

УДК 544.636.2

Р.С. Петришин, З.М. Яремко, М.М. Солтис

## ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР У ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

Львівський національний університет імені Івана Франка

Обговорені залежності поверхневого електричного потенціалу подвійного електричного шару від концентрації електроліту у висококонцентрованих нанодисперсних системах. Обґрунтована модель подвійного електричного шару, в якій враховані зміни коефіцієнта дифузії і електрорухливості протиіонів в електричному полі у разі збільшення концентрації протиіонів і поверхневого електричного потенціалу. Згідно з запропонованою моделлю встановлено, що відношення концентрації протиіонів на межі розділу фаз до їх концентрації в об'ємі дисперсної системи є меншим у порівнянні з таким відношенням, розрахованим згідно з класичною теорією Гуї-Чапмена. На основі одержаних результатів оцінено надлишок протиіонів у межах подвійного електричного шару в порівнянні з їх кількістю в об'ємі дисперсної системи. Встановлена залежність надлишку протиіонів у подвійному електричному шарі від величини поверхневого електричного потенціалу та геометричних характеристик дисперсної системи, а саме: товщини подвійного електричного шару та характерного параметра дисперсної системи, який визначають як середину відстані між твердими поверхнями у висококонцентрованих дисперсних системах. Збільшення відношення товщини подвійного електричного шару до характерного параметра дисперсної системи зумовлює зростання надлишку протиіонів у подвійному електричному шарі.

**Ключові слова:** подвійний електричний шар, поверхневий електричний потенціал, розподіл іонів, електрорухливість іонів, дифузія іонів.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2019-123-2-18-24

### Вступ

Перші результати фундаментальних досліджень подвійного електричного шару (ПЕШ) узагальнені у монографії [1], а історичний розвиток цих досліджень проаналізований у праці [2]. Окремі особливості ПЕШ, а саме ізоелектричної точки і точки нульового заряду оксидів (гідроксидів) металів у їх водних суспензіях присвячена оглядова стаття [3].

Подальші дослідження стосувалися як розширення сфери застосування теорії ПЕШ до складніших систем, зокрема біологічних, так і до вдосконалення моделей міжчастинкової взаємодії за наявності ПЕШ [4–14]. У праці [4] дискутується питання застосування теорії ДЛФО до біологічних і колоїдних систем, зокрема у випадках високих концентрацій електролітів. У праці [5] показано, що відхилення експериментальних результатів дзета-потенціалу від пе-

редбачених класичною теорією Гуї-Чапмена за низької іонної сили мають загальну причину, яка не пов'язана з природою поверхні чи іонним складом розчинів. Автори праці [6] у моделі взаємодії ПЕШ використали рівняння Пуасона і рівняння Нернста замість розподілу Больцмана. У праці [7] розглянуто вплив розмірів іонів на параметри ПЕШ, а особливості впливу на його параметри сумішей низькомолекулярних електролітів обговорені у праці [8]. Актуальним також є питання впливу адсорбції поліелектролітів на електроповерхневі властивості водних суспензій діоксиду титану [9]. В останній період дослідження ПЕШ зосереджені на вивченні його особливостей на поверхні оксидів металів у водних розчинах [10,11], у біологічних системах [12,13] та нанорозмірних дисперсних системах [14,15].

В усіх попередніх працях було прийнято,

що коефіцієнт дифузії протиіонів і коіонів та їх електрорухливість у електричному полі не залежать від концентрації електроліту та величини поверхневого електричного потенціалу і залишаються постійними в межах ПЕШ.

Далі ми розглянемо гіпотезу про те, що у межах ПЕШ за значного поверхневого електричного потенціалу та високої концентрації протиіонів їх коефіцієнт дифузії та електрорухливість є непостійними. Тому мета цієї праці – обґрунтувати вплив зміни коефіцієнта дифузії та електрорухливості іонів на їх розподіл у ПЕШ. Завдання цієї праці полягає у встановленні залежності надлишку протиіонів у ПЕШ від величини поверхневого електричного потенціалу та геометричних характеристик ПЕШ та висококонцентрованих дисперсних систем.

