

聚苯胺-钼酸银复合材料的合成及抗菌性能研究

徐振华^{1a,1b}, 尹红^{1a,1b}, 方涛^{1a,1b,*}, 刘杰胜^{1a,1b}, 王源升^{1a,1b}, 谭晓明^{1a,1b}, 桂泰江²

(1. 武汉轻工大学 a. 土木工程与建筑学院; b. 海洋工程结构防护材料中试平台, 武汉 430023;

2. 青岛海洋化工研究院 海洋涂料国家重点实验室, 青岛 266071)

摘要: 利用均匀沉淀法在去离子水中合成钼酸银(Ag_2MoO_4)纳米晶体, 再通过化学原位聚合法合成了包覆状态的聚苯胺混合物。利用超声分散将 Ag_2MoO_4 纳米粒子分散到聚苯胺混合物中, 形成聚苯胺-钼酸银复合材料。将其应用于聚氨酯互穿网络涂层中, 利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射分析(XRD)和透射电子显微镜(TEM)对复合材料涂层进行表征, 证实合成了聚苯胺-钼酸银复合材料, 钼酸银能够在聚苯胺中均匀分散。通过平板菌落实验、细菌生长曲线实验、蛋白质渗漏实验和细菌碘化丙啶(PI)染色实验研究了复合材料在聚氨酯涂层的抗菌性能, 探究了聚苯胺-钼酸银复合材料对大肠杆菌(*E. coli*)与金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)抗菌性能的影响。

关键词: 均匀沉淀法; 钼酸银; 超声分散; 聚苯胺; 抗菌性能

中图分类号: O636.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4602(2025)04-0109-08

Synthesis and antibacterial properties of polyaniline-silver molybdate composites

XU Zhenhua^{1a,1b}, YIN Hong^{1a,1b}, FANG Tao^{1a,1b,*}, LIU Jiasheng^{1a,1b}, WANG Yuansheng^{1a,1b}, TAN Xiaoming^{1a,1b}, GUI Taijiang²

(1. a. School of Civil Engineering and Architecture; b. Pilot-scale Platform of Marine Engineering Structural Protective Materials, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao Institute of Marine Chemical Industry, Qindao 266071, China)

Abstract: In this study silver molybdate nanocrystals (Ag_2MoO_4) were synthesized via a homogeneous precipitation method in deionized water. Subsequently, polyaniline mixtures in the coated state were synthesized using chemical in situ polymerization. Ultrasonic dispersion was used to disperse Ag_2MoO_4 nanoparticles into the polyaniline mixture, resulting in the formation of polyaniline-silver molybdate composites. The composites were then used in PU-IPN (Polyurethane-Interpenetrating network) coatings and the coatings were characterized with FTIR, XRD and TEM. The results confirmed the synthesis of polyaniline-silver molybdate composites and the homogeneous dispersion of silver molybdate in polyaniline. This study also examined the antimicrobial properties of the composites used in polyurethane

收稿日期: 2024-01-02

基金项目: 海洋涂料国家重点实验室开放项目(GZ-23-002); 湖北省教育厅科研项目(B2022235); 湖北省科技厅支持企业技术创新发展项目(2021BAB071)

作者简介: 徐振华(1999—), 男, 浙江温州人。硕士, 研究方向为绿色建材抗菌性能。E-mail: 1848752709@qq.com。

* 通信作者: 方涛(1979—), 男, 湖北天门人。博士, 副教授, 主要从事有机高分子功能材料方面的研究。
E-mail: tfang@whpu.edu.cn。

coatings by conducting tests of the plate colony, bacterial growth curve, protein leakage and bacterial PI staining, exploring the impact of the polyaniline-silver molybdate composites on the antimicrobial properties of *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

Key words: homogeneous precipitation; silver molybdate; ultrasonic dispersion; polyaniline; antibacterial properties

海洋和地下井水系统的管道中存在着大量的细菌,这些细菌会粘附在涂层的表面,在生长代谢下产生酸性分泌物,引起局部氯化物富集从而腐蚀涂层,造成涂层局部缺陷破坏,使得涂层防护失效^[1]。为了防止金属腐蚀,大部分采用在基体表面涂覆有机涂层,然而涂层仅有防腐作用无法解决细菌对材料的破坏。因此,制备具有防腐抗菌多重性能的涂层对金属基材的保护是必要的。

常用的无机抗菌剂有铜、锌、银和钛等,其主要活性成分是金属阳离子^[2-3]。许多无机纳米材料如氧化锌、氧化铜,在抗菌方面都展现出优异的性能^[4-8]。纳米级的无机抗菌剂能够增加比表面积,增加与细菌的接触率,从而增强抗菌性能^[9]。银被证实是一种高效的持续性的抗菌剂,通过释放银离子破坏细菌的细胞壁并使其变形,还能去除微生物膜中脂类从而引起蛋白质变质,干扰DNA的合成^[10]。常用的金属离子根据抗菌能力进行排序,一般为 $Ag^+ > Hg^+ > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+}$ ^[11]。JIANG等^[12]利用溶胶-凝胶法合成复合纳米材料CuZnO@RGO,当RGO为15%时,复合材料的抗菌率高达99.70%。NAZARI等^[13]制备ZnO/还原氧化石墨烯复合材料,测试被涂覆织物的抗菌性能,仅添加3%的复合材料就能达到99%以上的抗菌效果。

