

АНАЛИЗ МИКРОРЕЛЬЕФА И ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Н. А. Зайченко, В. И. Васильева, О. В. Григорчук, М. В. Гречкина, Е. В. Богатиков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.01.2009 г.

Аннотация. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности ионообменных мембран различной природы. Установлены различия в структуре, определены микропрофили и фактор шероховатости поверхности исходных коммерческих мембран, образцов после химического кондиционирования и подвергшихся эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, атомно-силовая микроскопия, фактор шероховатости поверхности.

Abstract. A surface morphology of ion-exchange membranes is investigated by the method of atomic-force microscopy. The structure distinctions are established. The microprofiles and the roughness factor of a surface of initial commercial membranes, samples after chemical air-conditioning and exposed to high-intensity current modes are obtained.

Keywords: ion-exchange membranes, atomic-force microscopy, factor of the surface roughness.

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные мембраны обладают неоднородной и шероховатой поверхностью, что влияет на их эксплуатационные электрохимические и массообменные характеристики [1—4]. Шероховатость поверхности, т.е. совокупность неровностей, образующих микрорельеф поверхности с относительно малыми шагами, является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая. Для сравнения между собой экспериментальных данных необходима нормировка к единице истинной поверхности. Истинная площадь, отнесенная к геометрической площади поверхности, называется фактором шероховатости $f_r = S/S_g$ [5].

Для измерения истинной площади поверхности в электрохимии электродных систем известны достаточно корректные методы и подходы в случае жидких электродов, твердых поверхностей [6—12], порошкообразных электродных материалов [13—15]. Одним из прямых методов определения истинной площади поверхности является микроскопия [5]. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) позволяет выявлять особенности геометрии поверхности материалов с нанометровым разрешением,

что важно при исследовании гомогенных мембран. Последующая цифровая обработка данных дает возможность глубокого анализа различных характеристик поверхности.

Количественная оценка шероховатости поверхности ионообменных мембран имеет важное практическое значение, так как позволяет выявить влияние гомогенности или гетерогенности поверхности на процессы переноса ионов и молекул в электромембранных процессах [16—19]. В существующих теоретических работах [20, 21], описывающих закономерности электродиффузного переноса ионов, используется модель гомогенной мембраны, в то время как реальные мембраны имеют неоднородную поверхность.

Цель данной работы — изучение возможности применения метода АСМ как метода количественного измерения истинной площади и определения фактора шероховатости поверхности ионообменных мембран различной природы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) в промышленном масштабе гетерогенные мембраны: катионообменная мембрана МК-40, основу которой

© Зайченко Н. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Гречкина М. В., Богатиков Е. В., 2009

составляет сильнокислотный ионит КУ-2, и анионообменная мембрана МА-40 на основе полифункционального смешанной основности анионита ЭДЭ-10П [22]. Использовались гетерогенные мембраны, выпускаемые в виде опытно-промышленных партий: анионообменная мембрана МА-41И, активным компонентом которой является изополимерный сильноосновный анионит АВ-17И, и катионообменная мембрана МК-41, содержащая слабокислотный фосфорнокислый катионообменник КФ-1. Ионообменные материалы в исследуемых гетерогенных мембранах получены сополимеризацией полистирола с дивинилбензолом (МК-40, МК-41, МА-41) или методом поликонденсации полиэтиленполиамин с эпихлоргидрином (МА-40). Так же в работе были исследованы гомогенные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК, изготовленные в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург, Россия) и экспериментальный образец мембраны МК-40 с нанесенной на ее поверхность пленкой мембраны Nafion-117, изготовленный в Инновационном предприятии «Мембранная технология» (г. Краснодар, Россия). Мембраны Nafion производства du Pont de Nemours (США) получают на фторуглеродной основе сополимеризацией тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира [23]. Для формирования гомогенной пленки использовался реактив фирмы «Aldrich», содержащий раствор Nafion в органических растворителях.

Микроскопический анализ поверхности проводился для исходных коммерческих, кондиционированных и образцов мембран после токо-температурного воздействия. Кондиционирование мембран осуществляли по общепринятой методике [24].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования морфологии поверхности проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилеверами типа NSG20 длиной 90 ± 5 мкм, резонансной частотой ($260 \div 630$) кГц и радиусом кривизны острия зонда 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Поля сканирования достигали (40×40) мкм² при перепаде высот рельефа не более 2,5 мкм. Чувствительность зонда и точность сканера атомно-силового микроскопа позволили получить изображения поверхности с латеральным разрешением до 10 нм и вертикальным до 1 нм.

Визуализация результатов измерения состояла в представлении рельефа в виде топографической карты (высота отображается цветом) и трехмерных изображениях. На топографических картах проводили сечения, вдоль которых строился профиль поверхности.

Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения ACM Solver P47 Pro Nova RC1 и заключалась в анализе следующих амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствие с международными стандартами: R_y — размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля, ISO 4287/1), R_a — средняя арифметическая шероховатость (ISO 4287/1), R_q — средняя квадратичная шероховатость (ISO 4287/1), R_z — шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин, ISO 4287/1), R_{sk} — асимметрия (характеризует несимметричность распределения, т.е. скошенность распределения профиля, асимметрия положительна, если распределение имеет длинный правый «хвост», и отрицательна, если распределение имеет левый «хвост», ISO 4287/1), R_{ku} — эксцесс (характеризует протяженность распределения, ANSI B. 46.1).

