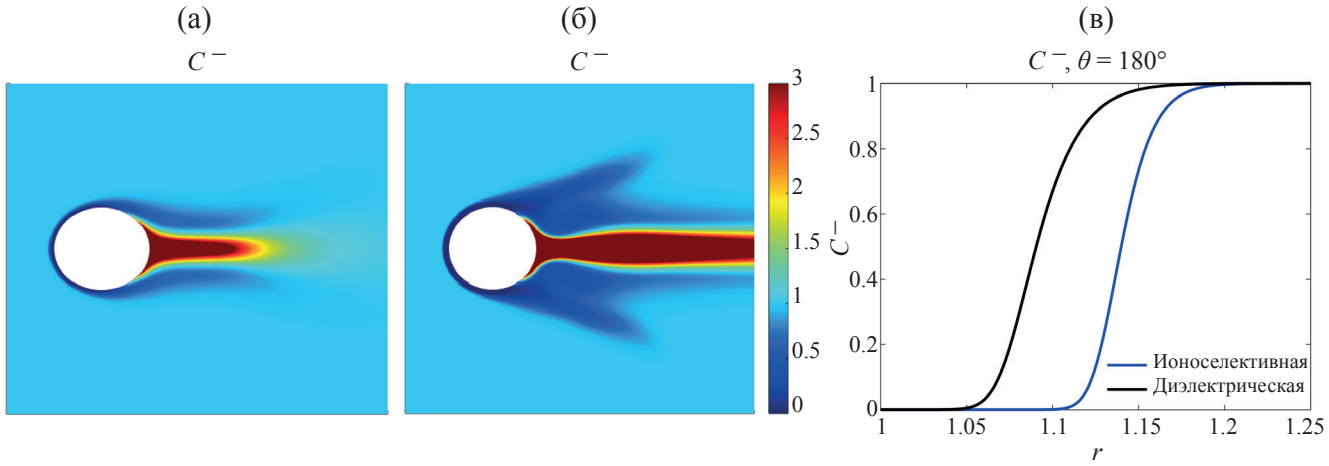


Рис. 4. Распределение концентрации анионов около (а) диэлектрической частицы для параметров $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $v = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$, (б) ионоселективной частицы для параметров $E_\infty = 55$, $p = 3$, $v = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, (в) профили концентраций анионов для диэлектрической и ионоселективной для угла $\theta = 180°$.

На рис. 4в приведена зависимость c^- от расстояния r от поверхности для ионоселективной и диэлектрической частиц. Видно, что у ионоселективной частицы область с околонулевым c^- примерно вдвое больше, чем у диэлектрической, хотя радиус, на котором концентрация анионов достигает равновесного значения, различается не так сильно. При этом переходная область для анионов в случае диэлектрической частицы несколько шире. У ионоселективной частицы высокие градиенты концентрации связаны с сильной поляризацией двойного слоя и повышенной миграцией ионов из-за избирательной проводимости поверхности. Таким образом, различия в распределениях анионов наглядно подтверждают, что у ионоселективной частицы структура ионного распределения меняется гораздо сильнее по сравнению с диэлектрической поверхностью.

На рис. 5(а–б) приведены аналогичные распределения катионов c^+ для диэлектрической и ионоселективной частиц соответственно. Видно, что двумерные распределения c^- и c^+ (рис. 4а, б и рис. 5а, б) выглядят схожими за исключением поведения в тонком слое около поверхности, что наглядно иллюстрируется на рис. 5в. В отличие от c^-, концентрация c^+ около поверхности остается достаточно высокой, поскольку должна компенсировать отрицательный поверхностный заряд. Внутри ДЭС наблюдается резкое падение концентрации катионов до значения ниже равновесного, при этом c^+ не снижается до нуля, так что следующий слой за ДЭС не будет

