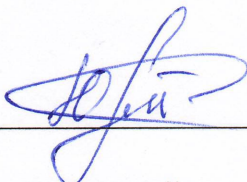


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра физической химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ
ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Работу выполнила  Ю.Л. Могилевская

Факультет химии и высоких технологий 3 курс

Направление Техносферная безопасность

Направленность (профиль) 20.03.01

Научный руководитель
канд. хим. наук., доц.  С. А. Мареев

Нормоконтролер,
канд. хим. наук., доц.  С.С. Мельников

Краснодар 2018

РЕФЕРАТ

Курсовая работа содержит 22 страницы, 7 рисунков, 28 литературных источников.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОЧИСТКА ВОДЫ, СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Объектом исследования является метод СЭХМ, позволяющий проводить исследования функциональных материалов систем очистки воды.

Задачи работы:

- Разработка и создание установки, позволяющей применять метод СЭХМ
- Подбор измерительных электродов (электрод сравнения и сканирующий зонд)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	4
1.1 Сканирующая электрохимическая микроскопия.....	4
2 Экспериментальная часть.....	12
2.1 Экспериментальная установка.....	12
2.2 Методика исследования.....	15
3 Результаты и обсуждение.....	16
3.1 Результаты экспериментального исследования.....	16
Заключение.....	18
Список использованной литературы.....	19

ВВЕДЕНИЕ

Метод сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ) является одним из развивающихся методов исследования электропроводности гетерогенных структур и представляет собой метод зондирования реактивности поверхности материалов в микроскопическом масштабе. Он позволяет исследовать пути и скорость этих реакций с пространственным разрешением. Как и другие методы сканирующей зондовой микроскопии СЭХМ основан на возможности точного позиционирования зонда вблизи исследуемого объекта.

Одно из применений СЭХМ, это определение участков проводимости ионообменных мембран. Мембранные технологии охватывают огромный спектр приложений в повседневной жизни. Они успешно применяются для кондиционирования солоноватых вод с целью производства питьевой воды, переработки сельскохозяйственных стоков, управления кислотностью среды при производстве сыров и соков, удаления антропогенных примесей, производстве различных химических и биологических веществ.

В связи с этим актуальной становится задача создание установки, которая позволит применять метод СЭХМ для мониторинга свойств различных материалов.

Данный метод уже зарекомендовал себя в электродной электрохимии, изучении электрохимической активности живых клеток и переноса через поры трековых мембран. В дальнейшем будет изучение по применению СЭХМ в исследовании функциональных материалов систем очистки воды.

1 Литературный обзор

1.1 Сканирующая электрохимическая микроскопия

Зондовые методы делятся на несколько видов:

- Сканирующая туннельная микроскопия
- Атомно-силовая микроскопия
- Сканирующая электрохимическая микроскопия

(Рисунок 1) [1].

