

HETEROPOLYKyseliny JAKO NOVÝ ANTIKOROZNÍ PIGMENT V ORGANICKÝCH NÁTĚRECH

HETEROPOLY ACIDS LIKE NEW ANTICORROSION PIGMENT IN ORGANIC PAINTS

Kateřina Nechvílová, AndrĚa Kalendov

Univerzita Pardubice, FCHT, Odd. Organických povlaků a nátĚrových hmot, Studentsk 95, 523 10,
Katerina.Nechvilova@student.upce.cz

Abstrakt

PřispĚvek se zabývá heteropolykyselinami jako novými mořnmi dopanty vodivých polymerů, kter se dějí využít jako antikorozní pigmenty pro ochranu ocelových povrchů. NovĚ připraven pigmenty, křemičito-wolframov a fosfo-wolframov heteropolykyseliny, byly charakterizovány pomocí hustoty, olejového čísla, kde na základĚ tĚchto hodnot byla sestavena objemov koncentrační řada 0,5; 1; 3 a 5 % pigmentu v epoxyesterov pryskyřici jako pojivu. NtĚrov hmoty byly aplikovány na zkuřebn panely, kde byly provedeny mechanick a korozn testy. StĚěžejn zkouřkou byla expozice vzorků v prostředí ve vlhké atmosféře s obsahem oxidu siřičitého. Dalř důležitou testem bylo promĚření mĚrn elektrické vodivosti a stanoven koroznch ubytk materiálu. Vyhodnocením korozním projev na vzorcích a ocelových podkladech po 1584 hodinách expozice dosahuje křemičito-wolframov heteropolykyselina vyřř antikorozn uinnosti. Při expozici vzork po dobu 2352 hodinách byla ale stabilnĚjř fosfo-wolframov heteropolykyselina, u kter nedocházelo k takov mře deprotonace, jako u jejho zkoumaného protĚjřku.

Abstract

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.

vod

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 poskytnut SvĚtovou ocelářskou asociací]. Aby bylo mořn ocel efektivnĚ využít, je dležit její povrchov ochrana vůči korozním vlivům okolí [3]. Jedním mořnm 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 sole, 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 známé 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 Kegginovy 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 $M_n[PFeMo_xO_y]$, 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 epoxysterová 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

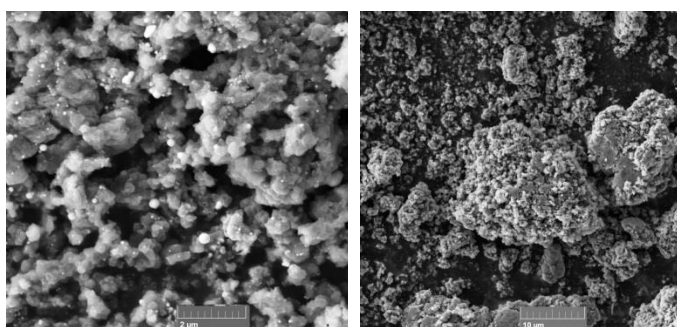
Zrychlené korozní testy byly provedeny na ocelových panelech o rozměru 152 mm x 102 mm x 0.8 mm. Každý vzorek byl opatřen svislým zkušebním řezem (dle ČSN EN ISO 12944-6) pomocí řezného nástroje (ISO 2409) tak, aby došlo k záměrnému proříznutí nátěrového filmu až na podkladový substrát. Tento řez sloužil k pozorování korozních projevů v dané oblasti.

Vzorky byly vystaveny korozní atmosféře SO₂ 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: 8 hodinová expozice v atmosféře SO₂ s kondenzací při teplotě 36 ± 2 °C a 16 hodin oschnutí vzorků při teplotě 23 ± 2 °C. Při plnění 1L SO₂ 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 μS.cm⁻¹. Tato hodnota se 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.



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 (2μm scale); b - PTA (10 μm scale)

Paradoxně hodnota korozního úbytku výluhu pigmentového prášku PTA byla vyšší, než u STA, pravděpodobně z důvodu vyšší měrné elektrické vodivosti i hodnoty pH, či-li vyššího obsahu korozně působících iontů. Rozdíl nastává až po aplikaci pigmentu do epoxysterové pryskyřice, kde rozdíl hodnot nebyl tak rozdílný a hodnoty se dorovnal na stejnou úroveň. Pro porovnání a objasnění souvislostí bylo proměřeno i samotné plnivo CaCO₃, které nemá antikorozi vlastnosti a v nátěrové hmotě plní bariérovou funkci.

