

含多金屬氧酸鹽或銀之高分子選擇性滲透膜改質不織布應用於化生防護研究

虞品揚^{1*} 吳國輝² 江淑嬪³

¹國防大學理工學院國防科學研究所

²國防大學理工學院化學及材料工程學系

³中山科學研究院第四研究所

摘要

本研究以含有多金屬氧酸鹽($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$)及銀的聚乙烯亞胺/聚乙烯醇高分子混成材料與不織布製成薄膜複合材料，此材料具有捕捉化學毒劑的親核性胺基及氧化分解與抑菌效果的奈米無機粒子，可運用於個人防護裝備材料。研究中以掃描式電子顯微鏡探討複合材料表面型態以及水蒸氣滲透特性，以大腸桿菌等菌株及化學模擬劑進行抗生物抑菌及抗化學滲透試驗，結果顯示具有無機添加物的複合材料可增加抗化學與生物的防護能力並仍具有水蒸氣滲透能力，在抗化學模擬劑實驗中顯示以含金屬氧酸鹽效果較佳，在生物抑菌方面則以含銀效果較佳。

關鍵詞：聚乙烯亞胺，聚乙烯醇，金屬氧酸鹽，銀

The Study of Polyoxometalate or Silver-modified Selectively Permeable Polymeric Membranes Treated Nonwovens as Chemical and Biological Protective Material

Pin-Yang Yu^{1*}, Kuo-Hui Wu², and Shu-Jen Chiang³

¹Graduate School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

²Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

³Chemical System Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology

ABSTRACT

A selectively permeable material for personal protective equipment based on polyethyleneimine/ poly(vinyl alcohol) blend polymer, which containing polyoxometalate $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ or silver, and nonwoven textile were prepared. Polymer matrix with nucleophilic amine group could react with chemical agent. Nanoparticulates were used to enhance the protection ability against chemical and biological agents. The nanocomposite materials were examined by SEM, water vapor transmission test, zone of inhibition test and chemical barrier property test. The results showed nanocomposite materials act against to simulants of chemical and biological agents while retaining the moisture vapor transmit ability. The chemical simulant conversions of nanocomposite materials with polyoxometalate were better than materials with Ag. But the antibacterial effects revealed the opposite results.

Keywords: polyethyleneimine, poly (vinyl alcohol), polyoxometalate, silver

文稿收件日期 100.12.23; 文稿修正後接受日期 101.3.20;*通訊作者

Manuscript received December 23, 2011; revised March 20, 2012;* Corresponding author

一、前言

自第一次世界大戰德國首次以氯氣作為化學武器，化生武器的種類、威力隨著化學及微生物學的技術發展亦不斷增加；此外，由於軍民通用科技的發展、交通運輸的便利與恐怖主義活動的興起，使得化生武器的運用，將不再只發生於軍事作戰前線，不論是士兵、消防、警察及醫療人員等，在處理化學與生物威脅時，都需要穿著適宜的個人防護裝備(Personal Protective Equipment, PPE)，確保作業安全[1]。

為防止液態、氣態及氣溶膠態污染物與人員皮膚接觸，防護服為人員穿著主要裝備之一，可分為非氣體滲透式(Air Impermeable)及氣體滲透式(Air Permeable)兩種，非氣體滲透式防護服主要由丁基橡膠等材料製成，缺點為人員活動所產生的熱量及汗水，因防護服阻隔無法散逸到大氣中，易造成熱衰竭；氣體滲透式防護服使用多層結構，主要以活性炭為吸附材料，可降低穿著人員熱效應，延長穿著時間，但當活性炭吸附飽和後仍會發生穿透失效[2]，如圖 1。近期相關研究提出氣體滲透式防護服兩個發展方向，一為增加活性炭的化學反應能力，於活性炭顆粒或活性炭纖維接上具有反應性的奈米粒子進行改質[3]，如 TiO_2 ；一為發展薄膜式防護服，以具有良好阻氣性的高分子材料為基材，製成可容許水蒸氣通過之選擇性薄膜取代含活性炭吸附層[2]。

聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)是一種水溶性高分子，有良好的成膜性、黏著力、乳化性與耐溶劑性及耐油脂性，亦具有高度防氣體滲透性[4]，PVA 含有大量的-OH 官能基，可以整合金屬離子[5]。聚乙烯亞胺(Polyethyleneimine, PEI)為具有胺基樹枝狀結構之高分子聚合物，擁有高反應性的親核性官能基[6]，對芥子氣(Mustard)及索曼(Soman)具有優異的捕捉能力[7]，如圖 2。PEI 與 PVA 可以製成具有互穿網結構的摻合高分子薄膜，應用於防護材料[2]、吸附移除重金屬[8-10]、二氧化碳分離膜[11]等。

無機多金屬氧酸鹽(Polyoxometalates, POM)又稱為雜多酸(Heteropoly acid)化合物，是由簡單的無機含氧酸縮合而形成的多金屬-氧簇合物，尺寸約為數十奈米，具有催化能力及氧化還原特性，可以利用物理混摻、電荷作

用、共價鍵結等方式與有機、無機高分子形成混成材料[12,13]。POM 本身可催化氧化分解化學毒劑[14-17]，亦可固載於氧化鋁[18]、多孔性碳材[19-21]、多孔矽[22,23]或高分子材料[24]。POM 亦具有生物活性，尤其在抗病毒方面顯示出相當高的活性和選擇性，多篇文獻指出 POM 具有抗愛滋病毒、抗癌及抗流感病毒活性[25-28]。

奈米銀做為抗菌劑已經被廣泛運用於健康、醫療、食品水處理、紡織等方面[29]。銀可以經由物理氣相層積或化學還原方式固載於無機或有機材料，如沸石[30]、二氧化鈦[31]、碳纖維[32,33]、聚醯胺[34]、聚苯胺[35]等材料；固載銀的二氧化鈦可加速分解化學毒劑[36]，銀離子於 PVA 溶液中時，PVA 可當作穩定劑及還原劑，經加熱迴流後，以電紡絲法可獲得負載奈米銀顆粒的 PVA 纖維[37]；銀亦被運用於軍用浸染活性炭，增加活性炭的化學吸附能力，分解破壞小分子化學戰劑[38]。

氣體滲透式防護服常使用具有吸附效能的活性炭與不織布作為支撐材形成多層結構，本研究是以分別具有 POM 與 Ag 的 PEI/PVA 高分子混成材料，與不織布製成高分子薄膜複合材料。因為 PVA 具有高度的防氣體滲透特性，加入 PEI 後能在其表面造成許多能允許水分子通過的孔洞並且 PEI 具有抓取化學毒劑的能力，再利用具降解化學毒物和抑制生物細菌功效的 POM 或 Ag，使得高分子薄膜/不織布複合材料具有吸附降解化學毒劑和抑制生物細菌成長的效能，可應用在化生防護服上使用。

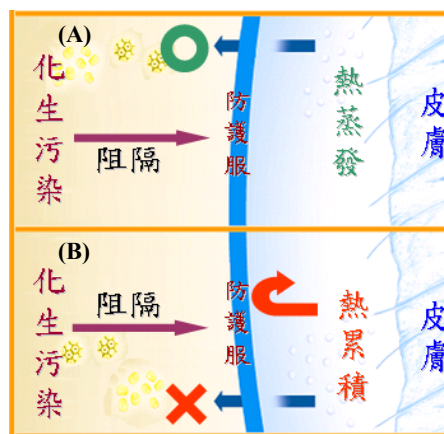


圖 1. 防護服防護與散熱作用示意圖：(A) 氣體滲透式；(B)非氣體滲透式

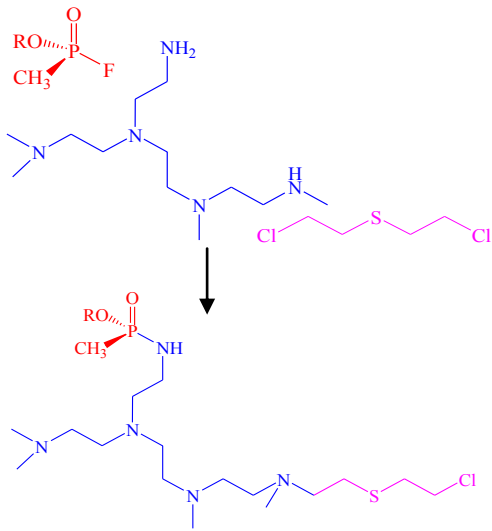


圖 2. PEI 與芥子氣及索曼反應示意圖[2]

