

Nem egyensúlyi jelenségek a kolloidok világában. II.

BÁRÁNY Sándor*

Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515 Miskolc- Egyetemváros, Magyarország

Az összefoglalóm első részében¹ ismertettem a nem-egyensúlyi felületi jelenségek (NEFJ) képződésének feltételeit és mechanizmusát, ezek példáit és rövid jellemzését. Tárgyaltam a NEFJ összefüggését az elektromos kettősréteg polarizációjával és a kolloidrészecskék indukált dipólus momentumával. Az alábbiakban részletesen vizsgálom egy sor elméletileg megijósolt vagy újonnan értelmezett nem-egyensúlyi felületi jelenség létrejöttének feltételeit, az általuk előidézett folyamatok jellemzőit, és ezek függését a rendszer, illetve az alkalmazott külső elektromos, mágneses vagy elektromágneses tér paramétereitől. Ismertetem a nem-egyensúlyi felületi jelenségek lehetséges alkalmazásait kolloidkémiai kutatásokban vagy gyakorlati célokból. A cikkem tartalma elsősorban irodalmi adatok összefoglalására vonatkozik, de megtalálható benne a saját kutatási eredmények tárgyalása is.

1. Az elektroforézis anizotrópiája

Az elektroforézis anizotrópiája a $\kappa b \gg 1$ (κ - reciproka Debye sugár, b - henger vagy tű alakú részecske rövid tengelyének sugara) feltétel hiánya esetén, illetve a $Du = \kappa^2 / \kappa b \ll 1$ feltétel megléte esetén jön létre². Henry és Gorin² (1931) kimutatták, hogy az U elektroforetikus sebességet leíró klasszikus összefüggésben

$$U = \varepsilon \zeta f E / \pi \eta \quad (1)$$

a f koefficiens értéke $1/4$, ha a nyújtott részecske párhuzamosan orientálódik az elektromos tér irányában és $1/4$ -től $1/8$ -ig csökken a κb csökkenésével kb. 1000-tól kb. 0,01 -ig a részecskék merőleges orientációja esetében. A fenti egyenletben ε - a közeg permittivitása, ζ -a részecske elektrokinetikai potenciálja, E - a külső elektromos tér gradiense, η -a közeg viszkozitása.

Az elektroforézis nemcsak a külső áramnak a részecskékre gyakorolt hatására, hanem a kettősréteg polarizációja során indukált áram következtében jön létre. Másképpen szólva, az elektroforézis - az indukált dipólusmomentumok által is generált jelenség. Mivel, mint láttuk,¹ a térben párhuzamosan d_{\parallel} és merőlegesen d_{\perp} orientált dipólus momentumok nem egyformák, ezek hatása az elektroforetikus sebességre is különböző, tehát az a sebesség különbözik a részecskéknél a tér irányához viszonyított hosszanti vagy merőleges orientációja esetén.

Kísérletileg a fenti elméleti elképzeléseket Malarenko³ tesztelte, mikroelektroforézis módszerrel mérve hosszú üvegszálak és chrizotil- azbeszt U_{\parallel} és U_{\perp} értékeit. Kimutatta, hogy kis ionerősségeknél az igen hosszú részecskék U_{\parallel}

értéke független a részecske-hossztól és kb. másfélszer nagyobb, mint az ugyanolyan körülményeknél mért U_{\perp} értékek.

2. Dielektromos állandó (permittivitás) kis frekvenciákon történő szórása

A nem-egyensúlyi EKR makrokinetikai elmélete alapján értelmezhető a diszperziók permittivitása alacsony frekvenciákon történő diszperziója.⁴⁻⁶ A jelenség megértéséhez vegyünk szemügyre egy nemvezető közegben lévő vezető részecske elektromos térben megvalósuló polarizációját (1. összefoglalóm első részében¹ a 2. ábrát). A külső tér hatására a pozitív és negatív töltések ellentétes irányban kezdenek migrálni, majd megállnak a nem vezető közeg határánál, polarizálva ily módon a részecskét. Ezen ún. migrációs polarizáció során a polarizált töltés térerőssége, melynek iránya ellentétes a külső tér irányával, növekszik. Ez a növekedés addig tart, amíg a külső tér-erősséget nem kompenzálja a polarizált töltések elektromos tere. Ily módon stacioner állapotban a vezető részecskében áramlás már nem valósul meg. Nemvezető részecskéknél a vezetés annál kisebb, minél nagyobb a részecske dielektromos állandója. A vezetőknél megfigyelt sztatikus elektromos tér megszűnése ideális dielektromos részecskéknél csak ezek végtelenül nagy permittivitása esetében valósul meg. A részecskében létrejött áram időbeni hanyatlása a nagy- és kisfrekvenciájú váltóáramú külső elektromos térben különbözőképpen valósul meg. Célszerű megkülönböztetni a kis-és nagy frekvenciák határértékeit oly módon, hogy az első esetben a váltakozó tér időtartama (periódusa) lényegesen nagyobb legyen, mint a részecskében generált elektromos tér csillapodásának ideje, illetve fordítva a második esetben.

Nagy frekvenciákon az elektromos tér periódusa olyan kicsi (rövid), hogy az EKR határain túli koncentráció-változások az idő rövidségének következtében nem jöhetnek létre. Ebben az esetben a dipólusmomentum értéke Dukhin szerint a következő összefüggésből számítható^{2,7}:

$$d = d_0 + d_p = a^3 \cdot E \cdot \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cdot \frac{\text{Re}l}{1 + \text{Re}l} \right) \quad (2)$$

ahol: d a töltéssel rendelkező kolloid- részecske indukált dipólusmomentumának töltés-nélküli (d_0) és töltése révén (d_p) létrejött komponense. A jelöléseket lásd a cikkem első részében.¹

Kis frekvenciáknál, amikor a váltóáram periódusa olyan nagy (hosszú), hogy a kettősréteg határain túl az elektrolit koncentráció- eloszlás egyensúlyi állapota beáll, a részecske dipólusmomentuma olyan értéket ér el, mint egyenáram

*Tel/ Fax: 46-565110, E-mail: akmsab@gold.uni-miskolc.hu

esetében. Ez az alábbi egyenlettel írható le:^{2,7}

$$d = a^3 \cdot E \cdot \left(-\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot \text{Re}l}{[1 + 4 \text{Re}l]} \right) \quad (2)$$

Tehát a váltóáram frekvenciájának növelésével a dipólmomentum diszperziója figyelhető meg annak következtében, hogy az elektromos tér periódusának csökkenésével egyre kisebb mértékben valósul meg az EKR határain túli koncentráció-változás.

A fenti szerzők^{4,7} kimutatták, hogy az EKR koncentrációs polarizációjának relaxációs ideje $\tau_c = a^2/2D$, ahol a - a részecske sugara, D - az ellenionok diffúziós állandója. Tehát a τ_c annak az időtartamnak felel meg, amely alatt a diffúzió hatására befejeződik a koncentráció-profil képződése a részecske méretének megfelelő távolságokon.