Обработку полученных АСМ-изображений для определения истинной и геометрической площадей поверхности образцов мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.11.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МИКРОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Сравнение поверхности в сухом состоянии исходных коммерческого образца катионообменной гетерогенной мембраны МК-40 и ее экспериментального образца с гомогенным покрытием пленкой Nafion (МК-40 + Nf) представлено на рис. 1. Поверхность мембраны с гомогенным покрытием являлась относительно однородной: при малом увеличении (сканируемое поле (40×40) мкм²) отдельные локальные неоднородности рельефа имели наноразмерные модуляции по высоте порядка 15 ± 2 нм. Шероховатость поверхности R_z соответствовала 110 нм, а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами 32 нм.

Изображение поверхности гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 имело вид развитой хаотичной структуры, средний масштаб шероховатости которой был на два порядка выше, чем для

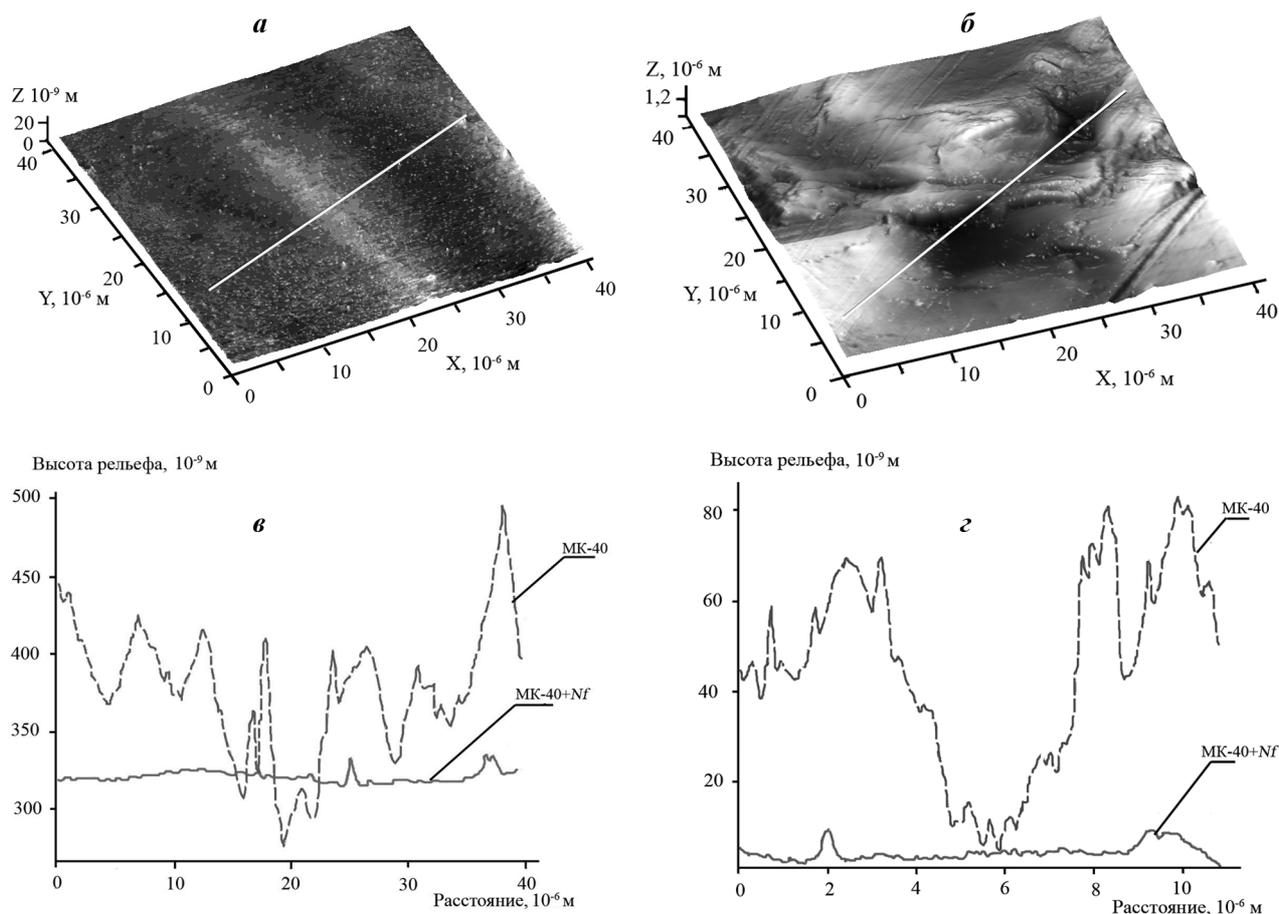


Рис. 1. Трехмерное АСМ-изображение поверхности (а, б) и микропрофили (в, г) исходных образцов катионообменных мембран МК-40 + Nf (а) и МК-40 (б) при площади сканирования, мкм^2 : 40×40 (а, б, в) и 10×10 (г)

гомогенной пленки Nafion и соответствовал $1,2 \text{ мкм}$ при шероховатости поверхности $R_z = 260 \text{ нм}$.

