

Heteropolykyseliny jako nový antikorozi pigment v organických nátěrech

Heteropolyacids like new anticorrosion pigment in organic paints

Nechvilová K., Kalendová A.

Univerzita Pardubice, Oddělení organických povlaků a nátěrových hmot

E-mail: Katerina.Nechvilova@student.upce.cz

Príspevek se zabývá heteropolykyselinami jako novými možnými dopanty vodivých polymerů, které se dají využít jako antikorozi pigmenty pro ochranu ocelových povrchů. Nově připravené pigmenty, křemičito-wolframové a fosfo-wolframové heteropolykyseliny, byly charakterizovány pomocí hustoty, olejového čísla, kde na základě těchto hodnot byla sestavena objemová koncentrační řada 0,5; 1; 3 a 5 % pigmentu v epoxysterové pryskyřici jako pojivu. Nátěrové hmoty byly aplikovány na zkušební panely, kde byly provedeny mechanické a korozi testy. Stejnou zkouškou byla expozice vzorků v prostředí ve vlhké atmosféře s obsahem oxidu siřičitého. Další důležitou testem bylo proměření měrné elektrické vodivosti a stanovení korozních úbytků materiálu. Vyhodnocením korozním projevů na vzorcích a ocelových podkladech po 1584 hodinách expozice dosahuje křemičito-wolframová heteropolykyselina vyšší antikorozi účinnosti. Při expozici vzorků po dobu 2352 hodinách byla ale stabilnější fosfo-wolframová heteropolykyselina, u které nedocházelo k takové míře deprotonace, jako u jejího zkoumaného protějšku.

This paper is focused on the heteropoly acids as another new possibility of dopant for conducting polymers which can be used as anticorrosive pigments for steel protection. The newly prepared pigments, silicotungstic and phosphotungstic heteropoly acids, were characterized by determination of oil number and density. The value of critical pigment volume concentration was determined by these values. The pigment volume concentration was 0.5; 1; 3 and 5 % in epoxyester-resin which was used as a binder. Organic coatings were applied on steel panels which were tested by mechanical and corrosion tests. The main exam was exposition of testing sample in sulphur dioxide atmosphere. Another important exam was measuring the specific electrical conductivity and determination of corrosion loss. After 1584 hours, the samples were evaluated. Values of anticorrosion efficiency are increased for silicotungstic heteropoly acid pigment. But with long-term exposition, phosphotungstic heteropoly acid pigment has better and higher anticorrosion efficiency than the other sample.

ÚVOD

Ochrana materiálu před degradací korozními procesy je předmětem zkoumání desítky let [1]. Za rok 2016 bylo dosud celosvětově vyprodukováno 930 milionů tun oceli [2; údaj ke dni 22. 8. 2016 poskytnutý Světovou ocelářskou asociací]. Aby bylo možné ocel efektivně využít, je důležitá její povrchová ochrana vůči korozním vlivům okolí [3]. Jedním možným způsobem ochrany tohoto materiálu jsou organické povlaky jako ochranné nátěry s obsahem vodivých polymerů, které chrání podkladovou ocel před průnikem korozního prostředí. Transfer generovaných elektronů, rozhraní nátěr/kov, probíhá po konjugovaném řetězci dvojných vazeb polymeru [4]. Vodivé polymery jsou známé již řadu let. Mnoho autorů se již zabývalo různými vhodnými dopanty pro polyanilinové soli, ať anorganickými či organickými [5-8]. Dosud ale nebyla zmíněna kombinace polyanilinové soli (PANI) a heteropolykyselin (HPAs) jako