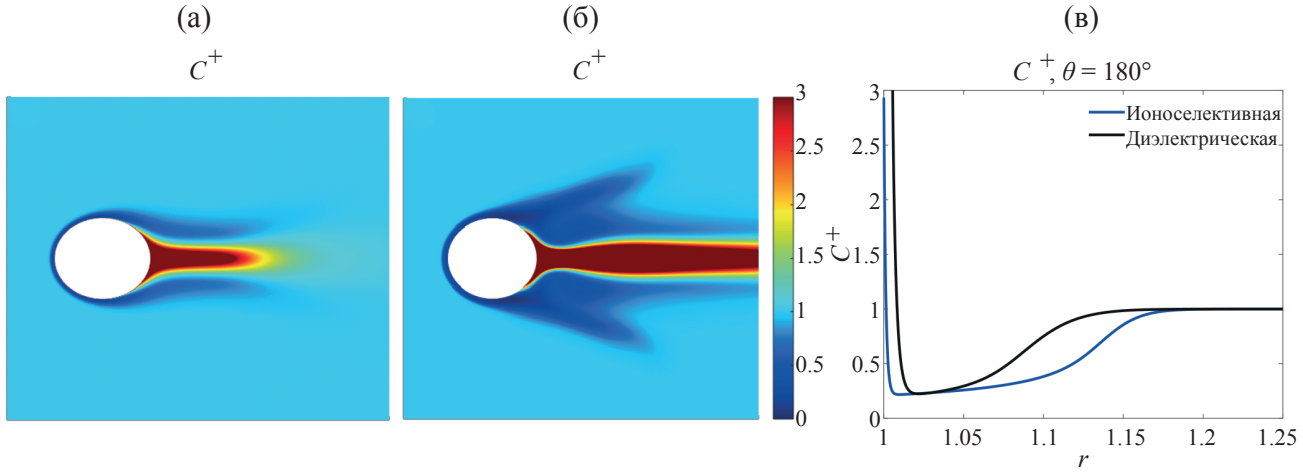


Рис. 5. Распределение концентрации катионов около (а) диэлектрической частицы для параметров; $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $v = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$; (б) ионоселективной частицы для параметров $E_\infty = 55$, $p = 3$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, (в) профили концентраций катионов для диэлектрической и ионоселективной для угла $\theta = 180°$.

электронейтральным. Это продемонстрировано на рис. 6в с профилями плотности заряда.

На рис. 6а и б показано распределение плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ для диэлектрической и ионоселективной частиц соответственно. Отмечается утрата симметрии от угла распределения заряда около поверхности частиц: в области набегающего потока жидкости ширина заряженного слоя больше, чем позади частицы. Несмотря на равенство числа Дебая для обоих частиц, видно, что около диэлектрической частицы толщина заряженного слоя и значение ρ в нем меньше, чем у ионоселективной частицы. Кроме того, на рис. 6б заметна смена знака заряда за ионоселективной частицей, тогда как около диэлектрической частицы знак заряда не меняется. На рис. 6в видно формирование двух заряженных слоев, отличающихся по характеру распределения плотности заряда. В ДЭС ρ резко убывает по экспоненте (на графике на Рис. 6в шкала обрезана при $\rho = 1$ для лучшей наглядности, вблизи поверхности значение ρ может достигать нескольких десятков). За ДЭС возникает следующая область – расширенный пространственный заряд, ширина которой в несколько раз превышает толщину ДЭС, но величина заряда там существенно ниже. Границей этого слоя можно считать локальный максимум ρ. При дальнейшем удалении от частицы ρ падает уже в диффузионном слое, а $\rho = 0$ соответствует электронейтральному объему электролита.

На рис. 7а и б показаны распределения суммарной концентрации $K = c^+ + c^-$ для диэлектрической и ионоселективной частиц соответственно. Хорошо видны области обедненного электролита у поверхности частицы в области набегающего потока; для ионоселективной частицы эти зоны «отрываются» внешним потоком и распространяются на расстояние порядка радиуса частицы. За частицей формируется «след» обогащенного электролита, который для диэлектрической частицы выражен слабее и распространяется на расстояние около двух радиусов частицы. Для ионоселективной частицы «след» значительно более протяженный и имеет более высокую суммарную концентрацию K. Это связано с выходящим потоком катионов из частицы, который для соблюдения электронейтральности компенсируется анионами из объема электролита, формируя таким образом незаряженную «концентрационную струю» позади ионоселективной частицы. На рис. 7в даны сечения для $\theta = 180^o$, где четко выделяются несколько характерных зон: ДЭС с резким падением K, область расширенного пространственного заряда (в которой K практически не меняется), а затем диффузионный слой, в котором K постепенно восстанавливается до равновесного значения.

Таким образом, из анализа рис. 4–7 можно выделить три характерные области, образующиеся около обоих типов частиц, а именно: 1) тонкий ДЭС, который характеризуется резким экспоненциальным падением концентраций катионов, плотности заряда и суммарной концентрации ионов, в то время как концентрация анионов близка к нулю; 2) область расширенного пространственного заряда, где наблюдается повышение ρ и его локальный максимум, а суммарная концентрация ионов K почти не меняется и остается ниже равновесного значения $K = 2$; 3) диффузионный слой, в котором c^+ и c^- возвращаются к равновесным значениям.