Для всех исследуемых гетерогенных мембран после кондиционирования установлен более выраженный рельеф поверхности по сравнению с исходными коммерческими образцами, обусловленный расширением пор, щелей, микротрещин в процессе набухания, а также формой и геометрией зёрен ионообменника.

Обзорные кадры, представленные на рис. 2, выявили у кондиционированных образцов фосфорнокислой катионообменной мембраны МК-41 участки поверхности со слабовыраженным рельефом по сравнению с пилообразным характером микропрофилей образцов после токо-температурного воздействия, отдельные локальные макронеоднородности которой имели порядок $200 \pm 400 \text{ нм}$. Шероховатость поверхности R_z соответствовала 270 нм , а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами 33 нм .

Большая протяженность распределения профиля была отмечена у образцов мембраны МК-41

после токо-температурного воздействия, характеризующихся эксцессом 23 нм по сравнению с величиной 16 нм для кондиционированных мембран, а скошенность распределения была одинакова (положительный коэффициент асимметрии $2,8 \text{ нм}$ и $2,9 \text{ нм}$ соответственно).

Согласно гистограммам распределения по высотам (рис. 2г) установлено, что для кондиционированных образцов мембраны самая высокая плотность (800) соответствовала среднему значению шероховатости 100 нм . При воздействии тока и температуры происходило увеличение среднего значения шероховатости в три раза при неизменном значении максимальной плотности распределения. Функции распределения по высотам отличались от гауссовой наличием «хвоста» в диапазоне высот $200\text{—}300 \text{ нм}$ и $400\text{—}500 \text{ нм}$ для поверхности образцов мембраны МК-41 после кондиционирования и токо-температурного воздействия соответственно. Полученные гистограммы распределения высот демонстрировали смещение распределения в сторону больших значений от среднего.

По сравнению с катионообменными мембранами полимеризационного типа для анионообменной мембраны поликонденсационного типа МА-40 характерна более значительная несимметричность плотности распределения значений высот при менее острой его вершине (рис. 3). У кондиционированных образцов мембраны максимальная плот-

ность распределения составляла 160. Асимметрия распределения профиля имела положительное значение 0,2 нм, а величина эксцесса 0,07 нм свидетельствовала о незначительной протяженности распределения.

Гистограмма плотности распределения высот поверхности анионообменной мембраны МА-40,

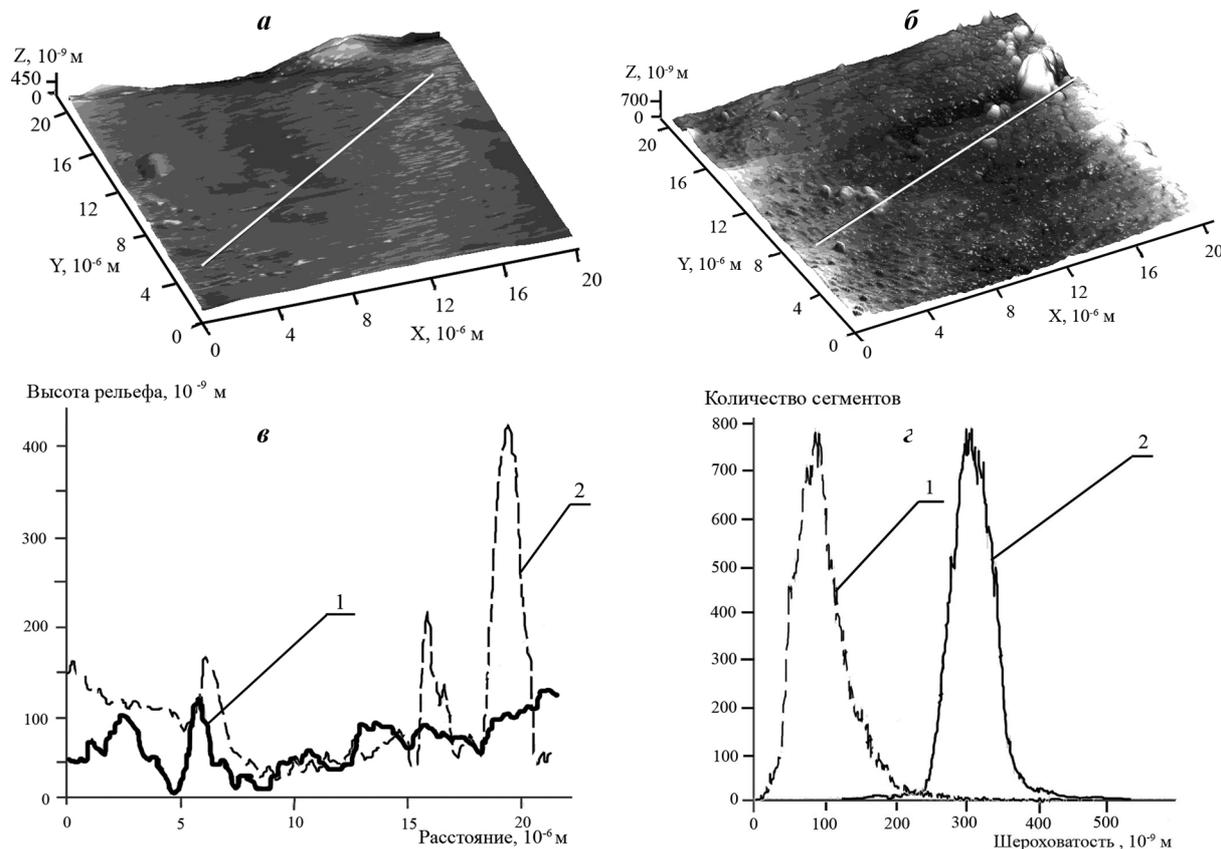


Рис. 2. Трехмерное изображение поверхности (а, б), микропрофиль поверхности (в) и гистограммы плотности распределения значений высот для всего изображения (з) образцов мембраны МК-41 после кондиционирования (а, в, з — кривая 1) и токо-температурного воздействия (б, в, з — кривая 2) при площади сканирования (20×20) мкм²

