

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI
melyet

ADSZORPCIÓS, ELŐLEVÁLÁSI ÉS FILMKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK
VIZSGÁLATA ELEKTROKÉMIAI KVARCKRISTÁLY-NANOMÉRLEG
TECHNIKÁVAL

címmel

BERKES BALÁZS B.
okleveles vegyész

nyújtott be a

Doctor Philosophiæ

cím elnyeréséért

Professzor Inzelt György

témavezetésével

Kémiai Doktori Iskola
Vezetője: Prof. Dr. Inzelt György
Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program
Programvezető: Prof. Dr. Záray Gyula



Fizikai Kémia Tanszék
Kémiai Intézet
Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2013 május

§ 1. BEVEZETÉS

Az adszorpcióval, előleválással (UPD) és filmképződéssel kapcsolatos vizsgálatok az elektrokémiai kutatások homlokerében állnak. E területek kutatásának közös vonása az elektród | elektrolit határfelületek és a képződő filmek *in situ* jellemzése. A határfelületi történések mélyreható megértése számos folyamat szabályzásához elengedhetetlen, különösen azokéhoz, melyekben a felület állapota és a kinetikai paraméterek időben, a folyamat során változhatnak. Másfelől a leválasztott rétegek hasznosak lehetnek különféle alkalmazásokban, ezért fontos azok alapos ismerete.

A dolgozatban bemutatjuk az elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN) alkalmazását az említett folyamatok némelyikének felderítésére. Ezek a Na^+ és Cs^+ ionok platinán, savas közegben végbemenő adszorpciósi folyamatai, valamint az indol és 4-aminoindol adszorpciója és filmképző tulajdonságainak különböző elektródokon történő vizsgálata. Továbbá bemutatunk egy jellegzetes példát, hogy miképp lehet az EQCN-t egyéb technikákkal ötvözve használni: az elektrokémiai impedanciaspektroszkópia (EIS) és a nanogrammetria által szolgáltatott adatok egyidejű gyűjtésének eredményét, melyet az elektródpotenciál ciklikus változtatásával, nemstacionárius elektródfolyamatok vizsgálatával nyertünk. Ebben a szövegösszefüggésben a nemstacionárius folyamat alatt azt értjük, amely során a rendszer eltérő tulajdonságokat mutat a potenciálciklizáció alkalmával a különböző ciklizálási irányokban vagy a különböző ciklusok során.

A kapcsolt elektrokémiai mérőrendszerek kifejlesztésének oka a fent említett kutatási területeken való alkalmazásban a következő. A voltammetriás módszerek általában több ciklus felvételét követelik meg annak érdekében, hogy a mért áram alakulásában szerepet játszó különféle járulékok közt különbséget tudjunk tenni. Ilyenkor a kettős réteg kapacitása, a töltéssléptési folyamatok, a diffúzió vagy a specifikus adszorpció. Azonban több ciklus felvétele nem mindig megengedhető. Különösen akkor nem, ha a rendszer nemstacionárius tulajdonságokat mutat, illetve ha az elektród felülete ciklusról ciklusra irreverzibilisen változik. Tehát más, *in situ* technikákat is kell párhuzamosan alkalmaznunk, hogy a voltammetriás módszereket kiegészítve, ezen rendszerek átfogó jellemzését kapjuk egy potenciálcikluson belül. A kapcsolni kívánt technikák kiválasztása azonban nem triviális feladat, hiszen a több paramétert egyszerre mérni képes módszerek elfogadhatatlanul hosszú időt vehetnek igénybe, valamint a mért válaszfüggvények vizsgálata félreérthető lehet. Az ideális eset a lehető legtöbb, független, egymással összhangban lévő paraméter lehető legkevesebb számú mérésből való meghatározása lenne.

