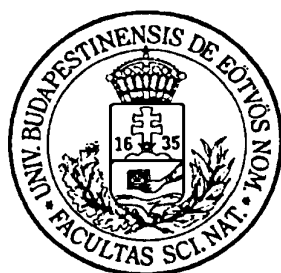


**Vizsgálatok elektrokémiai
szempontból különleges
tulajdonságokkal rendelkező
rendszerekben**

Doktori értekezés tézisei

Zsélyné Ujvári Mária



ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

Iskolavezető: Inzelt György egyetemi tanár

Programvezető: Záray Gyula egyetemi tanár

Témavezető: Láng Győző egyetemi docens

ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Budapest, 2005

Bevezetés

Az olvasónak általában ambivalens érzései támadnak, ha egy tudományos értekezés címében a „különleges tulajdonságokkal rendelkező rendszerek” kifejezést látja. Ilyenkor ugyanis mindig felteszi magának azt a kérdést, hogy vajon miért, milyen szempontból különlegesek ezek a rendszerek. Felvetődik persze az a kérdés is hogy vajon e rendszerek csak a szerző számára „különlegesek”, vagy pedig a szakterületen dolgozó más kutatók számára is azok. Tekintettel a jelen értekezés – tudatosan megválasztott – címére, illetve arra, hogy a jogosnak tűnő kritikák megfogalmazódását rendszerint érdemesebb megelőzni, mint utóbb magyarázkodni, ezért mindenekelőtt kísérletet teszek annak összefoglalására, hogy miért tartom az általam tanulmányozott rendszereket elektrokémiai szempontból „különlegeseknek”.

Az „elektrokémiai szempontból különleges tulajdonságokkal rendelkező rendszerek” első csoportjába olyan elektrokémiai rendszereket soroltam, amelyek perklórsavat vagy/és annak sóit tartalmazó oldatokból, és az oldattal érintkező bizonyos fémekből állnak. (A klasszikus elektrokémiai definíció szerint az ilyen rendszereket „elektrodnak” szokás nevezni.)

Miért különlegesek ezek a rendszerek?

A válasz a több évtizedes, egyes elektrokémikusok körében szinte dogmává vált vélekedésben (valójában téveszmében) rejlik, amelynek következményei – sajnos – a szakirodalomban publikált kísérleti eredmények interpretációja során jelentkeztek. Az elektrokémikusok többsége ui. elektrokémiai szempontból inertnek tartja a perklorát aniont, ezért gyakran használnak perklorátionokat tartalmazó elektrolitoldatokat kísérleteik során. Nem szabad ugyanakkor megfeledkezni arról, hogy a perklorátionok csak kinetikailag stabilak, termodinamikailag nem azok! Redukciójuk során – több lépésben – kloridionok keletkezhetnek, melyek erősen adszorbeálódnak az elektródok felületén, és már kis mennyiségben is jelentősen módosíthatják azok viselkedését. Mivel a perklorátionok redukciója kísérője lehet pl. fémoldódási folyamatoknak, jelentkezhet elektroszorpciós kísérleteknél, és általában az elektródfolyamatok tanulmányozása során, nagyon fontos kérdés, hogy az elektrokémiában gyakran használt fémek jelenlétében ez a reakció milyen mértékben játszódik le. Az értekezés első részében erre a kérdésre keresem a választ.

A második csoportba az ún. „polimerfilm-elektrodokat” soroltam, melyek a módosított elektródok érdekes tulajdonságokkal rendelkező kategóriáját alkotják. Már a „módosított elektród” kifejezés is arra utal, hogy itt valamiféle különleges, az elektrokémiában szokatlan rendszerekről van szó. Ezen elektródok előállításánál az elsőrendű vezető felületén egy