Összegezve a fenti elméleti eszmefuttatást, kiemelem, hogy az EKR polarizációja által előidézett lokális koncentráció-változások befolyásolják a felületi áramot és az indukált dipólmomentumot. Ez a polarizáció kis frekvenciáknál jelentős, amikor a dipólus is frekvencia-függő. Az elmélet⁴ a részecskék számával arányosan növekvő permittivitás érték és a részecskék ψ_1 Stern- potenciálja között az alábbi leegyszerűsített összefüggést adja meg:

$$\Delta \epsilon = (\epsilon - \epsilon_0) = \frac{9}{4} \cdot \rho \epsilon \cdot \left[\frac{\exp(z \cdot \psi_1)}{\left(1 + \frac{2}{\kappa a} \cdot \left\{ \frac{\exp(z \cdot \psi_1)}{2} \right\} \right)^2} \right] \quad v \rightarrow 0 \quad (4)$$

ahol ϵ és ϵ_0 a diszperzió és a közeg permittivitása, ρ - a diszpergált fázis térfogati törte, κ - a reciproka Debye-sugár és részecske-sugár szorzata, v - az elektromos tér frekvenciája. Látható, hogy a szuszpenzió permittivitása kis frekvenciákon mért szórásából meghatározható a kettősréteg Stern- potenciáljának értéke. A jelenséget leíró pontosabb összefüggést Lyklema adja meg⁸. A szerző és társai⁹ ezüst-jodid szuszpenziókon különböző szilárd anyag töménységeknél mérték a szuszpenzió permittivitásának frekvencia-függését. A mérési adatokból számolt ψ_1 - potenciál értéke $\kappa a = 20$ -nál 42 mV, ami megközelíti a felületi töltéssűrűségből számolt felületi potenciál, valamint a mért elektrokinetika potenciál értékét¹⁰.

A fent leírt, ma már „klasszikusnak” tekinthető elméleti modell⁴ a külső tér hatására az EKR diffúz részében bekövetkező polarizációs folyamatokat veszi figyelembe. A későbbi modellek már figyelembe veszik a Stern- rétegben lokalizált ionok mozgékonyágát is.¹¹⁻¹⁴

3. Elektrooptikai jelenségek

A nem-egyensúlyi kettősréteg tulajdonságairól és az általa előidézett effektusokról értékes információt nyerhetünk az ún. elektrooptikai jelenségek vizsgálata alapján.^{2,15} Ilyen jelenségeknek nevezzük a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak a külső elektromos tér hatására bekövetkezett változásait. Ezeket a változásokat a kolloid részecskék kettősrétegének az elektromos térben megvalósuló deformációja és ezáltal az indukált

dipólmomentum megjelenése okozzák. Nem túl erős elektromos terekben az indukált dipólmomentum értéke egyenesen arányos a térerősséggel:

$$d = \gamma E, \quad (5)$$

ahol γ – a részecske polarizálhatósága, amely függ a részecske tulajdonságaitól és a polarizáció mechanizmusától, E - a külső elektromos tér erőssége.

Ismeretes,^{2,15} hogy a külső elektromos térben a dipólusok egy preferált módon orientálódnak, hosszú tengelyükkel a tér irányában. A részecskék (dipólusok) ettől eltérő orientációja esetében a külső tér hatására a részecske forogni kezd, közelítve a legstabilabb orientáció állapota felé. Ez az ún. elektro-orientációs effektus, az elektrooptikai jelenségek egyik fajtája. Meg kell jegyezni, hogy a polarizált részecskék orientációja nemcsak a külső tér és polarizált töltések kölcsönhatásának következménye, hanem összefüggésben van a ζ -potenciál változásaival is az EKR koncentrációs polarizációjának eredményeként.

Az elektromos tér hatására létrejött indukált dipólmomentum egyrészt előidézi a részecskék orientációját, de erős terekben lényegesen befolyásolja ezek kölcsönhatását is olyan távolságokon, melyek többszörösen meghaladják a részecskék méretét. Egyforma részecskék indukált dipólmomentumai a külső elektromos térben hasonlóképpen orientálódnak, ennek következtében az elektrokoaguláció során a külső tér irányába orientált láncszerű aggregátumok képződnek. A dipólus-dipólusvonzás következtében a részecskék olyan távolságokra közelítik meg egymást, melyeken a vonzóerőket kompenzálják a kettősrétegek átfedésekor létrejött taszítóerők. Az adott rendszerre érvényes fontosabb paraméterekre mindig létezik egy meghatározott felület-közötti távolság, melyen megvalósul a vonzó- és taszítóerők egyensúlya. Ennek a távolságnak egy, a részecskék között ható meghatározott nagyságú vonzóerő felel meg, melyet az elektrokoagulációs kötés energiájának is nevezhetünk. Ha ennek az energiának nagysága meghaladja a 10-15 kT értéket, akkor az aggregátum „életideje”, azaz ameddig a hőmozgás hatására szét nem esik, eléggé nagy, és a szuszpenzió jelentős mértékben aggregált, azaz anizotróp állapotban van. Az elektromos tér deformálja a folyadék-cseppeket, ti. az EKR polarizációja következtében a polarizált kettősréteg szerkezete a csepp, különböző felületrészein különbözőképpen változik meg, ami a felület mentén a kapilláris erők változásait idézi elő.

Mint említettem, az elektrooptikai jelenségek alatt a diszperz rendszer optikai tulajdonságainak az elektromos tér hatására bekövetkező változásait értjük. A rendszerben megjelent anizotropia megváltoztatja a szórt fény intenzitását, illetve új optikai jelenségeket, pl. kettős fénytörést vagy dichroizmust idéz elő. A diszperzió optikai tulajdonságai az elektromos tér hatására azért változnak meg, mert ezek a tulajdonságok függenek a részecskék orientációjától, ill. ezek méretétől és alakjától. Felsorolok néhány lehetőséget és eredményt az elektrooptikai jelenségek alkalmazásáról.

Az elektrooptika két módszert is ajánl a diszpergált részecskék geometriai alakjának meghatározására.^{2,15} Az elektrooptikai effektus (a) időbeni csillapodásának

függvényéből számítható a részecske rotációs diffúziójának koefficiense (D), illetve ennek spektruma is polidiszperz rendszerekben:

$$a = a_0 e^{-6Dt} \quad (6)$$

Ezekből az adatokból könnyen számíthatók a részecskék vagy makromolekulák méretei, pl. egy sor baktérium, vírus, bentonit, kaolinit, oxidok, gyémántrészecske, számos polimer molekula mérete és dipólus momentuma.

A második, kevésbé univerzális módszer a stacioner elektrooptikai effektus értékének meghatározásán alapszik, ha a részecskék teljes mértékben orientálódnak elektromos térben. Ezt optikailag izotróp részecskék fényszórásának mérésével lehet megvalósítani, melyekre érvényes a Raleigh-Debye-Hans - féle közelítés.