Поскольку существенных качественных различий в поведении диэлектрической и ионоселективной частиц по графикам концентраций ионов, заряда и суммарной концентрации не обнаружено, возникло предположение, что главные расхождения должны

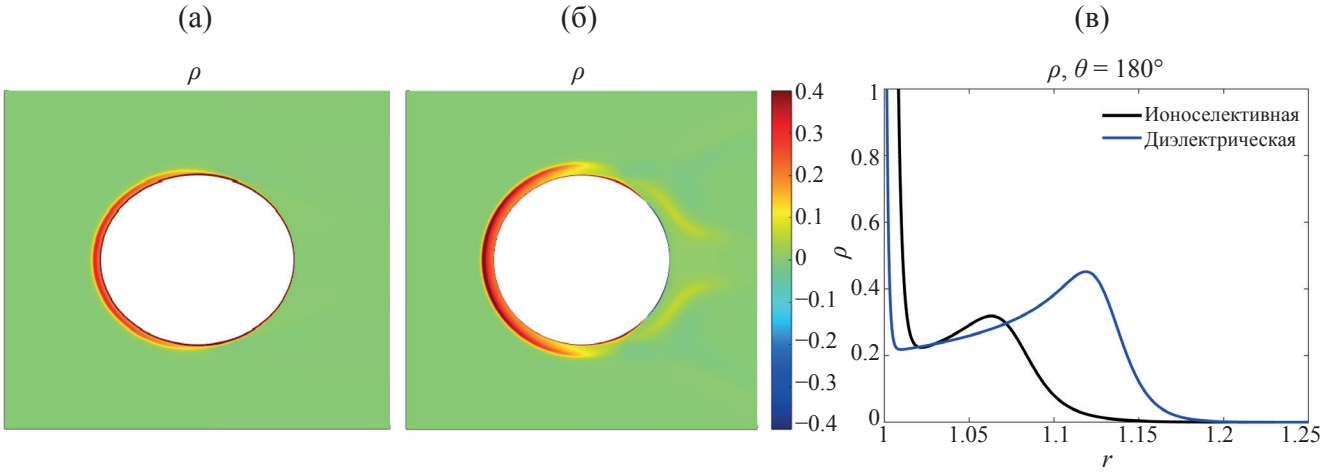


Рис. 6. Распределение плотности заряда около (а) диэлектрической частицы для параметров $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$, (б) ионоселективной частицы для параметров $E_\infty = 55$, $p = 3$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, (в) профили плотности заряда для диэлектрической и ионоселективной для угла $\theta = 180°$.

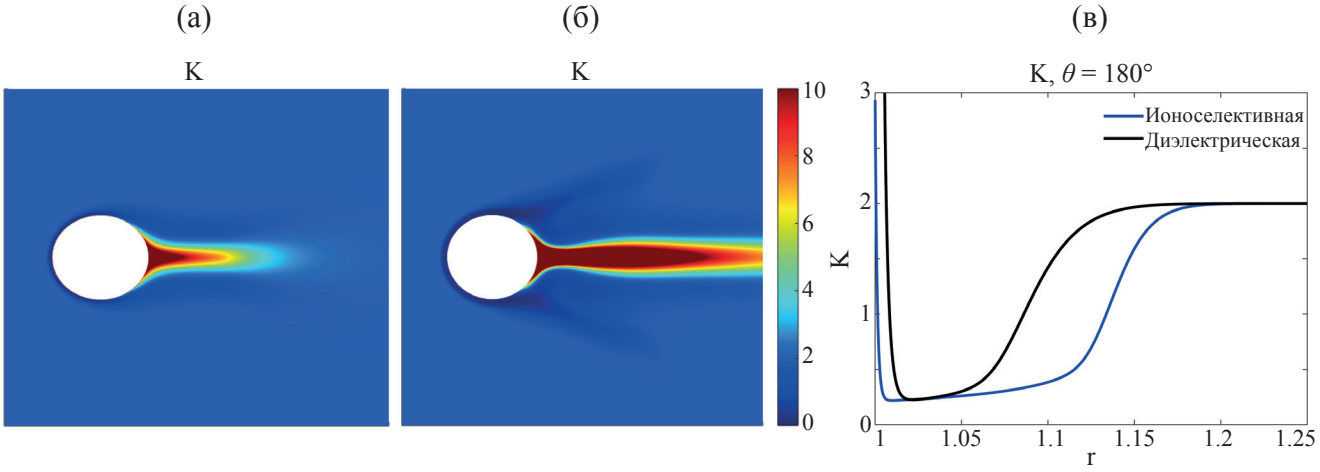


Рис. 7. Распределение суммарной концентрации ионов около (а) диэлектрической частицы для параметров $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$; (б) ионоселективной частицы для параметров $E_\infty = 55$, $p = 3$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$; (в) профили суммарной концентрации ионов для диэлектрической и ионоселективной для угла $\theta = 180°$.