elektrokémiaailag aktív csoportokkal rendelkező polimerfilm réteget alakítanak ki. Azt szokás mondani, hogy ilyenkor az „eredeti” elektród elsőfajú és a másodfajú vezető fázisa között egy új fázis keletkezik (ami nem is biztosan fázis a fogalom szigorúan vett termodinamikai definíciója szerint). Általában ilyen rendszerekben az elsőfajú vezető (általában fém) szerepe csupán arra korlátozódik, hogy az elektronok átadását közvetítse a felületi rétegekhez, azaz nem a fém és az oldatbeli specieszek között játszódik le elektronátmenet, hanem az elektrokémiaailag aktív film redoxi csoportjainak közvetítésével a film felületén, illetve a filmben. Mivel napjainkban a vezető polimerek és a polimerfilm-elektrodok gyakorlati felhasználása is jelentős, nagy igény mutatkozik a polimerfilmre jellemző fizikai kémiai paraméterek meghatározására. Dolgozatom második részében a polimerfilm-elektrodok egy széles körben használt képviselőjének vizsgálatával foglalkozom.

A vizsgált rendszerek harmadik csoportját termodinamikai szempontból is érdekes tulajdonságokkal rendelkező rendszerek képezik. Közismert, hogy a korlátozottan elegyedő rendszerek egyensúlyi fázisaiban a közös komponensek kémiai potenciálja az egyes fázisokban komponensenként megegyezik. Vannak azonban olyan korlátozottan elegyedő ternér rendszerek is, melyek egyik komponense valamilyen elektrolit, amely mindkét fázisban részben vagy egészen ionokra disszociál. Az ilyen rendszerek mindkét fázisa vezet az elektromos áramot és elektród jön létre, ha elektronvezetővel hozzuk érintkezésbe őket. Ha az egyensúlyi rendszerbe további elektrokémiaailag aktív komponenseket juttatunk, akkor azok az említett elektródokon elektrokémiai folyamatokban vehetnek részt.

Annak ellenére, hogy a két fázis termodinamikai értelemben egyensúlyi rendszert alkot, az említett módon felépülő elektródokon lejátszódó elektródfolyamatok kinetikai és transzport paraméterei, de akár a folyamatok mechanizmusa is különbözhet egymástól az egyes fázisokban. Ennek tanulmányozására egy olyan kétfázisú rendszert vizsgáltunk meg, melynek minden komponense jelen van mindkét fázisban és van egy olyan elektrokémiai reakció, ami az oldatfázisokba merülő adott anyagi minőségű „inert” fémen (esetünkben aranyon) mindkét fázisban lejátszódik.

Munkám során alkalmazott módszerek

Mérési módszerek:

A vizsgált rendszerek elektrokémiai jellemzésére, esetenként az elektródfém tisztaságának vizsgálatára és a felület érdességének meghatározására **voltammetriás** módszereket alkalmaztunk.

A perklorátion tartalmú oldatba merülő fémek vizsgálatakor **árammentes potenciál méréseket** végeztünk.

A vizsgált rendszerekre jellemző egyes kinetikai és termodinamikai paraméterek meghatározásához **elektrokémiai impedancia spektroszkópiás** méréseket végeztünk.

A perklorátionok redukciójának eredményeként keletkező kloridionok mennyiségét **argentometriás titrálással**, potenciometriás végpontjelzéssel követtük. (Az elektrokémiai mérésekhez használt elektrolitoldatok savkoncentrációját minden esetben **sav-bázis titrálással** ellenőriztük.)

Korlátozottan elegyedő rendszerek esetén az egyensúlyi fázisok oldott oxigéntartalmát módosított **Winkler módszerrel** határoztuk meg. Az egyensúlyi fázisok **sűrűségét** piknométerrel, dinamikai **viszkozitását** Ostwald-féle viszkoziméterrel mértük meg.

Számítási módszer:

Az impedanciafüggvény ismeretlen paramétereinek meghatározására **Gauss-Newton-Jacobi-Marquardt eljárás**on alapuló **komplex nemlineáris paraméterbecslő** programot használtunk.

A paraméterekre kapott értékek helyességét többféle módon is ellenőriztük:

a) Az illeszkedés statisztikai paramétereinek (célfüggvény, reziduális szórás, korreláció, konfidenciaszintek) elemzésével megvizsgáltuk az illeszkedés “matematikai” jóságát.

b) Megvizsgáltuk, hogy az illesztett paraméterekkel számolt görbe hogyan illeszkedik a mérési pontokra. Ugyanezt a “vizuális” összehasonlítást a transzformált görbékre is elvégeztük.

c) Megvizsgáltuk a mért és a szimulált görbék eltérését (az illesztési hibákat) annak eldöntésére, hogy a különbségek szisztematikusak-e, vagy véletlenszerűeknek tekinthetők.

d) Ellenőriztük, hogy a kapott értékek megfelelnek-e az alapvető fizikai kémiai törvények alapján felállított kritériumoknak.