Elektromos térben megvalósuló fényszórásos vizsgálatok alapján hatékony eljárásokat dolgoztak ki diszpergált részecskék és különböző biológiai objektumok (vírusok, baktériumok, DNS, membránok) méretének, alakjának, transzlációs és rotációs diffúziós állandójának, ill. aggregáció- mértékének vizsgálatára.^{2,15}

4. Kapilláris ozmózis és diffúzió –forézis

A kapilláris ozmózis és diffúzió-forézis az elektroozmózishoz és elektroforézishez hasonló jelenségek.

Diffúzió-forézis – a részecskéknek az oldatban létrehozott koncentráció-gradiens által kiváltott vándorlása.^{7,16} A térfogati koncentráció-változás előidézi a részecske EKR külső határán az ionok koncentrációjának változását, ami kapilláris- ozmótikus csúszást hoz létre. Hasonlóan ahhoz, ahogy az elektroozmótikus csúszás előidézi a részecskék vándorlását, azaz elektroforézist, éppen úgy a kapilláris-ozmótikus csúszás is mozgásba hozza a részecskéket. Ezt a jelenséget nevezte Derjaguin diffúzió-forézisnek. Ennek iránya ellentétes a kapilláris-ozmótikus csúszás irányával éppen úgy, mint a klasszikus elektroforézis és elektroozmózis esetében. A jelenség gyakorlati alkalmazást nyert festékrétegek felvitelében különböző felületekre.

A kapilláris ozmózis^{17,18} megértéséhez vegyünk szemügyre egy rendszert, melyben egy nagypórusú ion-áteresztő membrán két különböző töménységű elektrolit-oldatot választ el és a koncentráció-különbség állandósága a membrán két oldalán biztosítja van. Mivel az anionok és kationok diffúziós állandói eltérnek, az általuk létrehozott diffúziós áramok és ennek megfelelően a töltés áramok is különböznek, ami potenciálesést hoz létre. Ez az ún. diffúziós vagy membrán potenciál. A létrejött elektromos tér iránya és erőssége olyan, hogy a gyorsabban mozgó ionok sebessége csökken, a lassabban mozgóké pedig növekszik. Ez idővel a membránon áthaladó anionok és kationok fluxusának kiegyenlítéséhez vezet. Az említett elektromos tér mozgásba hozza a folyadékot, azaz elektroozmótikus folyást hoz létre, amelynek a sebessége arányos az ionok koncentráció arányának logaritmusával és az ionok diffúziós állandók különbségével a membránban. Dukhin és Derjaguin¹⁷ kimutatták, hogy az anionok és

kationok diffúziós állandóinak egyenlősége, azaz az elektroozmózis esetén is megvalósulhat a folyadék áramlása a membránon keresztül. Ezt az EKR polarizációja biztosítja a részecske felület mentén létrejött koncentráció-különbség következtében.

5. Aperiodikus elektroforézis

A nem-lineáris elektroforézis mérésének nehézsége abban rejlik, hogy nem túl erős elektromos terekben a nem-lineáris komponens csak kis hányada a lineáris elektroforézis értékének. Ezen nehézség elkerülésének egyik hatékony eszköze az aperiodikus elektroforézis, melyet teljes mértékben az elektroforézis nem-lineáris komponense határoz meg, kiiktatva a lineáris komponens szerepét^{19,20}. Az aperiodikus elektroforézisben előjelet-változtató, elsősorban Π - alakú elektromos impulzusokat alkalmaznak. Ha a tér amplitúdójának (E) és az impulzus időhosszának (T) szorzata két impulzus esetében egyenlő

$$E_1 T_1 = E_2 T_2 \quad (7)$$

akkor az elektroforézis lineáris komponense csak a részecskék rezgésében nyilvánul meg. Ugyanakkor az erősebb tér impulzusának (az erős impulzus) hatására az ef nem-lineáris komponense a részecskéket mozgásba hozza és ezek a T idő alatt aperiodikusán elmozdulnak.

Kontus, Dukhin és Vidov²⁰ különböző méretű részecskéket tartalmazó latex- szuszpenziókban mérték a részecskék aperiodikus elektroforézisét 0-1000 V/cm erősségű terekben 5-50 Hz frekvenciájú Π - alakú elektromos impulzusok alkalmazásával. Az nem-lineáris elektroforézis sebessége 100 V/cm felett a térerősséggel ugrásszerűen növekszik, kb. a $E^{3/2}$ törvény szerint, jó összhangban az EKR diffúzió része nem-lineáris koncentrációs polarizációjának Dukhin-Mishchuk féle elméletével.²¹

6. Nem-lineáris elektroforézis

A nem-egyensúlyi kettősréteg makrokinetikai elmélete alkalmazásának látványos eredménye az ún. szupergyors elektroforézis és elektroozmózis jelenségek elméleti megjósolása, majd kísérleti törvényszerűségeinek értelmezése, valamint a kettősréteg erős terekben való viselkedése és a nem-lineáris elektrokinetikai elektroforézis elméletének kidolgozása. Mivel jómagam is részese voltam ezeknek a kutatásoknak, kicsit részletesebben szólok róluk.

Mi²²⁻²⁸ kétféle nem-lineáris elektroforézist különböztetünk meg. Az első a külső elektromos tér és a tér által indukált ion-töltések kölcsönhatása hozza létre olyan feltételeknél, amikor az elektromos tér által indukált elektrolit-koncentráció változások elhanyagolhatók az egyensúlyi koncentráció nagyságához képest. A második, az ún. „szupergyors elektroforézis” vagy „kettes típusú elektroforézis”, amit az erős elektromos tér és maga a tér által indukált másodlagos ionréteg (ellenionokból képzett térfogati töltés) közötti kölcsönhatás eredményez. Vegyük szemügyre ezt a kétféle nem-lineáris elektroforézist.

6.1. „Klasszikus” nem-lineáris elektroforézis

Az említett első típusú elektroforézist nevezhetjük klasszikus nem-lineáris elektroforézisnek is, amit az erős elektromos tér és a „klasszikus” EKR diffúz része töltéseinek kölcsönhatása hoz létre.

Az elektroforézis lineáris, ha a részecskék vándorlási sebessége egyenesen arányos a külső tér feszültségével. Csak gyenge elektromos terekben (néhány V/cm) figyelhető meg. A térerősség növekedésével a lineáris függőségtől való eltérés egyre erősebb, ami az elektromos kettősréteggel kölcsönhatásban lévő külső tér torzulásának eredménye. E torzulást a kettősréteg diffúz és sűrű (Stern) részének elektromos térben bekövetkező deformációja, valamint pótlólagos, ún. polarizációs töltések felszabadulása okozza (l. fent). A térerősség növekedésével a polarizált töltések sűrűsége növekszik, míg az egyensúlyi töltések sűrűsége állandó marad. Ebben az esetben a nem-lineáris erők szerepe, melyek a nem-egyensúlyi erőter és a polarizált töltések kölcsönhatásának következtében jön létre, egyre nő, tehát a nem-lineáris ef részese a lineáris elektroforézis hátterén megnövekszik. Ez a felismerés vezetett el minket ahhoz, hogy a nem-lineáris elektroforézist alkalmazzuk az EKR finom szerkezetének vizsgálatára, a Stern-réteg viselkedésének megismerésére. A nem-lineáris elektroforézis a kettősréteg azon paramétereit iránt érzékeny, melyek meghatározzák az EKR labilitását, képességét deformálódni a külső elektromos térben.