Tab. 1: Charakterizace připravených pigmentů

Tab. 1: Characterization of prepared pigments

OKP hm%	Hustota	Olej číslo,	KOKP	Rozpustnost ve vodě		X _{M pig.}	X _{M film}
	při 23°C g,cm ⁻³	(lněný olej) g,(100g) ⁻¹	%	při 23 °C %	při 100 °C %	po 15 dní %	po 15 dní %
STA (Křemičito-wolframová heteropolykyselina)							
0,5							0,18
1							0,18
3	1,593	73,1	44,4	0,744	0,960	20,95	0,15
5							1,64
PTA (Fosfo-wolframová heteropolykyselina)							
0,5							0,22
1							0,18
3	1,513	104,0	37,2	0,429	0,429	36,07	0,18
5							1,46
CaCO₃ (Omycarb)							
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

Připravené organické nátěrové hmoty byly aplikovány na ocelové panely, kde byly testovány fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrových filmů. Tyto filmy byly testovány ve 30 dní po aplikaci na ocelovém panelu, 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 (NH₄)₂SO₄ 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 SO₂ 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 %.

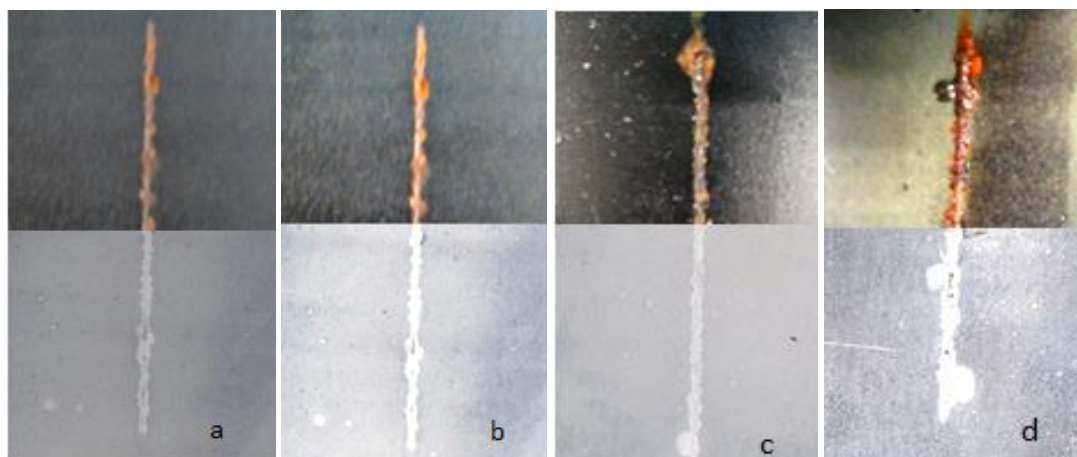
Tab. 2: Vlastnosti zkoumaných vzorků

Tab. 2: Properties of the examined samples

OKP	CFMÚ	Antikoroziční účinnost		Korozní rychlost mm.rok ⁻¹	pH _{pig.}	pH _{film.}	χ _{pig.}	χ _{film.}
		v 30. dni	SO ₂ (1584h)					
hm%	%	%	%		± 0.01 %		± 0.5 %	μS.cm ⁻¹
STA (Křemičito-wolframová heteropolykyselina)								
0,5	100	85	82	69.0 E-12		6,5/6,6		537/621
1	100	88	73	69.0E-12	4,4/4,8	6,6/6,7	475/1219	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
PTA (Fosfo-wolframová heteropolykyselina)								
0,5	100	83	82	36.0E-11		6,5/6,8		675/774
1	100	89	83	75.0E-12	4,7/5,4	6,5/6,9	1022/1380	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
CaCO₃ (Omycarb)								
Q = 10	100	75	72	59.0E-12	7,5/7,7	6,4/6,9	174/295	962/1021
Nepigmentovaná epoxysterová pryskyřice								
-	100	59	46	18.0E-10	-	3,8/3,7	-	91/139