银离子作为最高效的抗菌剂,只需添加少量就能起到很强的杀菌作用。此外,银能够源源不断地释放银离子,游离出的银离子能够杀灭周围的细菌,因此选择银系抗菌剂作为主要研究对象。钼酸银作为银的衍生物,在抗菌方面有较好的抗菌作用和应用前景^[14]。同时,二元金属钼酸盐还能够作为一种金属缓蚀剂,使金属腐蚀电位发生正移从而抑制金属阳极反应,提高金属耐蚀性能^[15-16]。但由于银系抗菌剂自身比重较大且表面能较高易团聚,难以在树脂中均匀分散,无法控制银离子释放与涂层的相容性问题,从而限制了银系抗菌剂在涂层中的应用。DENG等^[17]通过将纳米银嫁接到改性埃洛石纳米管上,使得纳米银能够负载在纳米管表面,减小粒子之间的团聚。ZHU等^[18]为了提高纳米银与树脂基体的相容性,将一些特殊的有机单元锚定在纳米银颗粒表面,减少纳米银之间的表面能从而解决粒子之间的聚集问题。然而,为了实现无机抗菌涂层高稳定分散仍需寻找低成本新型载体,提高无机纳米抗菌涂料的可控性。

本文通过原位乳液聚合,利用环氧树脂E-44与蓖麻油(CO)共同包覆聚苯胺(polyaniline, PANI)纳米粒子形成包覆层,阻止粒子之间的团聚,通过超声分散将合成的纳米钼酸银(Ag_2MoO_4)分散混入,解决了无机粒子分散性差的问题,形成了聚苯胺-钼酸银(PANI- Ag_2MoO_4)复合材料。将其应用于聚氨酯互穿网络(PU/IPN)涂层中,探究复合材料对涂层抗菌性能的影响。

1 实验

1.1 材料和试剂

硝酸银($AgNO_3$)、乙酸(CH_3COOH)、氢氧化钠($NaOH$)、钼酸钠(Na_2MoO_4)、蓖麻油(CO)、苯胺、十二烷基苯磺酸(DBSA)、过硫酸铵(APS)、环氧树脂E-44、苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、4,4-甲苯二异氰酸酯(MDI)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。大肠杆菌(*E. coli*)、金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)由上海保藏生物技术中心提供。研究使用的基材为5 cm×5 cm的马口铁板(0.275 mm厚)。

1.2 仪器及设备

ALPHA型傅里叶红外变换光谱仪(FTIR),德国BRUKER公司;JSM-IT500HR高分辨率扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL公司;JEOL-2100型透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司;D8型X射线衍射仪(XRD),德国BRUKER公司;X-8S型紫外分光光度计,METASH元析仪器;NIB-100荧光显微镜,

宁波永新光学股份有限公司。

1.3 纳米 Ag_2MoO_4 的合成

将少量 NaOH 溶于去离子水中,加入浓度为 36% 的 CH_3COOH 溶液,配制一定浓度的醋酸钠 (CH_3COONa) 水溶液。取少量 AgNO_3 溶于一定量的去离子水中,随后将 AgNO_3 水溶液滴加到 CH_3COONa 水溶液中,保持 40 °C 下恒温搅拌得到醋酸银 (CH_3COOAg) 沉淀,再通过恒压滴液漏斗缓慢地滴加 Na_2MoO_4 水溶液,反应 5 h,经过抽滤洗涤除去醋酸盐,最后置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h 得到 Ag_2MoO_4 粉末。

1.4 PANI 混合物的合成

将预先脱水干燥好的蓖麻油、环氧树脂 E-44 加入到三口烧瓶中充分搅拌 10 min,随后加入 DBSA 与部分纯水,恒温加热至 50 °C 并快速搅拌 30 min 对体系进行乳化。随后缓慢加入苯胺单体,继续搅拌 10 min,再将混合物转移至冰水浴中,并配置一定浓度的 APS 水溶液。待体系温度逐渐降低至 0 °C 时开始缓慢滴加 APS 水溶液,继续搅拌反应 6 h 后得到墨绿色 PANI 混合物,置于真空干燥箱中 60 °C 恒温 24 h 干燥至恒重,备用。

1.5 聚苯胺-钼酸银复合材料的合成

取一定量的 PANI 混合物,加入适量的二甲苯进行稀释,将干燥的 Ag_2MoO_4 按照不同质量比加入到 PANI 混合物中,超声分散 1 h 得到不同质量比的 PANI- Ag_2MoO_4 复合材料。