проявляться в потоках ионов около частиц. Действительно, у проводящей (ионоселективной) частицы имеется входящий поток катионов, тогда как у непроводящей частицы такие потоки отсутствуют,– однако область расширенного пространственного заряда формируется в обоих случаях. Поэтому далее будут рассмотрены нормальные и тангенциальные (касательные) потоки катионов и анионов.

Нормальные к поверхности потоки катионов и анионов описываются выражениями:

$$J_r^+ = Uc^+ - c^+\frac{\partial\Phi}{\partial r} - \frac{\partial c^+}{\partial r},$$

$$J_r^- = Uc^- + c^-\frac{\partial\Phi}{\partial r} - \frac{\partial c^-}{\partial r}.$$

Потоки J_r^+ и J_r^- учитывают адвекцию, электромиграцию и диффузию. Анализ нормальных потоков дает представление о балансе зарядов и их перераспределении, формирующим ДЭС и расширенный пространственный заряд. Именно вблизи поверхности компоненты J_r определяют процесс накопления (или уноса) ионов вдоль нормали. Кроме того, основное различие проводящей и непроводящей частиц заключается в различных граничных условиях на нормальные потоки ионов.

Тангенциальные потоки катионов и анионов имеют вид:

$$J_\theta^+ = Vc^+ - \frac{1}{r}c^+\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\partial c^+}{\partial\theta},$$

$$J_\theta^- = Vc^- + \frac{1}{r}c^-\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\partial c^-}{\partial\theta}.$$

Касательные потоки отражают перераспределение ионов вдоль поверхности частицы и так же включают адвекцию, электромиграцию и диффузию. Рассмотрение адвекции особенно важно, когда электрокинетические силы вызывают заметное касательное течение жидкости. Тангенциальный градиент электрического потенциала становится доминирующим, например, при сильной поляризации поверхности.

Рис. 8 иллюстрирует сравнение потоков катионов и анионов вблизи проводящей и непроводящей частиц. Из рис. 8а видно, что поток катионов около диэлектрической поверхности значительно снижается внутри ДЭС до нуля на поверхности частицы из-за условия непроницаемости. В то время как для ионоселективной частицы этот поток через границу ненулевой и почти не испытывает изменений внутри ДЭС. За исключением тонкого слоя, отличия потоков катионов у проводящей и непроводящей частиц носят количественный характер: интенсивность потока у ионоселективной частицы приблизительно на 50% выше.

На рис. 8б представлено сравнение потоков анионов. Существенных отличий для проводящей и непроводящей частиц также не наблюдается. Вблизи поверхностей обеих частиц есть области с практически нулевым потоком анионов, что объясняется околонулевой концентрацией c^- в этих областях. При этом зона с околонулевым потоком у ионоселективной частицы оказывается шире, а дальнейший рост модуля потока – более интенсивным, чем у диэлектрической частицы.

На рис. 9 показано распределение тангенциального потока анионов вдоль поверхности частицы. Видно, что касательный поток испытывает более значительные изменения, чем поток по нормали. По поведению тангенциального потока анионов хорошо прослеживаются границы между слоями.