6.1.1. A nem-lineáris elektroforézis új elmélete

Az alábbiakban röviden ismertetem a nem-lineáris elektroforézis új elméletének^{25,27,28} lényeges elemeit. A részecskék *elektroforetikus* (ef) sebessége arányos a külső elektromos tér erősségével, általános esetben:

$$V_{ef} = \mu_{ef} E^n \quad (8)$$

Gyenge elektromos terekben lineáris elektroforézis figyelhető meg, ahol $n=1$. A térerősségtől független ef mobilitás μ_{ef} ($=V/E$) az elektromos kettősréteg paramétereinek, elsősorban a felületi vezetőképesség és ζ -potenciál értékének, valamint a környező elektrolit koncentrációjának és viszkozitásának függvénye. A μ_{ef} számítása az elektroforézis elméletének célja. Dukhin és Semenikhin²⁹ egy analitikai összefüggést vezettek le az említett paraméter számítására vékony kettősrétegek esetére. Elméletükben az EKR csak diffúz rétegének polarizációját vették figyelembe.

Az E növekedésével a térerősségtől függő nem-lineáris effektusok egyre nagyobb szerepet kapnak, ami a fenti függvény kitevőjének növekedésében jelentkezik, azaz a (8) egyenletben az E kitevője $n>1$. Szimmetria megfontolások alapján könnyű kimutatni, hogy a V_{ef} csak az E páratlan hatványainak függvénye, a páros hatványok hiányoznak. Ez abból következik, hogy a külső elektromos tér irányának megváltozása csak az ef irányának változásához vezet, de nem változtatja meg az ef sebességének abszolút értékét. Tehát:

$$V_{ef} = \mu_{(1)} E + \mu_{(3)} E^3 \quad (9)$$

ahol a $\mu_{(1)}$ és $\mu_{(3)}$ koefficiensek függetlenek a térerősségtől.

A „kőbös” elektroforézist jellemző $\mu_{(3)}$ számítására alkalmas összefüggést vezettünk le, amely vékony EKR és szimmetrikus $z^+ = z^- = 1$ elektrolit esetében érvényes (részletesebben lásd²⁵). A problémát sorozatos közelítés módszerével oldottuk meg, felhasználva a (kis) E paraméter hatványa szerint haladó sorba fejtést. Első lépésben figyelembe vettük a külső tér hatását az EKR ionjainak eloszlására, ami az elektrolit-koncentráció és elektromos potenciál egyensúlyi eloszlástól való eltéréséhez vezet (ezek az eltérések $\sim E$), majd számoltunk a tér által indukált potenciál- és koncentráció-változások egymásra való hatásával ($\sim E^2$). Eredmény: a részecske EKR egészének eltérése az elektromosan neutrálístól.

A részecske „nettó” töltésének képződése a környező elektrolit-oldatban a külső elektromos tér és ennek a töltésnek a kölcsönhatásából létrejött hajtóerő megjelenéséhez vezet. Ez a nem-lineáris elektroforézis részese a térerősség harmadik hatványával) jelentős növekedésével párosul. Az a körülmény, hogy a nem-lineáris elektroforézis fent leírt komponense az erős tér hatására megjelent „nettó erő” következménye, megkülönbözteti ezt a lineáris elektroforézistől, amely a tér hatására az EKR hasadása során bekövetkező „csúszás” eredménye, zero „nettó” erő feltételnél. Kimutattuk²⁵, hogy a nem-lineáris elektroforézis „erő” komponense leírható a részecskék ζ -potenciáljának figyelembe vétele nélkül (ami a klasszikus, standard modell fő paramétere), de figyelembe véve az EKR polarizációra való képességét jellemző ún. Dukhin paramétert (l. fent). Szimmetrikus elektrolit és $D^+ = D^-$ (D - az ionok diffúziós koefficiensei) feltételnél az egyszerűsített végső összefüggés az alábbi²⁵:

$$\mu_{eph}^3 = -a^2 z^+ z^- \frac{e}{3kT} \epsilon_m \frac{Du}{1 + 2Du} \quad (10)$$

ahol a - a részecske sugara, z^+ és z^- - a kationok és anionok töltése, ϵ_m - a közeg permittivitása, Du - a Dukhin szám.

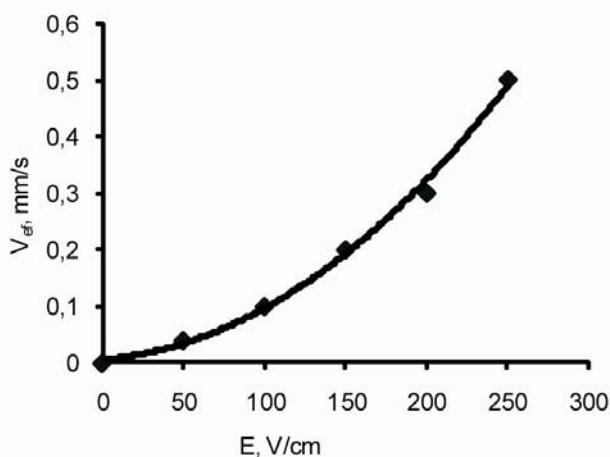
A (10) egyenlet gömb alakú, vékony elektromos kettősréteggel rendelkező részecskék „kőbös” elektroforetikus mozgékonyágát adja meg szimmetrikus elektrolit-oldatokban a Du -szám függvényében, függetlenül a vékony EKR egyéb paramétereitől. Látható, hogy a „kőbös” nem-lineáris elektroforézis - ellentétben a klasszikus elektroforézissel - egyenesen arányos a részecskék sugarának négyzetével, az elektromos tér gradienseinek köbével, de független a részecskék ζ -potenciáljának értékétől.

6.1.2. Kísérleti eredmények

Az általunk²³⁻²⁷ kifejlesztett képelemző rendszer és módszer segítségével részletesen vizsgáltuk homodiszperz polisztirol ($d=30\mu\text{m}$) részecskék, Al_2O_3 (átlag $d=250\mu\text{m}$) és grafit részecskék (kb. $30 \times 50 \mu\text{m}$ átmérőjű) szedimentációval frakcionált mintáinak, valamint *Saccharomyces Cerevisiae* élesztősejtek elektroforézisét a térerősség, a részecskeméret és az elektrolit-koncentráció függvényében²⁵⁻²⁸. Az ionerősséget KCl oldatokkal állítottuk be. Néhány jellegzetes eredményt a 1-3 ábrákon mutatok be. A kapott eredmények közös vonása a $V_{ef}(E)$ függvények kezdeti szakaszaiban megfigyelhető lineáris növekedés, melyet az ef sebesség 100-200 V/cm térerősségeknél bekövetkező meredekebb emelkedése követ. Ez azt jelenti, hogy 100-200

V/cm-nél erősebb terekben jelentős nem-lineáris effektusok figyelhetők meg. Ezekben az (erős) elektromos terekben a részecskék elektroforetikus sebessége igen jelentős, mm/sec nagyságrendű, jó összhangban az kidolgozott elmélet²⁵ előrejelzésével (erős terekben $V_{ef} \sim E^3$). Az ef sebességnek a térerősség növekedésével bekövetkező hirtelen növekedése különböző gradienseknél figyelhető meg: kb. 100 V/cm a polisztirol részecskéknél mind desztillált vízben, mind elektrolit-oldatokban és kb. 200 V/cm grafit részecskék, ill. élesztősejtek esetében.