1.6 复合涂层的制备

取 1 个干净三口烧瓶,加入一定量的 MDI 与二甲苯,在 80 °C 下逐渐加入 CO,反应约 2 h 得到 MDI 预聚体,加入一定量的交联剂与环氧树脂 E-44,将制备的聚苯胺-钼酸银复合材料加入,并超声 40 min 使其分散均匀。将其静置一段时间待气泡排出后,使用洁净的毛刷刷涂在马口铁板表面,置于室内干燥 7 d,制备的涂层样品平均厚度为 $(100 \pm 10) \mu\text{m}$ 。加入的不同比例复合材料为实验样,对比样为不添加复合材料的纯 PU 涂层,不同比例复合材料的涂料配比如表 1 所示。

表 1 不同比例复合材料的涂料配比

复合涂料	PANI 含量/%	Ag_2MoO_4 含量/%
PU0	0	0
PU1	1	0.1
PU2	1	0.2
PU3	1	0.3
PU4	1	0.4

1.7 表征方法

通过 ALPHA 型 FTIR 对样品的结构进行表征,样品粒子通过研磨成细粉并与 KBr 粉末混合后压成片,在 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的透射模式获得 FTIR 光谱。利用 D8 型 X 射线衍射仪产生的 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射对样品进行 X 射线散射分析,在 $10 \sim 90^\circ$ 的 2θ 角度区间内收集相应的数据,扫描速度为 $4 (\text{°})/\text{min}$,步长为 0.02° 。通过 JEOL-2100 型透射电子显微镜观察分析样品粒子的形貌大小及分布状态。根据《抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果》(GB/T 21866—2008)的标准取 0.4 mL 浓度为 $(5 \sim 10) \times 10^5 \text{ cfu/mL}$ 经过活化处理的菌悬液滴在阴性对照板与样品涂层板上,在上面覆盖聚乙烯薄膜使菌均匀接触样品,置于灭菌培养皿中,在温度为 37 °C、相对湿度 $>90\%$ 的恒温恒湿培养箱中接触 24 h 后,用洗液对样品冲洗,将洗液进行稀释后接种于营养琼脂培养基中,在恒温恒湿培养箱培养 24 h 后对活菌进行计数,计算测试涂层抗菌率。利用 X-8S 紫外分光光度计测试细菌在 600 nm 处的 OD 值,研究样品涂层对不同细菌生长曲线的影响。蛋白质渗漏实验是检测细菌在 595 nm 处的 OD 值,研究细菌接触样品涂层后上清液水溶性蛋白泄露量的情况^[19]。细胞完整性实验利用 1 mg/mL 的碘化丙啶 (PI) 染料对细菌进行染色处理,并在 NIB-100 荧光显微镜下观察细胞完整性和染色情况。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

2.1.1 FTIR

由图 1 可以看出, 875 cm^{-1} 周围出现的谱带是由于 $(\text{MoO}_4)^{2-}$ 四面体内的 O 和 Mo 的反对称拉伸振动造成

的^[20-21],这是典型的氧化钼基材料的谱带^[22]。1631 cm^{-1} 区域周围的窄带与 CO_2 分子的不对称和对称 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸模式有关。此外,3734 cm^{-1} 处对应的是吸附在 Ag_2MoO_4 晶体表面水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 的拉伸振动特征峰^[23]。

图1中PU1、PU2、PU3和PU4曲线3320 cm^{-1} 附近对应的为 OH 的伸缩振动峰,2855和2927 cm^{-1} 处为 CH_3 和 CH_2 基团的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动,1412 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动,1509 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动,1725 cm^{-1} 处尖锐的强吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ 基团的特征吸收峰。而PU系列复合涂层原本在2270~2205 cm^{-1} 区间的 NCO 基团特征吸收峰不存在了,说明 NCO 基团均已参与了反应。

由于 $\text{PANI-Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合材料的加入量很少,在PU1、PU2、PU3和PU4复合涂层中其特征性的FTIR吸收峰变化不显著。图1中1306 cm^{-1} 处有特征峰,可能原因是 PANI 结构中苯环的 $\text{C}-\text{N}$ 的拉伸振动造成的。 PANI 中大量 $\text{N}-\text{H}$ 可与PU中 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键,且 PANI 链中的 $\text{N}-\text{H}$ 与 Ag_2MoO_4 颗粒之间存在物理相互作用,可以看到波数从3320 cm^{-1} 向较低波数轻微移动,说明了 PANI 与PU界面间存在氢键的相互作用^[24]。

