

수전해용 술폰화 폴리에테르 에테르 케톤과 고정된 TPA 고분자 복합막의 제조 및 특성

차진산¹ · 윤영오¹ · 김민진¹ · 김보영¹ · 문상봉² · 정장훈^{1†}

¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Preparation and Characterization of TPA Captured CL-SPEEK Polymer Composite Membranes for Water Electrolysis

JINSAN CHA¹, YOUNGYO YOON¹, MINJIN KIM¹, BOYOUNG KIM¹, SANG-BONG MOON², JANG-HOON CHUNG^{1†}

¹Department of Chemistry, Myongji Univ, Yongin Campus, Nam-dong, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

²Elchem Tech Co., Ltd, World Merdiang 2 Cha, Gasan-dong, Geumchun-gu, Seoul, Korea

†Corresponding author :
chungjh@mju.ac.kr

Received 24 January, 2017
Revised 17 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> Polyether ether ketone (PEEK) composite including tungstophosphoric acid(TPA) membranes have been intensively investigated for polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE) and thus covalently linked sulfonated polyether ether ketone (CL-SPEEK) with captured TPA composite membranes were prepared and characterized. Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) was prepared in sulfonation of PEEK and was cross-linked with 1,4 diiodobutane. The carbonyl group of SPEEK was reduced with NaBH₄ and 3-isocyanatepropyltriethoxysilane (ICPTES) was added. The TPA captured composite was prepared in reaction of TPA with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS). The polymer composite membranes showed better thermostability and electrochemical properties than SPEEK. The membranes were prepared by sol-gel casting method. The polymer composite membrane featured 0.1285 S/cm of proton conductivity at 80 °C and outstanding durability.

Key words : PEMWE(고분자 전해질 막 수전해), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Covalently linked(공유 결합), Proton conductivity(수소 이온 전도도)

1. 서론

지금 주요에너지원은 석유 및 석탄 등의 화석 연료이다. 화석 연료는 매장량이 한정되어 있고 환경오염을 초래하기 때문에 현재와 미래의 에너지원은 수

소에너지와 연료전지 등이 포함된 신에너지와 우리가 흔히 알고 있는 풍력, 조력, 수력 등 재생에너지로 점점 변화하고 있는 추세이다. 그 중 신에너지인 수소 에너지는 환경오염이 없고 기체, 액체로서 수송 및 저장이 용이할 뿐 만 아니라 수소를 생산하는 원

료인 물이 지구상에 풍부하기 때문에 미래에 핵심이 될 청정에너지원 중 하나로 꼽힌다.

수소를 생산하는 방법으로는 알칼리 수전해, 고온 수증기 전해 기술, 고체 고분자 전해질 막 수전해가 있다. 알칼리 수전해는 전류 밀도가 낮고 운전 온도가 높은 단점이 있다. 그리고 고온 수증기 전해 기술도 운전 온도가 높다는 단점이 있다. 하지만 고분자 전해질 막 수전해(PEMWE: polymer electrolyte membrane water electrolysis)를 통해서 다른 방법에 비해 매우 고순도의 수소를 얻을 수 있고, 셀(cell)의 운용에 있어서도 효율이 높다. 그리고 다른 장치보다 운전 온도가 낮고 전류 밀도가 높으며 시스템 구성이 간단하고 간헐운전이 가능하다.

현재 PEMWE에 가장 많이 사용하고 있는 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)은 Dupont 사의 Nafion이다. Nafion은 과불소계 고분자 전해질 막으로 제조 공정이 복잡하여 고가에 공급이 되고 있다. 또한 불소의 함량이 높아 환경오염을 초래하며, 고온에서 막의 탈수 현상으로 인해 이온 전도도의 감소 및 높은 연료 투과도로 80°C 이상의 PEMWE에서 효율감소로 사용이 제한된다. 이와 다르게 과불소계 고분자 전해질 막인 Nafion보다 저렴하고 제조 공정이 쉬우며 친환경적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱을 모체로 한 탄화수소계열의 poly-ether ether ketone (PEEK), polybenzimidazole (PBI), polysulfone (PS)과 같은 물질들이 Nafion을 대체하기 위해 연구가 진행이 되고 있다^{1,2)}.

