



Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран

Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В.,
Ботова Т.С., Агапов Б.Л.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

Методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии исследована морфология поверхности ионообменных мембран. Установлены различия в структуре поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, исходных коммерческих и образцов после химического кондиционирования, а также подвергшихся эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах. Определены микропрофили, размер и доля проводящих участков поверхности гетерогенных мембран

Введение

В настоящее время транспортные и равновесные свойства ионообменных мембран рассматривают с учётом их структурной неоднородности [1]. М.В. Певницкая, В.К. Варенцов и др. [2-4] показали, что гетерогенные ионообменные мембраны имеют неоднородную поверхность, влияющую на их физико-химические и электрохимические характеристики. Влияние геометрической неоднородности поверхности (шероховатости) на электрохимические свойства гомогенных и гетерогенных мембран было обнаружено О.В. Бобрешовой, П.И. Кулинцовым и др. [5], установившими, что форма вольтамперных характеристик и предельная плотность тока выше для гомогенных мембран, чем для гетерогенных. В работах Н.Я. Пивоварова [6,7] была предпринята попытка учесть неоднородность поверхности мембран, зависящую от инертного полимера и мелкодисперсного ионообменного вещества, и установлено, что отличие в вольтамперных характеристиках гомогенных и гетерогенных мембран связано с сокращением проводящей поверхности последних. В работах Н.Д. Письменской [8,9] впервые экспериментально доказано, что структурные, физические и химические свойства поверхности ионообменных мембран имеют решающее значение в определении их электрохимического поведения и развитии механизмов приращения переноса ионов на межфазных границах при сверхпредельных токовых режимах.

Чередование в определённом порядке проводящих и непроводящих участков поверхности ионообменных мембран способствует интенсификации массопереноса за счёт развития вторичных конвективных течений [10]. Теоретически определены оптимальные размеры проводящих и непроводящих участков, которые могут способствовать развитию электроконвекции [11]. Для понимания закономерностей возникновения и развития конвективной неустойчивости в примембранном слое электролита при сверхпредельных токовых режимах необходима экспериментальная информация о морфологии поверхности

мембран, так как реальная картина возникновения вторичных конвективных потоков зависит от структурной неоднородности мембран.

Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности ионообменных материалов дают прямые эксперименты по визуализации поверхности, полученные с использованием микроскопических методов [12-19]. Задача данной работы – микроскопический анализ поверхности исходных коммерческих, кондиционированных и подвергшихся температурно–токовому воздействию образцов ионообменных мембран различной природы.

Эксперимент

Объекты исследования. Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) в промышленном масштабе гетерогенные мембраны: катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильнокислотный ионит КУ-2, и анионообменная мембрана МА-40 на основе полифункционального смешанной основности анионита ЭДЭ-10П. Так же в работе 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. Технология изготовления гетерогенных мембран на основе углеводородных матриц состоит в том, что из полученных смесей порошков мелкоизмельченного ионообменника (2/3) с размером частиц $(5-60) \cdot 10^{-6}$ м и полиэтилена низкого давления (1/3) сначала вальцовкой получают листы толщиной около $(3-4) \cdot 10^{-4}$ м, а затем их армируют при повышенной температуре (150-170) °С капроновой тканью толщиной $9 \cdot 10^{-5}$ м сначала в течение 50 мин при давлении 5 атм, а затем в течение минуты при давлении около 290 атм [20-22]. Отечественный аналог гомогенной мембраны Нафлон (Nafion) на основе перфторированной матрицы, выпускаемый ОНПО Пластполимер (Санкт-Петербург), имеет марку МФ-4СК. Данный тип химически стойких ионообменных мембран получают на фторуглеродной основе сополимеризацией тетрафторэтилена и перфторвинилового эфира.

Микроскопический анализ морфологии поверхности проводился для коммерческих, кондиционированных и образцов мембран после токо–температурных воздействий. Кондиционирование мембран осуществляли по общепринятой методике [22].

Методы исследования. Микроскопические исследования проводили двумя методами:

1) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микроскоп модели JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на сухих образцах;

2) методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20. Эксперименты проводили на воздухе при температуре 25 ± 1 °С.

Сканирующий электронный микроскоп, работающий только в вакууме, позволяет разрешить детали нанометрового масштаба. С его помощью можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом. Метод СЭМ требует особой предварительной подготовки исследуемых неэлектропроводных объектов: высушивание влажных образцов (капиллярные силы могут привести к повреждению или изменению структуры полимера) и напыление электропроводящего слоя. Покрытие поверхности мембран слоем золота улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. Напыление производилось на установке Fin Coat 1100 при вакууме 10^{-1} мм рт.ст. методом ионной бомбардировки в диодной системе при постоянном напряжении, толщина покрытия $1-2 \cdot 10^{-7}$ м.

Образцы мембран для исследований представляли собой прямоугольные пластины размером $(4 \times 5) \cdot 10^{-3}$ м. Перед микрофотографированием мембраны выдерживали в термостате при температуре 35°C в течение 24 - 48 часов для удаления влаги. Следует отметить, что электронно-микроскопический метод не позволяет исследовать мембранный материал в реальных условиях эксплуатации (набухшее в воде состояние).