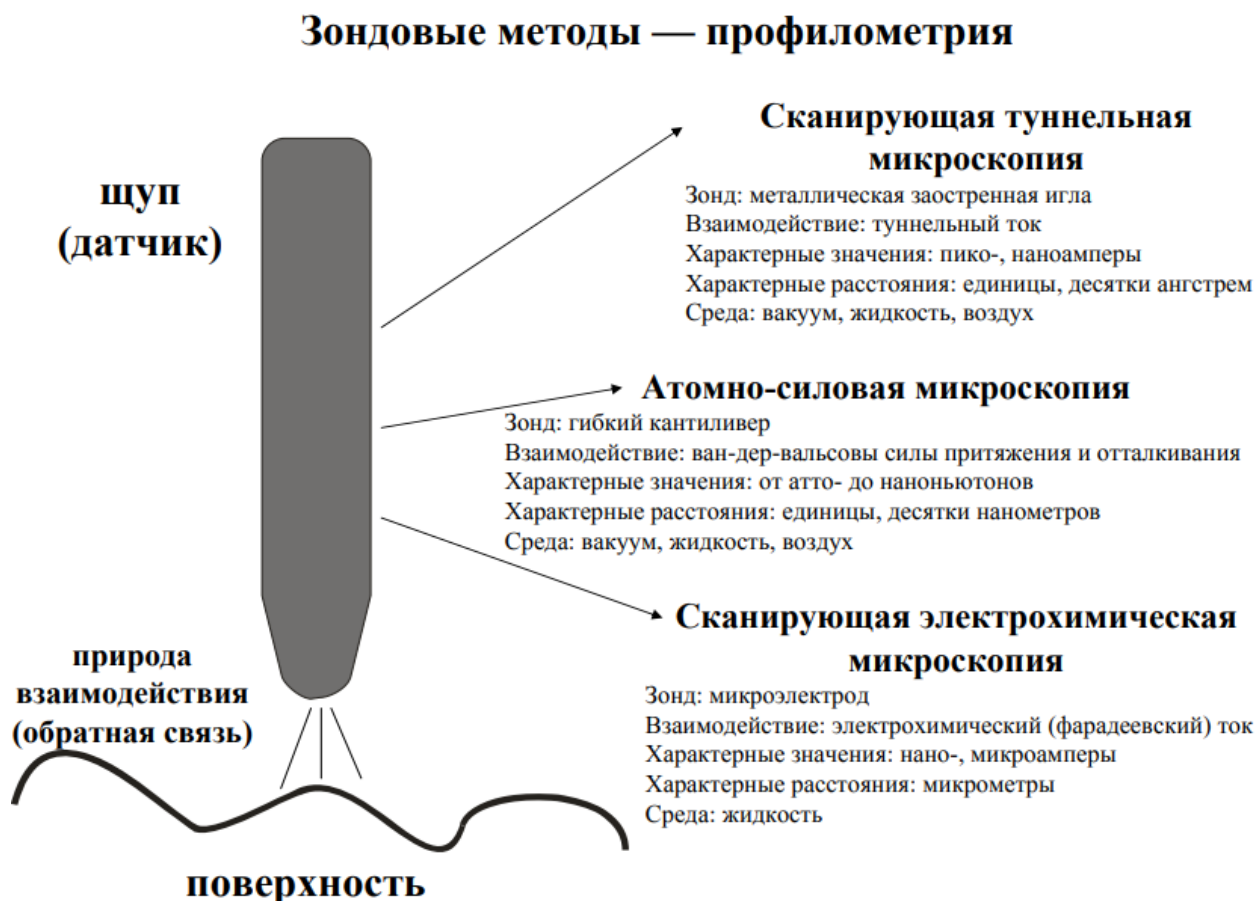


Рисунок 1 – Схема и классификация зондовых методов исследования.

Адаптировано из [1]

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании зонда – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точностью позиционирования до 0,1-1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается, как правило, по высоте. Сигнал от зонда подается на компьютер, где с помощью специальной программы обрабатывается и преобразуется в трехмерное изображение (рисунок 2).

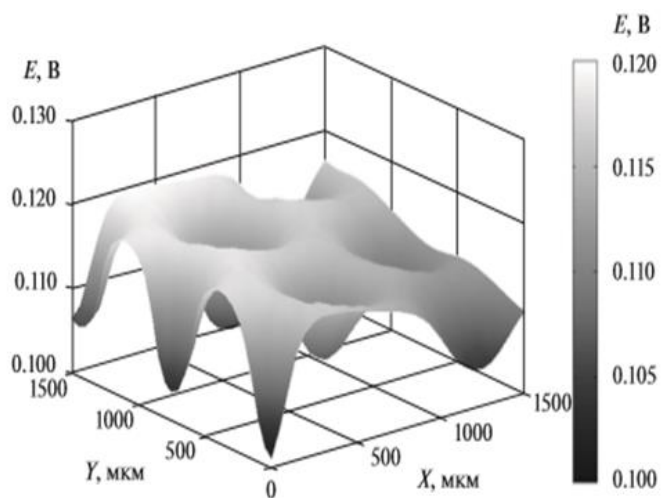


Рисунок 2 – Трехмерное изображение, полученное методом СЭХМ

Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем у электронных, а возможности вполне соизмеримы. Тем более, что для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования

могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например только полировка отдельного участка).

Химические реакции часто протекают на границе между двумя областями, например, коррозия (метал/воздух или метал/жидкость), окислительно-восстановительные реакции в батареях, фотосинтез в клеточной мембране, растворение соединений и т.д., СЭХМ позволяет исследовать пути и скорость этих реакций с пространственным разрешением. Как и другие методы сканирующей зондовой микроскопии, СЭХМ основан на возможности точного позиционирования зонда вблизи исследуемого объекта. В случае СЭХМ роль зонда играет ультрамикродатчик (УМЭ). Схема метода представлена на рисунке 3 [2].