Результати здійснених досліджень можуть бути корисними для регулювання властивостей як низки технологічних дисперсних систем (зокрема, під час одержання різноманітних нанопорошків із їх нанодисперсних суспензій, формування захисних лакофарбових покриттів на основі високодисперсних суспензій діоксиду титану, використання висококонцентрованих водновугільних суспензій в якості палива), так і природних систем під час транспорту іонів через біологічні бішарові ліпідні мембрани, дослідження явищ кольтматації та водопроникнення у пористих структурах ґрунтів.

#### Методи дослідження

У цій праці розглянута традиційна модель ПЕШ Гуї-Чапмена, на основі якої запропонована модифікована нами модель ПЕШ. Як відомо [1,2], просторовий розподіл іонів (протиіонів та коіонів) у ПЕШ зумовлений двома зустрічними потоками іонів: електроміграційним, який викликаний градієнтом потенціалу електричного поля, та дифузійним потоком, який виникає внаслідок градієнту концентрації іонів (рис. 1).

Просторовий розподіл протиіонів у ПЕШ у випадку негативно зарядженої поверхні можна описати такими рівняннями:

а) електроміграційний потік

$$I_{pe} = -U^+ c^+ \frac{d\phi}{dx}; \quad (1)$$

в) дифузійний потік

$$I_{pc} = D^+ \frac{dc^+}{dx}, \quad (2)$$

де  $\frac{d\phi}{dx}$  – градієнт потенціалу електричного поля,

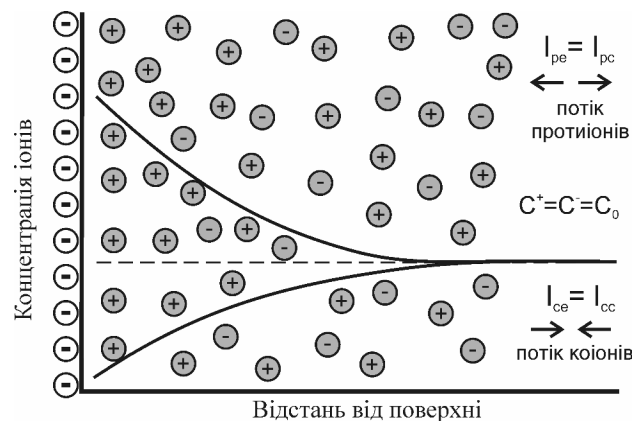


Рис. 1. Просторовий розподіл іонів у ПЕШ у випадку негативно зарядженої поверхні

$\frac{dc^+}{dx}$  – градієнт концентрації протиіонів у напрямку перпендикулярному до поверхні розподілу фаз;  $U^+$ ,  $c^+$ ,  $D^+$  – електрорухливість протиіонів у електричному полі, концентрація протиіонів і коефіцієнт дифузії протиіонів, відповідно.

Просторовий розподіл коіонів у ПЕШ у випадку негативно зарядженої поверхні можна описати аналогічними рівняннями:

а) електроміграційний потік

$$I_{se} = -U^- c^- \frac{d\phi}{dx}; \quad (3)$$

в) дифузійний потік

$$I_{sc} = -D^- \frac{dc^-}{dx}, \quad (4)$$

де  $U^-$ ,  $c^-$ ,  $D^-$  – електрорухливість коіонів у електричному полі, концентрація коіонів та коефіцієнт дифузії коіонів, відповідно.