В отличие от сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ), позволяющая выявить особенности геометрии поверхности с точностью до 0,1 нм [23,24], не требует вакуумной сушки образцов и напыления электропроводящего слоя, благодаря чему можно избежать искажений структуры, связанных с жесткими условиями подготовки объекта исследования. Механические повреждения полимера жесткой иглой при полуконтактном АСМ-методе съемки минимальны.

Результаты измерений, полученные с помощью зондового микроскопа, представляли собой геометрические образы (режим «топографии») в виде двумерных и трёхмерных цифровых изображений поверхности [24]. На АСМ изображениях проводили различные сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Обработка полученных микропрофилей заключалась в анализе следующих стандартных среднестатистических параметров поверхности: R_y – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_q – средняя квадратичная шероховатость, R_z – шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин).

Кроме того, методом отображения фазы («фазовый контраст») была зарегистрирована неоднородность свойств поверхности (химическая гетерогенность).

Методика оценки долей проводящей и непроводящей поверхностей гетерогенных мембран. Определение доли проводящей и непроводящей поверхности гетерогенных мембран на основании результатов, полученных с помощью электронной микроскопии, было проведено по методике, предложенной Н.Д. Письменской и др. [8,9,25].

Расчет площади и доли поверхности сухой мембраны, доли проводящей поверхности набухшей мембраны \bar{S}_{wc} , занимаемой ионитом и полиэтиленом проводили по формулам (1-3).

$$S_d = b a a_d = S_{dn} + S_{dc}, \quad (1)$$

где S_d – площадь поверхности сухой мембраны, b_d и a_d – длина и ширина сухой мембраны; S_{dn} , S_{dc} – площадь поверхности сухой мембраны, занимаемая полиэтиленом и ионообменником соответственно. Доли поверхности мембран, занимаемые ионообменным материалом \bar{S}_{dc} и полиэтиленом \bar{S}_{dn} , равны:

$$\bar{S}_{dc} = S_{dc} / S_d, \quad (2)$$

$$\bar{S}_{dn} = S_{dn} / S_d \quad (3)$$

Формула (4) для расчета доли проводящей поверхности набухшей мембраны \bar{S}_{wc} – выведена в предположении, что увеличение линейных размеров мембран в процессе набухания происходит, в основном, за счет увеличения размеров ионообменного материала, а площадь непроводящей поверхности (полиэтилена) практически не изменяется [9,25,26].

$$\bar{S}_{wc} = \frac{S_w - S_{wn}}{S_w} = \frac{S_w - S_d \cdot \bar{S}_{dn}}{S_w} \quad (4)$$

где S_w – площадь набухшей мембраны, определённая из расчёта, что линейные размеры мембраны при набухании увеличились на $(8\pm 2)\%$ для мембран МК-40, МА-40 и АМ-41И и на $(7\pm 2)\%$ для мембраны МК-41 [20].

Оценка площади непроводящей (S_{dn}) и проводящей (S_{dc}) поверхностей сухого образца мембраны поведилась по электронномикроскопическим снимкам с предварительным контрастированием изображения. В [8, 9, 26] фотографии обрабатывали с применением графического редактора Corel PHOTO-PAINT (TM) версия 7.467. В данной работе контрастирование изображения было проведено с помощью компьютерной программы Adobe Photoshop CS2 версия 9,0: проводящие участки поверхности мембран были окрашены в белый цвет, а участки, соответствующие полиэтилену, – в чёрный (рис.1).

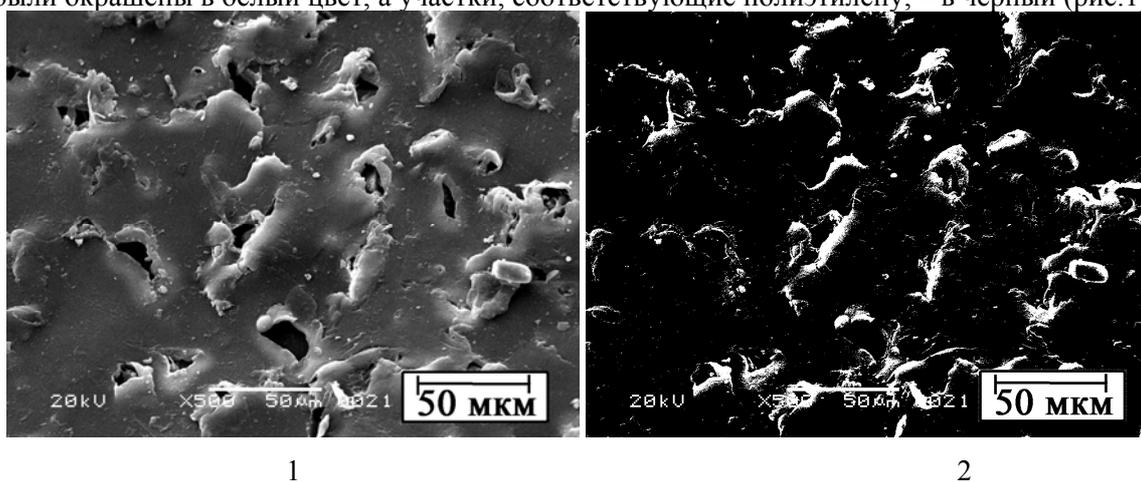


Рис.1. Электронные микрофотографии поверхности мембраны МК-41 при увеличении 500 : фото (1) и контрастированное изображение (2)

Использование встроенной функции «Гистограмма» для графического редактора позволило провести определение процентного соотношения цветов, которое соответствовало соотношению площадей проводящей и непроводящей поверхностей мембраны в воздушно-сухом состоянии. Для определения размера проводящих участков поверхности на микрофотографиях измеряли их диаметр в различных направлениях и вычисляли среднее значение.