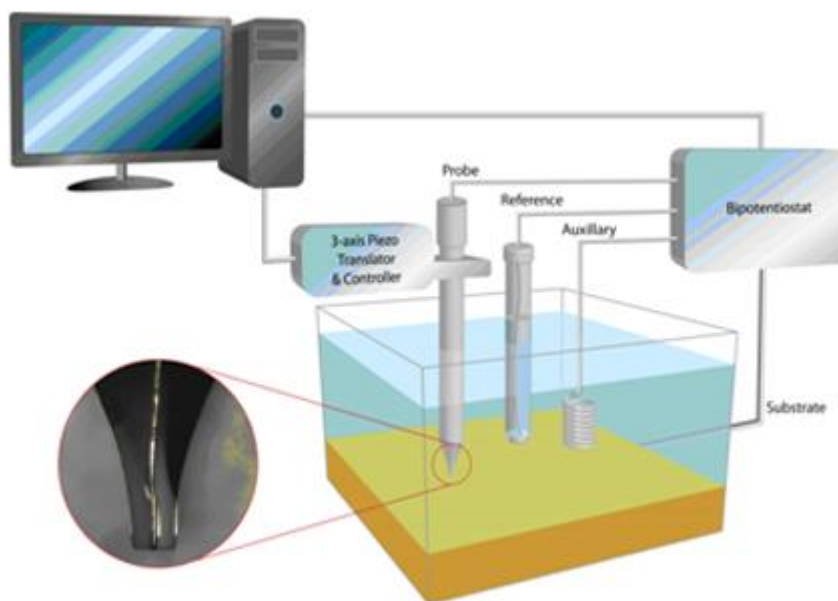


Рисунок 3 – Схема, поясняющая принцип метода сканирующей электрохимической микроскопии

Впервые метод СЭХМ представлен в работе А. J. Bard и др. [3]. Суть метода заключается в составлении карты распределения скачка потенциала или

плотности тока. Регистрация данных осуществляется микроэлектродом, перемещаемым около исследуемой поверхности по заданной траектории.

Микроэлектрод чаще всего представляет собой платиновую, серебряную или углеродную проволоку, запаянную в стеклянный капилляр [4], [5].

СЭХМ используется в различных областях науки [6], [7], [8]. В работе Shigeru Amemiya и др. описаны различные варианты СЭХМ для изучения переноса заряда через границу жидкость / жидкость, а также через тонкие пленки и мембраны. В работе Michael V. Mirkin и др., описаны методы получения изображений различных структур с высоким разрешением, а также способы изготовления новых чувствительных зондов для СЭХМ. Обзор по изучению кинетики переноса заряда через границу жидкость/ жидкость и жидкость/ твердое тело представлен в работе Xiaquan Lu и др. Ряд работ посвящен исследованию переноса ионов через поры трековых мембран [9], [10], [11]. В статье Olivia D. Uitto и др. [12] представлена визуализация стационарного переноса ионов через единичную пору диаметром 14.5 мкм, заполненную жидким Нафионом, в образце из слюды толщиной 100 мкм. Впервые для СЭХМ применена четырехэлектродная схема с двумя поляризуемыми и двумя измерительными электродами. Изучение искусственных объектов позволяет моделировать перенос ионов через биологические мембраны [13]. Перемещая микроэлектрод по нормали к мембране, возможно исследование концентрационного профиля при протекании постоянной плотности тока [14].

На сегодняшний день основной областью применения СЭХМ является изучение электрохимической активности живых клеток. Хотя разрешение СЭХМ не сопоставимо со сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопией, данный метод позволяет изучать процессы жизнедеятельности живых клеток и перенос веществ через биологические мембраны в микро- и нанометровых масштабах [15], [16], [17], [18]. Важно отметить, что нередко при исследованиях различных объектов возникает необходимость получения более информативных данных о свойствах поверхности, нежели при использовании

метода сканирующей электрохимической микроскопии, тогда используется тандем с атомно-силовой микроскопией.

Значительные успехи по применению метода СЭХМ достигнуты в электродной электрохимии. Академик С. Amatore и его сотрудники [19], [20] разработали метод отображения потенциала и распределения концентрации вблизи металлических электродов. Методом СЭХМ также могут быть получены данные о топографии различных проводящих поверхностей [21], распределении потенциала на пленке катализатора [22] или фермента [23], порах в батареях [24]. Кроме того, метод СЭХМ позволяет изучать кинетику протекания реакций с участием флуоресцентных веществ [25] и окислительно-восстановительных реакций [26].

При сканировании мембран основной проблемой при измерении доли проводящих участков является то, что мембрана должна быть в “набухом” состоянии (поры заполнены исследуемым раствором). Это связано с тем, что при набухании размер слабо сшитого ионита может увеличиться в разы [27]. Основные методы оптической визуализации, такие как электронная и атомно-эмиссионная сканирующая микроскопии, работают только с сухими объектами. Оптическая микроскопия может быть применена только в случае непрозрачного инертного связующего вещества в мембране либо при внесении красящих компонентов, выделяющий ионит. Все эти методы могут дать только информацию о количестве ионита на поверхности мембраны. Стоит острый вопрос в точном определении проводящих и непроводящих участков, так как выступающий на поверхности ионообменный материал может быть капсулирован инертным связующим веществом, а практически незаметная трещина - проводящей. Линии тока, проходя через мембрану с электрически неоднородной поверхностью, в отличие от гомогенной, искривляются, проявляется "эффект воронки". Данное явление приводит к искажению концентрационных профилей, и, соответственно, напряженности поля. Таким образом, СЭХМ является наиболее оптимальным инструментом изучения поверхности мембран.