jejich účinného dopantu, ačkoliv jsou tyto látky známe více jak 100 let [9]. Obecně se jedná o polykyseliny, jež jsou tvořeny kondenzací anorganické kyseliny, která se skládá alespoň ze dvou rozdílných kovů [10], vodíku, kyslíku, kovu či nekovu [11]. Obecný vzorec těchto sloučenin je možný zapsat dle Kegginy struktury $H_nXM_{12}O_{40}$, kde X je většinou Si, P nebo As; M je zastoupeno Mo nebo W [12-14]. HPAs jsou protické kyseliny, ekonomicky atraktivní, ekologicky nezávadné [15] krystalické látky s vysokou rozpustností v polárních rozpouštědlech a s velmi vysokou aciditou [6,16]. Tyto zmíněné látky vykazují neobvykle vysokou protonovou vodivost, která je důsledkem četných vodíkových vazeb o síle xH_2O hydratovaných molekul [17]. Chování HPAs v nátěrovém filmu, bylo dosud popsáno pouze chemikem Xu roku 1981, který použil kyselinu molybden-fosforečného typu. Takovéto nátěry vystavil koroznímu prostředí, kde detekoval přibližné složení ochranného filmu. Jednalo se o komplexní sloučeniny $Fe_n[PMo_xO_y]$ nebo $M_n[PFMo_xO_y]$, kde $M = K^+, Na^+$ [18].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava a charakterizace pigmentu

Polyanilinová báze byla připravena oxidací z 0,2M anilin hydrochloridu s 0,25M peroxodisíranem amonným ve vodném prostředí s následující deprotonací sole v 1M roztoku hydroxidu amonného, a následným sušením. 30 g polyanilinové báze bylo reprotonováno suspenzí v roztoku křemičito-wolframové (STA) nebo fosfo-wolframové kyseliny (PTA) po dobu 24 hodin. Výsledný produkt byl promyt etanolem a sušen na vzduchu při laboratorní teplotě. Takto připravený pigment byl pomlet v kulovém mlýně po dobu 3 hodin. Hustota pigmentu byla stanovena pyknometricky dle ČSN ISO 787-10. Dále pomocí spotřeby lněného oleje (ČSN ISO 787-5) na 100 g pigmentu, stanovené metodou „tlouček-miska“ dle ČSN 67 0531 byla vypočtena hodnota kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP), na jejímž základě byla vytvořena koncentrační řada objemové koncentrace pigmentu (OKP) 0,5; 1; 3 a 5 hm% v modelových nátěrových hmotách. Morfologie a tvar částic (Obr. 1) pigmentu byla sledována pomocí elektronového mikroskopu (LYRA3 Tescan). Po dobu 20 dní byly stanovovány hodnoty měrné elektrické vodivosti (χ) a pH 10% vodné suspenze pigmentu v demineralizované vodě dle ČSN ISO 789-9 a ČSN ISO 787-14. Do suspenze, která byla zfiltrována, byl vložen ocelový panel, který byl v suspenzi ponechán po dobu dalších 15 dní. Z těchto výsledků byl stanoven korozní úbytek materiálu ($X_M/\%$), který byl vztažen ke slepému vzorku samotné demineralizované vodě. Zároveň byly stanoveny obsahy vodou rozpustných látek za horka i za studena (ČSN ISO 787-8 a 787-3).

Aplikace nátěrové hmoty

Nátěrové hmoty byly připraveny homogenizací pojiva, pigmentu a plniva na zařízení typu Disolver a dispergovány za přídavku balotinových kuliček, průměr 3,4 mm, a následně zfiltrovány. Každý systém byl doplněn plnivem CaCO_3 tak, aby byl zachován doplňovací koeficient plniva, $Q = 10$. Jako srovnávací standardy byly zloveny 2 nátěrové filmy: nepigmentovaná epoxyesterová pryskyřice a nátěrová hmota s obsahem samotného plniva. Připravené nátěrové hmoty byly aplikovány krabicovým nanášecím pravítkem na předem očištěné a odmaštěné skleněné i ocelové panely (Q-LAB Corp.) Tloušťka výsledného suchého nátěrového filmu byla $80 \pm 5 \mu\text{m}$.

Fyzikálně-mechanické zkoušky

Dle ČSN ISO 6272 proběhlo stanovení odolnosti filmu vůči padajícímu závaží. Závaží o hmotnosti 1 000 g

dopadalo volným pádem na rubovou i lícovou stranu ocelového panelu s nátěrem. Výsledkem testu byla výška, při které film nebyl ještě poškozen.