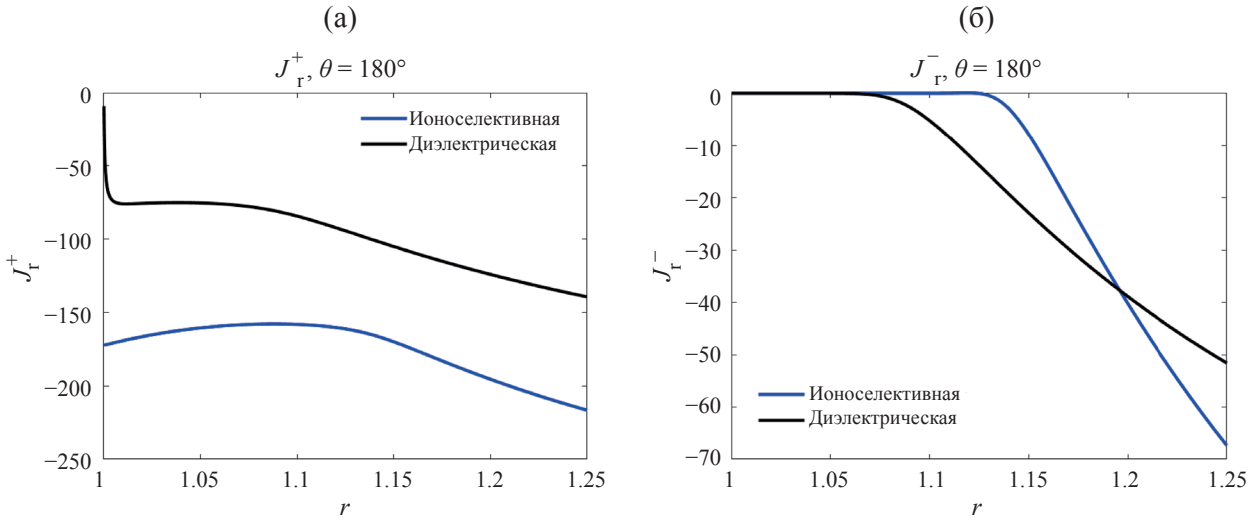


Рис. 8. Профили полных нормальных к поверхности частицы потоков (а) анионов и (б) катионов для диэлектрической и ионоселективной частиц для параметров $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 55$, $p = 3$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$ соответственно.

Внутри ДЭС поток анионов практически нулевой, что опять же объясняется почти полным вытеснением анионов из данной области. Далее следует область расширенного пространственного заряда с резким увеличением модуля потока анионов и формированием локального максимума (по модулю) потока на границе с диффузионным слоем. Здесь фактически находится «плоскость скольжения» жидкости, так как в этой точке происходит переход между заряженным слоем и незаряженным диффузионным слоем. Абсолютная величина потока здесь достигает максимума, причем у проводящей частицы этот максимум почти вдвое выше, чем у непроводящей. Затем в диффузионном слое абсолютное значение потока уменьшается и постепенно выходит на постоянное значение в объеме электролита. На больших расстояниях от поверхности частиц для обоих типов частиц тангенциальные потоки анионов становятся практически одинаковыми.

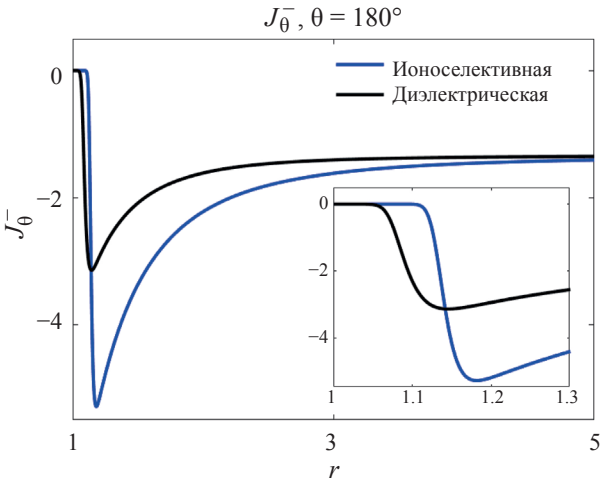


Рис. 9. Профили полных тангенциальных к поверхности частицы потоков анионов для диэлектрической и ионоселективной частиц для параметров $E_\infty = 55, \sigma = -60, \nu = 0.0086, \kappa = 0.26, \delta = 0.05$ и $E_\infty = 55, p = 3, \nu = 0.0086, \kappa = 0.26$ соответственно.

На рис. 10а и б даны распределения тангенциального потока катионов для диэлектрической и ионоселективной частицы соответственно. На вставках показано поведение внутри ДЭС. Видно, что поведение потока за пределами ДЭС схоже для обеих частиц и напоминает поведение аналогичного потока для анионов: в области расширенного пространственного заряда абсолютное значения потока возрастает с локальным максимумом, а затем в диффузионном слое постепенно убывает и выходит на постоянную величину. У ионоселективной частицы касательный поток катионов равен нулю на поверхности (так как граничное условие позволяет ненулевой поток только по нормали) и постепенно возрастает по модулю внутри ДЭС. В случае же диэлектрической частицы наблюдается очень высокое (более 500 по модулю) значение касательного потока катионов вблизи поверхности, тогда как у проводящей частицы максимум аналогичного потока близок к 6. Это указывает на значительную поверхностную проводимость для диэлектрической частицы, которая может быть объяснена более высокой концентрацией катионов в ДЭС.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ РАСШИРЕННОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА ОКОЛО НЕПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

Для оценки поверхностной проводимости можно воспользоваться числом Духина, которое в классическом определении выражается формулой:

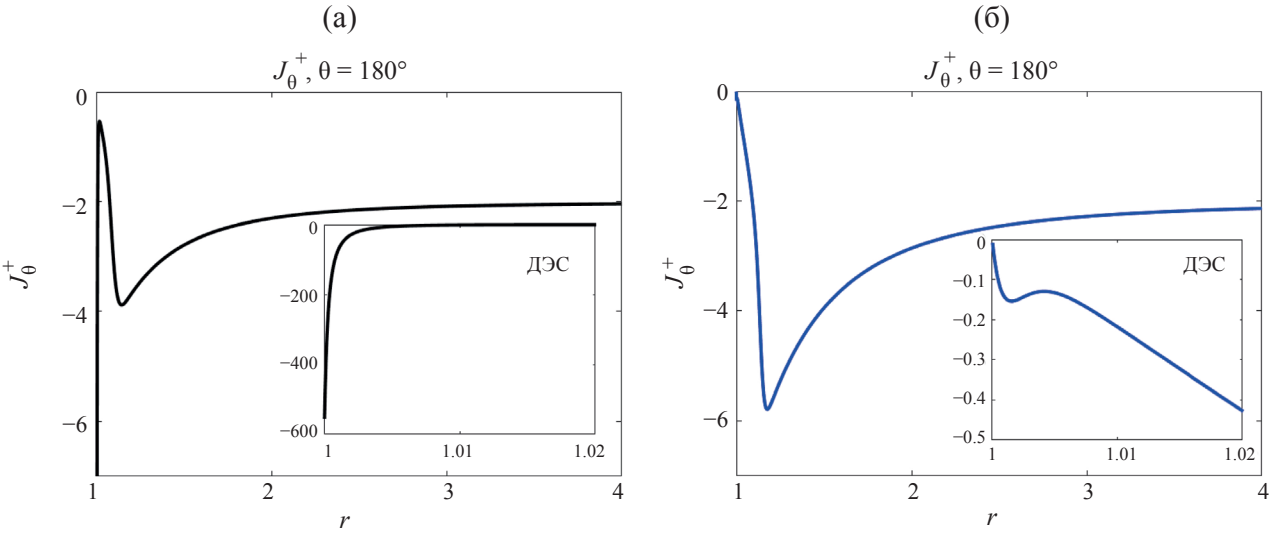


Рис. 10. Профили полных тангенциальных к поверхности частицы потоков катионов для диэлектрической и ионоселективной частиц для параметров $E_\infty = 55$, $\sigma = -60$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 55$, $p = 3$, $\nu = 0.0086$, $\kappa = 0.26$ соответственно. На вставках показано поведение внутри ДЭС.

$$Du = \frac{\sigma_s}{\sigma_b a},$$

где σ_s – поверхностная проводимость, σ_b – объемная проводимость, a – радиус частицы. Если $Du \ll 1$, поверхностная проводимость незначительна, а при $Du \sim 1$ или больше доминируют поверхностные эффекты. Однако для расчета числа Духина будем использовать формулу из [24], которая в терминах наших параметров имеет вид:

$$Du = \nu\sigma\left(1 + 2\kappa\right).$$

Получим, что для непроводящей частицы $Du \approx 0.784$, а для проводящей $Du \approx 0.015$. Следовательно, у диэлектрической частицы поверхностные эффекты становятся значимыми. Возникает вопрос о соблюдении закона сохранения заряда и массового баланса ионов: поток ионов должен быть «дивергентно-свободным», т.е. количество ионов, входящих в область, должно быть равно количеству выходящих. Если поверхностная проводимость велика, то касательный поток ионов возрастает, его дивергенция может отличаться от нуля. Для компенсации «избытка» или «дефицита» заряда нужен соответствующий нормальный поток к поверхности или от нее. Поскольку частица не пропускает ионы внутрь, весь баланс потоков должен выполняться в пределах ДЭС или окружающего электролита. Ситуация аналогична электроконвективным ячейкам около ионоселективных поверхностей: при сильной концентрационной поляризации нарушается локальное равновесие, и ионы устремляются в нормальном направлении, чтобы восстановить электронейтральность. Аналогичный механизм действует около диэлектрической частицы: сильные касательные потоки создают локальные неравновесные области, требующие нормального потока ионов для компенсации.

Можно описать механизм формирования области пространственного заряда около диэлектрической поверхности следующим образом.

Под действием сильного внешнего поля ионы начинают двигаться вдоль поверхности частицы, создавая сильный касательный поток, что приводит к накоплению/истощению ионов в определенных областях.