2.1.2 XRD

Ag_2MoO_4 粒子与PU复合涂层的XRD图谱如图2所示。通过XRD分析证实了样品的结晶性质。由图2能够看到,制备的 Ag_2MoO_4 晶体在 2θ 值为27.1、31.8、33.3和38.6°分别对应(220)(311)(222)和(400)等晶面。此外,制备的 Ag_2MoO_4 与标准卡片数据PDF#08-0473的结果基本一致^[25]。当 Ag_2MoO_4 加入到纯PU-IPN基体中成为PU1、PU2和PU3后, Ag_2MoO_4 部分衍射峰变得微弱,可能是由于添加的含量过少以及有序度降低,导致特征峰值不明显。

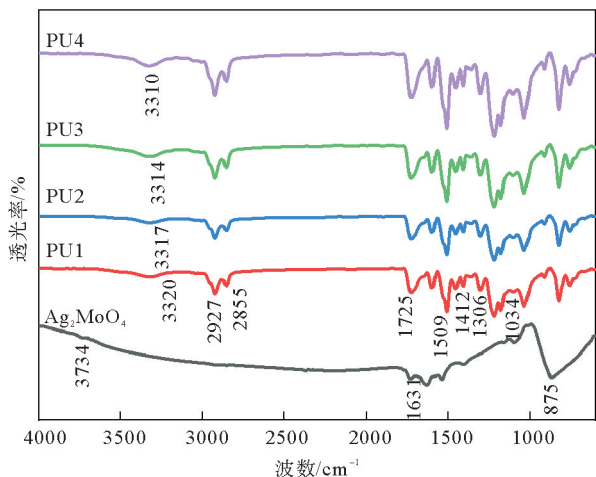


图1 Ag_2MoO_4 粒子与PU复合涂层的FTIR图

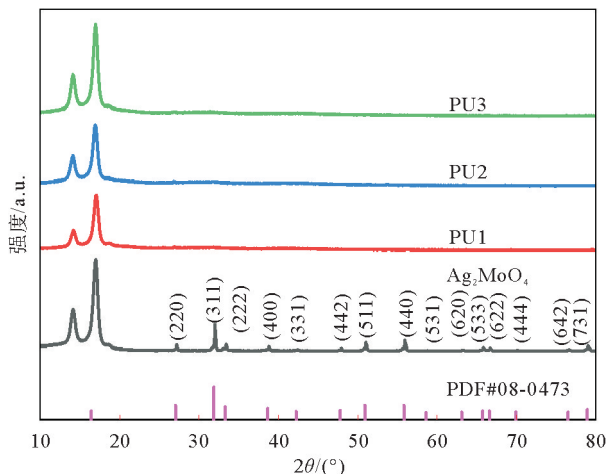
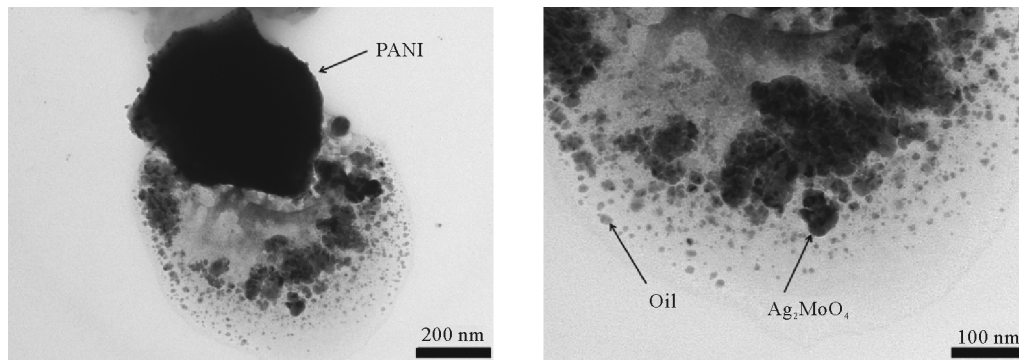


图2 Ag_2MoO_4 粒子与PU复合涂层的XRD图

2.1.3 TEM

图3显示了 $\text{PANI-Ag}_2\text{MoO}_4$ 复合材料混合体的TEM图。



(a) PANI

(b) Ag_2MoO_4

图3 $\text{PANI-Ag}_2\text{MoO}_4$ 粒子在乙醇中分散的TEM图

由图 3(a)中可以看出,制备的 PANI 颗粒粒径在 500 nm 左右,为不规整球形形状,粒子周围被大量 CO 与环氧树脂 E-44 包覆,较大的 PANI 粒子旁边伴随着许多 50 nm 左右的 Ag_2MoO_4 颗粒。由图 3(b)中也可以观察到, Ag_2MoO_4 颗粒同样被油脂包覆,大面积地阻止了粒子之间的团聚,更好地发挥了粒子分散的作用。而由于经过了乙醇的稀释洗涤,能够观察到大量油脂被分离到周围区域,油脂结构能够阻隔粒子之间的相互碰撞,从而减小了团聚作用。