Dle ČSN ISO 1520 byl proveden test, při kterém byla vtlačována ocelová kulička o průměru 20 mm do ocelového podkladu. Výsledkem byla hloubka vtlačení kuličky v mm, v okamžiku, kdy byl nátěrový film poškozen.

Dle ČSN ISO 2409 byl stanoven stupeň přilnavosti filmu k ocelovému podkladu. Řezacím nožem, s břity vzdálenými 2 mm, byla vytvořena mřížka ve tvaru čtverce o definované ploše. Nátěrový film byl zcela proříznut až na podkladový substrát. Vzniklá mřížka byla hodnocena podle stupnice 0 až 5, kde 0 značí nejvyšší odolnost nátěrového filmu.

Dle ČSN ISO 1519 byla provedena zkouška ohybem. Výsledkem, stanovení odolnosti nátěrového filmu ohýbaného přes ocelový válcový trn, byl průměr trnu, při jehož použití byla soudržnost nátěrového filmu již poškozena.

Výše zmíněné mechanické zkoušky byly provedeny i po expozici vzorků v prostředí směsi elektrolytů 0,05 hm% NaCl a 0,35 hm% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ po dobu 672 hodin dle normy ASTM G 85, z důvodů zjištění změny v mechanických vlastnostech po vystavení nátěrového filmu koroznímu prostředí.

Ze získaných hodnot byla vypočtena fyzikálně-mechanická účinnost nátěrových filmů, jako aritmetický průměr příslušných hodnotících čísel, výsledek je udáván v procentech.

Korozní testy

Zrychlené korozní testy byly provedeny na ocelových panelech o rozměru 152 mm \times 102 mm \times 0,8 mm. Každý vzorek byl opatřen svislým zkušebním řezem (dle ČSN EN ISO 12944-6) pomocí řezného nástroje (ISO 2409) tak, aby došlo k záměrnému proříznutí nátěrového filmu až na podkladový substrát. Tento řez sloužil k pozorování korozních projevů v dané oblasti.

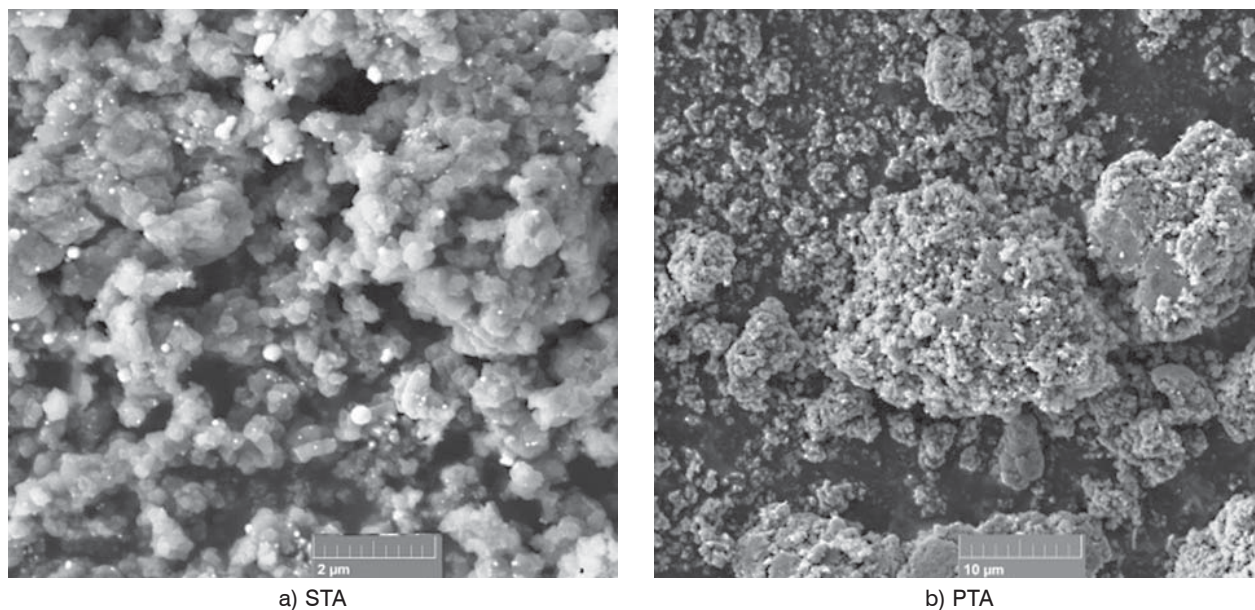
Vzorky byly vystaveny korozní atmosféře SO_2 s kondenzací vodní páry (odvozené z ČSN EN ISO 3231), kde expozice trvala po dobu 1 584 a 2 352 hodin. Testovací komora pracovala ve 2 cyklech: 8hodinová expozice v atmosféře SO_2 s kondenzací při teplotě $36 \pm 2^\circ\text{C}$ a 16 hodin oschnutí vzorků při teplotě $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Při plnění 1L SO_2 na 300L objem zkušební komory.