1.2 Функциональные материалы, применяемые в системах очистки воды

Для очистки воды используется много способов. Один из них, это применение ионообменных мембран.

Ионообменные мембраны (ионоселективные, ионопроводящие мембраны), пленки или пластины, изготавливаются из ионообменных полимеров или композитов на их основе. При необходимости ИОМ упрочняют (армируют) синтетическими тканями, сетками и неткаными материалами.

По структуре различают следующие типы ИОМ:

- гомогенные, состоящие из ионообменных полимеров
- гетерогенные, содержащие смеси ионообменного полимера (55-70% по массе) и пленкообразующего полимера (связующего) - полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида (ПВХ) и др. (эти мембраны могут быть разделены на составляющие их полимеры физическими способами, направленной экстракцией)
- интерполимерные, состоящие из смеси ионообменного (15-30% по массе) и пленкообразующего полимеров (эти мембраны по свойствам и способу получения близки к гомогенным, но не имеют химических связей между составляющими их полимерами).

По знаку заряда различают монополярные анионитовые, имеющие положительный заряд, и монополярные катионитовые, заряженные отрицательно (проницаемы, соответственно, для анионов и катионов); биполярные, состоящие из двух слоев (катионитового и анионитового).

Гомогенные ионообменные мембраны получают:

- сополиконденсацией или сополимеризацией мономеров, один из которых может содержать ионогенную группу (например, стирола, 2-метил-5-винил-пиридина, 4-винилпиридина, метакриловой и акриловой кислот, акрилонитрила), на упрочняющей основе
- радиационной или химической прививкой мономеров, содержащих ионогенные группы, к полиэтиленовым, полипропиленовым, ПВХ,

фторполимерным и др. пленкам, а также к соответствующим гранулам или порошкам, из которых затем формируют пленки.

Технология получения гетерогенных ионообменных мембран (имеют наибольшее практическое значение) включает следующие стадии:

- кондиционирование
- сушка
- измельчение ионообменных полимеров до толщины помола не более 50 мкм
- смешение порошков ионита и пленкообразующего полимера
- гомогенизация смеси при 150-180°C на вальцах или в экструдере
- формирование заготовок мембран (листов) при 150-180°C на вальцах или каландре
- уплотнение и армирование мембраны на прессе при температурах на 15-25 °C выше температуры размягчения связующего.

По другому методу получения осуществляют:

- измельчение ионообменного полимер
- смешение полученного порошка с раствором или расплавом связующего
- нанесение полученной дисперсии на упрочняющую ткань, сушку и уплотнение мембраны.

Интерполимерные ионообменные мембраны получают химически иницируемой сополимеризацией моно и дивинильного мономеров (стирола, 2-метил-5-винилпиридина, дивинилбензола или др.) в присутствии линейных пленкообразующих полимеров, макромолекулы которых иммобилизуются (захватываются) образующимся сетчатым сополимером. Получается устойчивая система, не разделяемая физическими методами, несмотря на отсутствие химических связей между линейным и сетчатым полимерами.

Если в мономерах, используемых для получения гомогенных и интерполимерных ИОМ, не имеется ионогенных групп, то после получения полимеров (сополимеров) сначала формируют плёнки, в которые затем вводят указанные группы.

В растворах электролитов ИОМ проявляют высокую ионную селективность и электрическую проводимость. Селективная ионопроницаемость (селективность) – важный показатель электрохимических свойств ИОМ. Он отражает различие в проницаемости для ионов, несущих заряд противоположный и одноименный с зарядом мембраны. Селективность характеризуют числом переноса ионов через мембрану, которое близко к единице (0,90-0,98), т. е. перенос тока через мембраны различных составов и типов на 90-98% осуществляется противоионами. Определение электрической проводимости сводится к измерению электрического сопротивления ИОМ, которое для различных мембран лежит в пределах 20-250 Ом*см (в 0,6 Н. растворе NaCl).