В умовах рівноваги ці потоки є однаковими у кожній точці ПЕШ:

а) для протиіонів

$$-U^+ c^+ \frac{d\phi}{dx} + D^+ \frac{dc^+}{dx} = 0; \quad (5)$$

в) для коіонів

$$-U^- c^- \frac{d\phi}{dx} + D^- \frac{dc^-}{dx} = 0. \quad (6)$$

Між електрорухливістю іонів в електрич-

ному полі та коефіцієнтом їх дифузії у випадку низької іонної сили та за відсутності міжіонної взаємодії існує залежність [1]:

$$U^+ = \frac{ez^+}{kT} D^+ \quad \text{і} \quad U^- = \frac{ez^-}{kT} D^-, \quad (7)$$

де  $e$  – елементарний електричний заряд,  $z^+$  і  $z^-$  – валентність протиіонів і коіонів відповідно,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура.

Підставивши (7) у (5) і (6) та провівши інтегрування, отримуємо рівняння розподілу іонів у ПЕШ у залежності від електричного потенціалу:

а) для протиіонів

$$c^+ = c_v^+ \exp\left(\frac{ez^+\varphi}{kT}\right); \quad (8)$$

б) для коіонів

$$c^- = c_v^- \exp\left(\frac{ez^-\varphi}{kT}\right), \quad (9)$$

де  $c_v^+$ ,  $c_v^-$  – концентрація протиіонів і коіонів в об'ємі розчину поза межами ПЕШ.

Недолік теорії Гуї-Чапмена був одразу відмічений, оскільки рівняння (8) для протиіонів за високих поверхневих електричних потенціалів передбачає нереально високі значення їх концентрації біля поверхні розділу фаз [1]. Цей недолік був усунутий Штерном, який використав поняття специфічної адсорбції і обґрунтував формування нерухомого шару іонів – шару Штерна, у якому потенціал зменшується від поверхневого  $\varphi_0$  до штернівського  $\varphi_d$  [1]. Через простоту ця теорія була прийнята, проте вона зумовила появу нових проблем, а саме: яка товщина нерухомого шару іонів і яка величина специфічної адсорбції. Тому спроби вдосконалити цю модель продовжуються.

Запропонований нами підхід можна використувати до складних систем з високою концентрацією твердої фази та розвинутою поверхнею розділу фаз. Для таких систем необхідно врахувати той факт, що у межах ПЕШ за умови високих концентрацій протиіонів їх електрорухливість та коефіцієнт дифузії не є постійними, а змінюються.

У випадку негативно зарядженої поверхні для протиіонів ці зміни можна описати рівняннями:

а) для коефіцієнта дифузії

$$D^+ = D_0^+ \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right); \quad (10)$$

б) для електрорухливості іонів в електричному полі

$$U^+ = U_0^+ \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{OS}}\right), \quad (11)$$

де  $D^+$ ,  $D_0^+$ ,  $U^+$ ,  $U_0^+$  – коефіцієнти дифузії та електрорухливості протиіонів в електричному полі в межах ПЕШ та поза його межами, коли концентрація іонів поза межами ПЕШ  $c_v^+ \rightarrow 0$ , відповідно;  $\rho$ ,  $\rho_0$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_{OS}$  – об'ємні частки протиіонів і поверхневі електричні потенціали у межах ПЕШ та на межі розділу фаз в умовах насичення, коли дифузія іонів відсутня, відповідно.

Прийняте припущення, що на межі розділу фаз дифузія іонів відсутня, дозволяє поєднати класичну теорію Гуї-Чапмена із поправкою Штерна і таким способом визначити поверхневу концентрацію протиіонів у ПЕШ.

Об'ємну частку іонів у розчині визначає відношення об'єму іонів до об'єму розчину

$$\rho = \frac{v^+ n^+ + v^- n^-}{V}, \quad (12)$$

де  $v^+$ ,  $v^-$  – об'єм протиіонів і коіонів відповідно;  $n^+$ ,  $n^-$  – кількість протиіонів і коіонів у об'ємі  $V$ , відповідно.