2.2 抗菌性能测试

2.2.1 超声时间对 PU 复合涂层抗菌性能的影响

图 4 为 PU3 超声不同时间对 *E. coli* 与 *S. aureus* 抗菌作用的平板菌落与抗菌率。由图 4 可以看出,随着超声时间的增加,PU3 复合涂层的抗菌效果越来越好。可能的原因是当超声时间小于 40 min 时,复合材料中的 Ag_2MoO_4 纳米粒子在涂料中不能较好分散,由于团聚作用而沉在涂料的底部,涂料表面几乎没有粒子的存在,当细菌接触涂层表面时无法起到杀菌的作用。随着超声时间的增加, Ag_2MoO_4 粒子会逐渐均匀分散到涂层中,涂层表面的粒子也会逐渐增多,与细菌接触的面积增大,从而提升了涂层的抗菌率。当超声时间大于 40 min 后,涂层的抗菌率基本不变。

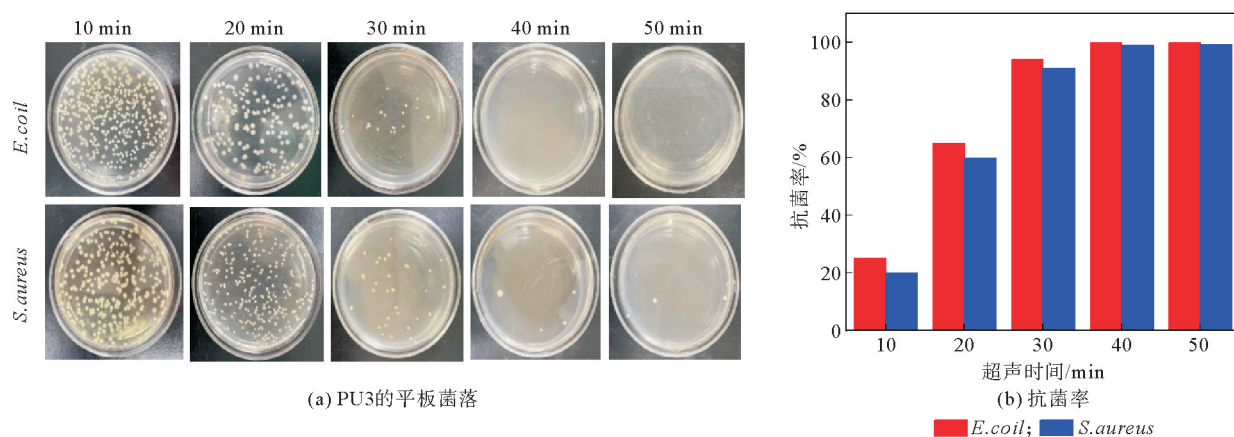


图 4 不同超声时间的 PU3 的平板菌落与抗菌率

2.2.2 细菌生长杀灭曲线

添加不同浓度复合材料的 PU 复合涂层对 *E. coli* 和 *S. aureus* 两种细菌生长曲线的影响如图 5 所示。从两图中空白对照实验可以看出,*E. coli* 和 *S. aureus* 大概分别在 6 和 2 h 后进入对数生长期。添加复合材料的涂层可以显著降低细菌生长曲线的斜率,延缓细菌的对数生长阶段^[26]。随着复合材料中的

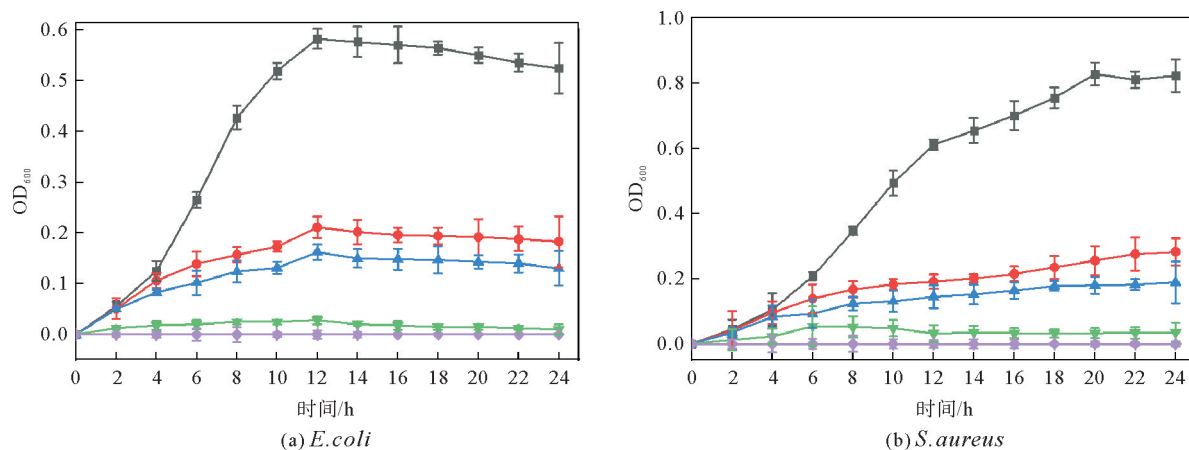


图 5 不同 PU 复合涂层对 *E. coli* 和 *S. aureus* 生长曲线的影响
 —■— PU0; —●— PU1; —▲— PU2; —▼— PU3; —◆— PU4