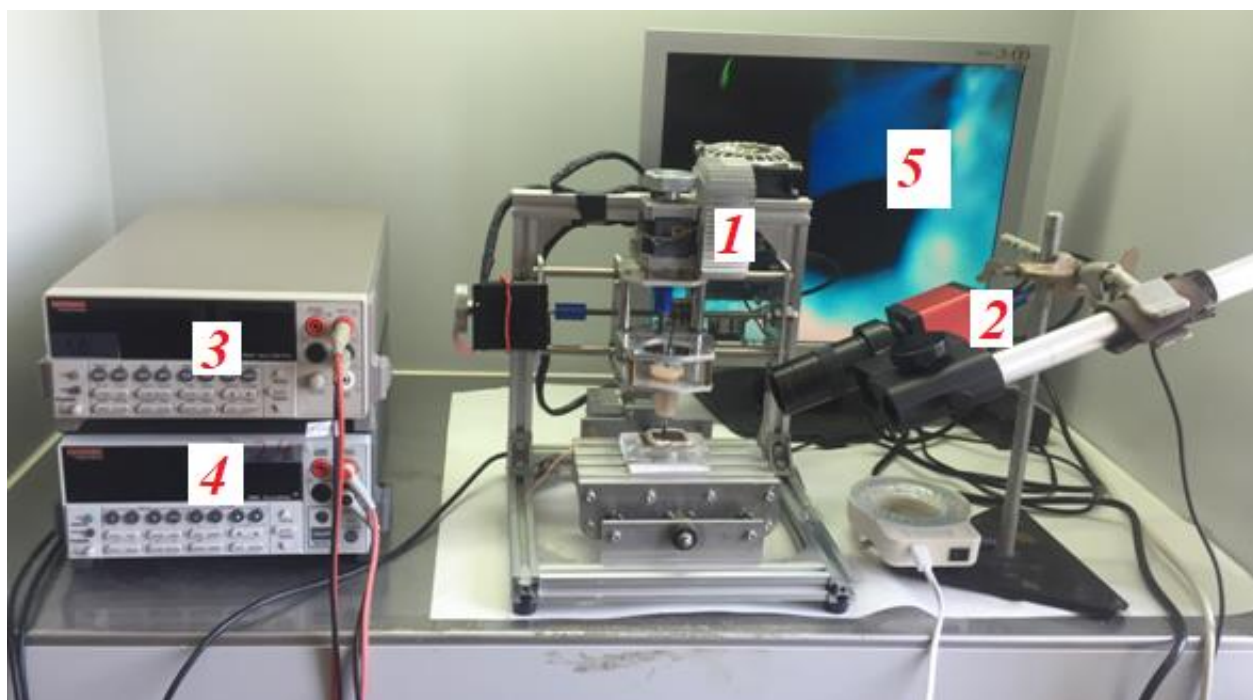
Движущей силой, заставляющей жидкость проникать через препятствие в виде тонкой перегородки, может быть:

- а) приложенное давление
- б) разница концентраций растворенных веществ
- в) разница температур по обе стороны перегородки
- г) электродвижущая сила

2 Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальная установка

Экспериментальная установка, собранная для исследования функциональных материалов систем очистки воды методом сканирующей электрохимической микроскопии показана на рисунке 4.



1 – Микроманипулятор, 2 – Микроскоп, 3 – Источник тока, 4 – Вольтметр, 5 -
Экран для микроскопа.

Рисунок 4 – Установка для исследования функциональных материалов систем
очистки воды методом СЭХМ

Механическая часть.

Основа – металлическая установка с шаговыми двигателями, позволяющая передвигать сканирующий электрод по оси X, Y, Z.

Визуализация.

Цифровой микроскоп позволяет точно выставить измерительный электрод

Измерительная Система.

- В качестве рабочего электрода и электрода сравнения выбраны медные электроды.

- Проводили все измерения в 0,1 М растворе CuSO₄.

- Использовались источник тока Keitley 2400 и мультиметр Keitley 2010, т.к. они позволяют точно задавать ток и подключаются к компьютеру.

Программное обеспечение.

Для управления установкой было написано программное обеспечение в программе LabWIEV 2014. (Рисунок 5)