Для оценки погрешности определения проводящих и непроводящих участков анализировали 4-5 микрофотографий, полученных для различных участков поверхности исследуемой мембраны. Процедуру обработки каждой микрофотографии повторяли 8-10 раз. Статистическая обработка результатов показала, что относительное стандартное отклонение находилось в интервале 0,02-0,10.

Обсуждение результатов

Полученные электронные микрофотографии исходных образцов гетерогенной мембраны МК-40 и гомогенной мембраны МФ-4СК представлены на рис.2. Видно, что геометрия поверхности гетерогенной мембраны МК-40 даже отдаленно не напоминает плоскость. Большая часть поверхности экранирована связующим – полиэтиленом, а зерна ионообменника занимают малую долю. Результаты по определению доли проводящей поверхности показали, что она составляет всего лишь $0,05\pm 0,01$. Данный эффект авторы [9, 15] объяснили выдавливанием более пластичного полиэтилена из объема гетерогенных мембран в процессе их прессования и последующей прокатки (эффект капсулирования), что требует изменений в существующей технологии производства гетерогенных ионообменных мембран.

Микрофотография исходной гомогенной мембраны МФ-4СК демонстрирует достаточную однородность образца (рис.2.2). Однако на поверхности визуализируются выпуклости и впадины ионообменного материала. Из работы [27] известно о негомогенности поверхности подобных мембран на наноуровне, которая сохраняется после насыщения образца водой в равновесных условиях.

Анализ микроструктуры поверхности мембран подтвердил результаты электронной микроскопии и элементного анализа, представленные в работах Н.Д. Письменской, Г.Ю.Лопатковой и соавторов [9,25,26] показавших, что участки выхода ионообменных зёрен достаточно равномерно распределены по поверхности гетерогенных мембран и их размеры составляют $(10-30) \cdot 10^{-6}$ м, а размеры неоднородностей поверхности гомогенных мембран имеют порядок 10^{-6} м.

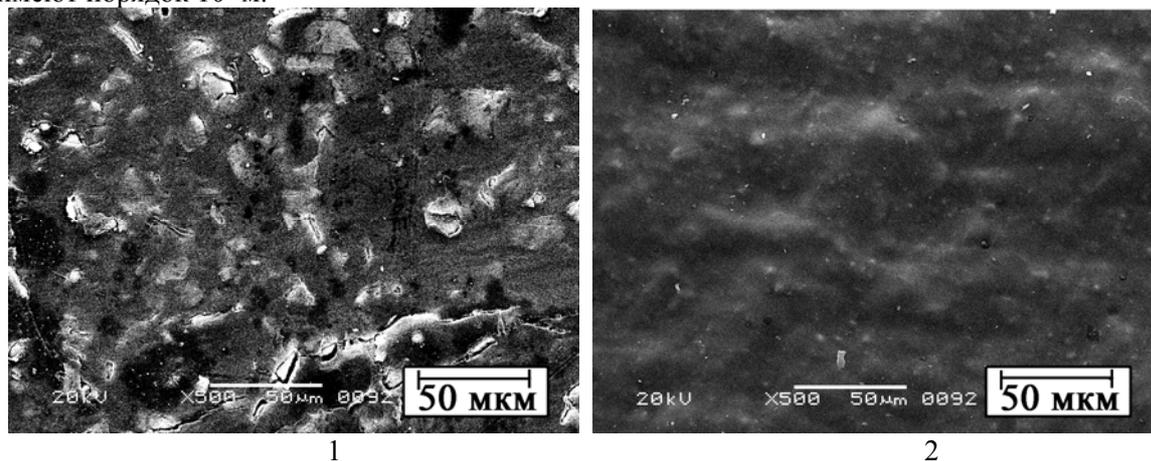


Рис.2. Микрофотографии поверхности мембран МК-40 (1) и МФ-4СК(2), полученные методом электронной микроскопии при увеличении 500

Химическое кондиционирование позволило удалить с поверхности нежелательные включения, примеси, остатки мономеров и стабилизировать структуру полимерного каркаса. После кондиционирования на микрофотографиях образцов гетерогенных мембран более четко визуализировались фазы ионообменника, полиэтилена и армирующей ткани (рис. 3).

После кондиционирования заметно увеличилась доля проводящих участков поверхности мембран и их размеры. Например, для мембраны МА-41И, характеризующейся наибольшим значением неэкранированной полиэтиленом поверхности, ее величина возросла почти в два раза и в набухшем состоянии составляла $0,30 \pm 0,01$. Сравнение результатов по определению доли проводящей и непроводящей поверхности гетерогенных мембран представлено в табл.1.