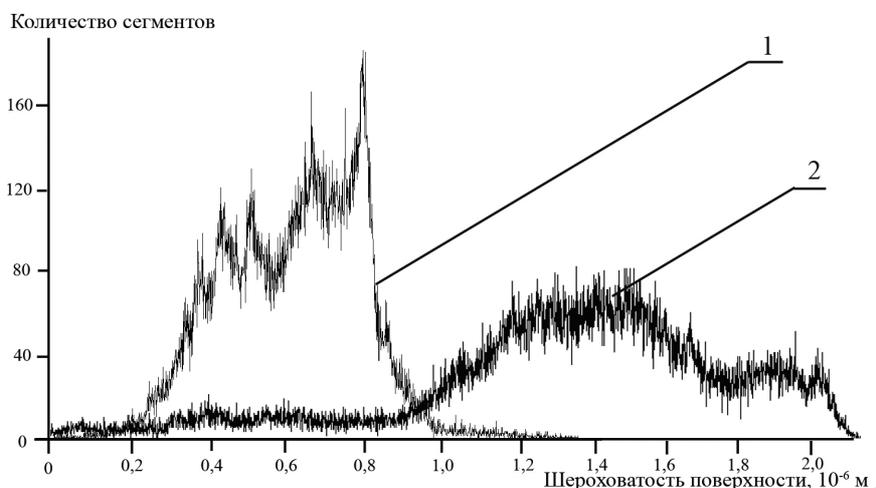


Рис. 3. Гистограммы плотности распределения значений высот поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 после кондиционирования (а) и проработавшей в электродиализном аппарате (б). Площадь сканирования (20×20) мкм²

проработавшей более тысячи часов в электродной секции электродиализного аппарата при обессоливании природных вод Аральского региона, характеризовалась слабо выраженным размытым максимумом, соответствующим области макроскопически развитой поверхности, что демонстрировало морфологически неоднородную поверхность с незначительной долей микрошероховатости по сравнению с поверхностью образца после кондиционирования. Максимум распределения высот сдви-

гался от 400—800 нм для кондиционированных образцов до (1,3—1,8) мкм. Средняя арифметическая шероховатость поверхности имела величину 24 нм, средняя квадратичная шероховатость 30 нм, а асимметрия составляла $R_{sk} = -0,1$ нм.

МАСШТАБНЫЕ СВОЙСТВА ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ

На рис. 4 приведены изображения гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 при различных размерах площади сканирования. Полученные