Ag_2MoO_4 浓度增大,细菌进入对数生长阶段的时间延迟甚至消失。对比图 5(a)(b)发现,复合涂层对 *E. coli* 的抑制作用优于 *S. aureus*,这是由于 *E. coli* 属于革兰氏阴性菌,而 *S. aureus* 属于革兰氏阳性菌,革兰氏阴性菌的细胞壁比革兰氏阳性菌的薄很多且较疏松,当复合材料中的 Ag_2MoO_4 浓度大于 0.3% 时,基本抑制了细菌的生长。复合涂层的杀菌作用主要依靠的是带正电的银离子与带负电的细菌膜因库仑力吸引并发生反应,从而破坏细菌的细胞壁,引起细胞质外流导致细菌死亡^[27]。

2.2.3 蛋白质渗漏测定

从图 6 的空白对照组可以看出,在正常生长条件下,*E. coli* 与 *S. aureus* 的蛋白质渗漏量非常低,24 h 后的渗漏量小于 $30 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。随着复合材料中 Ag_2MoO_4 浓度的增大,曲线的斜率开始增大,说明蛋白质渗漏的速度加快。这是因为当 PU 复合膜表面的 Ag_2MoO_4 接触细菌后与细菌的细胞壁发生接触反应,使得细胞壁发生破裂,引起细胞质外流^[28]。对比图 6 中两图,*E. coli* 的蛋白质渗漏量要大于 *S. aureus*,24 h 后 *E. coli* 和 *S. aureus* 的蛋白质渗漏量大约分别是空白对照的 9.3 倍和 8.04 倍,这与之前平板菌落法和生长曲线的测定保持一致。

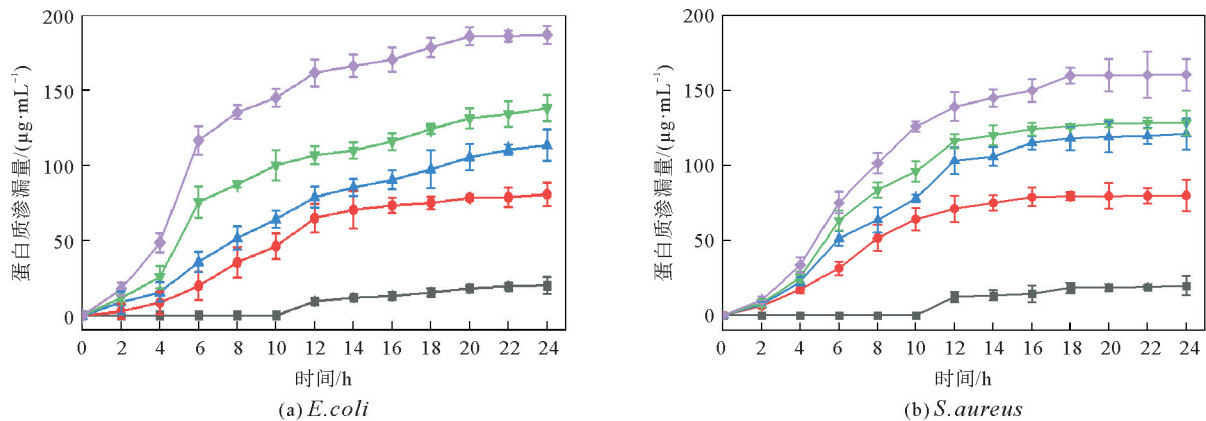


图 6 不同PU复合涂层对*E.coli*和*S.aureus*蛋白质渗漏影响
 —■— PU0; —●— PU1; —▲— PU2; —▼— PU3; —◆— PU4