Таблица 1. Доля проводящей поверхности сухих и набухших образцов ионообменных мембран

Тип мембраны	Образцы мембран				
	Исходные	После кондиционирования		После токо-температурного воздействия	
		Сухие	Сухие	Набухшие	Сухие
МК-40	$0,05 \pm 0,01$	$0,107 \pm 0,009$	$0,234 \pm 0,008$	$0,14 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$
МК-41	$0,070 \pm 0,008$	$0,09 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$
МА-40	$0,063 \pm 0,006$	$0,10 \pm 0,02$	$0,231 \pm 0,008$	$0,19 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,02$
МА-41 И	$0,087 \pm 0,008$	$0,18 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,02$

Полученные данные количественно согласуются с результатами [9,26], установившими, что доля полиэтилена на поверхности мембран МК-40, МА-40 и МА-41 составляет 72-83% при его объёмной доле внутри мембраны 30-40%.

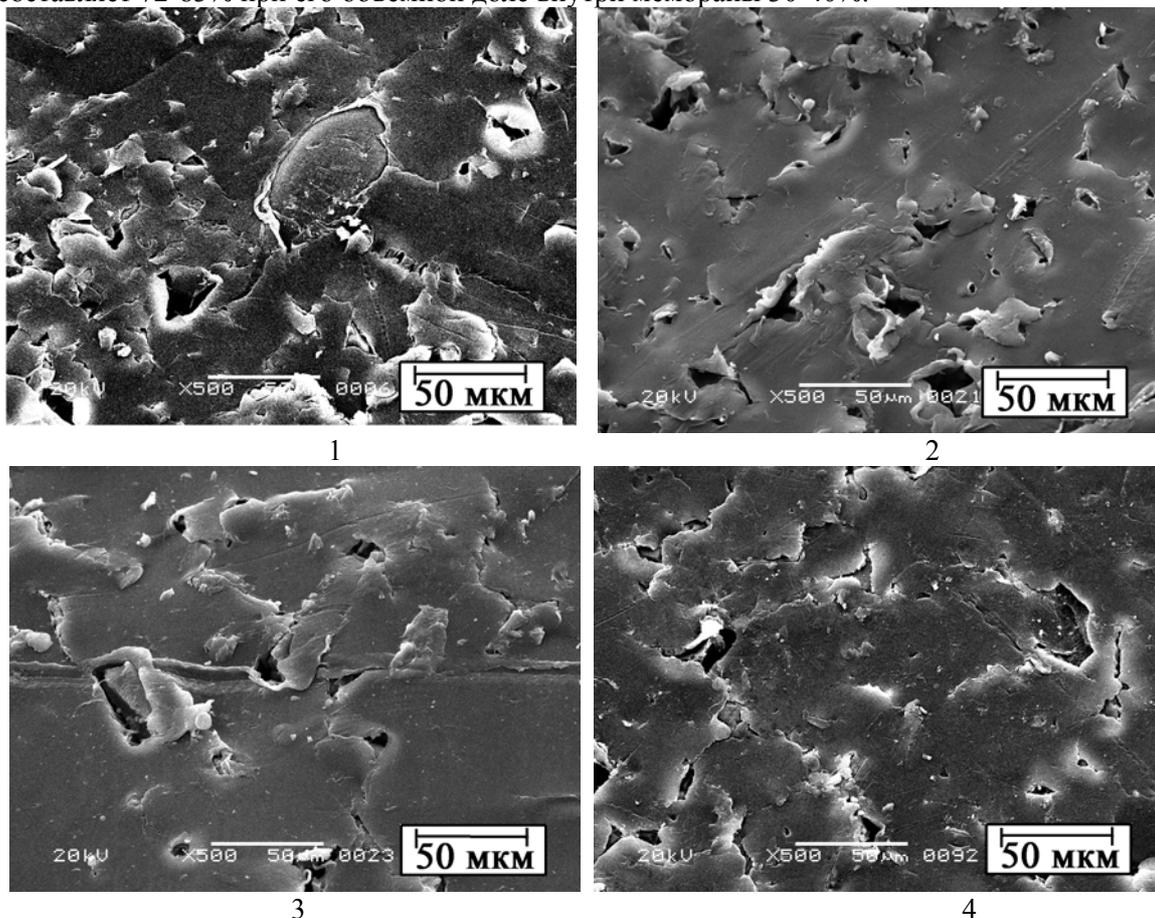


Рис.3. Микрофотографии поверхности кондиционированных мембран МК-40 (1), МК-41 (2), МА-41 (3) и МА-40 (4), полученные методом электронной микроскопии при увеличении 500

На рис.4 представлено сравнение АСМ - изображений исходных (1, 3, 5) и после кондиционирования (2, 4, 6) образцов мембраны МК-40. Для образцов мембран после кондиционирования установлен сильно выраженный рельеф поверхности, обусловленный расширением щелей, пор, микротрещин в процессе набухания, а также формой и геометрией зёрен ионообменника, в местах выхода которых на поверхность пленка полиэтилена разорвана. В табл. 2 представлены результаты измерений стандартных параметров шероховатости при различной площади сканирования исследуемых образцов мембран. Количественные показатели характеризуют шероховатость всей площади исследуемого участка («интегральные измерения»).