二、實 驗

2.1 材料

本實驗所使用的聚乙 烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)，分子量 (Mw) 約 89,000~98,000，水解度 99%，Aldrich 公司生產。聚乙 烯亞胺 (Polyethyleneimine, PEI)，分子量 (Mw) 約 750,000 之 50wt% 水溶液，Aldrich 公司生產。多金屬 氧酸鹽 (Polyoxometalates, POM) 為 鉬 鈮 磷 系 列 之 $H_3PV_2Mo_{10}O_{40}$ ，日本無機工業株式會社生產。硝酸銀 (Silver Nitrate, $AgNO_3$) 為 Riedel-de Haen 公司產品。不織布 (Nonwoven Fibers, NF) 為 Rayon 及 Polyester 含量各 50%，布重 67 g/m²，厚度 0.27 mm。

2.2 樣品製備

取 50wt% 的 PEI 10g 加入 90g 去離子水中，以 55°C 水浴恆溫並攪拌至 PEI 完全溶解成透明的水溶液，配製成重量百分比 5% 的 PEI 水溶液。取 5g PVA 粉體加入 95g 的去離子水中，加熱攪拌溶解成透明水溶液，配成重量百分比為 5% 的 PVA 水溶液。以相同方式配製 5% 的 POM 水溶液及 1% $AgNO_3$ 水溶液。

分別秤取 10g PEI 及 PVA 水溶液充份混合後 (PEI : PVA = 1 : 1)，加入所需重量的 POM 或 $AgNO_3$ 水溶液，將上述水溶液倒入鐵氟龍盤中，裁剪約 5×5 cm² 不織布置入鐵氟龍盤中

充分濕潤，將樣品置入 55~60°C 烘箱乾燥 12 小時，再升溫至 110~120°C 30 分鐘，即可獲得 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料，樣品編號為 Polymer/POM-x 及 Polymer/Ag-x，Polymer 代表 PEI/PVA 高分子，x 代表添加的 POM 或 Ag 重量百分比，在本實驗中 PEI/PVA 高分子總重量為 1 克，POM 添加量分別為 3%、5%、8%、10%，銀的添加量分別為 1%、3%、5%、8%，樣品製備流程示意圖如圖 3。

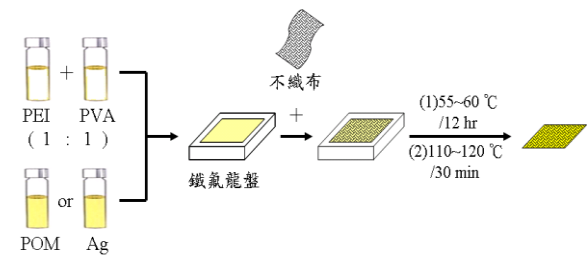


圖 3. PEI/PVA 高分子/不織布複合材料製作流程

2.3 樣品測試

水蒸氣透氣測試：本研究中參考 ASTM E 96-95 (Standard Test Methods for Vapor Transmission of Materials) 測試方法，於樣品瓶中加入約 5 ml 蒸餾水，將測試之樣品置於瓶口以鋁蓋壓封，鋁蓋頂部打開一個大小面積約為 1.13 cm² 的圓型開口，再將樣品瓶放入模擬人體溫度的 37 °C 烘箱，樣品瓶中的水僅能經由水蒸氣滲透蒸發，經過 48hr 後觀察重量變化。

抗生物抑菌測試：裁剪 1×1 cm² 的正方形的樣品試片，置於已完成接種菌株 (10⁵ cfu/ml) Mueller Hinton Agar (MHA) 盤內，放入 37°C 含氧恆溫培養箱內培育 24 小時，並量測其抑菌圈大小。本研究以取自新竹食品科學研究所四種參考菌株：大腸桿菌 (*E. coli*)、綠膿桿菌 (*P. aeruginosa*)、金黃色葡萄球菌 (*S. aureus*)、枯草桿菌 (*B. subtilis*) 進行試驗。