A kifejlesztett elméletet mennyiségileg polisztirol részecskék elektroforézise mérései alapján teszteltük. Az ef sebesség kísérleti értékeit desztillált vízben (és 5 mmol/l KCl oldatban²⁵) 1. ábra pontjai mutatják, míg a folytonos vonal a fenti elmélet által számított görbét jelenti. Az utóbbi $Du=0,194$ értéknek felel meg. Látható az elméleti és kísérleti értékek közötti jó összhang. Megállapítható továbbá, hogy a részecske-méret növekedésével a részecskék ef sebessége jelentősen növekszik (3. ábra), éles ellentétben az elektroforézis klasszikus Smoluchowsky-féle elméletének következtetéseivel (amely szerint a V_{ef} független a részecskék méretétől és alakjától), de jó összhangban az általunk kifejlesztett elmélettel ($V_{ef} \sim a^2$).

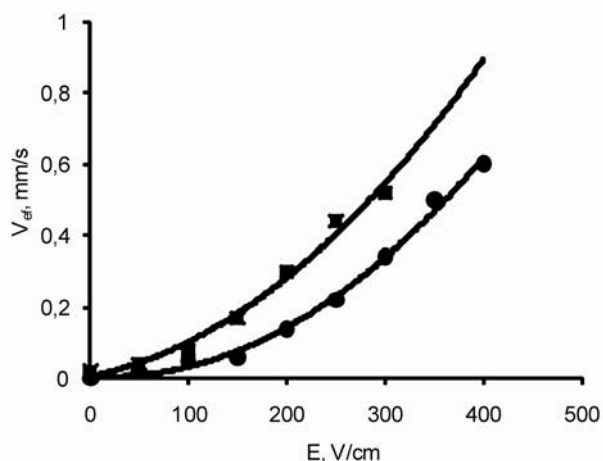


1. Ábra. Polisztirol részecskék ($d=30 \mu\text{m}$) elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér gradiensétől desztillált vízben. Vonal - elmélet, pontok - kísérleti eredmények.

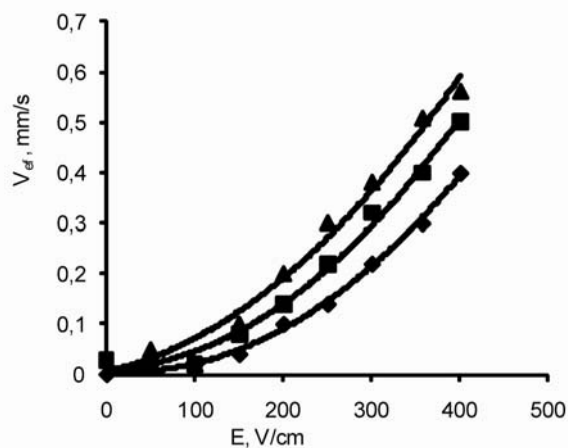
Fontos megfigyelésünk továbbá, hogy nagy molekulatömegű nem-ionos polimerek – pl. polietilén-oxid, polivinil-pirrolidon- adszorpciója nem változtatja meg lényegesen (csak kismértékben csökkenti) a részecskék elektroforetikus sebességét és a $V_{ef}(E)$ görbék felfutásának jellege és meredeksége is változatlan²⁶⁻²⁸ (2. és 3. ábrák). Ez a viselkedés szögesen eltér a polimert-tartalmazó részecskék viselkedésétől gyenge elektromos terekben, melyekben a polimer-adszorpció növekedésével az elektrokinetikus sebesség (és ζ -potenciál) drámai csökkenése figyelhető meg a hasadási sík oldal felé való eltolódása következtében^{30,31}. Ugyanakkor ezek az eredmények jó összhangban vannak a kifejlesztett új elmélet következtetéseivel, melyek szerint az ef mozgékonytér erősen elektromos terekben elsősorban a részecskék felületi vezetése és a kettősréteg polarizációra való hajlama, nem pedig az elektrokinetikus potenciál értéke határozza meg.

6. 2. A „szupergyors” elektroforézis

Az utóbbi két évtized elméleti és kísérleti kutatásai arról tanúskodnak, hogy a klasszikus elektromos kettősréteg mellett bizonyos feltételeknél a részecske-felület környékén erős elektromos terekben egy másodlagos ionfelhő is képződhet, ami nem más, mint az EKR határain túl elhelyezkedő óriási térfogati töltés.^{24,28,32-35} E töltés létrejöttének feltételei, hogy: 1. a részecskék vezetők legyenek, 2. a részecske vezetése unipoláris jellegű legyen, azaz hogy



2. Ábra. Grafitrészecskék (átlag $d=50 \mu\text{m}$) elektroforetikus sebességének függése a térerősségtől desztillált vízben (felső görbe) és 1,0 mg.m⁻² adszorbeált PEO-t tartalmazó részecskék esetén (alsó görbe).



3. Ábra. Különböző méretű és 1 mg.m⁻² adszorbeált PEO-t ($M=3 \times 10^6$) tartalmazó polisztirol részecskék ($d=30 \mu\text{m}$) elektroforetikus sebességének függése az elektromos tér gradiensétől. Részecskeméret: $d=22 \mu\text{m}$ (alsó görbe), $d=30 \mu\text{m}$ (középső görbe) és $d=55 \mu\text{m}$ (felső görbe).

csak egyfajta típusú ionokat vagy elektronokat vezessen, 3. a részecskék vezetése (K_p) meghaladja a közeg vezetését (K_c); 4. erős elektromos tér megléte, amely szükséges a jelentős térfogati töltés létrehozására a koncentrációs polarizáció következtében.

6.2.1. Elmélet

Dukhin és Mishchuk³²⁻³⁵ elemezték, hogy jön létre a „tér fogati töltés” egy unipoláris vezetéssel rendelkező

felület, pl. ioncserélő membrán környékén. Elektromos térben az ionok egyensúlyi eloszlása a rendszerben megbomlik annak következtében, hogy az elektromos áram unipoláros vezetőkben csak az ellenionok migrációja révén jöhet létre. A felület környékét ellentétes irányban elhagyó ko-ionokat nem pótolják mások, mert ezek az ionok nem diffundálnak a szilárd fázisban. Ennek következtében az ellenionok koncentrációja jelentősen meghaladja a ko-ionok koncentrációját, ami egy nettó (ellenionokból álló) térfogati töltés képződéséhez vezet (részletesebben lásd ^{22,28} publikációinkat).