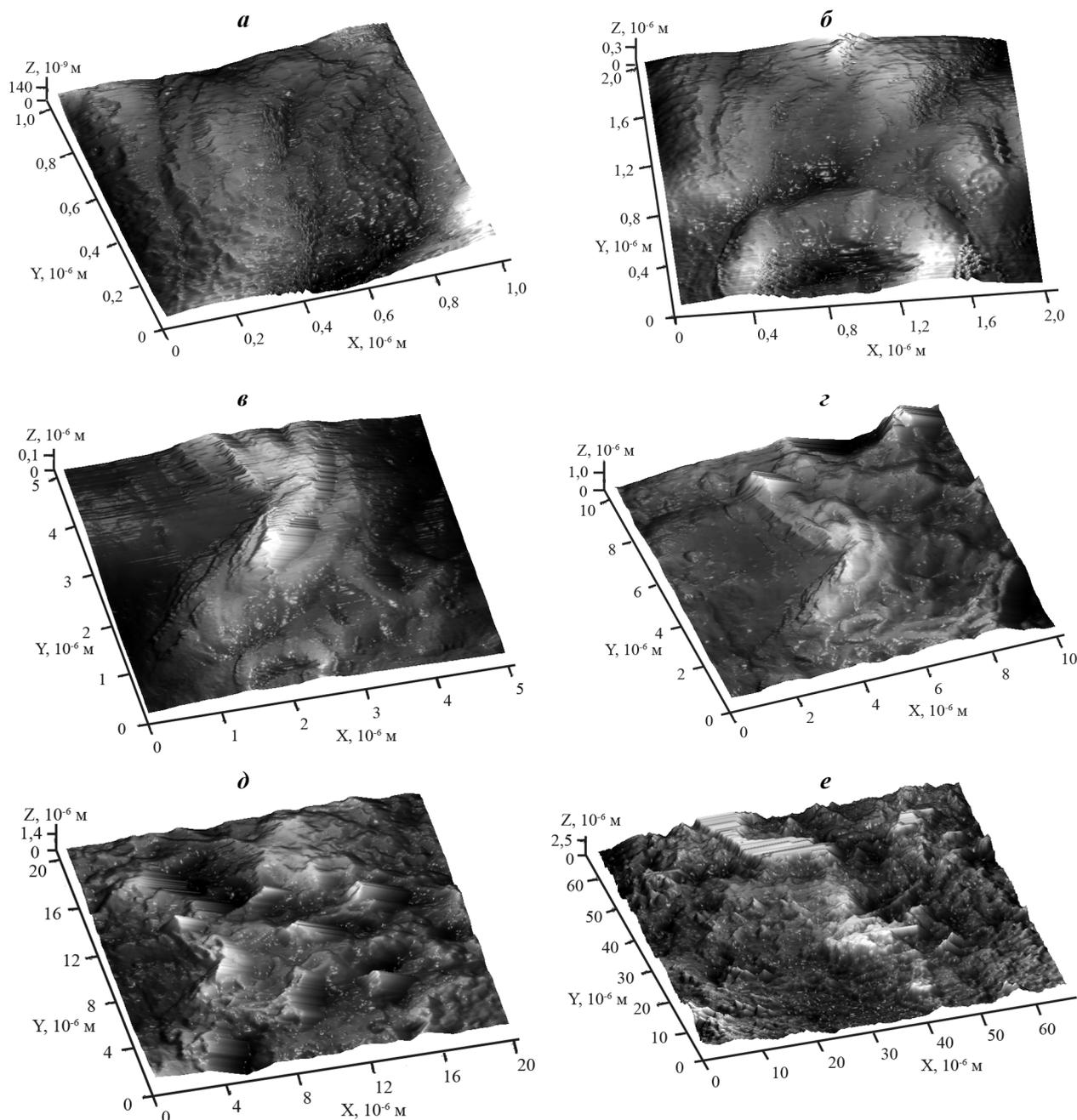


Рис. 4. Трехмерные АСМ-изображения поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 после токо-температурного воздействия при площади сканирования, мкм²: 1×1 (а), 2×2 (б), 5×5 (в), 10×10 (г), 20×20 (д) и 67×67 (е)

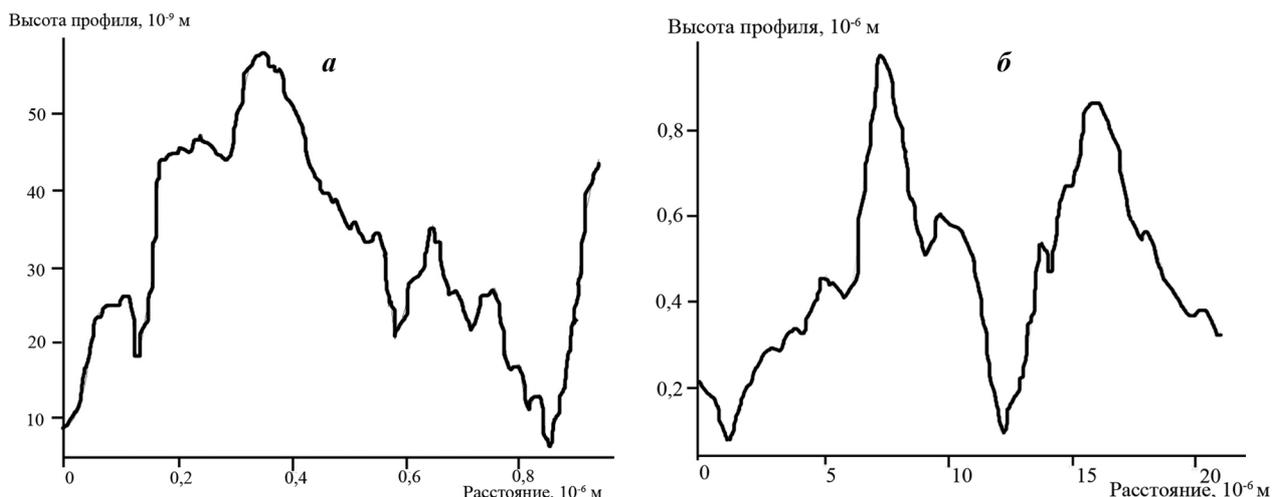


Рис. 5. Микропрофили поверхности анионообменной мембраны МА-40 после токо-температурного воздействия при площади сканирования, мкм²: 1×1 (1) и 20×20 (2)

результаты подтвердили факт изменения характеристик поверхности при изменении масштабов сканирования, установленный в результате исследований поверхности пленок различных материалов, полученных в разных условиях [25—27]. Сравнение соответствующих профилей поверхности мембраны МА-40 при двух различных масштабах показало, что для площади сканирования (1,0×1,0) мкм² (рис. 5а): $R_a = 8,8$ нм, $R_q = 12$ нм, $R_{sk} = 1,1$ нм, $R_{ku} = 1,3$ нм, а для области (20×20) мкм² (рис. 5б): $R_a = 170$ нм, $R_q = 230$ нм, $R_{sk} = -0,4$ нм, $R_{ku} = 1,4$ нм.