抗化學模擬劑實驗：本研究參考 MIL-STD-282 方法進行芥子氣 (HD) 化學模擬劑 (Semi-mustard, CEES) 靜態滲透測試，裁剪樣品 5×5 cm² 置於滲透測試槽上，滲透測試槽樣品測試有效面積為 4 cm²，於樣品表面以 1 μl/cm² 濃度滴上 HD 化學模擬劑，合計 4 滴共 4 μl，使用火焰光度檢測器 (Flame Photometric Detector, FPD) 氣相色層分析儀，於樣品背面取樣分析，當分析結果顯示具有硫化物時，記錄

為穿透時間(Breakthrough Time)。為進一步探討複合材料對 HD 化學模擬劑反應性，以樣品 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 置於 20 ml 玻璃樣品瓶中，樣品表面以 $1 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 濃度滴上 HD 化學模擬劑，24 小時後加入 1 ml 異丙醇，稀釋 1000 倍並終止反應，使未反應的 HD 化學模擬劑溶於異丙醇中，再取終止反應溶液 $10 \mu\text{l}$ ，加入 1 ml 異丙醇稀釋 1 百倍後，取 $1 \mu\text{l}$ 以氣相色層分析儀分析，探討可溶出 HD 化學模擬劑含量。

三、結果與討論

3.1 SEM 檢測

樣品 SEM 檢測結果如圖 4，(A)為空白不織布，顯示纖維之間存在大量不規則孔隙，使得不織布具有高透氣性。(B)與(C)分別為為添加 POM 與 Ag 的 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料，因 PEI/PVA 的成膜性良好，圖中可顯示高分子除均勻覆蓋於不織布纖維表面上，且於部分纖維孔隙間形成高分子薄膜，顯示 PEI/PVA 除保有分別做為 POM、Ag 載體及 Ag 的還原劑特性外，亦與不織布形成均勻之複合材料。

3.2 水蒸氣透氣測試

測試樣品經水蒸氣透氣測試實驗後，計算可得測試樣品水蒸氣透氣率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)，

$$\text{WVTR} = \frac{W_0 - W_t}{(t \times A)} \quad (1)$$

其中， W_0 為測試前樣品瓶及水之總重量， W_t 為測試後總重量， t 為測試時間， A 為測試樣品面積，實驗結果如圖 5 與表 1。

首先以具有良好阻氣及抗溶劑滲透性的 Parafilm 作為測試參考材料，經 37°C 48 hr 後樣品瓶重量並無變化，顯示水蒸氣並不會由蓋口接合處滲透，此一實驗設計方式確實可控制水蒸氣經由瓶口樣品滲透蒸發。添加 POM 或 Ag 的 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料 WVTR 分別約為 $128\sim 168 \text{ g}/\text{m}^2\text{h}$ 及 $123\sim 130 \text{ g}/\text{m}^2\text{h}$ 間，兩者均低於不織布的 $211 \text{ g}/\text{m}^2\text{h}$ ，顯示 PEI/PVA 高分子薄膜與不織布形成複合材料後，會減少不織布纖維間的孔隙度，降低水蒸

氣透氣性，但仍具有透氣性，可藉由調整 PEI/PVA 混合比例來控制孔洞大小及水蒸氣透氣性大小。但水蒸氣透氣性與添加 POM 或 Ag 種類及含量，並無明顯變化關係。

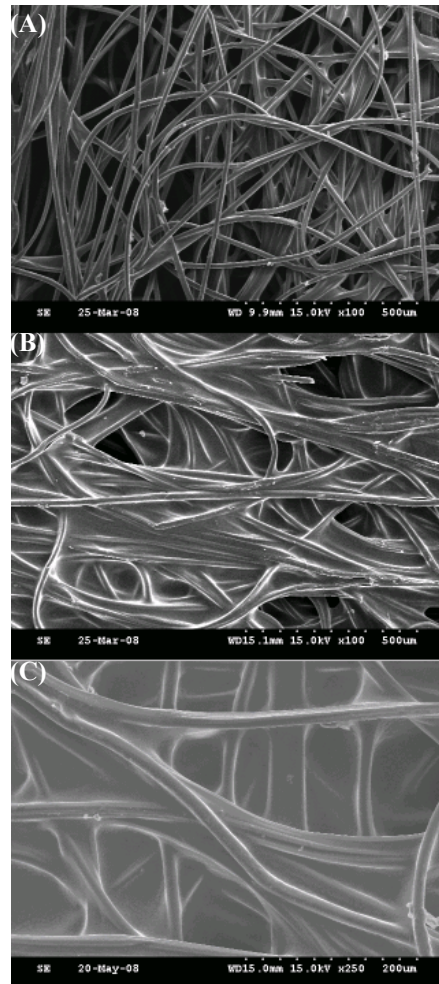


圖 4. PEI/PVA 高分子/不織布複合材料 SEM 圖：(A)純不織布(100 倍)；(B)Polymer/POM-3+不織布(100 倍)；(C) Polymer/Ag-3+不織布(250 倍)