Po vyjmutí nátěrových filmů z testovaného prostředí byly hodnoceny korozní projevy: stupeň puchýřů na povrchu celého filmu (ASTM D 714-78), stupeň koroze ve zkušebním řezu (ASTM D 1654-92) a stupeň koroze ocelového podkladu po sejmutí filmu (ASTM D 610-85). Dále byla vypočtena antikorozi účinnost zkoumaného prostředí (aritmetický průměr hodnotících čísel) výsledek je uváděn v procentech.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Tvar a částečná morfologie připravených pigmentů je zachycena na Obr. 1 při rozdílném měřítku, aby bylo možné rozlišit i vznikající aglomeráty při sušení pigmentu. Jednotlivé pigmenty HPAs byly charakterizovány Tab. 1. Základními parametry byly hustota pigmentu, která se lišila pouze v setinách jednotek. Hlavní rozdíl nastal ve spotřebě lněného oleje (tzv. olejového čísla) nezbytného pro výpočet hodnoty KOKP. STA bylo

možné plnit až k 44 % celkového objemu, kdyžto PTA pouze k 37 %. Což znamená, že takového systému není možné plnit na vyšší objemovou koncentraci. Zároveň byly pigmentové prášky charakterizovány za pomoci vodných výluhů pH a měrné elektrické vodivosti. pH STA od PTA se lišilo maximálně o 0,3 jednotky. Rozdíl v hodnotách vodivosti PTA a STA byl ovšem znatelnější. Jak ukazuje Tab. 2, v případě PTA pigmentu hodnota měrné elektrické vodivosti již v 7. dni měření výluhu dosahovala hodnoty 1022 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Tato hodnota se



Obr. 1. Snímky ze SEM pigmentů HPAs; a) STA (měřítko 2 μm); b) PTA (měřítko 10 μm)
Fig. 1. SEM photographs of the pigments: a) STA (2 μm scale); b) PTA (10 μm scale)

Tab. 1. Charakterizace připravených pigmentů / Characterization of prepared pigments

OKP (hm%)	Hustota při 23°C (g cm ⁻³)	Olej číslo, (lněný olej) g (100 g) ⁻¹	KOKP (%)	Rozpuštěnost ve vodě		X _M pig.	X _M film
				při 23 °C (%)	při 100 °C (%)		
				po 15 dni		(%)	(%)
<i>STA (Křemičito-wolframová heteropolykyselina)</i>							
0,5	1,593	73,1	44,4	0,744	0,960	20,95	0,18
1							0,18
3							0,15
5							1,64
<i>PTA (Fosfo-wolframová heteropolykyselina)</i>							
0,5	1,513	104,0	37,2	0,429	0,429	36,07	0,22
1							0,18
3							0,18
5							1,46
<i>CaCO₃ (Omycarb)</i>							
Q = 10	2,725	46,9	67,9	0,611	0,611	38,25	0,36