Оскільки

$$n^+ = c^+ N_A V \quad \text{і} \quad n^- = c^- N_A V, \quad (13)$$

$$\text{то} \quad \rho = (c^+ v^+ + c^- v^-) N_A, \quad (14)$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Аналогічно маємо і для

$$\rho_{OS} = (c_{OS}^+ v^+ + c_{OS}^- v^-) N_A, \quad (15)$$

де  $c_{OS}^+$ ,  $c_{OS}^-$  – концентрації протиіонів і коіонів на межі розділу фаз, коли дифузія іонів відсутня.

Підставивши (14) і (15) у рівняння (10), одержуємо для коефіцієнта дифузії наступну залежність

$$D^+ = D_0^+ \left(1 - \frac{c^+ v^+ + c^- v^-}{c_{OS}^+ v^+ + c_{OS}^- v^-}\right). \quad (16)$$

У випадку одно-одновалентних електролітів можна отримати приблизний аналітичний розв'язок, якщо прийняти такі припущення, що

$$c_{OS}^+ \gg c_{OS}^- \text{ і } c_{OS}^+ v^+ \gg c_{OS}^- v^- . \quad (17)$$

Враховуючи використані спрощення, отримуємо

$$D^+ = D_0^+ \left( 1 - \frac{c^+}{c_{OS}^+} + \frac{c^- v^-}{c_{OS}^+ v^+} \right) \approx D_0^+ \left( 1 - \frac{c^+}{c_{OS}^+} \right). \quad (18)$$

Підставивши (11) та (18) у (5) і проінтегрувавши, отримаємо

$$U_0^+ \left( \varphi - \frac{\varphi^2}{2\varphi_0} \right) = D_0^+ \left( \ln \left( \frac{c^+}{c_v^+} \right) - \frac{c_v^+}{c_{OS}^+} + \frac{c^+}{c_{OS}^+} \right). \quad (19)$$

Прийнявши, що  $U_0^+ = \frac{ez^+ D_0^+}{kT}$ ,  $\frac{c^+}{c_v^+} = C$ ,

$\frac{c_v^+}{c_{OS}^+} = K$ ,  $\frac{\varphi}{\varphi_{OS}} = \psi$  і  $\frac{\varphi_{OS} ez^+}{kT} = Z_0$ , одержимо рівняння залежності поверхневого електричного потенціалу від концентрації протиіонів у безрозмірних величинах:

$$\psi = 1 - \sqrt{1 - \frac{2}{Z_0} [\ln C + K(1 - C)]}. \quad (20)$$

Для порівняння класична модель Гуї-Чапмена дає наступну залежність [1]:

$$\psi = \frac{1}{2} \ln C. \quad (21)$$

**Результати та обговорення**

Залежність концентрації протиіонів у межах ПЕШ від поверхневого електричного потенціалу згідно з рівняннями (20) та (21) надана на рис. 2.

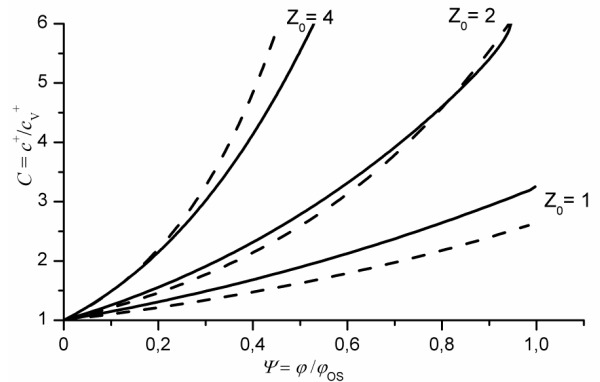


Рис. 2. Залежність відношення концентрації протиіонів у ПЕШ до концентрації в об'ємі системи ( $C = c^+/c_v^+$ ) від відношення електричного потенціалу в ПЕШ до електричного потенціалу на межі розділу фаз ( $\psi = \varphi/\varphi_{OS}$ ) (суцільні лінії – запропонована модель, пунктирні – класична модель)

Як видно з цього рисунка, запропонована модель передбачає нижчу концентрацію протиіонів у порівнянні із класичною моделлю як впродовж усього ПЕШ, так і на межі розділу фаз, коли  $\psi=1$ , особливо за високих поверхневих електричних потенціалів (таблиця).