3.3 抗生物抑菌圈測試

測試樣品經生物抑菌圈測試實驗結果如圖 6 與表 2。樣品編號 Polymer 是 PEI/PVA 高分子/不織布所組成，並不含有 POM、Ag 等成分，但仍顯示具有抑菌效果，主要是由於 PEI 上的 $-\text{NH}_2$ 官能基對實驗的 4 種菌株均可產生抑菌效果。添加 POM、Ag 成分的高分子/不織布複合材料抑菌圈均高於樣品編號 Polymer，顯示 POM、Ag 可增加抑菌效果，且效果隨添加量增加而增加。同時比較添加 3

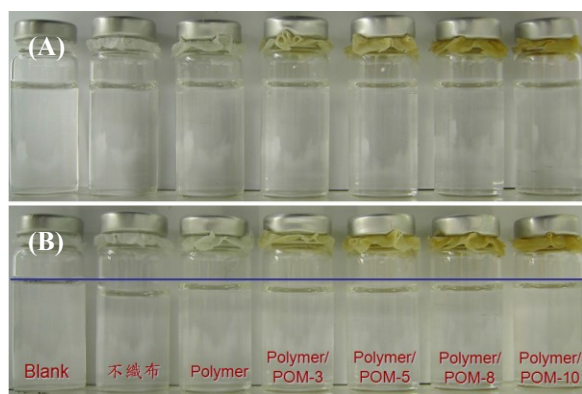


圖 5. 高分子/不織布複合材料水蒸氣透氣測試：
(A)37 °C 0 hr；(B) 37 °C 48 hr

表 1. 水蒸氣透氣測試結果

樣品 編號	POM or Ag 添加量 (Wt%)	重量(g)		WVTR (g/m ² h)
		0 hr	48 hr	
Parafilm	---	21.034	21.034	0
不織布	---	21.184	20.040	211
Polymer +不織布	---	20.846	20.175	124
Polymer/POM-3 +不織布	POM 3%	21.286	20.370	168
Polymer/POM-5 +不織布	POM 5%	21.484	20.629	155
Polymer/POM-8 +不織布	POM 8%	21.575	20.877	128
Polymer/POM-10 +不織布	POM 10%	21.285	20.877	128
Polymer/Ag-1 +不織布	Ag 1%	20.848	20.213	123
Polymer/Ag-3 +不織布	Ag 3%	20.831	20.102	138
Polymer/Ag-5 +不織布	Ag 5%	20.818	20.119	131
Polymer/Ag-8 +不織布	Ag 8%	20.881	20.107	130

wt%結果，Polymer/Ag-3 的抑菌效果明顯優於 Polymer/POM-3，主要因為抑菌機制不同所致，POM 具有氧化催化能力，分子較大且具有配位氧原子，當均勻分布於 PEI/PVA 高分子中時，易與高分子之-OH、-NH 或-NH₂ 產生分子間氫鍵，因此在複合材料中不易移動；Ag 在 PEI/PVA 高分子中雖易與 PEI 之-NH 形成配位螯合，但在培養基存在時，因 Ag 尺寸較小且產生銀離子，易從高分子內遷移至表面或外部產生抑菌效果；以上現象亦可以說明抑

菌實驗中，添加 POM 之高分子/不織布複合材料並未產生深棕色色暈，但添加 Ag 之高分子/不織布複合材料則產生色暈，原因為培養菌株之培養基為肉類提製而成，其蛋白質成份在腐敗後會產生硫化氫，Ag 與硫化氫反應而變色。