Влияние токо-температурного воздействия на электрохимические и структурные изменения в мембранах отмечалось Н.П. Березиной и др. [28], связавших расслоение полимерной композиции и увеличение доли порового пространства мембраны МК-40 с перестройкой полимерного каркаса из-за деструкции вследствие перегрева. В.А. Макарова, М.В. Певницкая и др. [29, с.122] потерю селективности ионообменных мембран МК-40 и МА-40 при нагревании в воде при 80°C объясняли изменениями в структуре мембран, вызванными расширением пор и появлением сквозных каналов.

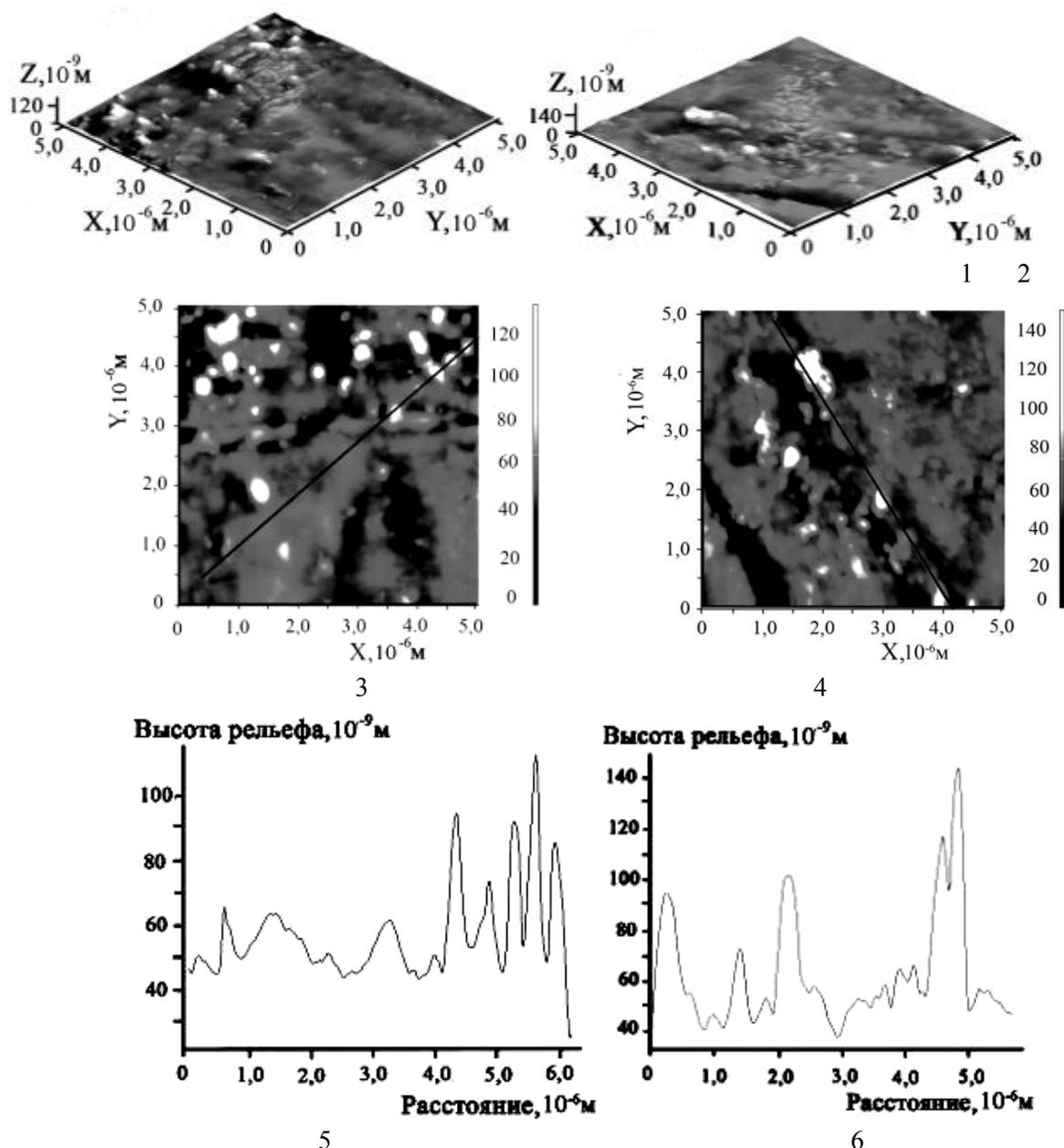


Рис.4. Морфология и микропрофиль поверхности катионообменной мембраны МК-40, полученные методом атомно-силовой микроскопии: трехмерное изображение (1,2), двумерное изображение (3,4), микропрофиль по линии сечения поверхности (5,6) исходного (1,3,5) и после кондиционирования (2,4,6) образцов. Сканируемое поле $(5 \times 5) \cdot 10^{-6} \text{ м}$

Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности гетерогенной ионообменной мембраны МК-40 после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах дают полученные с различным масштабом увеличения микрофотографии (рис.5) и АСМ-изображения (рис.6) её поверхности. Внешний вид поверхности свидетельствует о возрастании количества и объёма пор, расширении старых и появлении новых трещин, увеличении расслоения полиэтилена при воздействии электрического тока и перепада температур.

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности катионообменной мембраны МК-40 в воздушно-сухом состоянии.