A mért impedanciaadatok megbízhatóságát **Kramers-Krönig transzformációval** (Hilbert transzformáció) is teszteltük.

Az új tudományos eredmények összefoglalása

A jelen értekezésben ismertetett munkám során három különböző típusú, elektrokémiai szempontból különleges tulajdonságokkal rendelkező rendszert, illetve a bennük lejátszódó elektrokémiai folyamatokat tanulmányoztam. A vizsgált rendszerek rendre:

- A. perklorátionokat tartalmazó oldatból és az oldatokba merülő fémekből álló rendszerek (ld. a dolgozat 2. fejezete)
- B. polimerfilm-elektrodok (ld. a dolgozat 3. fejezete)
- C. korlátozottan elegyedő folyadékok egyensúlyi fázisaiból és velük érintkező elektronvezetőből álló rendszerek (ld. a dolgozat 4. fejezete)

A) Megvizsgáltuk, hogy az elektrokémiában gyakran használt fémek jelenlétében végbemegy-e a perklorátionok redukciója és ha igen milyen mértékben. Kísérleteink során különféle fémeket (nikkelt, rezet, alumíniumot, cinket vagy vasat) oldottunk perklorátionokat tartalmazó oldatokban. Ismert mennyiségű fém feloldódása után argentometriás titrálással (potenciometriás végpontjelzéssel) meghatároztuk a keletkezett kloridionok mennyiségét. A kísérleteket különböző perklórsav-koncentrációjú illetve azonos perklorátion koncentrációjú, de eltérő pH-jú oldatokban, több hőmérsékleten hajtottuk végre. A kísérleti eredmények alapján az alábbi következtetéseket vontuk le:

A.1 A perklorátionok redukciója nem hagyható figyelmen kívül, ha perklorátionokat tartalmazó oldatokkal nikkelt, réz, alumínium, cink vagy vas érintkezik. Különösen a korróziós és egyéb vizsgálatok eredményeinek értelmezése során merülhetnek fel problémák. (Példaként említhető, hogy $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HClO_4 és $2,9\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaClO_4 jelenlétében a feloldódott vasnak kb. 40 %-a fordítódik a perklorát redukciójára.)

A.2 A körülmények (koncentráció, pH, felület, geometria, hidrodinamikai viszonyok) kis megváltozása jelentősen befolyásolja a kísérlet kimenetelét. A mérési eredmények szórása nagy, nehezen reprodukálhatóak.

A.3 A réz perklórsavban történő spontán oldódása csak az oldott oxigénnel vagy a perklorátionokkal lejátszódó reakcióknak tulajdonítható.

A.4 Alumínium és réz esetén a hőmérséklet növelésével nő a redukció sebessége. (Pl. 6×10^{-3} mol réz $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ perklórsav oldatban történő feloldása esetén $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on (reakcióidő 10^4 perc) az oldat Cl^- -ionra nézve $1,8\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on pedig már (reakcióidő csak 360 perc!) $4,1\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentrációjú.)

A.5 Alumínium és vas esetében a perklorát-koncentráció növelésével (töményebb oldatokban) a perklorátionok redukciója válik kedvezményezettebbé.

A.6 A pH növelésével általában az oldódó fém egyre nagyobb hányada fordítódik a perklorátionok redukciójára. (Pl. 45 °C-on 1 mol·dm⁻³ koncentrációjú HClO₄-oldat esetén 7,5%, HClO₄-ra nézve 0,1 mol·dm⁻³, NaClO₄-ra nézve 0,9 mol·dm⁻³ koncentrációjú oldat esetén 30% a feloldódott vas perklorátredukcióra eső hányada.)