고분자 전해질 막에 있어서 중요한 성능인 수소 이온 전도도를 증가시키기 위해 높은 산성도와 이온 전도도를 가진 Super-ionic인 다양성자 산(heteropoly-acid, HPA)이나 silca, grahene oxide와 같은 다른 물질들을 첨가하기도 한다^{3,4)}. 막이 친수성을 가지거나 음이온으로 구성된 작용기가 많아질수록 막의 이온 전도도가 증가하기 때문에 본 연구에서는 poly ether ether ketone (PEEK)를 술폰화(sulfonation)하여 막의 이온 전도도를 증가시켰다.

Super-ionic인 다양성자 산(heteropoly acid)은 막의 수소 이온 전도도를 증가시키지만 물의 높은 용

해도로 인해 장시간 사용 시 막 밖으로 빠져나오게 되는 침출 현상이 일어나게 된다. 이런 침출 현상을 방지 하기 위해서 HPA의 양성자를 Cs 등 금속 이온으로 치환하여 격자 엔탈피를 상승시켰으며, 그 결과 침출 현상이 낮아지는 결과를 보였다^{5,6)}.

Uma Thanganathan 등은 모체인 poly vinyl alcohol (PVA)에 silane 계열 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS), glycidloxypropyl trimethoxysilane (GPTES)를 첨가하여 heteropoly-acid인 TPA와 PVA간의 결합을 유도하였다. 그 결과막의 안정성과 수소 이온 전도도와 열적 안정성이 크게 향상되었다고 보고되었다⁷⁾.

본 연구에서는 비불소계 고분자를 이용하여 내열성과 기계적 강도, 전기화학적 특성이 우수한 PEEK를 술폰화(sulfonation)하여 SPEEK를 제조하였다. 그리고 SPEEK의 Carbonyl group을 환원시켜 약 30% 환원된 SP30을 제조하였고, Silane 간의 결합을 유도하기 위해 ICPTES를 첨가하여 가교 site을 만들었다. 수소 이온 전도도를 향상시키기 위해 heteropoly-acid인 TPA를 첨가하였고, MPTMS를 첨가하여 TPA를 SPEEK와 결합하여 침출을 방지하고자 하였다.

2. 실험

2.1 부분 환원된 SPEEK-30 (SP30) 제조

본 연구실에서 앞서 보고된 논문에 기재된 실험 방법과 동일하게 SPEEK를 제조하였고⁸⁾, 앞서 제조한 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 Carbonyl group (C=O)을 부분환원 시켜주기 위해 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4 g을 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99%, Sigma aldrich)를 용매로 하여 10 wt%으로 완전히 용해시켰다. 용해된 용액에 환원제인 NaBH₄ (9%, Sigma aldrich)를 첨가하여 상온에서 24시간 동안 환원 반응을 진행하였다. DS (degree of sulfonation)에 따라 HSPEEK (high DS, 70~75%), MSPEEK (medium DS, 60~65%), 및 LSPEEK (Low DS, 50~55%)를 제조하였다. 그 이후 환원반응을 종결시키기 위하여 methyl alcohol (99.5%, Samchun pure chem.) 3 mL를 첨가하여 약

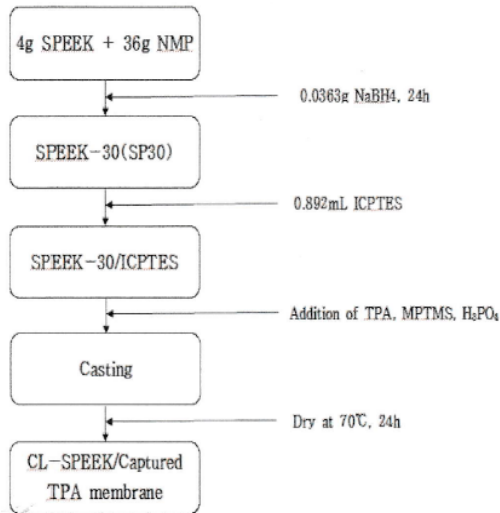


Fig. 1. Schematic preparation procedure CL-SPEEK/Captured TPA membrane

30% 환원된 SPEEK-30(SP30)를 제조하였다⁹⁾.