A dolgozat egyik részében bemutatjuk, hogy az impedancia és gravimetriás mérések egyidejű elvégzése, az így nyert adatok analízise mennyire is hasznos nemstacionárius elektród | elektrolit határfelületek jellemzéséhez. Az elektród potenciáljának pásztázása az elektródfelület állapota összehasonlításának és a végbemenő elektródfolyamatok jellemzésének szükséges feltétele. Másfelől a potenciodinamikus EIS (PDEIS) és EQCN összekapcsolása által lehetőség nyílik egymással összhangban lévő, különböző potenciálokra érvényes határfelületi modellek tisztázására, ezzel a vizsgált rendszer fizikai tulajdonságai alaposabb betekintést nyerve. A módszer bemutatására használt két modell rendszer az *i*) ezüst atomi rétegek arany és *ii*) réz atomi rétegek platina felületen való előleválási folyamata. Ezekben a rendszerekben az atomi rétegekben történő fémleválás a tömbfázisbeli leválás potenciáljánál pozitívabb potenciálokra történik. Azonban mindkét rendszer nehezen vizsgálható hagyományos, voltammetriás módszereket alkalmazva, azok erősen nemstacionárius volta miatt. További érv a választásunk mellett, hogy ezeket a rendszereket még nem írták le EIS

vizsgálatokkal.

A platina egyike a legtöbbet és legalaposabban tanulmányozott elektródfémeknek. Különösen előnyös katalitikus tulajdonságokkal rendelkezik számos, iparilag fontos reakcióban. A reakció intermedierek adszorpciós energiája közel optimális az oxigénredukcióhoz, hidrogénfejlődéshez és hidrogén oxidációhoz, ezáltal téve a platínát ezekben, a jövő energiatárolásában is szerephez jutó folyamatokban katalitikusan aktívvá. E szempontok alapján is kulcsfontosságú a Pt | elektrolyt határfelületi adszorpciók megértése. A figyelem sokkal inkább az anionok adszorpciójára irányult; a kationok hatásával kapcsolatban sokkal kisebb ismeretanyag áll rendelkezésünkre. Ebben a munkában bemutatjuk azokat a jelentős eltéréseket, melyek a platina viselkedésében mutatkoznak Cs⁺ ionokat is tartalmazó közegben. Először is a platina hidrogén adszorpciós/deszorpciós tartományában okozott eltérésekbe adunk betekintést pusztán az EQCN használata által. Továbbá összehasonlítjuk két kationnak, a Na⁺ és Cs⁺ ionnak, a polikristályos Pt felületen, kénsavas közegben a *H, *OH és *O adszorpciójára gyakorolt hatását. E célból az EIS, ciklikus voltammetria és EQCN módszereket használjuk.

Az elektrokémiailag aktív, elektromosan vezető polimer rendszerek előállítása, jellemzése és alkalmazásaiak még mindig a legnépszerűbb elektrokémiai kutatások közé tartoznak. Ez a nagyfokú érdeklődés e vegyületek számtalan kecsesítő alkalmazásának tudható be, mely az energiatárolástól az elektrokatalízis, a szerves és bioelektrokémia, a fotoelektrokémia, elektroanalitika stb. át az elektrokromikus kijelzőkig, szenzorokig, elektronikai alkatrészekig vagy akár egészen a korrózióvédelemig terjed. A vezető polimerok felfedezése után a kutatók mindenféle, egyszerű szerves molekulát megpróbáltak polimerizálni. Némelyikük, így különösen az aromás aminos és heterociklusos vegyületek nagyon népszerűvé váltak e területen. Az indol és származékainak elektropolimerizációját szintén tanulmányozták, és alkalmazásuk széles körét javasolták (korrózióvédelem, Li-ion elemek, ion szenzorok, elektrokromikus kijelzők). Azonban az irodalomban fellelhető, a képződött polimerok szerkezetére és tulajdonságaira vonatkozó információk meglehetősen ellentmondásosak. Figyelmünk több okból is az indolra és a 4-aminoindolra terelődött. Először is, a 4-aminoindol elektrokémiai tulajdonságait még senki sem vizsgálta, noha az aminos csoporttal szemben elhelyezkedő szabad szénatomból adódóan polianilin szerű polimerláncok képződése is valószínűsíthető. Másodszor pedig azt reméltük, hogy az EQCN alkalmazásával – melyet az eddigi vizsgálatok során mellőztek – az irodalomban található, az adszorpcióra és elektropolimerizációra vonatkozó ellentmondásokat feloldhatjuk. Ebben a munkában az indol és a 4-aminoindol savas közegben, EQCN általi tanulmányozása során született, az adszorpcióra és elektrooxidációra vonatkozó eredményekről számolunk be. Különös figyelmet fordítunk az oxigénnek a folyamatok során betöltött szerepére.