**Залежність співвідношення концентрації протиіонів на межі розділу фаз  $c_{OS}^+$  до об'ємної концентрації  $c_v^+$  протиіонів від величини поверхневого електричного потенціалу ПЕШ**

| Поверхневий електричний потенціал           |                                 | Відношення концентрації протиіонів на межі розділу фаз до об'ємної концентрації протиіонів $\frac{c_{OS}^+}{c_v^+} = \frac{1}{K}$ , знайдені згідно з |                   | Відношення величин концентрації протиіонів передбачених класичною та запропонованою моделлю |
|---|---------------------------------|---|-------------------|---|
| в абсолютних величинах, $\varphi_{OS}$ , мВ | у безрозмірних величинах, $Z_0$ | запропонованою моделлю  | класичною моделлю |   |
| 10  | 0,39                            | 2,0   | 1,5               | 0,75  |
| 25  | 0,97                            | 3,2   | 2,6               | 0,81  |
| 50  | 1,95                            | 6,1   | 7,0               | 1,14  |
| 75  | 2,90                            | 10,5  | 18,3              | 1,74  |
| 100   | 3,89                            | 18,0  | 48,9              | 2,71  |
| 150   | 5,84                            | 49,5  | 342               | 6,91  |
| 200   | 7,78                            | 132,0   | 2493              | 18,9  |
| 300   | 11,67                           | 930,0   | 117008            | 125,8   |

Запропонована модель передбачає менші величини відношення концентрації протиіонів на межі розділу для  $C_{OS}^+$  до концентрації в об'ємі  $C_V^+$  у порівнянні із класичною моделлю. Це є важливим моментом, бо класична модель, як вказано вище, дійсно передбачає нереально високі значення цього співвідношення для високих поверхневих електричних потенціалів і це було однією із причин, що зумовило пошук нових моделей для її вдосконалення.

Відомості про просторовий розподіл протиіонів у межах ПЕШ дозволяють оцінити надлишок протиіонів у ПЕШ у порівнянні із їх вмістом поза межами ПЕШ (рис. 3).

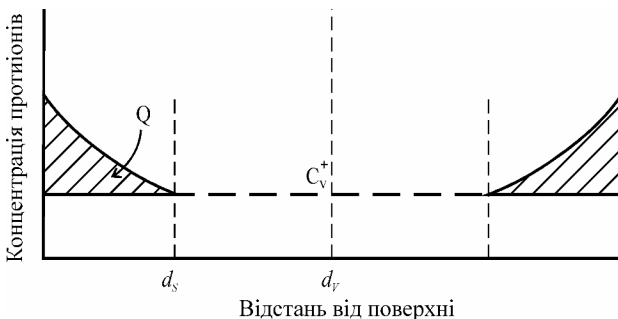


Рис. 3. Просторовий розподіл протиіонів у межах ПЕШ у висококонцентрованих (капілярних) системах

Відповідно до прийнятих на рис. 3 позначень можна знайти вміст протиіонів поза межами ПЕШ за формулою

$$N_V = (d_V - d_S) C_V^+, \quad (22)$$

де  $d_S$  – товщина ПЕШ,  $d_V$  – характерна відстань для висококонцентрованих дисперсних систем, яку визначають як середину між двома твердими поверхнями.

Вміст протиіонів у межах ПЕШ визначають за формулою

$$N_S = d_S C_S^+, \quad (23)$$

де  $C_S^+$  – середньгеометричне значення концентрації протиіонів у ПЕШ, знайдене із граничних значень  $C_{OS}^+$  і  $C_V^+$  для певного значення поверхневого електричного потенціалу  $Z_0$ , яке дорівнює  $C_S^+ = C_V^+ / \sqrt{K}$ .