2.2 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막 합성

제조된 SPEEK-30(SP30)에 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (ICPTES, 99%, Sigma aldrich) 0.89 mL를 첨가하여 가교 Site을 만들었다. 그 이후 TPA를 30 wt%의 비율로 첨가하여 균일하게 혼합이 될 수 있도록 충분히 교반 시켜 준다. 교반 끝난 용액에 H₃PO₄(99%, Samchun pure chem.) 1 mL와 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) 0.64 mL를 첨가 한 후에 24시간 동안 교반시켜 준다. 그 다음에 1,4-diiodobutane (99%, Sigma aldrich)을 이용해 3시간 동안 가교한 후, 수평을 맞춘 glass plate에 sol-gel 용법으로 막을 70°C에서 24시간 동안 건조시켜 casting 하였다. 건조가 완료된 막은 남아 있는 설핀기를 설핀기로 치환시키기 위해 1M H₂SO₄ 용액에 24시간에 넣었다. 자세한 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 합성 방법 및 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막 분석

SPEEK를 모체로 한 고분자에 각 작용기들의 도입 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기

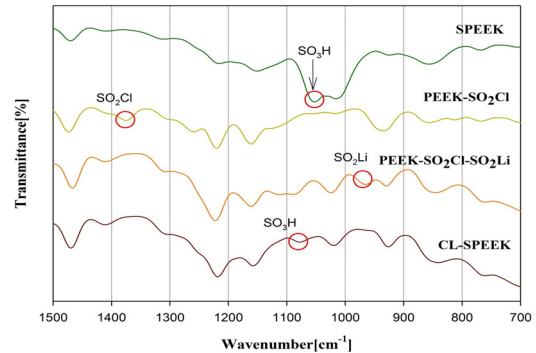


Fig. 2. FT-IR spectra of SPEEK, SPEEK-SO₂Cl, SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li and CL-SPEEK membranes

(BOMEM, MB104)를 사용하였다.

막의 열적 내구성은 열 · 질량 분석기(Mettler Toledo, DSC 823e)를 사용하여 측정하였으며, 막의 표면 상태와 표면 성분을 알아보기 위해 전계방사형주사 전자 현미경(SU-70, Hitachi) 및 EDXS(Energy X-MaxN, Horiba)를 사용하였다.

막의 이온 전도도와 면적 저항 측정은 LCR meter (SR 715, SRS)를 사용하여 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 100°C에서 건조 후 막의 무게를 측정하여 계산하였다.

막의 내화학적 특성을 알아보기 위하여 Fenton 용액(3 ppm FeSO₄ + 5 wt % H₂O₂)을 제조하여 막이 라디칼에 의해 파괴되는 시간을 측정하였다.

막의 침출 특성을 확인하기 위해 55°C, 증류수에 제조한 막을 24시간 넣어두었다. 그 이후 막을 꺼내고 나서 UV-Vis 분광기를 이용하여 용액의 최대흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도는 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 침출된 TPA의 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 물리적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 2는 CL-SPEEK 고분자 전해질 막의 제조 과정의 각 단계에서 작용기의 도입과 변화를 확인한 FT-IR 그래프이다.

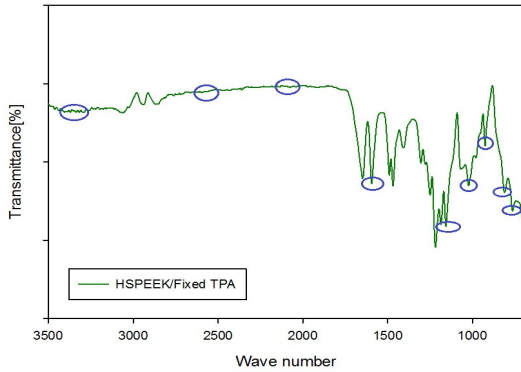


Fig. 3. FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/Captured TPA composite membrane

첫 번째로 1080 cm⁻¹ 부근에 SO₃ 대칭 신축 진동 Peak를 통해 PEEK의 sulfonation을 확인하였다.