Образцы мембран. Площадь сканирования, мкм ²	Размах высот R _y , нм	Средняя арифметическая шероховатость R _a , нм	Средняя квадратичная шероховатость R _q , нм	Шероховатость поверхности R _z , нм
1. Исходные коммерческие				
67,5×67,5	1878,42	105,71	147,87	946,85
5×5	132,67	7,38	11,34	65,91
3×3	62,73	5,20	7,04	31,36
2. После кондиционирования				
10×10	179,39	9,55	14,31	88,04
5×5	148,86	9,18	13,21	74,25
3. После токо-температурного воздействия				
10×10	326,42	13,59	21,34	160,92
4×4	104,31	8,76	11,66	52,07
2×2	67,07	5,06	7,58	33,53

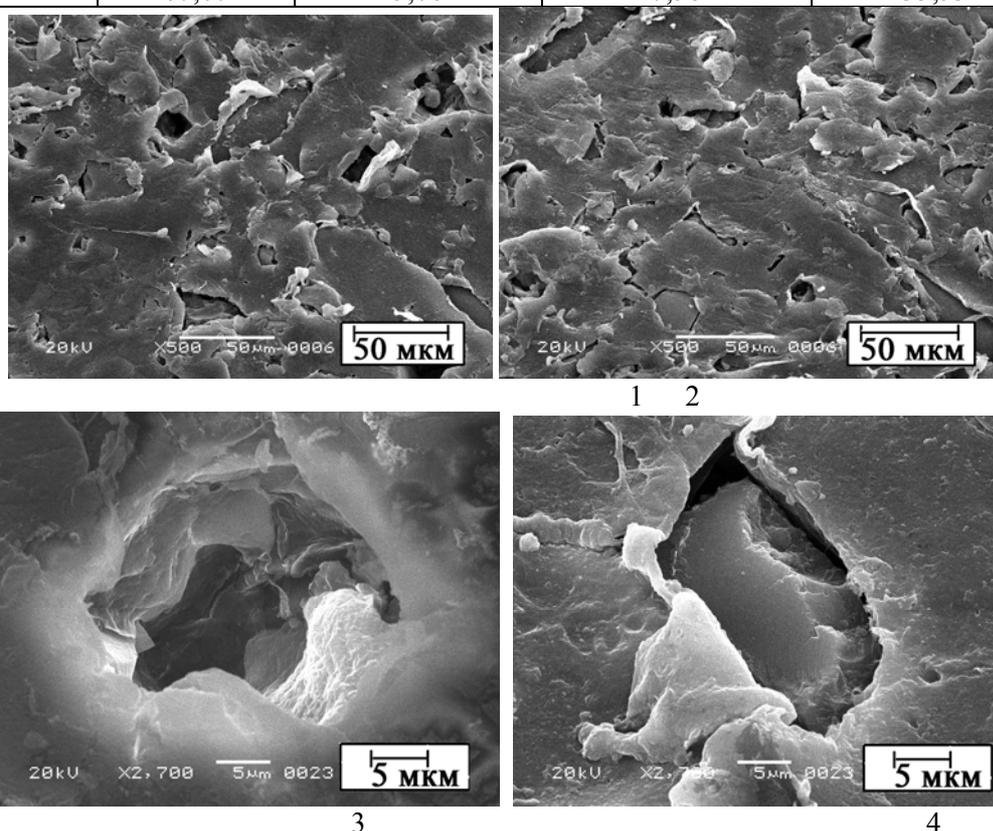


Рис. 5. Микрофотографии поверхности катионообменной мембраны МК-40 после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах, полученные методом сканирующей электронной микроскопии при увеличении 500 (1, 2) и 2700 (3, 4)