A.7 Feltételeztük, hogy a perklorátionok redukciója lépcsőzetesen, klorátion képződésén keresztül zajlik, ezért kísérleteket végeztünk klorátionokat tartalmazó oldatokban is. Tapasztalataink szerint a ClO₃⁻-ionok redukciójának sebessége jóval nagyobb a ClO₄⁻-ionokénál. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy a perklorátionok kloridionná történő redukciója során a perklorátionok klorátionokká történő redukciója a folyamat sebességmeghatározó lépése.

B) A polimerfilm-elektrodok vizsgálata során aranyra vagy platinára poli(o-fenilén-diamin) filmeket választottunk le. A polimerrel bevont fémeket kénsav- illetve perklorátsavoldatba merítettük és az így keletkezett elektrodok elektrokémiai tulajdonságait tanulmányoztuk. Kísérleteink értékelése során elsősorban ciklikus voltammetriás és impedancia spektroszkópiás méréseink eredményeire támaszkodtunk.

B.1 A polimerfilmek impedanciáját leíró, az irodalomban elfogadott modellt adaptáltuk a vizsgált esetre: a polimerben „hosszú” és „rövid” láncok létezését tételeztük fel.

B.2 Az illesztés eredményeként kapott paraméterek alapján szimulált görbék segítségével megállapítottuk, hogy a rövid láncok kapacitása a film teljes kapacitásához képest nagyon kicsi, bár a hordozó (szubsztrát) felület érdességének növekedésével nő.

B.3 Megvizsgáltuk, hogy a hosszú láncok impedanciáját (a teljes impedancia meghatározó komponensét) hogyan módosítják egyéb járulékok. Az illesztett paraméterek alapján szimulált görbék alátámasztották, hogy a kisméretű kapacitás értékét főleg a hosszú polimerláncok szabják meg.

B.4 A ciklikus voltammetriás görbéken megjelentek a tiszta hordozóra jellemző oxigén illetve hidrogén adszorpciós-deszorpciós csúcsok is, amiből arra következtettünk, hogy a polimer nem borítja be teljesen a hordozó felületét. Ezt impedancia spektroszkópiai mérésekkel is alátámasztottuk.

B.5 Kísérleti eredményeink birtokában a polimer szerkezetét az alábbi módon képzelhetjük el. A polimerláncok a hordozó felületén leginkább egy kefe sörtéire emlékeztető módon helyezkednek el: kötegekbe rendeződnek, a kötegek közti és a kötegeken belüli pórusokat elektrolit tölti ki. Ez egybevág a kísérleti tapasztalatokkal, miszerint nem csak a

polimer/elektrolit, hanem a fém/elektrolit határfelületen is elektrokémiai folyamatok mehetnek végbe.

B.6 A korábban levezetett impedancia kifejezést a fenti modellnek megfelelően módosítottuk, és hatékonyan használtuk komplex nemlineáris paraméterbecslésre. Például a Pt | poli(o-fenilén-diamin) | H₂SO₄ rendszerben mért impedanciaspektrumok értékeléséhez az alábbi kifejezést (Z_T) használtuk: $Z_T(\omega) = R_u + 1 / [1/Z_\ell(\omega) + 1/Z_s(\omega) + i\omega C_d + 1/[R_A + (i\omega C_A)^{-1}] + 1/R]$, ahol R_u az ohmikus ellenállás, Z_ℓ a „hosszú” láncok, Z_s a „rövid” láncok impedanciája, C_d a hordozó szabad felületének kettősréteg kapacitása, R_A az adszorpciós ellenállás, C_A az adszorpciós kapacitás, R a hidrogénfejlődéshez rendelhető átlépési ellenállás.

B.7 Az illesztésből kapott paraméterek felhasználásával meghatároztuk a hosszú polimerláncok kinetikai és transzporttulajdonságaira jellemző fontosabb fizikai kémiai paramétereket, továbbá azokat, amelyek a polimerfilm elektródon végbemenő redoxiátalakulást és a hidrogénadszorpciós-deszorpciós folyamatokat jellemzik.

C) A levegővel telített izobutil-alkohol – víz – kénsav rendszer egyensúlyi fázisaiba merülő aranyon végbemenő elektrokémiai folyamatok vizsgálata során ciklikus voltammetriás és impedanciaspektroszkópiai méréseket végeztünk mindkét egyensúlyi fázisban. A mérési eredmények értelmezéséhez meghatároztuk a fázisok összetételét és azok egyes jellemző fizikai paramétereit is.