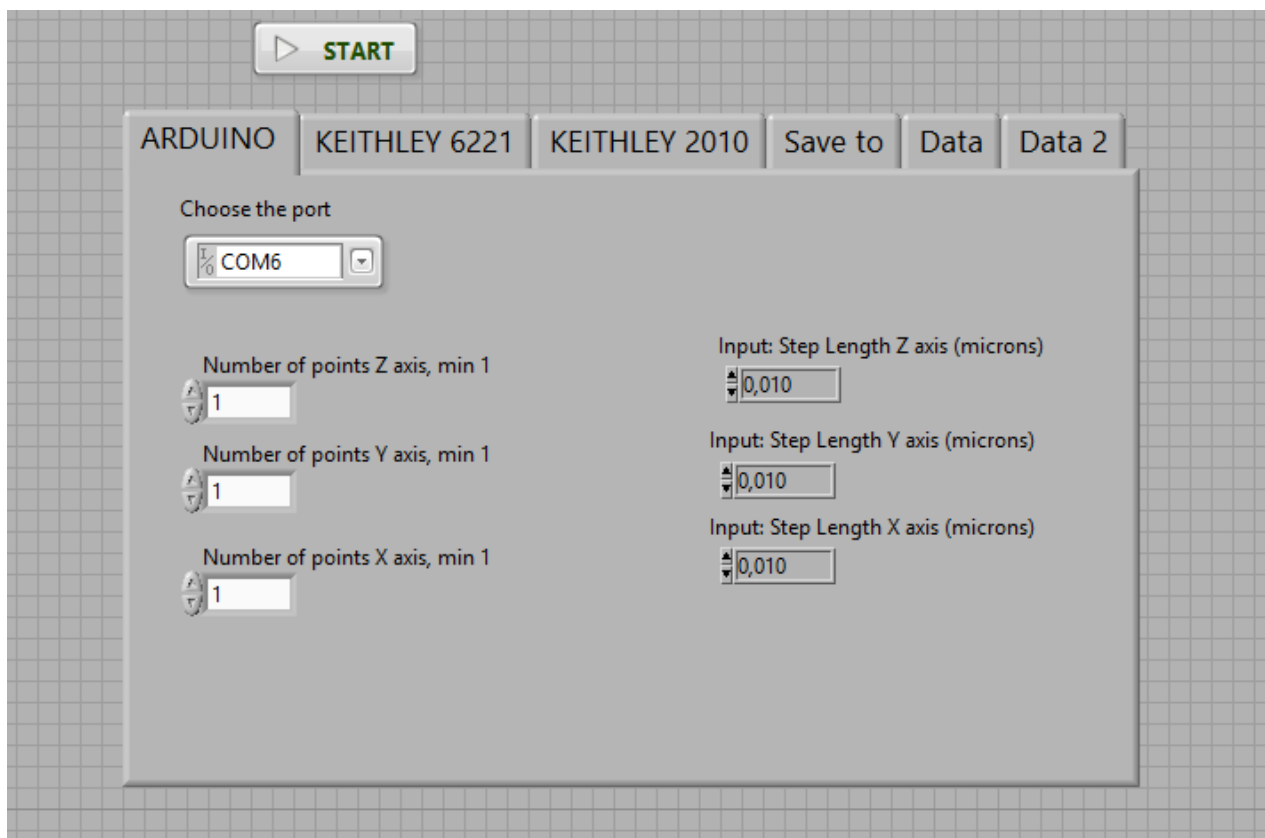


Рисунок 5 – Интерфейс программного обеспечения экспериментальной установки

Обработка результатов.

Создана специальная программа для обработки полученных данных с LabWIEV в Microsoft Excel (Рисунок 6).

Входные данные					Вывод данных x-z				
Nx	30	Шаг по x, мкм	30		x начальн	0	x конечно	30	
Ny	30	Шаг по y, мкм	30		Nz	0			
Nz	1	Шаг по z, мкм	30		y начальн	0	y конечно	30	
<i>Calculator</i>									
Время, t	x, мкм	y, мкм	z, мкм	U, В					
0	0	0	0	9,997365					
2,254129	30	0	0	9,995279					
4,508258	60	0	0	9,995908					
6,766387	90	0	0	9,995386					
9,020516	120	0	0	9,995934	9,997365	9,995055	9,995555		
11,27865	150	0	0	9,995257	9,995279	9,995456	9,995562		
13,53477	180	0	0	9,99598	9,995908	9,996636	9,996477		
15,7889	210	0	0	9,995579	9,995386	9,995328	9,995535		
18,04603	240	0	0	9,995936	9,995934	9,994834	9,996421		
20,30316	270	0	0	9,99546	9,995257	9,995771	9,995451		
22,55929	300	0	0	9,995784	9,99598	9,996113	9,996099		
24,81442	330	0	0	9,995527	9,995579	9,995875	9,995174		
27,07355	360	0	0	9,995798	9,995936	9,995263	9,996262		
29,32968	390	0	0	9,995432	9,99546	9,995974	9,995836		
31,58481	420	0	0	9,995749	9,995784	9,995368	9,996135		
33,84094	450	0	0	9,995779	9,995527	9,995662	9,996372		
36,09807	480	0	0	9,995934	9,995798	9,995585	9,99631		
38,4132	510	0	0	9,995476	9,995432	9,995799	9,995499		
40,66933	540	0	0	9,995878	9,995749	9,99593	9,996328		
42,92146	570	0	0	9,995631	9,995779	9,995831	9,995526		
45,17758	600	0	0	9,995808	9,995934	9,99561	9,995988		
47,43571	630	0	0	9,995512	9,995476	9,995992	9,995554		
					9,995878	9,995654	9,995895		

Рисунок 6 – Интерфейс программы для обработки экспериментальных данных СЭХМ

2.2 Методика исследования

На рабочий электрод помещается исследуемый материал, заливается все 0,1М раствором CuSO_4 , подключается источник тока и вольтметр. В программу вписываются входные данные и запускается установка. В системе задается постоянная плотность тока.