2.2.4 细菌 PI 染色实验

纯 PU 涂层与添加复合材料的 PU3 复合涂层接触 *E. coli* 和 *S. aureus* 后的 PI 荧光照片如图 7 所示。

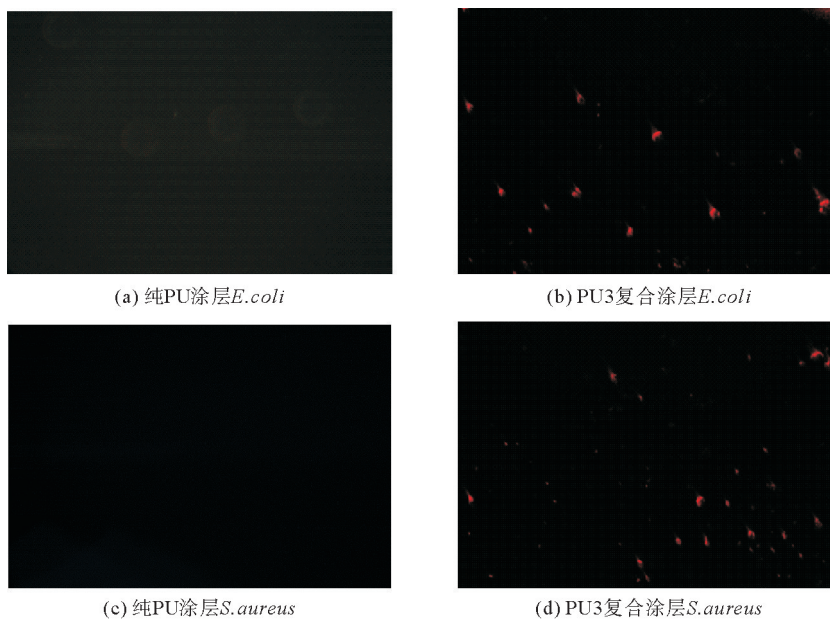


图 7 纯 PU 涂层与 PU3 复合涂层分别接触大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的荧光照片

PI 染料在嵌入双链 DNA 后会释放红色荧光,当 PU3 复合抗菌涂层与细菌接触后,能够破坏细菌的细胞壁,PI 染料随之与流出的 DNA 物质结合,在 545 nm 波长下释放出红色荧光^[29]。从图 7(a)(c)可以看出,纯 PU 涂层接触 *E. coli* 和 *S. aureus* 后,没有显示出红色的荧光,事实证明,此时的细菌细胞膜是完整的,PI 染料不能穿透完整的细胞,表明纯 PU 涂层没有抗菌作用^[30]。相反,从图 7(b)(d)能够很显著地看出,PU3 涂层接触 *E. coli* 和 *S. aureus* 后显示出强烈的红色荧光,表明了复合涂层对 *E. coli* 与 *S. aureus* 都有较好抗菌效果,这一结果与之前的抗菌实验结果相一致。

3 结论

通过化学原位聚合法合成不同的纳米粒子,并利用超声分散合成 PANI-Ag₂MoO₄ 复合材料。复合材料中的油脂结构能够阻止不同粒子之间的团聚,且作为载体能在 PU 涂层之间完全相容,使得复合材料在涂料中分散得更加均匀,不会引起二次团聚。通过不同的性能测试和表征手段测试了复合材料应用于聚氨酯涂料中的抗菌性能。实验结果表明,PANI-Ag₂MoO₄ 复合材料制备的 PU 复合涂层具有较好的抗菌性能。当超声时间大于 40 min 时,PU3 复合涂层对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌率达到 99%,能够抑制细菌的生长,引起细菌蛋白质的渗漏量增加。PANI-Ag₂MoO₄ 复合材料对革兰氏阴性菌的抗菌效果要略大于革兰氏阳性菌。此外,将来进一步研究的工作方向可以评估复合涂层对海洋生物如藤壶和藻类污染的影响,将其应用到海洋的防污涂层中。PANI-Ag₂MoO₄ 复合材料还可同时应用于防腐领域,这对一些重污染环境的材料保护具有较好的应用前景。

参考文献(References):

- [1] PENG T Y, XIAO R H, RONG Z Y, et al. Polymer nanocomposite-based coatings for corrosion protection[J]. Chemistry, An Asian Journal, 2020, 15(23): 3915-3941.
- [2] BECHTOLD M, VALÉRIO A, SOUZA A U D A, et al. Synthesis and application of silver nanoparticles as biocidal agent in polyurethane coating[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2020, 17(1): 613-620.
- [3] PETKOVA Z, KOSTOVA I, ANTOVA G. Green synthesis of silver nanoparticles and their application in thin polymer films[C]// Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents, 2018: 293-298.
- [4] GEDIK G, AKSIT A, ENGIN B, et al. Production of metal oxide containing antibacterial coated textile material and investigation of the mechanism of action[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(12): 2548-2563.
- [5] SIROTKIN N, KHLIUSTOVA A, COSTERIN D, et al. Synthesis of chitosan/PVA/metal oxide nanocomposite using underwater discharge plasma: Characterization and antibacterial activities[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80(5): 5655-5674.
- [6] VERMA A, BHARADVAJA N. Plant-mediated synthesis and characterization of silver and copper oxide nanoparticles: Antibacterial and heavy metal removal activity[J]. Journal of Cluster Science, 2021, 33(4): 1-16.
- [7] RAJ R B, UMADEVI M, PARIMALADEVI R. Effect of ZnO/Ag nanocomposites against anionic and cationic dyes as photocatalysts and antibacterial agents[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 31(2): 1-11.
- [8] BHOSALE A S, ABITKAR K K, SADALAGE P S, et al. Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized by chemical method[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(15): 1-15.
- [9] HAMAD A, KHASHAN K S, HADI A. Silver nanoparticles and silver ions as potential antibacterial agents[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 30(12): 1-18.
- [10] KHUDE P, MAJUMDAR A, BUTOLA B S. Leveraging the antibacterial properties of knitted fabrics by admixture of polyester-silver nanocomposite fibres[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(7): 1403-1410.
- [11] TOMIC S L J, VUKOVIC J S. Antimicrobial activity of silver, copper, and zinc ions/poly(acrylate /itaconic acid) hydrogel matrices[J]. Inorganics, 2022, 10(3): 38.
- [12] JIANG G, LI X, CHE Y, et al. Antibacterial and anticorrosive properties of CuZnO@RGO waterborne polyurethane coating in circulating cooling water[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(9): 9027-9040.
- [13] NAZARI A. Preparation of electroconductive, antibacterial, photoactive cotton fabric through green synthesis of ZnO/reduced graphene oxide nanocomposite[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(12): 2618-2624.
- [14] LI Y, GUAN W, BO B, et al. Yeast-directed hydrothermal synthesis of ZnMoO₄ hollow microspheres and its photocatalytic degradation of auramine O[C]//2009 International Conference on Energy and Environment Technology, Guilin, 2009: 672-675.