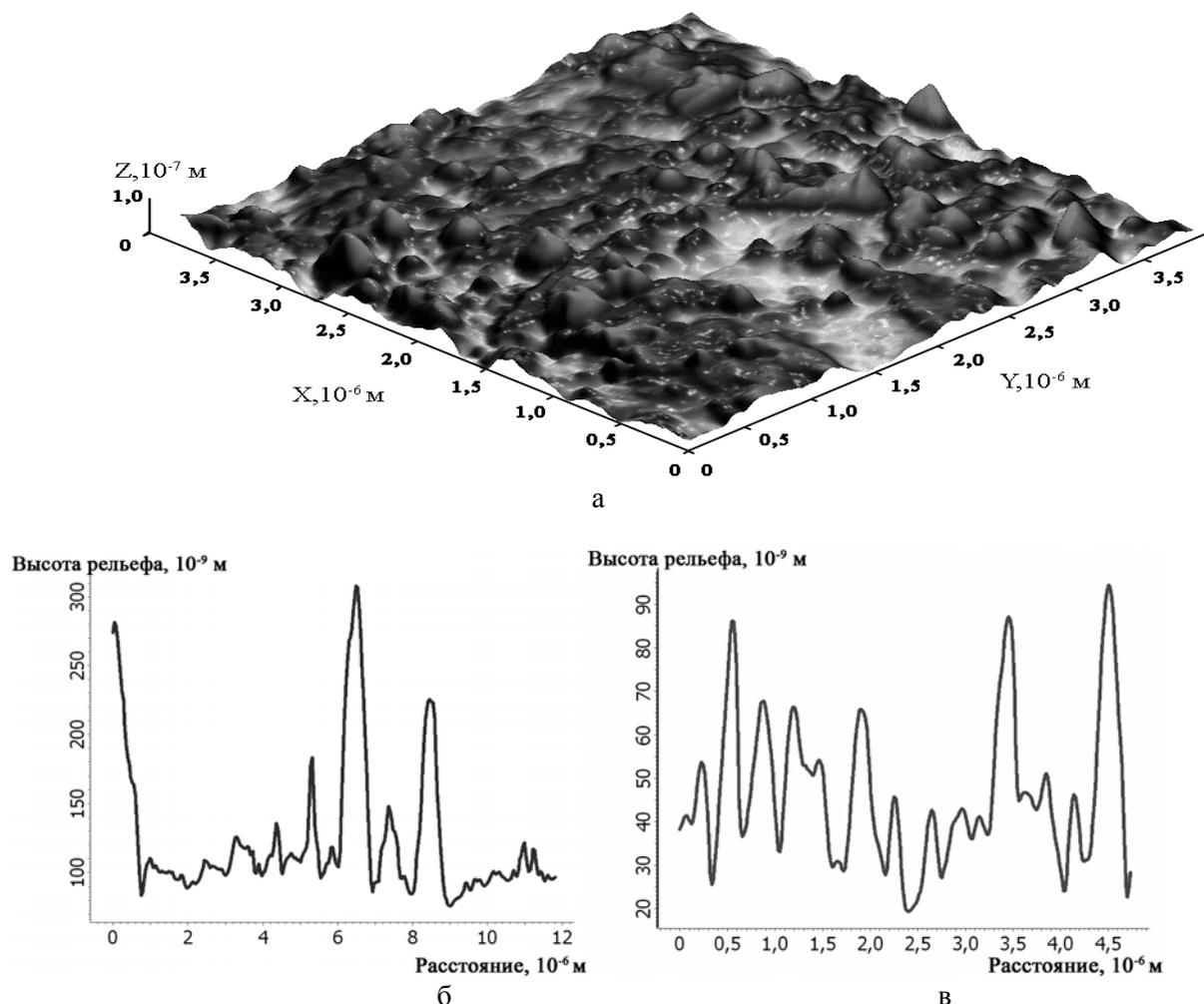


Рис.6. Трёхмерное изображение поверхности (1) и микропрофиль по линии поверхности (2, 3) катионообменной мембраны МК-40 после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Сканируемое поле $4 \cdot 10^{-6} \times 4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ (1, 3), $10^{-5} \times 10^{-5} \text{ м}^2$ (2)

Результаты по определению доли проводящей и непроводящей поверхности мембран МК-40 показали, что после токо-температурного воздействия доля проводящих участков поверхности увеличилась по сравнению с кондиционированным образцом на 15-20% и составляла в набухшем состоянии $0,27 \pm 0,02$. Размеры участков выхода ионообменных зерен на поверхность мембраны составляли $(5-30) \cdot 10^{-6} \text{ м}$ и наиболее крупные из них были сопоставимы с толщиной диффузионного слоя $\sim 10^{-4} \text{ м}$.

Из анализа трёхмерного цифрового образа поверхности мембраны, полученного методом атомно-силовой микроскопии, следует, что её поверхность после токо-температурных воздействий (рис.6) имела более рельефную структуру по сравнению с поверхностью мембраны после кондиционирования. Обнаружено, что при грубом увеличении (сканируемое поле $10^{-5} \times 10^{-5} \text{ м}^2$) отдельные локальные макронеоднородности рельефа имели модуляции по высоте порядка $(2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ м}$ и составляли тысячные доли толщины диффузионного пограничного слоя. Средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

При предположении, что изменение толщины мембраны в процессе набухания на $(30 \pm 5)\%$ [20] происходит за счёт увеличения размера ионообменника, для влажного образца мембраны МК-40 характерно соответствующее увеличение измеренных параметров шероховатости. Полученные результаты оказались несколько заниженными по сравнению с данными Н.Я.Пивоварова [6] по профилографированию образцов набухших мембран МК-

40, установившего, что их поверхность характеризуется как ровными, так и пилообразными участками со слабовыраженной сферичностью общей протяжённостью по длине и высоте $(0,5-20) \cdot 10^{-6}$ м. К сожалению, метод традиционной профилографии не позволял в процессе регистрации профилей непосредственно фиксировать микроструктуру образца.

Заключение

Проведено комплексное исследование морфологии поверхности ионообменных мембран методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии. Визуализированы различия в структуре поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, исходных коммерческих, образцов после кондиционирования и подвергшихся эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах. Установлено увеличение размеров и доли проводящих участков поверхности у образцов после кондиционирования по сравнению с исходными.

Анализ полученных методом АСМ микропрофилей поверхности мембран позволил определить стандартные параметры поверхности – среднюю величину шероховатости и дисперсию этой характеристики. Обнаружено, что отдельные макронеоднородности рельефа кондиционированной гетерогенной мембраны МК-40 в воздушно-сухом состоянии имели модуляции по высоте $1,8 \cdot 10^{-7}$ м, а шероховатость поверхности характеризовалась размером $9 \cdot 10^{-8}$ м. У образцов гетерогенных мембран, подвергшихся токо– температурному воздействию было отмечено увеличение степени шероховатости поверхности, средняя величина которой составила 10^{-7} м.