두 번째는 1360~1385 cm⁻¹에서의 비대칭 신축 진동 Peak를 통해 -SO₂Cl가 도입되었다는 것을 확인하였고, 세 번째는 980 cm⁻¹에서의 S=O의 신축 진동을 통하여 -SO₂Li의 도입을 확인하였다. 마지막으로 980 cm⁻¹의 peak가 사라지는 것으로, 1, 4-diiodobutane에 의한 공유가교 결합을 확인하였다.

Fig. 3는 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 FT-IR 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 1024 cm⁻¹에서 -SO₃H 그룹의 붐우리를 확인하였고 895, 974, 816 cm⁻¹에서 각각 TPA의 W-Oc-W, W=Ot, W-Oe-W의 비대칭 신축 진동을 확인하였다. 그리고 2270 cm⁻¹에서는 ICPTES의 O-C=N의 peak가 없고 1684 cm⁻¹에서 O-CO-NH의 peak가 있는 것으로 보아 ICPTES의 O-C=N과 SP30의 -OH의 결합이 이루어졌다고 확인할 수 있다.

1129 cm⁻¹에서는 Si-O-Si의 peak가 나타나므로 ICPTES와 MPTMS 간의 Silane bridge가 형성되었다고 볼 수 있다^{10,11}). 2565 cm⁻¹에서는 MPTMS의 -SH 그룹의 peak가 보이지 않으므로 TPA와 MPTMS 간의 결합이 이루어져 있다고 볼 수 있다. 마지막으로 3400 cm⁻¹는 반응하지 않은 SP30의 -OH 그룹이 남아있는 것으로 보인다¹²).

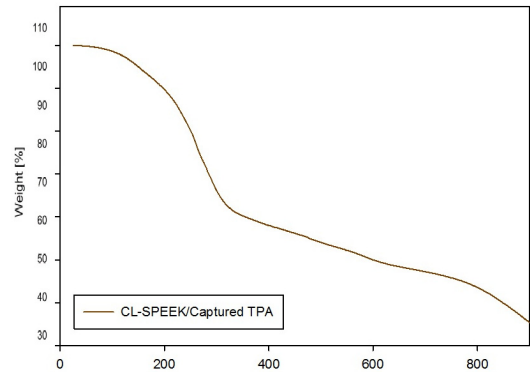


Fig. 4. TGA data of CL-SPEEK/Captured TPA composite membrane

Table 1. EDXS of CL-SPEEK/Captured TPA membrane composite membrane

Content (%)	C	O	S	Si	W
CL-SPEEK	69.2	25.3	4.5	-	-
HSPEEK/Captured TPA	59.2	29.8	6.4	3.4	1.2
MSPEEK/Captured TPA	48.1	43.0	5.7	3.0	1.1
LSPEEK/Captured TPA	58.7	32.5	5.3	2.3	1.2

3.1.2 TGA, SEM & EDXS

Fig. 4는 제조한 막의 TGA를 측정한 결과이다. 먼저 30~210°C에서 CL-SPEEK/Captured TPA 막에 함유된 수분 및 결합 수분의 증발로 인하여 질량 감소가 나타났다. 두 번째는 210~500°C에서 술폰기 그룹의 분해에 의한 질량 감소, 세 번째는 500~900°C에서 모체가 되는 고분자인 SPEEK의 backbone의 분해에 의한 질량 감소가 나타났다.