Экспериментальные данные выявили существование единой закономерности в зависимости шероховатости поверхности ионообменных мембран разной природы от масштабной длины l . Для масштабной длины, не превышающей 10—20 мкм функциональная зависимость имела вид кривой насыщения: шероховатость сначала возрастала по степенному закону, а затем практически не изменялась (рис. 6). При этом параметр α в соотношении $S_q = l^\alpha$ для гетерогенных мембран имел значения в диапазоне 0,49—0,62. При дальнейшем увеличении масштаба сканирования зависимость характеристик шероховатости превращалась в положительную экспоненту, что было обусловлено попаданием в зону сканирования макроскопически развитой поверхности мембраны, включающей отдельные макронеоднородности и дефекты структуры.

АМПЛИТУДНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Результаты измерений стандартных амплитудных параметров шероховатости поверхности ио-

нообменных мембран различной природы представлены в табл. 1. Количественные показатели характеризуют шероховатость всей площади исследуемого участка («интегральные измерения») при масштабе сканирования, соответствующем области насыщения.

При предположении, что изменение толщины мембраны в процессе набухания происходит за счет увеличения размера только ионообменного материала, для влажных образцов мембран МК-40 и МА-40 характерно увеличение измеренных параметров шероховатости на (30 ± 5) %, а для образцов мембран МК-41 на (40 ± 5) % соответственно [28].

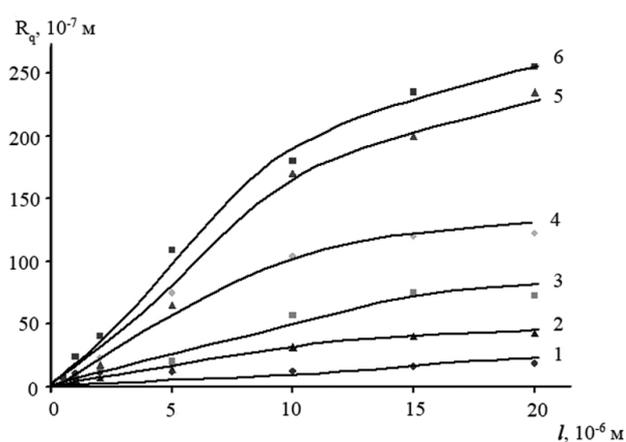


Рис. 6. Зависимость средней квадратичной шероховатости поверхности ионообменных мембран от масштаба сканирования. Мембраны: МФ-4СК кондиционированная (1); МА-40 исходная (2) и проработавшая в электродиализном аппарате (4); МК-41 после кондиционирования (3) и температурного воздействия (5); МК-40 после температурного воздействия (6)

Таблица 1

Параметры шероховатости поверхности ионообменных мембран в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$

Тип мембраны	Образцы мембран	R_y , нм	R_z , нм	R_a , нм	R_q , нм	R_{sk} , нм	R_{ka} , нм
МК-40	Исходные	159,5	70,4	8,1	12,7	0,3	2,6
	После кондиционирования	179,4	88,0	9,5	14,3	2,1	10,5
	После токо-температурного воздействия	326,4	160,9	13,6	21,3	2,6	17,4
МК-41	Исходные	371,8	184,6	30,0	40,7	-0,1	1,2
	После кондиционирования	612,7	304,0	23,5	34,7	0,3	8,5
	После токо-температурного воздействия	2027,6	1016,5	181,7	250,4	-1,3	4,3
МА-40	Исходные	209,7	104,6	21,5	26,3	-0,1	0,2
	После кондиционирования	508,2	257,2	67,5	81,0	-0,4	0,4
	После токо-температурного воздействия	1401,6	702,0	139,0	179,1	0,5	1,1
МК-40+Nf	Исходные	11,2	5,5	0,6	0,8	-0,2	2,4
МФ-4СК	Исходные	337,0	167,4	39,8	49,8	0,4	0,7
	После кондиционирования	107,0	53,0	7,2	9,8	1,4	4,7
	После токо-температурного воздействия	583,8	297,8	42,1	60,8	1,1	5,0

По данным [29] неоднородность поверхности мембраны Nafion на супермолекулярном уровне сохраняется и после насыщения образца водой в равновесных условиях. При этом параметры рельефа поверхности уменьшаются в 1,8 раза в обводненном образце по сравнению с сухим и составляют 1,7 нм и 3,1 нм соответственно.

Следует отметить, что появление на поверхности гетерогенной мембраны МК-40 тонкой гомогенной пленки Nafion привело к значительному снижению величин всех параметров поверхности исходной гетерогенной мембраны МК-40. Визуализацией микроструктуры поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа авторами [16, 17] установлено, что свежесформированная на поверхности мембран пленка Nafion имела более гомогенную поверхность, чем поверхность соответствующего коммерческого образца. Очевидно, это связано с условиями их изготовления и хранения.

ИЗМЕРЕНИЕ ФАКТОРА ШЕРОХОВАТОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Шероховатость поверхности является причиной того, что истинная площадь поверхности мембран выше, чем геометрическая. Геометрическая площадь является проекцией истинной площади на плоскость и рассчитывается из известных геометрических параметров площади сканирования образца мембраны. Значения фактора шероховатости

f_r были рассчитаны как отношение истинной площади к геометрической площади мембраны.

Небольшие отклонения истинной площади от геометрической демонстрировали поверхности коммерческих образцов исследуемых мембран (рис. 7). Минимальное значение фактора шероховатости $f_r = 1,00$ соответствовало искусственно гомогенизированному пленкой Nafion образцу гетерогенной мембраны МК-40.