Gömb alakú ioncserélő részecske esetében a térfogati töltés az elektromos mező nemcsak merőleges, hanem tangenciális komponensének hatására is létrejön. Az utóbbi mozgásba hozza a térfogati töltést tartalmazó felületi folyadékréteget, azaz elektrooszmotikus csúszást eredményez. A fenti szerzők^{33,34} kimutatták, hogy ennek a csúszásnak a mértéke számítható a klasszikus Smoluchowsky egyenlet alapján, ha a zéta- potenciált behelyettesítjük a térfogati töltést tartalmazó rétegre eső potenciálessel. Ez a potenciálesség nagyjából $2Ea$, ahol E - a külső tér erőssége és a a részecskesugár. Ez azt jelenti, hogy a térfogati töltés megjelenése megnövelheti az elektrooszmózis, illetve vele reciproka elektroforézis sebességét $2Ea/\zeta$ -szer, ami egy-két nagyságrendet is kitehet.

Egy ionos vezetéssel rendelkező részecske/granulátum szupergyors elektroforézise az alábbi összefüggéssel írható le:^{23,24,36,37}

$$V_{ef} \approx \frac{8}{27} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{\eta} \cdot 2Ea \quad (11)$$

ahol ε - a közeg dielektromos permittivitása és η - a viszkozitása.

Látható, hogy ionos vezetőségű részecskék elektroforetikus sebessége erős elektromos terekben arányos a térerősség négyzetével és a részecske sugarával, ellentétben a gyenge terekben megfigyelhető törvényszerűséggel (V_{ef} arányos a térerősséggel és független a részecskék nagyságától és méretétől).

Elektromos vezetéssel rendelkező fém vagy félvezető részecskék esetében a helyzet bonyolultabb, mert a részecske szembenálló felületrészei környékén elektromos térben különböző töltésjelű térfogati töltések jönnek létre. Ennek oka az, hogy a fémrészecske szembenálló felületein különböző elektrokémiai reakciók játszódnak le, ennek következtében különböző töltésjelű ionok vándorolnak a felülethez. Azon a felületrészen, ahol a fémről „leszakad” elektronok az oldatból folyamatosan érkező kationokat redukálják, egy kationos térfogati töltés képződik, míg a másik felületrészen, ahol az anionok „leadják” az elektronokat egy anionos térfogati töltés jön létre. Általános esetben a részecskék különböző felületrészen képződő indukált térfogati töltések nem egyformák, nem szimmetrikusak és ennél fogva különböző sebességű elektrooszmotikus csúszást, illetve elektroforetikus mozgást eredményeznek. A kationos és anionos térfogati töltések aszimmetriája, nem szimmetrikus elektrooszmotikus csúszást eredményez, ezek különbsége hozza mozgásba a részecske-közeli folyadékréteget, illetve magát a részecskét.

Elméletileg kimutattuk, hogy elektromos vezetéssel rendelkező részecskék elektroforetikus sebessége az alábbi egyenlettel írható le:^{23,24,36}

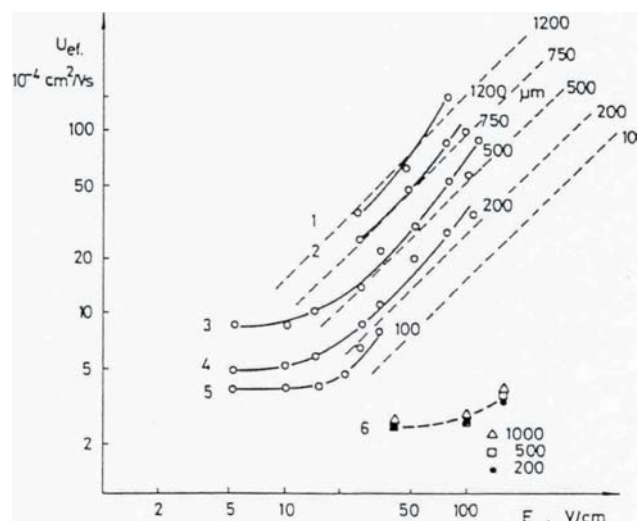
$$V_{ef} \approx \frac{4}{27} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta a} \cdot (2Ea - \Phi_d)^2 \cdot (2 \cdot \gamma - 1) \quad (12)$$

ahol Φ_d -a közeg elektrolitjának bomlásfeszültsége, γ - egy koeficiens, amely a részecske egyik oldalára eső $2Ea - \Phi_d$ potenciálessét jellemzi. Tehát erős elektromos terekben a kettes típusú elektroforézis feltételeinél a fém-, illetve félvezető részecskék ef sebessége- hasonlóan az ionvezető részecskékhez- egyenesen arányos a részecskék sugarával és a térerősség négyzetével.

6. 2. 2. Kísérleti eredmények

A kidolgozott elmélet kísérleti bizonyítását csak egy néhány eredménnyel illusztrálom. Kimutattuk,^{23,24, 28,36-39} hogy:

(1) nagyméretű unipoláris ionos vezetéssel rendelkező kationos és anionos ioncserélő gyanta szemcsék ($d=50-500 \mu\text{m}$) vagy szálak (legnagyobb hossz $l=100-1200 \mu\text{m}$) elektroforetikus sebessége erős elektromos terekben ($50-1000 \text{ V/cm}$) gigantikus, teljesen szokatlan értékeket ér el, néhány tíz mm/sec vagy akár cm/sec nagyságokat (példa- 4.ábra). Látható, hogy gyenge elektromos terekben ($<100 \text{ V/cm}$) az ioncserélő szálak ef mozgékonyasága ($U=V_{ef}/E$) független a térerősségtől, míg erősebb terekben a részecskemérettel és az elektromos tér gradiensevel jelentősen (kb. egyenesen arányosan az E értékével) növekszik. Az utóbbi azt jelenti, hogy $V_{ef} \sim E^2$, kitűnő összhangban a „szupergyors elektroforézis” fent ismertetett elmélete következtetéseivel.

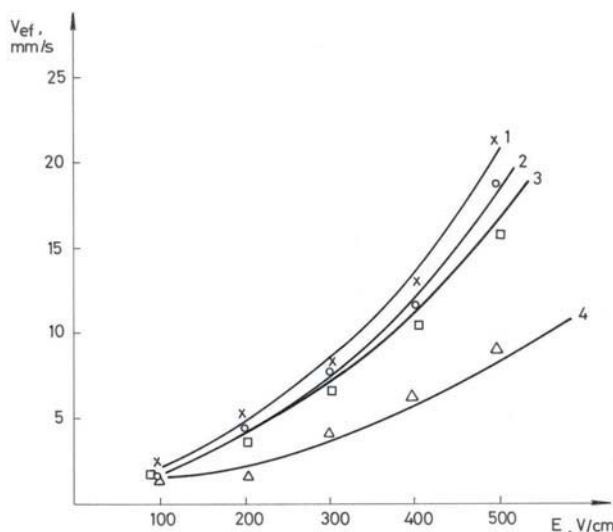


4. Ábra. Különböző hosszúságú (feltüntetve a görbék mellett) PAN kation-cserélő gyanta-szálak (1-5), valamint nemvezető polifenilén-isoftálamid (6) elektroforetikus mozgékonyaságának függése a külső elektromos tér gradienseitől. Pontok- kísérleti eredmények, szaggatott vonal-elméleti összefüggés.