§ 2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

2.1. Az EIS-EQCN technika kifejlesztéséhez kapcsolódó eredmények

1. Megmutattuk, hogy az impedancia és gravimetriás mérések egyidejű elvégzése, az így nyert adatok analízise milyen hasznos lehet nemstacionárius elektród | elektrolyt határfelületek részletes jellemzéséhez. Továbbá, hogy a két független technikával nyert eredmények miként segítenek a határfelületi történések különböző szempontok szerinti értelmezésében.
2. Két felületi folyamatot jellemeztünk az EIS-EQCN-nel: *i*) Ag előleválását Au és *ii*) Cu

előlevélését Pt felületen. Az EIS és EQCN mérések eredményei egymással és az irodalomban korábban megjelent eredményekkel összhangban lévőnek mutatkoztak. A határfelület modelljét elektromos helyettesítő áramkörökön keresztül tanulmányoztuk, melyek alapjául az egyidejű EIS és EQCN mérések szolgáltak. Az ezüst aranyon történő előlevélása egy olyan modellel írható le, mely két reverzibilis adszorpció folyamatot foglal magába (ezek közül az egyik diffúziókontrollált), míg a réz platinán való előlevélása egy lassú, irreverzibilis UPD-t leíró áramkörrel helyettesíthető.

3. Az ezüst aranyon $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban történő előlevélása egy összetett folyamat, melyet az elektródfelület megváltozása és perklorát anionok együttes adszorpciója kísért. Az EIS-EQCN lehetőséget biztosított az anionok és kationok adszorpciójának nyom követésére a frekvenciagörbe potenciállal való változása és az impedancia analízis szolgáltatja adszorpció kapacitások értelmezése által. Ez utóbbi továbbá arra is rávilágított, miként változik az anionok adszorpciója az ezüst előlevélás különböző fázisaiban. Kezdetben egy perklorát anion adszorbeálódik hat ezüst adattal, míg a leválás későbbi fázisában ez az arány $1/4$ -re változik $0,2 \text{ V}$ (vs. higany/higany-szulfát cc. K_2SO_4 -ben) potenciálon. A további perklorát adszorpciónak vélhetően szterikus akadályai vannak a leválás végső állapotában.
4. Az „eredendően” nemstacionárius Ag UPD-re vonatkozóan új kinetikai adatokat nyertünk az EIS-EQCN által a látszólagos sebességi együtthatók $k_a f_a(\theta)$ becslése útján. A $k_a f_a(\theta)$ értékei $0,015 \text{ cm s}^{-1}$ és $0,045 \text{ cm s}^{-1}$ között változnak mely a korábban publikált, ezüst ezüst felületen történő tömbfázisú leválása standard sebességi állandójával összemérhető érték. A $k_a f_a(\theta)$ értékek potenciáltól való függése összetett a felületi borítottságtól függő f_a tag miatt, és más az anódos és a katódos polarizáció irányában a felület ötvöződése miatt.
5. Az ezüst és arany között bekövetkező felületi ötvöződés járul hozzá a rezonancia eltolás $\Delta R(E)$ megváltozásához. Ennek értéke folyamatosan nő az Ag adatomok jelenlétében, mind az anódos, mind a katódos polarizáció irányában.
6. Az EIS-EQCN adatok vizsgálata azt mutatja, hogy az Ag UPD-vel ellentétben a Cu Pt-n való előlevéléséhez nem járul hozzá a perklorát anionok adszorpciója jelentős mértékben $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban. E helyett, a kettős réteg kapacitás potenciálfüggése azt mutatja, hogy OH^- anionok adszorpciója van a UPD-re igen nagy mértékben befolyással, különösen annak kezdeti fázisában. Egy másik különbség a két UPD folyamat között, hogy a Cu adszorpciója és deszorpciója nem változtatja meg a Pt felületét, azaz a $\Delta R(E)$ mindvégig közel konstans marad a potenciálciklizálás során.