Fig. 5은 제조된 막의 표면의 그림이며, Table 1은 EDXS을 이용하여 막의 표면의 성분함량을 나타낸 표이다. SEM 이미지를 통해서 확인한 입자가 보통 TPA의 크기보다 크게 발견이 되었는데 그 이유는 반응하지 않은 TPA 입자 간의 응집작용 때문이다. EDXS 결과를 통해 TPA 및 Silane의 도입을 확인할 수 있었다. 각각 막에 Si와 W가 있는 것으로 보아 Silane bridge (Si-O-Si)와 TPA가 존재하는 결과를 보였고, DS값이 증가함에 따라 -SO₃H 그룹이 증가하므로 황(S)의 비율이 증가하는 결과를 보였다.

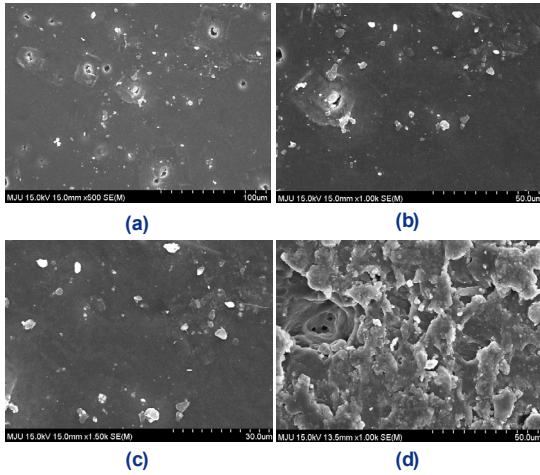


Fig. 5. SEM image of CL-SPEEK/Captured TPA composite membranes (a)~(c) SEM image of plane-view, (d) cross-section view

3.1.3 팽윤율 및 흡수율

팽윤율은 제조된 막의 건조 전과 후의 부피를, 또한 흡수율은 막의 건조 후의 무게를 이용하여 계산하였다. PEEK의 sulfonation의 정도에 따라 실험을 진행한 결과 DS (degree of sulfonation)가 증가함에 따라 $-SO_3H$ 그룹이 많아지게 되서 팽윤율과 흡수율이 증가하는 결과를 보였다.

3.2 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 전기 화학적 특성

CL-SPEEK와 HSPEEK-Captured TPA, MSPEEK-Captured TPA, LSPEEK-Captured TPA의 수소 이온 전도도를 Fig. 6에 나타내었다.

SPEEK는 $-SO_3H$ 그룹이 존재하므로 PEEK보다 수소 이온 전도도가 높다. $-SO_3H$ 그룹은 수소이온을 이동시킬 수 있기 때문에 수소 이온 전도도에 큰 영향을 미친다. 그리고 Super-ionic인 TPA도 수소 이온 전도도를 증가시키는 데 큰 역할을 한다. 실험 측정 결과, 수소 이온 전도도는 25°C보다 80°C가 더 높은 값을 가지는 것을 확인하였다. 이는 온도가 올라갈수록 분자 운동이 증가하여 수소 이온의 전달이 더 활발하게 일어나기 때문이다. 그리고 DS값이 증가할수록 수소 이온 전도도가 증가하는 경향을 보였