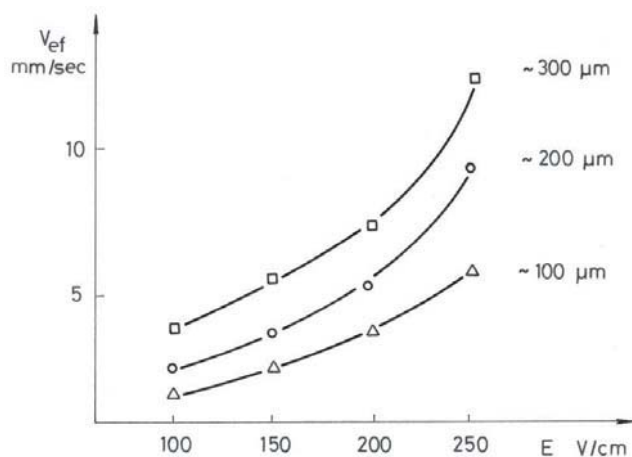
(2) nagyméretű fém- (Al/Mg ötvözet), illetve félvezető (grafit, aktív szén, pirit és molibdénit) részecskék elektroforetikus sebessége erős terekben ($100-500 \text{ V/cm}$) eléri a 200 mm/s értéket (5. és 6. ábra), ami csaknem két nagyságrenddel nagyobb, mint a nemvezető részecskék „klasszikus” ef sebessége kis feszültségű terekben ($\mu\text{m/s}$).

Ezekben a szuszpenziókban is a részecskék ef sebessége növekszik a részecskemérettel és gyorsan nő a külső elektromos tér feszültségével. Ez a növekedés sokkal meredekebb, mint a Smoluchowski elmélet által megjósolt lineáris összefüggés. Számos szuszpenzióban a részecskeméret és elektroforetikus sebesség közötti összefüggés lineáris, mint pl. molibdénit részecskék esetében $E=200$ V/cm erősségű térben²⁸

(3) kis, jellegzetesen 10^{-3} M alatti töménységű elektrolit oldatokban a részecskék ef sebessége erős terekben gyakorlatilag független a közeg elektrolit koncentrációjától; de a részecske és közeg elektromos vezetése arányának (K_p/K_e) függvénye, összhangban a kifejlesztett elmélet követelményeivel (l. fent).



5. Ábra. 300 μm átlag-átmérőjű pirit részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől 1 (1), 10 (2), 100 (3) és 500 (4) mmol/l KCl oldatban.



6. Ábra. 100 (1), 200 (2) és 300 μm átlag-átmérőjű molibdénit részecskék elektroforetikus sebességének függése az elektromos térerősségtől desztillált vízben

Összegezve a nem-lineáris elektroforézis terén végzett kísérleti vizsgálataink eredményeit, megállapítható, hogy mind „csupasz”, mind adszorbeált nem-ionos polimert tartalmazó nemvezető részecskék/sejtek ef sebessége kb. 100 vagy 200 V/cm feszültségig a térerősséggel lineárisan növekszik. Erősebb elektromos terekben jelentős nem-

lineáris effektusokat figyeltünk meg: az elektroforézis gyorsulása, jó összhangban a kifejlesztett elmélettel, a $V_{ef} \sim E^3$ összefüggéssel írható le. Unipoláris ionos és elektromos vezetőségű, ill. félvezető szemcsék/részecskék ef sebessége a külső tér erősségével nagyjából a $V_{ef} \sim E^2$ törvény szerint, a részecskemérettel pedig lineárisan növekszik, de független az oldat ionerősségétől. Ezek a tendenciák éles ellentétben vannak a dielektromos részecskék elektroforézisére kifejlesztett Smoluchowsky elmélettel, de összhangban vannak a „szuper gyors” elektroforézis Dukhin-Mishchuk-féle elméletével.

7. Elektromos felületi vezetés

A nem-egyensúlyi kettősréteg elmélete alkalmazásának egyik látványosan sikeres és egyre szélesebb körben alkalmazott területe a diszpergált részecskék felületi vezetésének meghatározása és hatásának vizsgálata a kettősréteg polarizációjára, a részecskék elektroforetikus mozgékonyosságára, orientációjára, rotációjára, optikai viselkedésére elektromos terekben (elektrooptikai effektusok). Ezeket a problémákat részben fent, részletesebben pedig a^{10,39} közleményeimben tárgyaltam. Itt csak megemlítem, hogy a diszperzió relatív vezetőségének (a diszperzió és közeg vezetőségének aránya) a diszpergált fázis térfogati törtjétől való függéséből meghatározható az EKR polarizációra való hajlamát jellemző *Rel* faktor (*Du* szám), az EKR polarizációjakor keletkező dipólmomentum, a részecskék fajlagos felületi vezetése és a Stern- potenciál értéke, azaz az EKR szerkezetét és kolloidstabilitást meghatározó legfontosabb paraméterek.^{2,7,8,10,40,41} Polimer-nélküli és polimert tartalmazó diszperziók felületi vezetőségének a részecskék térfogati törtjétől való függései összehasonlításából értékes információt nyerhetünk az adszorbeált polimer-rétegek vastagságát, illetve szerkezetét illetően.⁴¹

Az összefoglalóban csak ízelítőt adhattam a kolloidkémia egyik modern, gyorsan fejlődő, izgalmas és sokat ígérő területéről. Helyszűke miatt a nem-egyensúlyi felületi erők szerepét a cikksorozat harmadik részében fogom majd ismertetni. Az irodalmi hivatkozások elsősorban az adott elméletet, koncepciót kidolgozó szerző(k)re, azok eredeti cikkeire vonatkoznak. A Dukhin S. és iskolájára, valamint az orosz (szovjet) „Kolloidny Zhurnal”-ra való hivatkozások dominanciája ezt a hozzáállást tükrözi. A szerző eredetiben olvasta/használta ezeket a publikációkat, de megjegyzi, hogy ezek autentikus angol nyelvű változata („Colloid Journal” címen) az irodalomban könnyen fellelhető.

Irodalom

1. Bárány S. *Magyar Kémiai Folyóirat*, jelen szám.
2. *Electrooptics of colloids* (Dukhin, S.S. Ed.) Naukova Dumka Kiadó: Kijev, 1977, 1-200 (orosz nyelven).
3. Malarenko, V.V. In: *Poverhnostnye javlenija v dispersnih sistemah*, v. 2, Naukova Dumka Kiadó: Kijev, 1972, 90-97.
4. Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, John Wiley: New York and Toronto, 1974.
5. Shilov, V.N., Dukhin, S.S.: *Kolloidn. Zhurnal*. 1970, 32,293-299.
6. Lyklema, J., Dukhin, S.S., Shilov, V.N. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1983, 1, 143-151.