C.1 Mindkét fázisban meghatároztuk az oldott oxigén koncentrációját: a Winkler-módszert a szerves fázis vizsgálatára is alkalmassá tettük.

C.2 Megállapítottuk, hogy az egyensúlyi fázisokban eléggé negatív elektródpotenciálokban mért ciklikus voltammogramok és impedanciaspektrumok függenek a forgó korongelektród fordulatszámától, tehát e potenciáltartományban az oxigén redukciója mindkét fázisban diffúziókontrollált folyamat.

C.3 Az impedanciaspektrumok értékeléséhez használt modell felállításakor feltételeztük, hogy a redukció végterméke hidrogén-peroxid, melynek koncentrációja az oldatban nagyon kicsi, nem adszorbeálódik, oxigénné történő oxidációja és vízzé való redukciója elhanyagolható. A ciklikus voltammogramok elemzése alapján mindkét egyensúlyi fázisban kimutatható a hidrogén-peroxid jelenléte.

C.4 A fenti kinetikai modellnek megfelelő impedancia kifejezést hatékonyan használtuk komplex nemlineáris paraméterbecslésre a vízben gazdag (alsó) fázis esetén.

C.5 A becsült paraméterek segítségével kiszámítottuk az oldott oxigén diffúziós együtt-

hatóját. Ehhez nem volt szükség az elektród felületének és az oldott oxigén koncentrációjának ismeretére, ami az alkalmazott módszer nagy előnye, mivel közismert, hogy ez utóbbi két érték meghatározása rendkívül nehézkes és az adatok megbízhatósága is megkérdőjelezhető.

C.6 Az illesztés eredményeként kapott paraméterek alapján megbecsültük az oxigén-redukció átlépési tényezőjét a korlátozottan elegyedő rendszer vizes fázisában.

Az értekezés alapját képező közlemények

Folyóiratcikkek:

A) Perklorátionok stabilitásának vizsgálata

A.1 M. Ujvári, G. Láng and G. Horányi: Stability of perchlorate ions in acid medium: Interaction with nickel and copper metals

Journal of Applied Electrochemistry, **31**, 1171-1173 (2001).

A.2 M. Ujvári, G. Láng and G. Horányi: Stability of perchlorate ions in acid medium: Interaction with zinc and aluminium

Journal of Applied Electrochemistry, **32**, 581-582 (2002).

A.3 M. Ujvári, G. Láng and G. Horányi: Stability of Perchlorate Ions in Acid Medium: Interaction with Iron

Journal of Applied Electrochemistry, **32**, 1403-1406 (2002).

A.4 G. Láng, M. Ujvári, G. Horányi: On the reduction of ClO_4^- ions in the course of metal dissolution in HClO_4 solutions

Corrosion Science, **45**, 1-5 (2003).

B Polimerfilm-elektródok vizsgálata

B.1 M. Ujvári, G. Láng and G. Inzelt: The problem of the low-frequency dispersion in the case of polymer film electrodes — an experimental impedance study on Au-poly(o-phenylene-diamine) electrodes

Electrochemistry Communications, **2**, 497-502 (2000).

B.2 G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt: Possible origin of the deviation from the expected impedance response of polymer film electrodes

Electrochimica Acta, **46**, 4159-4175 (2001).

B.3 G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt: Analysis of the impedance spectra of Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes – hydrogen adsorption and the brush model of the polymer films,

Journal of Electroanalytical Chemistry, **572** 283-297 (2004).

B.4 G.G. Láng, M. Ujvári, T.A. Rokob, G. Inzelt: The brush model of the polymer films - analysis of the impedance spectra of Au,Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes

Electrochimica Acta, megjelenés alatt, doi:10.1016 / j.electacta.2005.02.100

Konferenciakiadványok:

A Perklorátionok stabilitásának vizsgálata

A.1 G.G. Láng, T.A. Rokob, M. Ujvári, G. Horányi: Electrochemical aspects of the Behavior of Perchlorate Ions in the Presence of Iron Group Metals

közlésre elfogadva az Elsevier által *Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers* címmel publikált konferencia kiadványban.