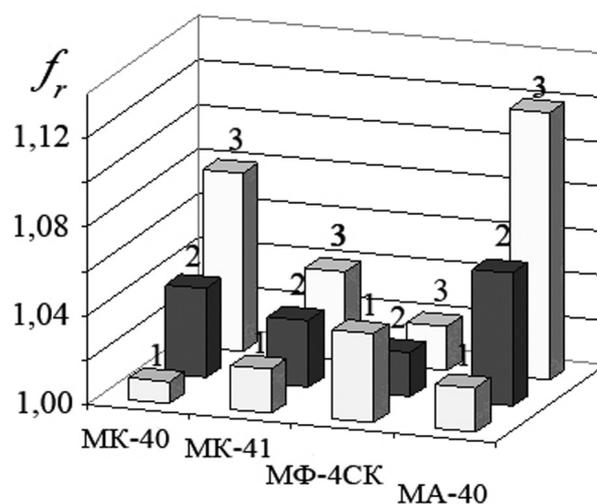


Рис. 7. Фактор шероховатости поверхности коммерческих (1), кондиционированных (2) и после токо-температурного воздействия (3) образцов ионообменных мембран в сухом состоянии

В отличие от гетерогенных мембран, для которых химическое кондиционирование проводило к увеличению значений фактора шероховатости, в процессе окислительно-термического кондиционирования гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК происходила стабилизация структуры и фактор шероховатости поверхности уменьшился от $f_r = 1,04$ до $1,02$, величина которого значительно не изменилась после воздействия тока и повышенной температуры

Для гетерогенных мембран под влиянием повышенной температуры и тока отмечено увеличение истинной площади поверхности по сравнению с кондиционированными образцами и максимальное значение фактора шероховатости поверхности среди исследуемых образцов составило $1,12$ у анионообменной мембраны МА-40. Катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 характеризовались меньшим увеличением параметра f_r , что являлось следствием большей стабильности составляющих их основу полимеризационных ионообменников по сравнению с поликонденсационным ионообменником мембраны МА-40 [30]. Минимальное изменение шероховатости поверхности гомогенной мембраны МФ-4СК по сравнению с гетерогенными мембранами объясняется ее высокой термостойкостью и химической стабильностью [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии в соответствии с международными стандартами измерены феноменологические параметры поверхности ионообменных мембран различной природы. Выявлены масштабные свойства амплитудных характеристик их поверхности (шероховатость, асимметрия, эксцесс). Установлено, что в сухом состоянии ионообменные мембраны являются морфологически макронеоднородными поверхностями, но с незначительной микрошероховатостью.

Определено влияние химического кондиционирования и токо-температурного воздействия на морфологию и микрорельеф поверхности ионообменных мембран. Минимальные значения фактора шероховатости поверхности соответствовали коммерческим образцам, а максимальные величины f_r были установлены для мембран после токо-температурного воздействия в связи с более выраженным рельефом поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р центр а.

АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Певницкая М. В. Зависимость физико-химических свойств гетерогенных ионообменных мембран от их структуры / М. В. Певницкая, В. К. Варенцов, К. Х. Урусов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1969. — Вып. 6, №4. — С. 18—24.
2. Березина Н. П. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран НАФИОН-117 и МФ-4СК / Н. П. Березина, С. В. Тимофеев, А.-Л. Ролле, Н. В. Федорович, С. Дюран-Видал, // Электрохимия. — 2002. — Т. 38, №8. — С. 1009—1015.
3. Письменская Н. Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Е. И. Белова, Г. Ю. Лопаткова, Ф. Сеста, Ж. Пурсели, К. Ларше // Электрохимия. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 325—345.
4. Пивоваров Н. Я. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольт-амперных характеристик / Н. Я. Пивоваров, В. П. Гребень, В. Н. Кустов, А. П. Голиков, И. Г. Родзик // Электрохимия. — 2001. — Т. 37, № 8. — С. 941—952.
5. Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О. А. Петрий // Электрохимия. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 557—575.
6. Новосельский И. М. Об истинной площади поверхности медных гальванических осадков и травленой меди / И. М. Новосельский, Н. И. Коневских, Л. Я. Егоров, Е. П. Сидоров // Электрохимия. — 1971. — Т. 7, № 8. — С. 893—895.
7. Сокольский Д. В. Изучение поведения водорода на никеле методом кривых заряжения / Д. В. Сокольский, Б. Ю. Ногербеков, Н. Н. Гуделева, Р. Г. Мустафина // Электрохимия. — 1986. — Т. 22, № 10. — С. 1185—1189.
8. Мирчи А. А. Определение истинной поверхности гладких золотых электродов / А. А. Мирчи, А. Г. Пшеничников, Р. Х. Бурштейн // Электрохимия. — 1972. — Т. 8, № 3. — С. 364—366.
9. Вашкялис А. Определение величины поверхности серебра путем электрохимического осаждения монослоя свинца / А. Вашкялис, О. Демонтайте // Электрохимия. — 1978. — Т. 14, № 10 — С. 1213—1215.
10. Бурштейн Р. Х. Определение удельной поверхности окисных катализаторов вакуумно-адсорбционным методом / Р. Х. Бурштейн, В. С. Вилинская, Н. Г. Булавина, В. Я. Шепелев // Электрохимия. — 1977. — Т. 13, № 12. — С. 1550—1553.
11. Вольфович Ю. М. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии / Ю. М. Вольфович, В. С. Багоцкий, В. Е. Сосекин, Е. И. Школьников // Электрохимия. — 1980. — Т. 16, № 11. — С. 1620—1652.
12. Щелыкина Г. Е. Измерение фактора шероховатости поверхности Ag, Au-сплавов / Г. Е. Щелыкина, Е. В. Бобринская, А. В. Введенский // Электрохимия. — 1998. — Т. 34, № 8. — С. 844—847.