2.2. A kation adszorpció vizsgálatához köthető eredmények

1. Egyedül az EQCN-nel végzett kísérletek eredményei is bizonyosságul szolgálnak afelől, hogy a hidrogén előlevélási tartományban Cs^+ és H^+ ionok kompetitív adszorpciója megy végbe. A kettős réteg tartományban tapasztalható szokatlan frekvenciaváltozás a Cs^+ ionok deszorpciójával és biszulfát és/vagy szulfát ionok és vízmolekulák egyidejű adszorpciójával magyarázható. A kationok platinán történő adszorpciója a kation adszorpció képességétől függ, mely a Cs^+ ionok esetében a legnagyobb, és ez az amiért ez a jelenség más alkálifém ionok esetén nem tapasztalható.
2. Két kationnak, a Na^+ és Cs^+ ionnak, a polikristályos Pt felületen, kénsavas közegben a $^*\text{H}$, $^*\text{OH}$ és $^*\text{O}$ adszorpciójára gyakorolt hatását tovább vizsgáltuk. Az alkálifém kat-

ionok okozta, a határfelületben bekövetkező nemkovalens kölcsönhatások nagymértékben megváltoztatják a határfelület szerkezetét, mely hatást az elektrokatalízisben alkalmazott kísérletek esetén figyelembe kell venni.

3. Az impedancia vizsgálatok eredményeképpen két adszorpciós folyamat vált elkülöníthetővé: a (bi)szulfát és a hidrogén ionok adszorpciója. Továbbá a nanogravimetriás mérések a cézium ionok hozzájárulását fedik föl. A Cs⁺ ionok specifikus adszorpciója jelentősen befolyásolja a hidrogén ionok adszorpcióját, míg a szulfát ionok adszorpciójára alig van hatása. A specifikusan adszorbeálódott alkáli kationok azonban deszorbeálódnak az *OH(*O) adszorpció kezdetével. Mindazonáltal, valószínűleg a felület közelében maradnak, talán a második vízrétegben, és nagymértékben befolyásolják az adszorbeált *OH és *O specieszek képződését a vízből. Ez jelentősséggel bírhat azon katalitikus folyamatokban, ahol ezek a specieszek a reakció intermedierek.
4. További információval az állandó fázisú elem – mely a kettős réteg választását adja meg – hatványkitevőjének potenciálfüggése szolgál. Az adszorbeált rétegben bekövetkező 2D átalakulások csökkentik az exponens értékét, jelentősen alátámasztva az irodalomban korábban közzétett általános megfigyeléseket.

2.3. Az indol és 4-aminoindol adszorpciójához és elektropolimerizáció-jához kapcsolódó eredmények

1. Az EQCN mérések eredményei számos érdekes tulajdonságát leleplezik le az indol és 4-aminoindol savas közegű adszorpciójának és elektropolimerizációjának. Ezekkel a vegyületekkel egy erős, oxidatív adszorpció megy végbe platina elektródon, mely jelenség aranyon nem figyelhető meg. Az amino-csoport megléte a molekulán még inkább erősíti ezt a hatást. Az adszorpció a platina felületén jelenlévő hidroxid-oxid rétegnek tudható be. Amennyiben az oxigént az oldatból alaposan eltávolítjuk és a kísérleteket redukált platina felületen kezdjük, az adszorpció nem figyelhető meg, tehát a monomerek a felületi oxid-hidroxid réteggel reagálnak.
2. Az adszorbeált réteg nem gátolja meg az elektropolimerizációt nagyobb pozitív potenciálokon, mint ahogyan az irodalomban korábban említették.
3. Molekuláris oxigén jelenléte a rendszerben a leválasztott polimer túloxidálásához vezet, ezért az oxigénnek még legkisebb nyomait is el kell távolítani jó minőségű polimer film készítéséhez. Ez a jelenség lehet az egyik oka az indollal és származékaival kapcsolatos, az irodalomban található ellentmondásoknak. Az elektród anyagának az adszorpcióra gyakorolt hatásától függetlenül, az elektropolimerizáció mind arany, mind platina felületen akadálytalanul és hasonlóan megy végbe.
4. A szerkezetben fellelhető viszonylag kis eltérés nagy hatással van a leválasztott rétegek nanogravimetriás válaszfüggvényére. Amíg a poliindol esetén a redoxi átalakulások során fellépő töltéseket az anionok filmből illetve filmbé való ki-és belépése kompenzálja, addig a legnagyobb valószínűséggel a poli(4-aminoindol) esetén a polimer deprotonálódása tartja fenn az elektroneutralitást. Ezek a jelenségek könnyedén érzékelhetők az EQCN-nel és már a polimerizáció során megmutatkoznak: a frekvenciaváltozás vs. idő függvények alakja szolgál az állítás bizonyítékául.