Загальний вміст протиіонів у дисперсній системі дорівнює:

$$\begin{aligned} N &= N_V + N_S = (d_V - d_S) C_V^+ + d_S C_S^+ = \\ &= d_V C_V^+ + d_S (C_S^+ - C_V^+). \end{aligned} \quad (24)$$

Із геометричних співвідношень на рис. 3 видно, що відносний надлишок протиіонів у ПЕШ визначається рівнянням:

$$Q = 1 - \frac{d_V C_V^+}{N}. \quad (25)$$

Визначивши із формули (24) величину  $\frac{d_V C_V^+}{N}$  і підставивши її у рівняння (25) отримаємо остаточне рівняння для оцінювання відносного надлишку протиіонів у ПЕШ:

$$Q = \frac{d_S (1/\sqrt{K} - 1)}{d_S (1/\sqrt{K} - 1) + d_V}. \quad (26)$$

Надлишок протиіонів у ПЕШ залежить як від величини поверхневого електричного потенціалу через параметр  $K$  (див. табл.), так і від геометричних параметрів висококонцентрованих дисперсних систем, а саме: товщини ПЕШ ( $d_S$ ) та характерного параметра дисперсної системи, який визначають як середину відстані між твердими поверхнями у висококонцентрованих дисперсних системах ( $d_V$ ) (рис. 4).

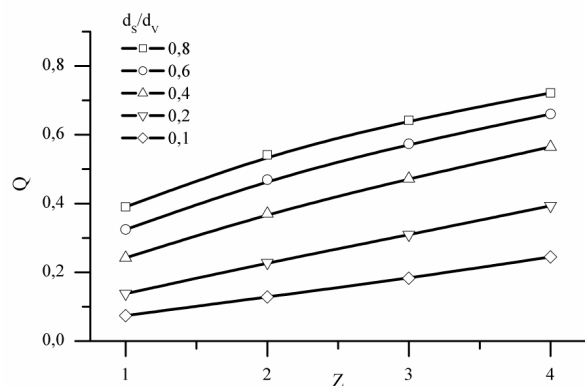


Рис. 4. Залежність надлишку протиіонів ПЕШ від поверхневого електричного потенціалу у безрозмірній формі  $Z_0$  для різних співвідношень об'єму ПЕШ до загального об'єму системи  $d_S/d_V$

Як видно із цього рисунка, зі збільшенням концентрації дисперсних систем, що зумовлює зростання співвідношення  $d_S/d_V$ , та збільшенням поверхневого електричного потенціалу, відносний надлишок протиіонів у ПЕШ зростає.

Оцінювання надлишку протиіонів у ПЕШ

має важливе значення для визначення розподілу іонів у висококонцентрованих дисперсних системах, які виникають під час технологічних процесів виробництва багатьох нанокomпозитивних матеріалів.

### **Висновки**

Запропонована модель ПЕШ враховує зміни коефіцієнта дифузії і електрорухливості протиіонів в електричному полі та дозволяє оцінити відносний надлишок протиіонів у межах ПЕШ. Цей надлишок протиіонів залежить як від величини поверхневого електричного потенціалу, так і геометричних характеристик дисперсної системи: товщини ПЕШ та характерного параметра дисперсних систем, який вказує на середину відстані між твердими поверхнями у дисперсних системах.

Отримані результати можна використати для регулювання властивостей висококонцентрованих дисперсних систем у технологічних процесах, бо їх електроповерхневі властивості мають суттєвий вплив на агрегативну стабільність дисперсних систем і рівномірність розподілу дисперсних частинок в них, а висока однорідність технологічних дисперсних систем сприяє покращенню властивостей нанокomпозитивних матеріалів.

### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Dukhin S.S., Shilov V.N.* Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes. – New York: Wiley&Sons, 1974. – 200 p.
2. *Damaskin B.B., Petrii O.A.* Historical development of theories of the electrochemical double layer // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol.15. – No. 7-8. – P.1317-1334.
3. *Kosmulski M.* Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol.238. – P.1-61.
4. *Bostrom M., Williams D.R.M., Ninham B.W.* Specific ion effects: why DLVO theory fails for biology and colloid systems // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol.87. – No. 16. – P.1681103-1-1681103-4.
5. *Egorova E.M.* Disagreement between experimental potential changes and the Gouy-Chapman theory predictions for dilute 1:1 electrolyte solutions: 1. Phenomenology of a problem // *Colloid Journal*. – 2000. – Vol.62. – No. 3. – P.284-296.
6. *A new model for the electrical double layer interaction between two surfaces in aqueous solutions / Ren C.L., Hu Y., Li D., Werner C.* // *The Journal of Adhesion*. – 2004. – Vol.80. – No. 9. – P.831-849.
7. *Bohinc K., Kralj-Iglic V., Iglic A.* Thickness of electrical double layer. Effect of ion size // *Electrochimica Acta*. – 2001. – Vol.46. – No. 19. – P.3033-3040.
8. *Martin-Molina A., Quesada-Perez M.M., Hidalgo-Alvarez M.* Electrical double layers with electrolyte mixtures: integral equations theories and simulations // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol.110. – No. 3. – P.1326-1331.
9. *Poly(methacrylic acid) adsorption and electrical surface properties of titanium dioxide suspensions / Soltys M.M., Yaremko Z.M., Tkachenko N.H., Havryviv V.D.* // *Adsorption Science & Technology*. – 2002. – Vol.20. – No. 7. – P.633-645.
10. *Structure of electrical double layer at the metal oxide with proteins/NaCl electrolyte solution interface / Janusz W., Klymenko N.Y., Skwarek E., Chibowski S., Srubiszewska-Zieba J., Galagan N.P., Jurewnoy K.N., Zarko V.* // *Adsorption Science & Technology*. – 2015. – Vol.33. – No. 6-8. – P.567-574.
11. *Electrical and physical characteristics of silica nanoparticles in aqueous media affected by cations Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> / Andriyko L.S., Zarko V.I., Gun'ko V.M., Marynin A.I., Olisheskiy V.V., Skwarek E., Janusz W.* // *Adsorption Science & Technology*. – 2015. – Vol.33. – No. 6-8. – P.601-607.
12. *Salgin S., Salgin U., Bahadir S.* Zeta potentials and isoelectrics points of biomolecules: the effects of ion types and ionic strengths // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – Vol.7. – P.12404-12414.
13. *Electrostatic interaction between an enzyme and electrodes in the electric double layer examined in a view of direct electron transfer-type bioelectrocatalysis / Sugimoto Y., Kitazumi Y., Tsujimura S., Shirai O., Yamamoto M., Kano K.* // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – Vol.63. – P.138-144.
14. *Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface / Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.V.* // *Physical Review X*. – 2016. – Vol.6. – P.011007-1-011007-12.
15. *Trefalt G., Behrens S.H., Borkovec M.* Charge regulation in the electrical double layer: ion adsorption and surface interactions // *Langmuir*. – 2016. – Vol.32. – No. 2. – P.380-400.