13. Тарасевич М. Р. Исследование адсорбции водорода и кислорода на дисперсных платине и родии / М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина, Р. Х. Бурштейн // Электрохимия. — 1967. — Т. 3, № 4. — С. 455—459.
14. Гладышева Т. Д. Получение и свойства высокодисперсных электролитических осадков родия на угольной подложке / Т. Д. Гладышева, Б. И. Подловченко, З. А. Зикрина // Электрохимия. — 1987. — Т. 23, № 12. — С. 1446—1448.
15. Скундин А. М. О соотношении между линейными размерами и площадью поверхности микроосадков платиновых металлов на инертных носителях / А. М. Скундин // Электрохимия. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 713—715.
16. Письменная Н. Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электролизе разбавленных растворов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 / Н. Д. Письменная. — Краснодар, 2004. — 405 с.
17. Лопаткова Г. Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Г. Ю. Лопаткова. — Краснодар, 2006. — 180 с.
18. Шарафан М. В. Электромассоперенос в системах с гомогенными и гетерогенными ионообменными мембранами / М. В. Шарафан, В. И. Заболоцкий, В. В. Булгаков, С. Ю. Савицкий // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах: Материалы Российской конференции с международным участием. Краснодар, 2008. — С. 254—256.
19. Васильева В. И. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В. И. Васильева, В. И. Заболоцкий, Н. А. Зайченко, М. В. Гречкина, Т. С. Богова, Б. Л. Агапов // Вестник ВГУ: Серия химия, биология, фармация. — 2007. — № 2. — С. 7—16.
20. Никоненко В. В. Конвективно-диффузионная модель процесса электролизного обессоливания. Распределение концентрации и плотности тока / В. В. Никоненко, В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, К. А. Лебедев // Электрохимия. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 296—302.
21. Заболоцкий В. И. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы / В. И. Заболоцкий, К. А. Лебедев, Е. Г. Ловцов // Электрохимия. — 2006. — Т. 42, № 8. — С. 931—941.
22. Гаршина Т. И. Ионообменные мембраны производства ОАО «Щекиноазот» / Т. И. Гаршина, Л. П. Маркова // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 22—25 мая 2006 г.: материалы. — Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. — 2006. — С. 44.
23. Березина Н. П. Структурная организация ионообменных мембран / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко. — Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1996. — 49 с.
24. Березина Н. П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. — Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. — 82 с.
25. Yoshinobu T. Scaling analysis of chemical-vapor-deposited tungsten films by atomic force microscopy / T. Yoshinobu, H. Iwasaki // Jpn. J. Appl. Phys. Sci. — 1993. — V. 32. — P. 1562—1564.
26. Iwamoto A. Stable growth and kinetic roughening and electrocheming deposition / A. Iwamoto, T. Yoshinobu, H. Iwasaki // Phys. Rev. Lett. — 1994. — V. 72, № 25. — P. 4025—4028.
27. Yoshinobu T. Scaling analysis of SiO₂/Si interface roughness by atomic force microscopy / T. Yoshinobu, H. Iwasaki // Jpn. J. Appl. Phys. — 1994. — V. 33. — P. 383—387.
28. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог / Г. З. Нефедова, З. Г. Климова, Г. С. Сапожникова; под ред. А. Б. Пашкова. — М.: НИИТЭХим, 1977. — 31 с.
29. Lehmani A. Surface morphology of nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope / A. Lehmani, S. Durand-Vidal, P. Turg // J. Appl. Polym. Sci. — 1998. — V. 68. — P. 503—508.
30. Полянский Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. — М.: Химия, 1976. — 207 с.

Зайченко Наталья Александровна — аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208932, e-mail: auctoritas2@yandex.ru

Васильева Вера Ивановна — доцент химического факультета Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208932, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Григорчук Ольга Викторовна — профессор химического факультета Воронежского государственного университета, тел.: (4732) 208932, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Zajchenko Natalia A. — postgraduate student of analytical chemistry department of Voronezh State University, tel.: (4732) 208932, e-mail: auctoritas2@yandex.ru

Vasileva Vera I. — associate professor of analytical chemistry department of Voronezh State University, tel.: (4732) 208932, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Grigorichuk Olga V. — professor of analytical chemistry department of Voronezh State University, tel.: (4732) 208932, e-mail: roshim@roshim.vrn.ru

Гречкина Маргарита Владимировна — научный сотрудник физического факультета Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208481

Grechkina Margarita V. — scientific associate of physical faculty of Voronezh State University, tel. (4732) 208481

Богатиков Евгений Васильевич — научный сотрудник физического факультета Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208481

Bogatikov Evgenie V. — scientific associate of physical faculty of Voronezh State University, tel. (4732) 208481