§ 3. PUBLIKÁCIÓK

Tudományos közlemények

Az értekezés alapján szolgáló közlemények

1. B. B. Berkes, G. Inzelt, Electrochemical nanogravimetric studies on the electropolymerization of indole and on polyindole, *Electrochimica Acta* – beküldve
2. B. B. Berkes, G. Inzelt, E. Vass, Electrochemical nanogravimetric study of the adsorption of 4-aminoindole and the surface layer formed by electrooxidation in aqueous acid media, *Electrochimica Acta* **96** (2013) 51-60.
3. B. B. Berkes, G. Inzelt, W. Schuhmann, A. S. Bondarenko, Influence of Cs⁺ and Na⁺ on Specific Adsorption of *OH, *O, and *H at Platinum in Acidic Sulfuric Media, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 10995-11003.
4. M. H. Huang, J. B. Henry, B. B. Berkes, A. Maljusch, W. Schuhmann, A. S. Bondarenko, Towards a detailed in situ characterization of non-stationary electrocatalytic systems, *Analyst* **137** (2012) 631-640.
5. B. B. Berkes, A. Maljusch, A. S. Bondarenko, W. Schuhmann, Simultaneous acquisition of impedance and gravimetric data in a cyclic potential scan for the characterization of non-stationary electrode/electrolyte interfaces, *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 9122-9130.
6. B. B. Berkes, A. Székely, G. Inzelt, Effect of Cs⁺ ions on the electrochemical nanogravimetric response of platinum electrode in acid media, *Electrochemistry Communications* **12** (2010) 1095-1098.

Egyéb tudományos közlemények

7. B. B. Berkes, G. Inzelt, Generation and electrochemical nanogravimetric response of the third anodic hydrogen peak on a platinum electrode in sulfuric acid media, *Journal of Solid State Electrochemistry* – beküldve
8. B. B. Berkes, Á. Nemes, C. E. Moore, F. Szabó, G. Inzelt, Electrochemical nanogravimetric study of the electropolymerization of 6-aminoindole and the redox transformations of the polymer formed in aqueous media, *Journal of Solid State Electrochemistry* – beküldve
9. B. B. Berkes, The 2012 Joseph W. Richards summer research fellowship - Summary report Catalytic activity for ORR of a platinum-free electrocatalyst in phosphoric acid, *The Electrochemical Society Interface* **21** (2012) 93-94.
10. B. B. Berkes, J. B. Henry, M. H. Huang, A. S. Bondarenko, Electrochemical Characterization of Copper Thin-Film Formation on Polycrystalline Platinum, *ChemPhysChem* **13** (2012) 3210-3217.
11. Á. Kriston, B. B. Berkes, P. Simon, G. Inzelt, K. Dobos, Á. Nemes, Unusual surface mass changes in the course of the oxygen reduction reaction on platinum and their

- explanation by using a kinetic model, *Journal of Solid State Electrochemistry* **16** (2012) 1723-1732.
12. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, Electrochemical nanogravimetric studies of adsorption, deposition and dissolution processes occurring at platinum electrodes in acid media, *Pure and Applied Chemistry* **83** (2011) 269-279.
 13. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, A. Székely, Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid media, *Journal of Solid State Electrochemistry* **15** (2011) 901-915.
 14. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study, *Electrochimica Acta* **55** (2010) 4742-4749.
 15. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, Two Types Dissolution of Platinum in Acid Media. An Electrochemical Nanogravimetric Study, *ECS Transactions* **25** (2010) 137-156.