Мобильный зонд, проходя над исследуемым материалом, сканирует каждую точку её поверхности (измеряет значение разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения) и передает все данные на компьютер, где с помощью специальной программы эти значения преобразуются в табличные данные. На основе табличных данных в программе Excel строится 3D модель.

Проведена проверка разработанной установки путем изучения частично экранированной поверхности электрода.

Экспериментальные данные, полученные методом сканирующей электрохимической микроскопии, сравнивались с изображениями, полученными на оптическом микроскопе.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Результаты экспериментального исследования

Экспериментальное исследование частично экранированного электрода проводилось при следующих параметрах:

1. Параметры шагового двигателя для перемещения зонда:

По оси X: 5 шагов по 100 мкМ

По оси Y: 25 шагов по 200 мкМ

По оси Z: 1 шаг 10 мкМ

2. Интервал между измерениями – $t_{ож} = 1000$ Ms

3. Подаваемый ток – $I = 30$ мкА

4. Подаваемое максимальное напряжение – $V = 100$ В

5. Количество измерений в одной точке – 5

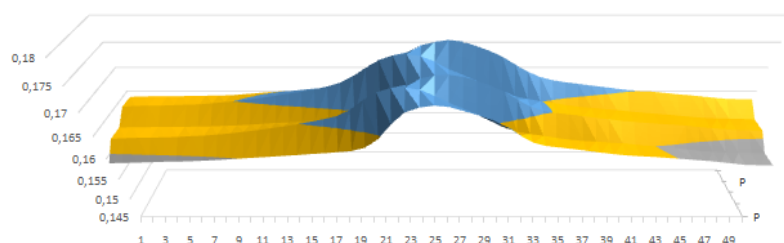


Рисунок 7 – полученная 3D модель

Из распределения потенциала видно, что около экранированной области электрода скачок потенциала резко возрастает. Это обусловлено тем, что линии тока, огибая препятствие, преодолевают большее расстояние, в результате чего скачок потенциала растет.

На графиках распределения потенциала наблюдается небольшое расхождение в значениях при измерении направления движения зонда. Такое поведение обусловлено диффузионной задержкой, возникающей вследствие протекания химических реакций на поверхности электродов. Уменьшение скорости перемещения зонда позволяет снизить гистерезис, но полностью исключить его не позволяет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и собрана лабораторная экспериментальная установка, позволяющая исследовать функциональные материалы методом сканирующей электрохимической микроскопии. Написано программное обеспечение для обработки экспериментальных данных СЭХМ.

Проведена верификация методики исследования путем изучения частично экранированного парафиновой пленкой электрода. Показано, что около химически пассивной области, закрытой инертным материалом, скачок потенциала значительно выше, чем около химически активной.

Установлено, что при изменении направления движения электрода наблюдается гистерезис в скачке потенциала. Предполагается, что он обусловлен диффузией свежего раствора к поверхности электрода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сканирующие зондовые методы исследования/ URL: <http://nano.msu.ru/files/materials/IV/autumn2010/expmethods/lecture12.pdf>
- 2 Сканирующая Электрохимическая Микроскопия/ URL: <http://www.nanotomed.com/SECM.html>
- 3 Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles / A.J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak [и др.] // *Anal. Chem.* –1989. – Vol. 61, № 2. – P. 132–138.
- 4 Huang, X.-J. Microelectrode Arrays for Electrochemistry: Approaches to Fabrication / X.-J. Huang, A.M. O’Mahony, R.G. Compton // *Small.* –2009. – Vol. 5, № 7. – P. 776–788.
- 5 Tunneling Ultramicroelectrode: Nanoelectrodes and Nanoparticle Collisions / J. Kim, B.-K. Kim, S.K. Cho [и др.] // *J. Am. Chem. Soc.* –2014. – Vol. 136. – P. 8173–8176.
- 6 Scanning Electrochemical Microscopy / S. Amemiya, A.J. Bard, F.-R.F. Fan [и др.]// *Annual Review of Analytical Chemistry.* – 2008. –Vol. 1. – P. 95–131.
- 7 Scanning electrochemical microscopy in the 21st century. Update 1: five years after / M.V. Mirkin, W. Nogala, J. Velmurugan [и др.]// *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 21196–21212.
- 8 Lu, X. Review: Recent applications of scanning electrochemical microscopy to the study of charge transfer kinetics / X. Lu, Q. Wang, X. Liu // *Analytica chimica acta.* – 2007. – Vol. 601. – P. 10–25.
- 9 Ervin, E.N. Alternating Current Impedance Imaging of Membrane Pores Using Scanning Electrochemical Microscopy / E.N. Ervin, H.S. White, L.A. Baker // *Anal. Chem.* – 2005. – Vol. 77. – P. 5564–5569.
- 10 Gardner, C.E. Correlation of membrane structure and transport activity using combined scanning electrochemical–atomic force microscopy / C.E. Gardner, P.R. Unwin, J.V. Macpherson // *Electrochemistry Communications.* – 2005. – Vol. 7. – P. 612–618.