Pozn.: X_M pig. – korozní úbytek materiálu vodného výluhu z pigmentového prášku;
X_M film – korozní úbytek materiálu vodného výluhu volného nátěrového filmu

nijak dramaticky nezvýšila ani po umístění ocelového panelu, který byl v roztoku ponechán po dobu dalších 15 dní, na rozdíl od proměřovaného vzorku STA, kde hodnota měrné elektrické vodivosti stoupla. Tento fakt dokládá i stanovení vodou-rozpustných látek ve vodě. Pro porovnání bylo provedeno měření za studena, kde hodnoty vyloučených látek pro PTA jsou o 0,3 % nižší než pro STA.

Paradoxně hodnota korozního úbytku výluhu pigmentového prášku PTA byla vyšší, než u STA, pravděpodobně z důvodu vyšší měrné elektrické vodivosti

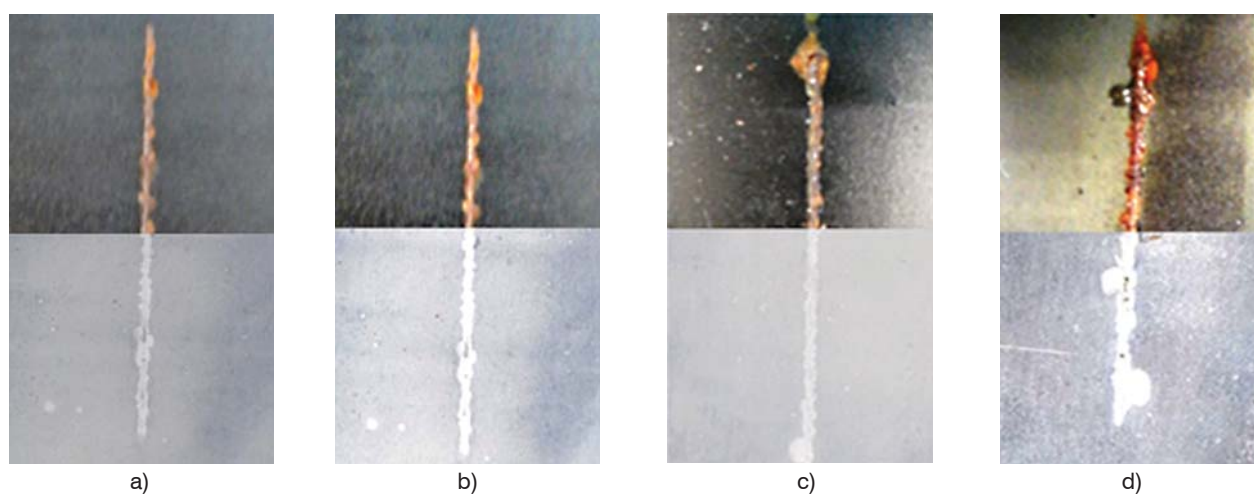
I hodnoty pH, čili vyššího obsahu korozně působících iontů. Rozdíl nastává až po aplikaci pigmentu do epoxy-esterové pryskyřice, kde rozdíl hodnot nebyl tak rozdílný a hodnoty se dorovnaly na stejnou úroveň. Pro porovnání a objasnění souvislostí bylo proměřeno i samotné plnivo CaCO_3 , které nemá antikorozní vlastnosti a v nátěrové hmotě plní bariérovou funkci.