7. Dukhin, S.S., Derjaguin, B.V. *Electrokinetic Phenomena*, in: *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, ed.), Vol. 7, Wiley: New York and Toronto, **1974**.
8. Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, vol.II. Academic Press: London-San Diego-New York, etc. , **1995**, Chapter 4.
9. Chelidze, T.L., Shilov, V.N., Baran A.A., *Kolloidn. Zhurnal.* **1972**, *34*, 791-793.
10. Bárány, S. *Kémiai Közlemények*, **1989**, *70*, 237-254.
11. Lyklema, J., Springer, M.M., Shilov, V.N. et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *198*, No 1, 19-26.
12. Zukoski, C.F., Saville, D.A. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 322-331.
13. Midmore, B.R., O'Brien, R.W. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 486-495.
14. Rasilov, I.A., Pendze, H., Lyklema, J., Dukhin S.S., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1994**, *56*, 824-832.
15. Stoylov S.P. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1971**, v.3, 45-110.
16. Dukhin S.S., Derjaguin B.V. *Elektroforez*, Nauka: Moszkva, **1976**. (orosz nyelven)
17. Dukhin S.S., Derjaguin B.V. *Dokladi Akademii Nauk SSSR*, **1964**, *159*, 636-640.
18. Sasidhar V., Ruckenstein E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, *82*, 439-457.
19. Dukhin S.S., Vidibida A.K., Dukhin A.S. *Kolloidn. Zhurnal.* **1987**, *49*, 853-859.
20. Kontush S.M., Dukhin S.S., Vidov O.I., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1944**, v.56, 654-660.
21. Dukhin S.S., Mishchuk N.A., *Kolloidn. Zhurnal.*, **1988**, v.50, 237-242, v. 50. 1111-1117.
22. Barany A.A., Babich, Ya.A., Tarovsky, A.A., Mishchuk, N.A. *Colloids Surf. A.* **1992**, *68*, 141-151.
23. Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **1988**, *75*, 45-78.
24. Barany, S., Mishchuk, N., Prieve, D. *J. Colloid Interf. Sci.* **1998**, *207*, 240-250.
25. Shilov, V.N., Barany, S., Grosse, K. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *104*, 159-173.
26. Barany, S., Madai, F., Shilov, V. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, *128*, 14-20.
27. Barany S., Shilov V., Madai F. *Colloids Surf. A.*, **2007**, *300*, 353-358.
28. Barany, S. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, *147-148*, 36-43.
29. Dukhin, S.S., Semenikhin, N.M. *Kolloidn. Zhurnal.* **1970**, *32*, 366-372.
30. Koopal, L.K., Lyklema, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *100*, 895-905.
31. Bárány S. Polimerek diszperz rendszerekben, *A Kémia újabb eredményei*. Bp.:Akadémiai Kiadó, 88. Köt., **2000**, 1-162.
32. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal.* **1987**, *49*, 1197-1203.
33. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal.* **1989**, *51*, 659-665.
34. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. *Kolloidn. Zhurnal* **1990**, *52*, 452-457.
35. Mishchuk N.A., Dukhin S.S. *Kolloidn. Zhurnal.* **1990**, *52*, 497-502.
36. Bárány S., Babich Ya., Mishchuk N.A. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **1991**, *97*, 173-179.
37. Mishchuk N.A., Tarovskii A.A., Barany S., Madai F. *Colloid J.* **1997**, *59*, 508-513.
38. Mishchuk, N.A., Barany, S., Madai, F. *Colloids Surf. A*, **1998**, *140*, 43-49.
39. Bárány S., Mishchuk N.A., Tarovskii A., Madai F. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **1997**, *103*, 76-83.
40. Bárány S. *Magyar Kémiai Folyóirat-Közlemények*, **2005**, *111*, 105-109.
41. Bárány S., Dukhin S.S. *Colloids Surf. A*, **2001**, *192*, 307-316.

Non-equilibrium phenomena in the world of colloids. II

This paper is a continuation of part I of my review article devoted to general description of a new fast developing and promising branch of modern colloid chemistry, namely the role of non-equilibrium phenomena in the behaviour of colloids caused by non-equilibrium state of the electrical double layer. In this part examples of non-equilibrium electrosurface phenomena are given such as: 1. anisotropy of electrophoresis that is caused by different orientation of rod-like or needle-like particles in electric fields; 2. low-frequency dielectric dispersion of suspensions that enables to determine the dipole moment and Stern-potential of particles; 3. electrooptic phenomena that is a result of changes in the optical properties of dispersions under influence of the external electric field and which are suitable for determination of shape, size and dipole moments of particles, microorganisms and macromolecules; 4. capillary osmosis (transport of ions through a membrane with macropores providing the concentration difference between opposite sides of the membrane is kept constant) and diffusio-phoresis (transport of dispersed particles or biological cells under the influence of the gradient of concentration of ions or molecular solutes); 5. aperiodic electrophoresis that allows in strong fields to separate the non-linear component of the electrophoresis using sign-changing Π -shape electric pulses; 6. non-linear electrophoresis and 7. electrical surface conductivity.

A more detailed analysis of non-linear electrophoresis is presented based in particular on my own (with co-authors) theoretical and experimental results. Two kinds of non-linear electrokinetic electrophoresis that can be detected in strong electric fields (several hundred V/cm) are considered. The first ("classical" non-linear ef) is due to the interaction of the outer field (E) with field-induced ionic charges in the electric double layer (EDL) under conditions,

when field-induced variations of electrolyte concentration remain to be small comparatively to its equilibrium value. According to the theory developed, the non-linear component of the electrophoretic velocity for dielectric particles is proportional to the cubic power of the applied field strength (cubic electrophoresis) and to the second power of the particles radius; it is independent of the zeta-potential but is determined by the surface conductivity of particles. The theory was verified by measurements the ef velocity of non-conducting polystyrene, aluminium-oxide and graphite particles as well as *Saccharomice cerevisiae* yeast cells as a function of the electric field strength, particle size, electrolyte concentration and the adsorbed polymer amount. The second type of non-linear electrophoresis, the so-called „superfast electrophoresis” is connected with the interaction of a strong field with a secondary diffuse layer of counterions (space charge) that is induced outside the primary (classical) diffuse EDL by the external field itself because of concentration polarization. The Dukhin-Mishchuk theory of “superfast electrophoresis” predicts quadratic dependence of the electrophoretic velocity of unipolar (ionically or electronically) conducting particles on the field gradient and linear dependence on the particles size in strong electric fields. These are in sharp contrast to the laws of classical electrophoresis (no dependence of V_{ef} on the particle's size and linear dependence on the electric field gradient). The ef velocity of unipolar ion-type conducting (ion-exchanger particles and fibres), electron-type conducting (magnesium and Mg/Al alloy) and semiconductor particles (graphite, activated carbon, pyrite, molybdenite) increases significantly with the electric field ($V_{ef} \sim E^2$) and the particles size but is almost independent of the ionic strength. These trends are inconsistent with Smoluchowski's equation for dielectric particles, but are consistent with the theory of superfast electrophoresis.