11 Chen, Ch.-Ch. Measurement of Ion Currents through Porous Membranes with Scanning Ion Conductance Microscopy / Ch.-Ch. Chen, M.A. Derylo, L.A. Baker // *Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 81. – P. 4742–4751.

12 Uitto, O.D. Diffusive-Convective Transport into a Porous Membrane. A Comparison of Theory and Experiment Using Scanning Electrochemical Microscopy Operated in Reverse Imaging Mode / O.D. Uitto, H.S. White, K. Aoki // *Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – P. 4577–4582.

13 Uitto, O.D. Scanning Electrochemical Microscopy of Membrane Transport in the Reverse Imaging Mode / O.D. Uitto, H.S. White // *Analytical Chemistry.* – 2001. – Vol. 73, №. 3. – P. 533–539.

14 Choi, J.-H. Direct Measurement of Concentration Distribution within the Boundary Layer of an Ion-Exchange Membrane / J.-H. Choi, J.-S. Park, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2002. – Vol. 251. – P. 311–317.

15 Sun, P. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century / P. Sun, F.O. Laforge, M.V. Mirkin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9. – P. 802–823.

16 Scanning electrochemical microscopy: principles and applications to biophysical systems / M.A. Edwards, S. Martin, A.L. Whitworth [и др.] // *Physiol. Meas.* – 2006. – Vol. 27. – R63–R108.

17 Adams, K.L. In Vitro Electrochemistry of Biological Systems / K.L. Adams, M. Puchades, A.G. Ewing // *Annual Review of Analytical Chemistry.* – 2008. – Vol 1. – P. 329–355.

18 Bergner, S. Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells – A review / S. Bergner, P. Vatsyayan, F.-M. Matysik // *Analytica Chimica Acta.* – 2013. – Vol. 775. – P. 1–13.

-
- 19 Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode Part I. Confocal resonance Raman microscopy / C. Amatore, F. Bonhomme, J.L. Bruneel [и др.] // *ELECTROCHIM. ACTA*. – 2000. – Vol. 2, № 4. – P. 235–239.
- 20 The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection / C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin [и др.] // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – Vol. 500. – P. 62–70.
- 21 Kwak, J. Scanning Electrochemical Microscopy. Apparatus and Two-Dimensional Scans of Conductive and Insulating Substrates / J. Kwak, A.J. Bard // *Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 61, № 17. – P. 1794–1799.
- 22 Electrocatalytic activity mapping of model fuel cell catalyst films using scanning electrochemical microscopy / P.G. Nicholson, S. Zhou, G. Hinds // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 4525–4533.
- 23 Scanning Electrochemical Microscopy. 44. Imaging of Horseradish Peroxidase Immobilized on Insulating Substrates / J. Zhou, C. Campbell, A. Heller [и др.] // *Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 74. – P. 4007–4010.
- 24 Schwager, P. Scanning electrochemical microscopy of oxygen permeation through air-electrodes in lithium–air batteries / P. Schwager, D. Fenske, G. Wittstock // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 740. – P. 82–87.
- 25 Guerrette, J.P. Fluorescence Coupling for Direct Imaging of Electrocatalytic Heterogeneity / J.P. Guerrette, S.J. Percival, B. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 855–861.
- 26 Kinetics of Heterogeneous Electron Transfer Reactions at the Externally Polarized Water/o-Nitrophenyl Octyl Ether Interface / S. Xie, X. Meng, Z. Liang [и др.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – P. 18117–18124.
- 27 Helfferich, F.G. Ionenaustauscher / F.G. Helfferich // *Weinheim: Verlag Chemie*, 1959. – T. 1. – 491 p.