Přípravené organické nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové panely, kde byly testovány fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrových filmů. Tyto filmy byly testovány ve 30 dni po aplikaci na ocelovém panelu,

Tab. 2. Vlastnosti zkoumaných vzorků / Properties of the examined samples

OKP (hm.%)	CFMÚ v 30. dni (%)	Antikorozní účinnost		Korozní rychlost (mm rok ⁻¹)	pH _{pig.}	pH _{film.}	χ _{pig.}	χ _{film.}
		SO ₂ (1584h) (%)	SO ₂ (2352h) (%)		v 7. a 21. dni		v 7. a 21. dni	
					± 0.01 %		± 0.5 % μS cm ⁻¹	
<i>STA (Křemičito-wolframová heteropolykyselina)</i>								
0,5	100	85	82	69.0 E-12	4,4/4,8	6,5/6,6	475/1219	537/621
1	100	88	73	69.0E-12		6,6/6,7		433/498
3	100	96	79	82.0E-12		6,5/6,4		405/376
5	100	90	78	12.0E-11		4,9/4,1		84/111
<i>PTA (Fosfo-wolframová heteropolykyselina)</i>								
0,5	100	83	82	36.0E-11	4,7/5,4	6,5/6,8	1022/1380	675/774
1	100	89	83	75.0E-12		6,5/6,9		765/841
3	100	80	80	16.0E-11		5,9/6,2		312/295
5	100	82	79	88.0E-11		4,8/4,9		104/114
<i>CaCO₃ (Omyacarb)</i>								
Q = 10	100	75	72	59.0E-12	7,5/7,7	6,4/6,9	174/295	962/1021
<i>Nepigmentovaná epoxyesterová pryskyřice</i>								
–	100	59	46	18.0E-10	–	3,8/3,7	–	91/139

Pozn.: CFMÚ – celková fyzikálně-mechanická účinnost



Obr. 2. Ukázka vzorků po expozici v SO_2 prostředí; a) STA 3% a b) PTA 1% po 1584 hodinách; c) STA 3% a d) PTA 1% po 2352 hodinách

Fig. 2. Demonstration of samples after exposure to SO_2 environment a) STA 3% and b) PTA 1% after 1584 hours; c) STA 3% and d) PTA 1% after 2352 hours

kde veškeré hodnoty dosahují 100% vlastností. Aby bylo možné přesněji zhodnotit vlastnosti pigmentů v organickém povlaku, byly vzorky nátěrových filmů umístěny také do prostředí směsi elektrolytu NaCl a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ po dobu 672 hodin. Jediná změna nastala v přilnavosti nátěrového filmu, kde nátěr svojí přilnavost ztrácel. Ztráta adheze byla způsobena i nižší (poloviční) suchou tloušťkou nátěrového filmu a typu podkladového panelu, který byl prioritně určen pro mechanické, nikoliv korozní zkoušky. Antikorozi zkoušky byly provedeny ve dvou časových intervalech 1584 hodin a 2352 hodinách. Autoři článku se zaměřili na stabilizaci vzorků a korozních projevů v čase, kde hlavní otázka byla: Jak délka expozice v korozním prostředí SO_2 ovlivní antikorozi účinnost zkoumaných vzorků. První výstup ze zkoumaného prostředí byl po 1584 hodinách, kde nejvyšší antikorozi účinnost 96 % vykazoval vzorek STA 3 %. V případě PTA byla nejodolnější hodnota 1 %.