Надійшла до редакції 30.08.2018

## DOUBLE ELECTRIC LAYER IN HIGHLY CONCENTRATED NANODISPERSE SYSTEMS

R.S. Petryshyn\*, Z.M. Yaremko, M.M. Soltys

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

\* e-mail: rspetryshyn@gmail.com

*The dependence of the surface potential of a double electric layer on the electrolyte concentration in highly concentrated nano-disperse systems are discussed in this paper. A model of the double electric layer is substantiated which takes into account the changes in the diffusion coefficient and electric mobility of counterions in an electric field due to an increase in the concentration of counterions and surface potential. According to the proposed model, the ratio of the concentration of counterions at the interphase boundary to its concentration in the volume of a disperse system is smaller than the similar ratio calculated via the classical Gouy-Chapman theory. The obtained results are used to estimate the excess of counterions in the double electric layer in comparison with their amount in the volume of the disperse system. The dependences of the surplus of counterions in a double electric layer on the surface charge and geometric characteristics of the disperse system, such as the thickness of the double electric layer and the characteristic parameter of the disperse system (measured as half of the distance between the solid surfaces in highly concentrated disperse systems) are established. An increase in the ratio of the thickness of a double electric layer to the characteristic parameter of the disperse system leads to an increase in the surplus of counterions in a double electric layer.*

**Keywords:** double electric layer; surface electric potential; ion distribution; ion mobility; ion diffusion.

### REFERENCES

1. Dukhin S.S., Shilov V.N., *Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes*. J. Wiley and Sons, New York, Toronto, 1974. 192 p.
2. Damaskin B.B., Petrii O.A. Historical development of theories of the electrochemical double layer. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, pp. 1317-1334.
3. Kosmulski M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 238, pp. 1-61.
4. Bostrom M., Williams D.R.M., Ninham B.W. Specific ion effects: why DLVO theory fails for biology and colloid systems. *Physical Review Letters*, 2001, vol. 87, article no. 1681103.
5. Egorova E.M. Disagreement between experimental potential changes and the Gouy-Chapman theory predictions for dilute 1:1 electrolyte solutions: 1. Phenomenology of a problem. *Colloid Journal*, 2000, vol. 62, pp. 284-296.
6. Ren C.L., Hu Y., Li D., Werner C. A new model for the electrical double layer interaction between two surfaces in aqueous solutions. *The Journal of Adhesion*, 2004, vol. 80, no. 9, pp. 831-849.
7. Bohinc K., Kralj-Iglic V., Iglic A. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, pp. 3033-3040.
8. Martin-Molina A., Quesada-Perez M.M., Hidalgo-Alvarez M. Electrical double layers with electrolyte mixtures: integral equations theories and simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, pp. 1326-1331.
9. Soltys M.M., Yaremko Z.M., Tkachenko N.H., Havryviv V.D. Poly(methacrylic acid) adsorption and electrical surface properties of titanium dioxide suspensions. *Adsorption Science & Technology*, 2002, vol. 20, pp. 633-645.
10. Janusz W., Klymenko N.Y., Skwarek E., Chibowski S., Srubiszewska-Zieba J., Galagan N.P., Jurewnoy K.N., Zarko V. Structure of electrical double layer at the metal oxide with proteins/NaCl electrolyte solution interface. *Adsorption Science & Technology*, 2015, vol. 33, pp. 567-574.
11. Andriyko L.S., Zarko V.I., Gun'ko V.M., Marynin A.I., Olishevskiy V.V., Skwarek E., Janusz W. Electrical and physical characteristics of silica nanoparticles in aqueous media affected by cations Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. *Adsorption Science & Technology*, 2015, vol. 33, pp. 601-607.
12. Salgin S., Salgin U., Bahadir S. Zeta potentials and isoelectrics points of biomolecules: the effects of ion types and ionic strengths. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, pp. 12404-12414.
13. Sugimoto Y., Kitazumi Y., Tsujimura S., Shirai O., Yamamoto M., Kano K. Electrostatic interaction between an enzyme and electrodes in the electric double layer examined in a view of direct electron transfer-type bioelectrocatalysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, vol. 63, pp. 138-144.
14. Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.V. Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface. *Physical Review X*, 2016, vol. 6, article no. 011007.
15. Trefalt G., Behrens S.H., Borkovec M. Charge regulation in the electrical double layer: ion adsorption and surface interactions. *Langmuir*, 2016, vol. 32, pp. 380-400.