- [15] KWOLEK P, DYCHTON K, PYTEL M. Orthophosphoric acid solutions of sodium orthovanadate, sodium tungstate, and sodium molybdate as potential corrosion inhibitors of the Al_2Cu intermetallic phase[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(11): 3019-3029.
- [16] RASHID K H, KHADOM A A. Optimization of inhibitive action of sodium molybdate (VI) for corrosion of carbon steel in saline water using response surface methodology[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(8): 1350-1359.
- [17] DENG Y, SONG G, ZHANG T, et al. The controlled in-situ growth of silver-halloysite nanostructure via interaction bonds to reinforce a novel polybenzoxazine composite resin and improve its antifouling and anticorrosion properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 221: 109312.
- [18] ZHU C, LI H, WANG H, et al. Negatively charged carbon nanodots with bacteria resistance ability for high-performance antibiofilm formation and anticorrosion coating design[J]. *Small*, 2019, 15(23): 1900007.
- [19] WANG C, CHANG T, YANG H, et al. Antibacterial mechanism of lactic acid on physiological and morphological properties of salmonella enteritidis, escherichia coli and listeria monocytogenes[J]. *Food Control*, 2015, 47: 231-236.
- [20] ALMEIDA P B, PINATTI I M, OLIVEIRA R C D, et al. Structural, morphological and photoluminescence properties of $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ doped with Eu^{3+} [J]. *Chemical Papers*, 2021, 75(5): 1869-1882.
- [21] LI J, LIU F, LI Y. Fabrication of an $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for the degradation of ciprofloxacin[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(14): 12054-12061.
- [22] SONG Y, XIE W, YANG C, et al. Humic acid-assisted synthesis of $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ and $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ and their highly catalytic reduction of nitro- and azo- aromatics[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 5774-5783.
- [23] COIMBRA D W R, CUNHA F S, SCZANCOSKI J C, et al. Structural refinement, morphology and photocatalytic properties of $\beta\text{-(Ag}_{2-2x}\text{Zn}_x)\text{MoO}_4$ microcrystals synthesized by the sonochemical method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(2): 1322-1344.
- [24] SATTAR R, KAUSAR A, SIDDIQ M. Thermal, mechanical and electrical studies of novel shape memory polyurethane/polyaniline blends[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(9): 1313-1324.
- [25] MOURA J V B, FREITAS T S, CRUZ R P, et al. $\beta\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ microcrystals: Characterization, antibacterial properties and modulation analysis of antibiotic activity[J]. *Biomedicine Pharmacotherapy*, 2017, 86: 242-247.
- [26] MIRMOHSENI A, RASTGAR M, OLAD A. Preparation of PANI-CuZnO ternary nanocomposite and investigation of its effects on polyurethane coatings antibacterial, antistatic, and mechanical properties[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, 8(4): 473-481.
- [27] BEKHIT M, EL S G S, SOKARY R. Gamma radiation-induced synthesis and characterization of decahedron-like silver nanostructure and their antimicrobial application[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2023, 33(9): 2906-2923.
- [28] PULIT-PROCIAK J, STARON A, STARON P, et al. Preparation and of PVA-based compositions with embedded silver, copper and zinc oxide nanoparticles and assessment of their antibacterial properties[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2020, 18(1): 148.
- [29] HAGHIAZ R, RABBANI A, VAJHADIN F, et al. Anti-bacterial and wound healing promoting effects of zinc ferrite nanoparticles[J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021, 19(1): 38.
- [30] DONG B, LIN Y, WANG J, et al. Antibacterial activity of antimicrobial peptide gdefb1 against foodborne pathogenic bacteria and its application in pork storage[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2022, 31(5): 1-9.

(责任编辑 张晓靖; 英文校审 程文华)