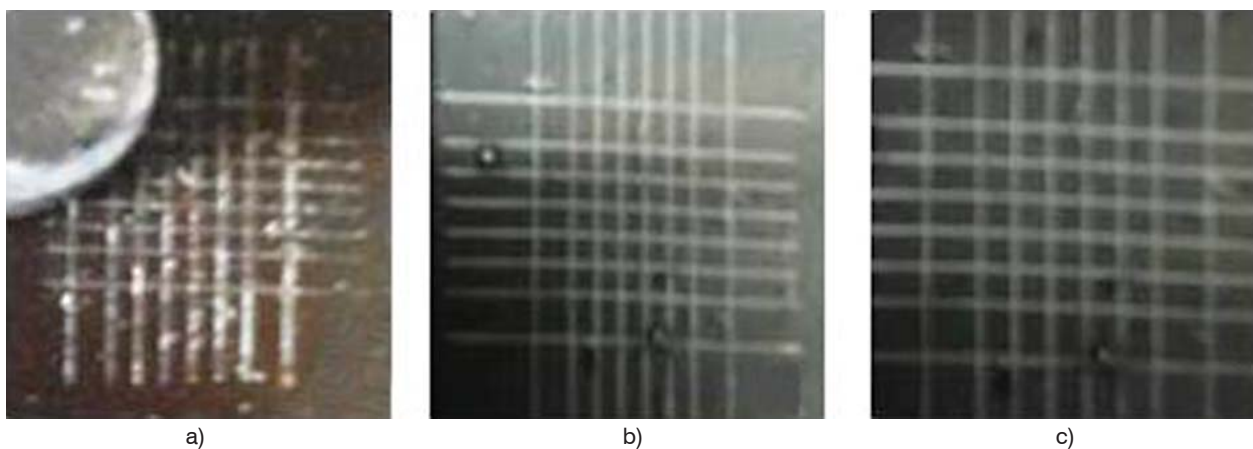
Tvorba puchýřů v ploše po 1584 hodinách byla na stupnici ASTM v oblasti F (Few – nejnižší četnost) s hodnotou 6 Po zvýšení doby expozice na 2352 hodin hodnota velikosti puchýřů poklesla k hodnoticímú číslu 4, tedy došlo ke zvětšení puchýřů; popř. tam kde se puchýře netvořily, nyní vznikaly (Obr. 2). Znatelný rozdíl nastal u pozorování puchýřů v řezu, kde četnost byla stejná nebo dokonce nižší. Při OKP 5 % se puchýře v řezu přestaly tvořit úplně a došlo k ustálení hodnot antikorozi účinnosti. Pokud se antikorozi účinnost PTA a STA porovná v čase, u PTA nedocházelo k tak výraznému poklesu hodnot ($81 \pm 2 \%$), což je možné podpořit hodnotami vodo-rozpustných látek, kdy v případě PTA, ani za zvýšených teplot nedocházelo k jejich dalšímu vylučování. Tím došlo ke stabilizaci nátěrového systému a zároveň byla zastavena zpětná deprotonace PANI systému.

Po 1584 hodinové expozici vzorků byla provedena mřížková zkouška pro ověření stupně přilnavosti nátěru

k podkladovému kovu (Obr. 3). Mřížková zkouška byla zvolena záměrně z důvodu nesplnění odolnosti v případě prostředí $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a test byl proveden na regulérní tloušťce suchého nátěrového systému $80 \pm 10 \mu\text{m}$. Adheze nátěru zůstala vynikající, pouze v případě nepigmentované epoxyesterové pryskyřice došlo ke snížení adheze ze stupně 0 na stupeň 3. Obecně lze říci, že pigmentové prášky na bázi HPAs mechanické vlastnosti nátěrového filmu zachovávají jako před vystavením vzorků vlivu prostředí, a v případě expozice, jeho mechanické vlastnosti zlepšují.

ZÁVĚR

Byly připraveny nátěrové hmoty s obsahem HPAs. Testovány byly dvě heteropolykyseliny, PTA a STA. Jako srovnávací vzorky byly využity nátěrové filmy s obsahem samotného plniva CaCO_3 a nepigmentovaná epoxyesterová pryskyřice. Samotná pryskyřice vykazovala dobré mechanické vlastnosti, ale v průběhu expozice v prostředí SO_2 ztrácela adhezi k podkladovému kovu. Tomuto poklesu lze zabránit přidávkem HPAs do nátěrového systému. Testovány byly 4 rozdílné objemové koncentrace 0,5; 1; 3 a 5 %. Z každé objemové řady byla korozními testy vyhodnocena koncentrace, která podkladovému kovu poskytuje nejvyšší formu antikorozi ochrany. Pro STA se jednalo o objemovou koncentraci 3 %, v případě PTA 1 %. Přesné složení ochranných účinných látek (na kovovém podkladu) není dosud známo, autoři předpokládají výskyt komplexních sloučenin fosforečnanového, křemičitanového a wolframového typu (dle lit. 18). Využití PTA je výhodnější po ekonomické stránce, kdy tento pigment plní roli antikorozi pigmentu již při nízké koncentraci a navíc stabilizuje nátěrový systém, tak aby nedocházelo ke zpětné deprotonaci původního dopovaného polyanilinového řetězce.