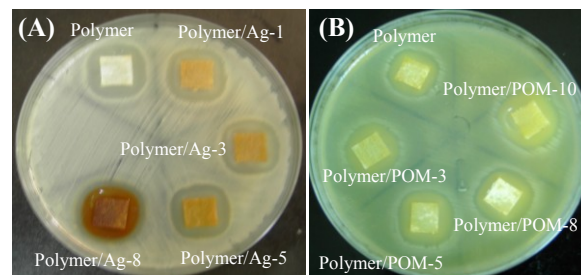


圖 6. 不織布複合材料抑制金黃色葡萄球菌之抗菌效果：
(A) Polymer/Ag；(B) Polymer/POM

表 2. 抗生物抑菌圈測試結果

樣品 編號	POM or Ag 添加量 (Wt%)	抑菌圈(mm)			
		大腸 桿菌	綠膿 桿菌	金黃色 葡萄球菌	枯草 桿菌
Polymer +不織布	---	14.64	16.12	15.78	15.71
Polymer/POM-3 +不織布	POM 3%	15.74	16.36	17.67	16.72
Polymer/POM-5 +不織布	POM 5%	16.12	16.82	17.97	17.83
Polymer/POM-8 +不織布	POM 8%	16.16	17.58	18.16	18.07
Polymer/POM-10 +不織布	POM 10%	17.97	18.08	19.53	18.60
Polymer/Ag-1 +不織布	Ag 1%	15.84	16.17	18.82	18.46
Polymer/Ag-3 +不織布	Ag 3%	16.75	17.68	18.97	19.00
Polymer/Ag-5 +不織布	Ag 5%	17.42	18.23	19.55	19.10
Polymer/Ag-8 +不織布	Ag 8%	19.37	22.81	22.39	22.47

3.4 抗化學模擬劑實驗

抗化學模擬劑靜態滲透測試槽如圖 7 所示，本實驗裁剪純不織布及編號 Polymer、Polymer/POM-8、Polymer/Ag-3 樣品進行實驗，實驗結果顯示純不織布穿透時間小於 3 分鐘，另上述 3 個樣品於 24 小時測試後皆無穿透，顯示 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料不論是否添加 POM 或 Ag，均可發揮 PEI/PVA

高分子混成薄膜原有優異防護化學模擬劑特性，藉由包覆纖維或填補纖維空隙，使得高透氣性不具化學防護效能的單層不織布，成為具有防化學毒劑滲透性能的複合材料。

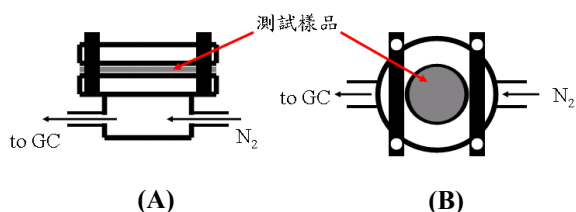


圖 7. 化學滲透測試槽示意圖；
(A)側視圖；(B)上視圖

本研究再以編號 Polymer、Polymer/POM-8、Polymer/Ag-3 樣品，進一步探討複合材料對 HD 化學模擬劑反應性，實驗結果如表 3。樣品編號 Blank 為 1 μ l 液態化學模擬劑經相同程序稀釋後，以氣相色層分析儀分析結果面積做為標準值，複合材料測試結果以氣相色層分析儀分析結果面積減少值計算可得轉化率，

$$\text{轉化率(\%)} = \frac{A_B - A_C}{A_B} \quad (2)$$

式中， A_B 為空白化學模擬劑 GC 積分面積值， A_C 為複合材料反應後化學模擬劑 GC 積分面積值。

實驗結果顯示 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料可發揮-NH 官能基捕捉 HD 化學模擬劑能力，轉化率可達 21.54%，添加 Ag 的高分子/不織布複合材料可以增加捕捉能力，轉化率增加至 35.86%，此一趨勢與活性炭中添加 Ag 增加吸附效能一致；添加 POM 的高分子/不織布複合材料更可以將轉化率提升至 85.17%，顯示 POM 具氧化催化特性分解 HD 化學模擬劑，可以大幅增加 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料抗化學戰劑性能。

表 3. 抗化學模擬劑測試結果

樣品編號	Blank	Polymer +不織布	Polymer/POM-8 +不織布	Polymer/Ag-3 +不織布
GC Area (counts)	4058118	3184155	539712	2493450
轉化率 (%)	0	21.54	85.71	38.56