B Polimerfilm-elektrodok vizsgálata

B.1 G.G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt: The brush model of the polymer films – analysis of the impedance spectra of Au,Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes

6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy,
FL, Cocoa Beach, 2004. május 16-21, Konferencia CD-ROM, Plenary sessions

C Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben

C.1 G.G. Láng, M. Ujvári: Investigation of the electrochemical reduction of molecular oxygen at gold electrodes in the equilibrium phases of systems of limited miscibility

6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy,
FL, Cocoa Beach, 2004. május 16-21. Konferencia CD-ROM, MB3: Electrochemical Kinetics and Mechanisms

Konferenciaelőadások:

A Perklorátionok stabilitásának vizsgálata

A.1 G.G. Láng, T.A. Rokob, M. Ujvári, G. Horányi: Electrochemical aspects of the Behavior of Perchlorate Ions in the Presence of Iron Group Metals

9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors, and the Properties of Thin Oxide Layers,

Franciaország, Párizs, 2005. június 27 - július 1. Book of Abstracts, GSC-O-81

B Polimerfilm-elektrodok vizsgálata

B.1 G. Láng, M. Ujvári and G. Inzelt: Characterization of electroactive polymer films by electrochemical impedance spectroscopy. The problem of the origin of cpe behaviour
NATO Advanced Research Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films
WEEPF-2000,

Lengyelország, Poraj, 2000. szeptember 9-14. Abstract No. 26.

B.2 M. Ujvári, G.G. Láng, T. Kovács, G. Inzelt: Oxide formation and the brush model of conducting, polymer films on electrodes

Németország, Düsseldorf, 2002. szeptember 16-20. (Ext. Abst.)

B.4 G.G. Láng, M. Ujvári, G. Inzelt: The brush model of the polymer films – analysis of the impedance spectra of Au,Pt | poly(o-phenylenediamine) electrodes

6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy,

FL, Cocoa Beach, 2004. május 16-21.

C Elektrokémiai vizsgálatok korlátozottan elegyedő rendszerekben

C.1 G.G. Láng, M. Ujvári: Investigation of the electrochemical reduction of molecular oxygen at gold electrodes in the equilibrium phases of systems of limited miscibility

6th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy,

FL, Cocoa Beach, 2004. május 16-21.

C.2 G.G. Láng, M. Ujvári: Investigation of the electrochemical reduction of molecular oxygen in coexisting equilibrium phases of solutions of limited miscibility

55th ISE Meeting,

Görögország, Thessaloniki, 2004. szeptember 19-24. Book of Abstracts II, p.630.

Egyéb előadások:

A Perklorátionok stabilitásának vizsgálata

A.1 Láng Győző és Zsélyné Ujvári Mária: A perkloráttól az űrrakétaig

Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Munkabizottsága ünnepi ülése,
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2004. június 11.

A.2 Láng Győző, Horányi György, Ujvári Mária: A perklorát-ionok stabilitásáról
elektrokémiai rendszerekben

Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Munkabizottságai ülése,
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2002. június 11.

Egyéb közlemények

Folyóiratcikkek:

1. Győző G. Láng, Kaoru Ueno, Mária Újvári, and Masahiro Seo: Simultaneous Oscillations of Surface Stress and Potential in the Course of Galvanostatic Oxidation of Formic Acid
Journal of Physical Chemistry B, **104**, 2785-2789 (2000).
2. K.J. Hughes, A.S. Tomlin, E. Hampartsoumian, W. Nimmo, I. G. Zsely, M. Ujvari, T. Turanyi: An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion system
Combustion and Flame, **124** (4), 573-589 (2001).
3. Győző G. Láng, Mária Ujvári, György Horányi: New EQCM, voltammetric and radiotracer evidences proving the role of Cu⁺ ions in the behavior of Cu²⁺/Cu system
Journal of Electroanalytical Chemistry, **522**, 179-188 (2002).
4. P. Hantz, J. Partridge, Gy. Láng, Sz. Horvát and M. Ujvári: Ion-Selective Membranes Involved in Pattern-Forming Processes
Journal of Physical Chemistry B, **108** 18135-18139 (2004).