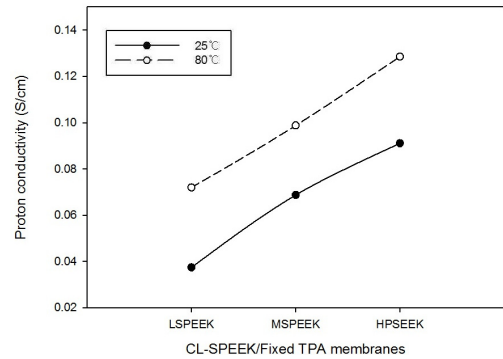


Fig. 6. Proton conductivity of CL-SPEEK/Captured TPA composite membranes

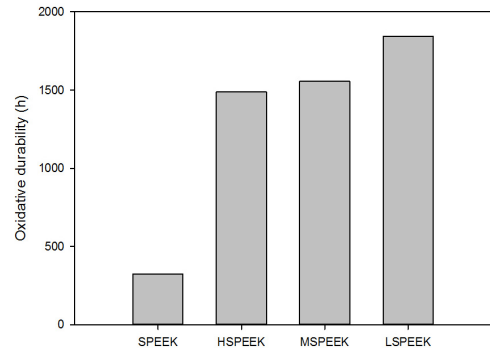


Fig. 7. Oxidative durability of CL-SPEEK/Captured TPA composite membranes

는데, 그 이유는 수소 이온 전도도에 큰 영향을 미치는 $-SO_3H$ 그룹의 함량이 증가하기 때문이다. 실험 결과 중에 가장 높은 수소 이온 전도도 특성을 보여주는 것은 CL-HSPEEK/Captured TPA composite membrane로 80°C에서 0.1285 S/cm를 보여주었다. 위의 결과를 통해 TPA를 첨가한 막이 첨가하지 않은 막보다 좋은 결과를 보였고, $-SO_3H$ 그룹을 증가시킬수록 높은 수소 이온 전도도를 갖는다는 것을 확인 할 수 있었다. 그래서 TPA와 $-SO_3H$ 는 수소 이온 전도도를 증가시키는 역할을 한다¹³⁾.

3.3 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 산화 내구성 특성

막의 산화 내구성을 측정하기 위해 Fenton test를 통해 막이 분해되는 시간을 측정하였다.

Fig. 7은 CL-SPEEK, CL-HPSEEK/Captured TPA,

Table 2. Bleeding out of TPA in accordance with CL-SPEEK/Cs-TPA/Captured TPA membranes

	TPA in membrane (g)	Bleeding out TPA (g)	Bleeding out TPA (%)
CL-SPEEK/TPA	0.0688	0.0069	10.07
CL-SPEEK/Cs-TPA	0.1014	0.0031	3.18
CL-SPEEK/Captured TPA	0.5931	0.0158	0.012

CL-MSPEEK/Captured TPA, CL-LSPEEK/Captured TPA에 대한 산화내구성 그래프이다. 수전해 시 발생하게 되는 radical에 의하여 막이 손상을 입기 때문에 막의 성능이 저하하게 된다. 그러므로 산화 내구성은 막에서 중요한 특성 중 하나이다. 아무것도 첨가 하지 않은 CL-SPEEK의 경우 324시간을 나타 내었다. DS 값이 증가할수록 낮아지는 산화내구성을 보였다. 그 이유는 DS 값이 증가할수록 -SO₃H 그룹이 많아지게 되서 물을 끌어당기는 능력이 증가하게 되고, 물에 의해 부피가 증가된 막 사이에 Fenton 용액이 더 잘 침투하여 막이 빠르게 분해되는 것으로 판단된다. 위의 결과로 보게 되면 가장 산화내구성이 좋은 막은 CL-LSPEEK/Captured TPA composite membrane으로 1844시간이다.

3.3 CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 침출 특성

복합막의 수소 이온 전도도를 향상시키기 위해서 TPA를 첨가하였다. TPA는 물에 대한 용해도가 높기 때문에 장시간 사용시 막 밖으로 나오게 되는 침출 현상이 일어난다. 이런 침출 현상을 방지하기 위해서 TPA의 양이온을 Cs으로 치환하였다. 그리고 다른 방법으로는 TPA를 모체인 SPEEK와 결합을 시켜 침출을 방지 하고자 하였다.

Table 2는 CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA, CL-SPEEK/Captured TPA composite membrane에 대한 침출 특성을 나타낸 표이다. CL-SPEEK/TPA 복합막보다 CL-SPEEK/Cs-TPA가 더 낮은 침출율을 보였고, CL-SPEEK/Captured TPA는 위의 막보다 더 낮은 0.012%의 침출율을 보였다.

막의 TPA, Cs-TPA를 첨가하는 것보다 SPEEK에

TPA를 결합시키는 방법이 침출을 방지하는데 더 좋은 방법으로 판단된다.