Obr. 3. Mřížková zkouška vzorků - expozice v prostředí SO_2 po dobu 1584 hodin - a) nEP, b) STA 0,5%, c) PTA 1% (vzdálenost jednotlivých řezů 2 mm)

Fig. 3. Cross-cut test of samples - the exposition into SO_2 environment - a) nEP, b) STA 0,5%, c) PTA 1% (distance of each cut 2 mm)

Poděkování

Autoři děkují za provedení SEM analýzy Centru materiálů a nanotechnologií financovaného z grantu LM2015082 a CZ.1.05/4.1.00/11.0251 Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

LITERATURA

- Schauer, T.; Joos, A.; Dulog, L.; Eisenbach, D.: Protection of iron against corrosion with polyaniline primes. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 20–27.
- World Steel Association, Belgium. www.worldsteel.org (accessed Sept 23, 2016).
- Deshpande, P.; Jadhav, N.; Gelling, V.; Sazou, D.: Conducting polymers for corrosion protection: a review. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11*, 473–494.
- Kalendova, A.; Rysanek, P.; Nechvilova, K.: Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester resin-based coatings. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 147–163.
- Yang, X.; Li, B.; Wang, H.; Hou, B.: Anticorrosion performance of polyaniline nanostructures on mild steel. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 267–271.
- Kohl, M.; Kalendova, A.: Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 96–107.
- Navarhian, A.; Joulazzadeh, M.; Karimi, F.: Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 347–353.
- Montheo, A. J.; Santos Jr., J. R.; Venancio, E. C.; Mattoso, L. H. C.: Influence of different types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of polyaniline films. *Polymer* **1998**, *39* (26), 6977–6982.
- Sun, J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.: Characterization of a proton conductor based on silicotungstic acid. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1673–1678.
- Kozhevnikov, I. V.: Catalysis by heteropoly acids and multi-component polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198.
- Noritaka, M.; Makoto, M.: Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 199–217.
- Chakrabarty, M.; Mukherji, A.; Mukherjee, R.; Arima, S.; Harigaya, Y. A.: Keggin heteropoly acid as an efficient catalyst for an expeditious, one-pot synthesis of 1-methyl-2-(hetero)arylbenzimidazoles. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 5239–5242.
- Monopoli, V. D.; Pizzio, L. R.; Blanco, M. N.: Polyvinyl alcohol-polyethyleneglycol blends with tungstophosphoric acid addition: Synthesis and characterization. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 331–336.
- Choi, J. H.; Kang, T. H.; Song, J. H.; Bang, Y.; Song, I. K.: Redox behavior and oxidation catalysis of $HnXW_{12}O_{40}$ ($X = Co^{2+}, B^{3+}, Si^{4+},$ and P^{5+}) Keggin heteropolyacid catalysts. *Catalysis Communications* **2014**, *43*, 155–158.
- Nikoofar, K. Silicotungstic acid ($H_4SiW_{12}O_{40}$): An efficient Keggin heteropoly acid catalyst for the synthesis of oxindole derivatives. *Arabien Journal of Chemistry* **2014**, *139*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.008>.
- Huang, M. Y.; Han, X. X.; Hung, Ch. T.; Lin, J. C.; Wu, P. H.; Wu, J. C.; Liu, S. B.: Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. *J. Catal.* **2014**, *47*, 42–51.
- Mosa, J.; Duran, A.; Aparicio, M.: Epoxy-polystyrene-silica sol-gel membranes with high proton conductivity by combination of sulfonation and tungstophosphoric acid doping. *J. Membr. Sci.* **2010**, *36*, 135–142.
- Xu, Y. D.: *Journal East China Inst. Chemical Technology* **1981**, *2*, 13.