Könyvfejezet

- B1. M. Huang, J. B. Henry, B. B. Berkes, A. Maljusch, W. Schuhmann, A. S. Bondarenko, Simultaneous acquisition of impedance and gravimetric data for the characterization of the electrode | electrolyte interfaces, in: *Lecture Notes on Impedance Spectroscopy. Measurement, Modeling and Applications*, volume 3, (Ed.) O. Kanoun, CRC Press - Taylor and Francis Group, London, 2012, pp. 35-41.

Előadások, konferenciák

- E1. G. Inzelt, B. B. Berkes, Nanogravimetric Study on the Adsorption and Electropolymerization of Indole and Indole Derivatives and on the Redox Behavior of Polyindoles, *63rd ISE Meeting*, Prága, Csehország, 2012. augusztus 19-24.
- E2. B. B. Berkes, G. Inzelt, Study of Formation and Redox Behaviour of Polyindoles by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *International Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM – 2012*, Hódmezővásárhely, Magyarország, 2012. június 3-8.
- E3. B. B. Berkes, G. Inzelt, Adsorption and electropolymerization of indole and indole derivatives, *Third Regional Symposium on Electrochemistry*, Bukarest, Románia, 2012. május 13-17.
- E4. B. B. Berkes, G. Inzelt, Nanogravimetric Studies of Formation and Redox Behaviour of Polyindole and Its Derivatives, *International Workshop: Polymers at Electrodes A Quarter of a Century later*, Bad Schandau, Németország, 2011. november 6-9.
- E5. B. B. Berkes, A. Maljusch, A. S. Bondarenko, W. Schuhmann, Simultaneous acquisition of impedance and gravimetric data in a cyclic potential scan. Characterization of UPD of Ag on Au and Cu on Pt, *EIRELEC 2011*, Adare, Írország, 2011. május 16-18.
- E6. B. B. Berkes, Á. Kriston, P. Simon, G. Inzelt, Investigation of oxygen reduction reaction on Pt by using electrochemical quartz crystal nanobalance and numerical simulation, *Second Regional Symposium on Electrochemistry*, Belgrád, Szerbia, 2010. június 6-10.

- E7. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid and neutral media, *Second Regional Symposium on Electrochemistry*, Belgrad, Szerbia, 2010. június 6-10.
- E8. B. B. Berkes, G. Inzelt, Á. Kriston, Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid media, *61th ISE Meeting*, Nizza, Franciaország, 2010. szeptember 26-október 1.
- E9. G. Inzelt, B. B. Berkes, Á. Kriston, Two types of platinum dissolution in acid media, *216th ECS Meeting*, Bécs, Ausztria, 2009. október 4-9.

Poszterek

- P1. B. B. Berkes, A. Maljusch, A. S. Bondarenko, W. Schuhmann, Simultaneous acquisition of impedance and gravimetric data in a cyclic potential scan for the characterization of non-stationary electrode | electrolyte interfaces, *62th ISE Meeting*, Niigata, Japán, 2011. szeptember 11-16., s13-P-015
- P2. Á. Kriston, T. Szabó, Á. Nemes, S. Vesztergom, B. B. Berkes, T. Horváth, N. Molnár, K. Dobos, The application of multi-level simulation during the development of a hydrogen fuel cell vehicle, *61th ISE Meeting*, Nizza, Franciaország, 2010. szeptember 26-október 1., s15-P-030
- P3. Á. Kriston, B. B. Berkes, P. Simon, G. Inzelt, Investigation of oxygen reduction reaction on Pt by using electrochemical quartz crystal nanobalance and numerical simulation, *61th ISE Meeting*, Nizza, Franciaország, 2010. szeptember 26-október 1., s15-P-005

Ismeretterjesztő közlemények

- I1. B. B. Berkes, Tüzelőanyag-cellák, *Természet Világa*, **143** (2012) 63-65.
- I2. Á. Kriston, T. Szabó, B. B. Berkes, Á. Nemes, Városi közlekedés hidrogénalapon, *Környezetvédelem*, **17** (2010) 16-17.