四、結 論

本研究以分別具有 POM 與 Ag 的 PEI/PVA 高分子混成材料，與不織布製成高分子薄膜複合材料，經 SEM、水蒸氣透氣、抗生物抑菌及抗化學模擬劑測試，其結果可歸納如下：

- (1) PEI/PVA 高分子混成材料與不織布製成均勻複合材料，可強化不織布纖維表面及纖維間的孔隙，使複合材料成為具有水蒸氣滲透選擇性的化生防護材料。
- (2) 添加 POM 與 Ag 的 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料均可增加抗生物抑菌效能，添加 Ag 的效果較 POM 為佳。
- (3) 添加 POM 與 Ag 的 PEI/PVA 高分子/不織布複合材料亦可增加抗化學模擬劑效能，而添加 POM 的效果明顯優於 Ag。

如何獲得抗化生效能兼具且最佳之防護材料，將可作為次一階段研究探討。

參考文獻

- [1] Gordeyev, S. and Crawley, T., "Protective Materials for Emergency Responders," Security Sector Focus Report, Observatorynano, 2010.
- [2] Willis, C., Brewer, S., Stone, C., Dennis, M., and Beadle, B., "Selectively Permeable Membranes Based on Interpolymer Complexes," 8th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Gothenburg, Sweden, 2-6, June, 2004.
- [3] Holly, A. and Thomas, P., "Materials Nanotechnology Program: the Incorporation of Reactive Nanoparticles into Textiles for Protection Against Chemical and Biological Warfare Agents," 8th International Symposium on Protection against Chemical and Biological Warfare Agents, Gothenburg, Sweden, 2-6, June, 2004.
- [4] Sudhamani, S. R., Prasad, M. S., and Sankar, K. U., "DSC and FTIR Studies on Gellan and Polyvinyl Alcohol (PVA) Blend Films," Food Hydrocolloids, 17, pp. 245-250, 2003.
- [5] Garcia-Cerda, L. A., Escareno-Castro, M. U., and Salazar-Zertuche, M., "Preparation