В условиях слабого электрического поля ионы успевают перераспределяться за счет диффузии, поддерживая квазинейтральность. Однако в сильных полях диффузия уже не может компенсировать быстрый дрейф ионов, возникает градиент концентрации.

Когда дивергенция касательного потока велика, возникает необходимость компенсировать этот избыток или дефицит заряда за счет нормального потока ионов. Если этот поток не успевает восстановить баланс, формируется область с локальным дисбалансом, где $\rho = c^+ - c^- \neq 0$, то есть возникает пространственный заряд.

Пространственный заряд создает собственное локальное электрическое поле, которое начинает взаимодействовать с внешним полем и дополнительно меняющее локальное распределение потенциала, усиливая или изменяя направление касательных потоков.

Пространственный заряд распространяется за пределы классического ДЭС, поскольку избыток заряда не удается удерживать только вблизи поверхности.

Возникает положительная обратная связь: интенсивный касательный поток → нарушение электронейтральности → появление расширенного пространственного заряда → изменение локального электрического поля → еще больший касательный поток.

В результате подобных процессов может возникать электрогидродинамическая неустойчивость. В частности, в работе [25] описывается неустойчивость области пространственного заряда рядом с ионоселективной микрочастицей. Остается открытым вопрос, способна ли аналогичная неустойчивость проявиться и у диэлектрической поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе численного моделирования было показано, что при достаточно больших значениях плотности поверхностного заряда и напряженности внешнего электрического поля вокруг непроводящей частицы может формироваться область расширенного пространственного заряда, аналогичная той, которая известна для ионоселективных частиц или плоских мембран. Несмотря на отсутствие проводимости, сильные касательные потоки ионов вдоль поверхности диэлектрической частицы приводят к накоплению или истощению заряда в локальных зонах, требующих нормального притока или оттока ионов для восстановления баланса. Это формирует дополнительный слой за пределами классического ДЭС, где величина заряда все еще заметна, но уже в разы меньше по сравнению с ДЭС. Подобная структура наблюдается и у ионоселективной частицы.

Результаты моделирования позволяют заключить, что нелинейные эффекты при электрофорезе могут проявляться даже при отсутствии прямого переноса ионов через диэлектрическую поверхность. Рассмотрение нелинейных эффектов в таких системах может быть важно для управления переносом вещества в микрофлюидных устройствах. Кроме того, сравнительный анализ диэлектрической и ионоселективной частиц демонстрирует универсальность механизма расширенного пространственного заряда, который возникает при соблюдении нескольких основных условий: сильная поляризация электрического двойного слоя, высокий поверхностный заряд и сильное электрическое поле.

Предложен механизм формирования пространственного заряда около диэлектрической поверхности с участием касательных и нормальных потоков ионов. Таким образом, проведенная работа вносит вклад в понимание нелинейных электрокинетических процессов не только в ионоселективных системах, но и около диэлектрических материалов, где поверхностная проводимость может играть существенную роль в формировании пространственного заряда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 24-79-00129).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smoluchowski M.* Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs // Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie. 1903.
2. *Helmholtz H.* Studien über electrische grenzschichten // Annalen der Physik und Chemie. 1879. V. 243. № 7. P. 337–382. https://doi.org/10.1002/andp.18792430702
3. *Wall S.* The history of electrokinetic phenomena // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2010. V. 15. P. 119–124. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.12.005
4. *Henry D.C.* The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis // Proc. R. Soc. Lond. A. 1931. V. 133. P. 106–129. https://doi.org/10.1098/rspa.1931.0133
5. *Mooney M.* Electrophoresis and the diffuse ionic layer // J. Phys. Chem. 1931. V. 35. № 1. P. 331–344. https://doi.org/10.1021/j150319a021
6. *Dukhin S.S.* Electrophoresis at large Peclet numbers // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 36. P. 219–248. https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80034-h
7. *Mishchuk N.A., Dukhin S.S.* Electrokinetic phenomena of the second kind // Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis. 2002. № 10. P. 241–275.
8. *Mishchuk N.A., Dukhin S.S.* Electrophoresis of solid particles at large Peclet numbers // Electrophoresis. 2002. V. 23. № 13. P. 2012. https://doi.org/10.1002/1522-2683(200207)23:13%3C2012::aid-elps2012%3E3.0.co;2-y
9. *Barany S.* Electrophoresis in strong electric fields // Adv. Colloid Interface Sci. 2009. V. 147–148. P. 36–43. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.006
10. *Baran A.A., Babich Y.A., Tarovsky A. A., Mischuk N.A.* Superfast electrophoresis of ion-exchanger particles // Colloids and Surfaces. 1992. V. 68. № 3. P. 141–151. https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80198-b
11. *Gamayunov N.I., Murtsovkin V.A., Dukhin A.S.* Pair interaction of particles in electric field. 1. Features of hydrodynamic interaction of polarized particles // Colloid J. USSR (Engl. Transl.). 1986. V. 48. № 2. P. 197–203.