4. 결론

탄화수소계열 수전해용 전해질 막을 제조하기 위해 엔지니어링 플라스틱 고분자인 PEEK를 3개의 DS(72~75%: High, 62~65%: Medium, 52~55%: Low)로 sulfonation를 하여 SPEEK를 제조하였다. 제조한 SPEEK를 부분 환원시켜 주기 위해 환원제를 첨가하였고 그 이후 silane 계열인 ICPTES, MPTMS와 수소 이온 전도도를 향상시키기 위해 TPA를 첨가하였다. 위의 용액을 잘 교반시킨 후에 1,4-diiodobutane 가교제를 이용해 공유 가교 결합을 하여 sol-gel casting 방법을 통해 복합막을 제작 하였다. 복합막의 물리적, 화학적 특성을 확인할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

CL-SPEEK/Captured TPA 복합막의 경우 열적 안정성이 증가하여 수전해 운전 조건인 80~120°C에서 성능을 충분히 발휘할 수 있는 것으로 확인되었다.

DS의 값이 증가할수록 막의 수소 이온전도도와 함수율, 팽창율이 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 그중에서 DS 값이 High인 복합막의 경우 25°C에서 0.0911 S/cm, 80°C에서 0.1285 S/cm, 함수율은 32.78%, 팽창율은 41.46%로 가장 높은 값을 가진다.

산화내구성 또한 기존의 CL-SPEEK 복합막보다 더 좋은 내구성을 보였고, DS값이 증가할수록 산화내구성이 감소하는 경향을 보였고, 그중에서 가장 좋은 복합막은 1844시간으로 CL-LSPEEK/Captured TPA 복합막이다.

TPA의 침출현상을 방지하기 위해서 TPA와 SPEEK 간의 결합을 하였고, 침출 특성 결과 Cs-TPA보다 향상된 침출 방지를 보였다.

후 기

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행

한 연구 과제입니다(NO. 20153010041750).

References

1. M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: state of the art and technological perspectives", *J. power sources*, Vol. 100, 2001, pp. 171-187.
2. S. H. Kang, "Analysis of the World Energy Status and Hydrogen Energy Technology R&D of Foreign Countries", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 216-223.
3. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, "Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Heteropoly acids for Fuel Cell Applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 173, 2000, pp. 17-34.
4. Z. Jiang, X. Zhao, Y. Fu, and A. Manthiram, "Composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, 2012, pp. 24862-24869.
5. V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton, "Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEMFC operation", *Electrochimica Acta*, 50(5), 1181-1187(2005).
6. S. Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, "Proton Conductivity and fuel cell property of composite electrolyte consisting of Cs-substituted heteropoly acids and sulfonated poly(ether-ether ketone)", *J. Power Sources*, 195, 5822-5828 (2010).
7. Uma Thanganathan, Masayuki Nogami, "Synthesis of mixed composite membranes based polymer/HPA: Electrochemical performances on low temperature PEMFCs", *Journal of Membrane Science* 411-412(2012), 109-116.
8. H. Seo, "Synthesis and characterization of covalently cross-linked SPEEK/Cs-substituted Mosia/Ceria membranes with Mosia for water electrolysis", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 6, 2015, pp. 524-531.
9. Shaoguang Feng, Yuming Shang, guoshum Liu, Wenqi Dong, Xiaofeng Xie, Jingming Xu, V. K. Mathur, "Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells", *J. Power Sources*, 195, 6450-6458(2010).
10. Coe Wadelin, M. G. Mellon, "Extraction of Heteropoly Acids", *Anal. Chem.*, 25 (11), 1668-1673(1953).
11. Louis. Trudell, D. F. Boltz, "Indirect Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Silicon.", *Anal. Chem.*, 35 (13), pp 2122-2124(1963).
12. Wenjie SUI, Wenjie ZHANG, Xing ZHANG, Liguang QIN, Shusen PENG, Xuedong WU, Qunji XUE, "Influence of TEOS Content on Anti-corrosion Property of Mercapto Functional Organic Silane Based Sol-gel Coatings on Copper Alloy Surface", *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, Vol. 36 52-58.
13. Matachowski L., Drelinkiewicz A., Lalik E., Mucha D., Gil B., Brozekmucha Z., "The influence of reagent used for the precipitation of Cs₂HPW₁₂O₄₀ salt on its textural and catalytic properties.", *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 46-56(2011).