Pozn.: CFMÚ - celková fyzikálně-mechanická účinnost

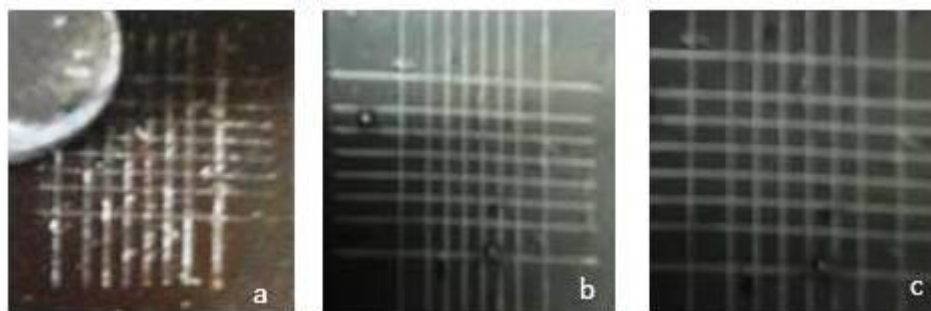
Tvorba puchýřů v ploše po 1584 hodinách byla na stupnici ASTM v oblasti F (Few - nejnižší četnost) s hodnotou 6 Po zvýšení doby expozice na 2532 hodin hodnota velikosti puchýřů poklesla k hodnotícímu číslu 4, tedy došlo ke zvětšení puchýřů; popř. tam kde se puchýře netvořily, nyní vznikaly, Obr. 2. Znatelný 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 antikoroziční účinnosti. Pokud se antikoroziční účinnost PTA a STA porovná v čase, u PTA nedocházelo k tak výraznému poklesu hodnot (81 ± 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.



Obr. 2: Ukázka vzorků po expozici v SO₂ 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 SO₂ environment a) STA 3% and b) PTA 1% after 1584 hours; c) STA 3% and d) PTA 1% after 2352 hours

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 (NH₄)₂SO₄ a test byl proveden na regulérní tloušťce suchého nátěrového systému 80 ± 10 μm. 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.



Obr. 3: Mřížková zkouška vzorků - expozice v prostředí SO₂ 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 SO₂ environment - a) nEP, b) STA 0,5%, c) PTA 1% (distance of each cut 2 mm)

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 CaCO₃ a nepigmentovaná epoxyesterová pryskyřice. Samotná pryskyřice vykazovala dobré mechanické vlastnosti, ale v průběhu expozice v prostředí SO₂ 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.

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

- [1] Schauer, T.; Joos, A.; Dulog, L.; Eisenbach, D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primes. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33*, 20–27.
- [2] World Steel Association, Belgium. www.worldsteel.org (accessed Sept 23, 2016).
- [3] Deshpande, P.; Jadhav, N.; Gelling, V.; Sazou, D. Conducting polymers for corrosion protection: a review. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11*, 473–494.
- [4] Kalendova, A.; Rysanek, P.; Nechvilova, K. Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester resin-based coatings. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *86*, 147–163.
- [5] Yang, X.; Li, B.; Wang, H.; Hou, B. Anticorrosion performance of polyaniline nanostructures on mild steel. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 267–271.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Sun, J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. Characterization of a proton conductor based on silicotungstic acid. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1673–1678.
- [10] Kozhevnikov, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198.
- [11] Noritaka, M.; Makoto, M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 199–217.
- [12] 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.
- [13] Monopoli, V. D.; Pizzio, L. R.; Blanco, M. N. Polyvinyl alcohol-polyethylenglycol blends with tungstophosphoric acid addition: Synthesis and characterization. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 331–336.
- [14] Choi, J. H.; Kang, T. H.; Song, J. H.; Bang, Y.; Song, I. K. Redox behavior and oxidation catalysis of H_nXW₁₂O₄₀ (X = Co²⁺, B³⁺, Si⁴⁺, and P⁵⁺) Keggin heteropolyacid catalysts. *Catalysis Communications* **2014**, *43*, 155–158.
- [15] Nikoofar, K. Silicotungstic acid (H₄SiW₁₂O₄₀): An efficient Kegging 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>.

[16] 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.

[17] 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.

[18] Xu, Y. D. *Journal East China Inst. Chemical Technology* **1981**, *2*, 13.