Микрофотографии и АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 06-03-96676.

Список литературы

1. Березина Н.П. Структурная организация ионообменных мембран / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко. – Краснодар : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1996. – 49с.
2. 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.
3. Варенцов В.К. Связь электрохимических свойств ионообменных мембран с состоянием их поверхности / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. СО АН СССР. Сер хим. наук. – 1971. – Вып.4, № 9. – С.124-127.
4. Варенцов В.К. Электропроводность ионообменных мембран и неоднородность их строения / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. СО АН СССР. Сер хим. наук. 1973. – Вып.2, №4. – С.3-8.
5. Балавадзе Э.М. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран / Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // Успехи химии. – 1988. – Т.57, № 6. – С.103-114.
6. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н.Я. Пивоваров. – Владивосток : Дальнаука, 2001. – 112 с.
7. Пивоваров Н.Я. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольтамперных характеристик / Н.Я. Пивоваров, В.П. Гребень, В.Н. Кустов, А.П. Голиков, И.Г. Родзик // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 8. – С.941-952.
8. 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. Систа, Ж. Пурсели, К. Ларше // Электрохимия. – 2007. – Т.43, № 3. – С.325-345.
9. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04 /

Н.Д. Письменская. – Краснодар, 2004. – 405с.

10. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 390 с.

11. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды / М.Х. Уртенев, Р.Р. Сеидов. – Краснодар : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2000. – 140 с.

12. Магонов С.Н. Сканирующая силовая микроскопия полимеров и родственных материалов / С.Н. Магонов // Высокомолекулярные соединения. - 1996. – Т.38, № 1. – С.143-182.

13. Бухараев А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) / А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева // Заводская лаборатория. – 1997. – Т.66, №5. – С.10-25.

14. Филатов Д.О. Исследование топографии поверхности твёрдых тел методом АСМ в контактном режиме / Д.О. Филатов, А.В. Круглов, Ю.Ю. Гущина // Физика твёрдого тела : лаб. Практикум ; под ред. А.Ф. Хохлова. – М. : Высш. школа, 2001. – Т. 1. – С. 229-251.

15. Салдадзе Г.К. Пористая структура гетерогенных ионообменных мембран / Г.К. Салдадзе // Ионселективные мембраны и электромембранные процессы. – М. : НИИТЭХим. – 1986. – С. 18-24.

16. Селеменев В.Ф. Порометрический анализ ионообменников, насыщенных аминокислотами / В.Ф. Селеменев, М.В. Матвеева, Г.А. Чикин, В.А. Устиновский, В.Ю. Хохлов // Журн. физ. химии. – 1996. – Т.70, № 2. – С.370-372.

17. Селеменев В.Ф. Исследование морфологии поверхности анионитов АВ-17-2П и АВ-17-8, насыщенных пролином / В.Ф. Селеменев, А.Н. Зяблов, В.Н. Чиканов, М.В. Матвеева, А.Ю. Текучёв // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, Вып. 5. – С.905-909.

18. Дьяконова О.В. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / О.В. Дьяконова, А.Н. Зяблов, В.В. Котов, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев, В.В. Фролова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т.5, № 4. – С.501-506.

19. Жиброва Ю.А. Метод сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры пор слабоосновных анионообменников / Ю.А. Жиброва, А.Н. Зяблов, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, № 6. – С.819-823.

20. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки : каталог / Г.З. Нефедова, З.Г. Климова, Г.С. Сапожникова ; под ред. А.Б. Пашкова. – М. : НИИТЭХим, 1977. – 31 с.

21. 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 2006г. : материалы. – Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. – 2006. – С.44.

22. 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. – 82с.

23. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С.А. Рыков; под ред. В.И. Ильина, А.Я. Шика. – С-Пб. : Наука, 2001. – 53с.

24. Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / под ред. И.В. Яминского. – М. : Научный мир, 1997. – 88 с.

25. Лопаткова Г.Ю. Метод оценки проводящей поверхности гетерогенных мембран / Г.Ю. Лопаткова, Е.И. Володина, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Всероссийская конф., «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» : 24-28 мая 2004г. : тезисы. – Краснодар : Изд-во Куб. гос. ун-та. – 2004. – С. 29.

26. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах : дис. ... канд. хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 20.12.06 / Г.Ю. Лопаткова. – Краснодар, 2006. – 180с.

27. Березина Н.П. Электротранспортные и гидрофильные свойства перфторированных мембран НАФИОН-117 и МФ-4СК / Н.П. Березина, С.В. Тимофеев, С. Дюран-Видаль, Л. Ролле // Наука Кубани. – 2000. – Т.5 (ч.2). – С.34-35.

28. Березина Н.П. Диагностика ионообменных мембран после реального электродиализа

/ Н.П. Березина, О.П. Ивина, Д.В. Рубина; Кубан.гос.ун-т. – Краснодар, 1990. – 11с. – Деп.в ОНИИТЭХим г.Черкасы 20.02.90, №166–хп 90.

29. Гнусин Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. – Киев : Наукова думка, 1972. – 178 с.