12. *Murtsovkin V., Mantrov G.* Steady flows in the neighborhood of a drop of mercury with the application of a variable external electric field // Colloid J. 1991. V. 53. P. 240–244.
13. *Gamayunov N.I., Mantrov G.I., Murtsovkin V.A.* Study of flows induced in the vicinity of conducting particles by an external electric field // Colloid J. USSR (Engl. Transl.). 1992. V. 54. P. 20–23.
14. *Murtsovkin V.A.* Nonlinear flows near polarized disperse particles // Colloid J. 1996. V. 58. P. 341–349.
15. *Barinova N.O., Mishchuk N.A., Nesmeyanova T.A.* Electroosmosis at spherical and cylindrical metal surfaces // Colloid J. 2008. V. 70. № 6. P. 695–702. https://doi.org/10.1134/s1061933x08060033
16. *Baygents J.C., Baldessari F.* Electrohydrodynamic instability in a thin fluid layer with an electrical conductivity gradient // Phys. Fluids. 1998. V. 10. № 1. P. 301–311. https://doi.org/10.1063/1.869567
17. *Lin H., Storey B.D., Oddy M.H., Chen C.-H., Santiago J.G.* Instability of electrokinetic microchannel flows with conductivity gradients // Phys. Fluids. 2004. V. 16. № 6. P. 1922–1935. https://doi.org/10.1063/1.1710898
18. *Chen C.-H., Lin H., Lele S., Santiago J.* Convective and absolute electrokinetic instability with conductivity gradients // J. Fluid Mech. 2005. V. 524. P. 263–303. https://doi.org/10.1017/s0022112004002381
19. *Frants E., Amiroudine S., Demekhin E.* DNS of nonlinear electrophoresis // Microgravity Sci. Technol. 2024. V. 36. P. 21. https://doi.org/10.1007/s12217-024-10108-w
20. *Squires T., Bazant M.Z.* Induced-charge electro-osmosis // J. Fluid Mech. 2004. V. 509. P. 217–252. https://doi.org/10.1017/S0022112004009309
21. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // Physical Review E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238
22. *Frants E.A., Ganchenko G.S., Shelistov V.S., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule for weak and moderate external electric fields // Phys. Fluids. 2018. V. 30. № 2. P. 022001. https://doi.org/10.1063/1.5010084
23. *Ganchenko G.S., Frants E.A., Shelistov V.S., Nikitin N.V., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Extreme nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule // Phys. Rev. Fluids. 2019. V. 4. P. 043703. https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.043703
24. *Mishchuk N.A., Barinova N.O.* Theoretical and experimental study of nonlinear electrophoresis // Colloid J. 2011. V. 73. № 1. P. 88–96. https://doi.org/10.1134/S1061933X11010133
25. *Ganchenko G.S., Frants E.A., Amiroudine S., Demekhin E.A.* Instabilities, bifurcations, and transition to chaos in electrophoresis of charge-selective microparticle // Phys. Fluids. 2020. V. 32. № 5. P. 054103. https://doi.org/10.1063/1.5143312

ELECTROPHORESIS OF CONDUCTING AND NON-CONDUCTING MICROPARTICLES IN A POLAR ELECTROLYTE UNDER A STRONG ELECTRIC FIELD

E. A. Frants, A. A. Krylov, E. A. Demekhin

This work focuses on the study of electrophoresis of conducting and non-conducting particles in a polar electrolyte solution under a strong electric field. Numerical modeling results are presented for both types of particles, including distributions of cation and anion concentrations, charge density, total ion concentration, and ion fluxes near the particle surface. It is shown that, for a dielectric surface with a sufficiently high surface charge, an extended space-charge region can form. The emergence of this region is driven by high surface conductivity in the electric double layer and by intense tangential ion fluxes. Qualitative differences in the mechanism of extended space charge formation are revealed when comparing ion-selective and dielectric particles. The findings enhance our understanding of nonlinear electrokinetic processes and can be useful in designing microfluidic systems and colloidal technologies.

Keywords: electrophoresis, zeta-potential, surface charge density, ion-selective particle, dielectric particle, strong electric field, nonlinear effects, electric double layer