- and Characterization of Polyvinyl Alcohol-cobalt Ferrite Nanocomposites,” *J. Non-Crystalline Solids*, 353, pp. 808-810, 2007.
- [6] Horn D., “Polyethylenimine Physicochemical Properties and Applications,” *International Symposium on Polymeric Amines and Ammonium Salts*, Ghent, 1979.
- [7] Yang, Y. C., Baker, J. A., and Ward, J. R., “Decontamination of Chemical Warfare Agents,” *Chemical Reviews*, 92, pp.1729-1743, 1992.
- [8] Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchere, J. F., and Lebrun, L., “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Filtration with a Novel Complexing Membrane Containing Poly(ethyleneimine) in a Poly(vinyl alcohol) Matrix,” *Journal of Membrane Science*, 307, pp. 249-259, 2008.
- [9] Lebrun, L., Vallee, F., Alexandre, B., and Nguyen, Q. T., “Preparation of Chelating Membranes to Remove Metal Cations from Aqueous Solutions,” *Desalination*, 207, pp. 9-23, 2007.
- [10] Metayer, M. and M'Bareck, C. O., “Semi-interpenetrating Networks(sIPN). Preparation of Ion-exchange Membranes, Using a Gaseous Crosslinking Reagent,” *Reactive & Functional Polymers*, 33, pp. 311-321, 1997.
- [11] Matsuyama, H., Terada, A., Nakagawara, T., Kitamura, Y., and Teramoto, M., “Facilitated Transport of CO₂ through Polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) Blend Membrane,” *Journal of Membrane Science*, 163, pp. 211-227, 1999.
- [12] Oi, W. and Wu, L., “Polyoxometalate/polymer Hybrid Materials: Fabrication and Properties,” *Polymer International*, 58, pp. 1217-1225, 2009.
- [13] Monopoli, V. D., Pizzio, L. R., and Blanco, M. N., “Polyvinyl Alcohol-polyethylenglycol Blends with Tungstophosphoric Acid Addition: Synthesis and Characterization,” *Materials Chemistry and Physics*, 108, pp. 331-336, 2008.
- [14] Mizrahi, D. M., Saphier, S., and Columbus, I., “Efficient Heterogeneous and Environmentally Friendly Degradation of Nerve Agents on a Tungsten-based POM,” *Journal of Hazardous Materials*, 179, pp. 495-499, 2010.
- [15] Okun, N. M., Tarr, J. C., Hilleshiem, D. A., Zhang, L., Hardcastle, K. I., and Hill, C. L., “Highly Reactive Catalysts for Aerobic Thioether Oxidation the Fe-substituted Polyoxometalate/hydrogen Dinitrate System,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, pp. 11-17, 2006.
- [16] Joheson, R. P. and Hill, C. L., “Polyoxometalate Oxidation of Chemical Warfare Agent Simulants in Fluorinated Media,” *Journal of Applied Toxicology*, 19, pp. S71-S75, 1999.
- [17] Hill, C. L. and Gall, R. D., “The First Combinatorially Prepared and Evaluated Inorganic Catalysts. Polyoxometalates for the Aerobic Oxidation of the Mustard Analog Tetrahydrothiophene(THT),” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114, pp. 103-111, 1996.
- [18] Saxena, A., Singh, B., Srivastava, A. K., Suryanarayana, M. V. S., Ganesan, K., Vijayaraghavan, R., and Dwivedi, K. K., “Al₂O₃ Nanoparticles with and without Polyoxometalates as Reactive Absorbents for the Removal of Sulphur Mustard,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, pp. 364-375, 2008.
- [19] Sharma, A., Singh, B., and Saxena, A., “Polyoxometalate Impregnated Carbon Systems for the in Situ Degradation of Sulphur Mustard,” *Carbon*, 47, pp. 1911-1915, 2009.
- [20] Walker, J., Schreuder-Gibson, H., Yeomans W., Ball, D., Hoskin, F., and Hill, C., “Development of Self-detoxifying Materials for Chemical Protective Clothing,” *U.S. Army Soldier Center*, Natick, MA, 2003.
- [21] Gall, R. D., Hill, C. L., and Walker, J. E., “Selective Oxidation of Thioether Mustard (HD) Analogs by tert-Butylhydroperoxide Catalyzed by H₃PV₂Mo₁₀O₄₀ Supported on Porous Carbon Materials,” *Journal of Catalysis*, 159, pp. 473-478, 1996.
- [22] Kumar, D. and Landry, C. C., “Immobilization of a Mo, V-polyoxometalate on Cationically Modified Mesoporous Silica: Synthesis and Characterization Studies,” *Microporous and*

- Mesoporous Materials, 98, pp. 309-316, 2007.
- [23] Okun, N. M., Anderson, T. M., and Hill, C. L., "Polyoxometalates on Cationic Silica Highly Selective and Efficient O₂/air-based Oxidation of 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide at Ambient Temperature," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197, pp. 283-290, 2003.
- [24] Yin, R., Guan, X. H., Gong J., and Qu, L. Y., "Evaluation of Swelling Capacity of Poly(vinyl alcohol) Fibrous Mats Dealt with Polyoxometalate Containing Vanadium," *Journal of Applied Polymer Science*, 106, pp. 1677-1682, 2007.
- [25] Judd, D. A., Nettles, J. H., and Nevins, N., "Polyoxometalate HIV-1 Protease Inhibitors. a New Mode of Protease Inhibition," *Journal of American Chemistry Society*, Vol. 123, No. 5, pp. 886-897, 2001.
- [26] Chen, C. N., Lin, C. P. C., Huang, K. K., Chen, W. C., Hsieh, H. P., Liang, P. H., and Hsu, J. T. A., "Inhibition of SARS-CoV 3C-like Protease Activity by Theaflavin-3,3'-digallate(TF3)," *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, Vol. 2, No. 2, pp. 209-215, 2005.
- [27] Inoue, M., Segawa, K., Matsunaga, S., Matsumoto, N. O., Oda, M., and Yamase, T., "Antibacterial Activity of Highly Negative Charged Polyoxotungstates, K₂₇[KAs₄W₄₀O₁₄₀] and K₁₈[KSb₉W₂₁O₈₆], and Keggin-structural Polyoxotungstates Against Helicobacter Pylori," *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 99, No. 5, pp. 1023-1031, 2005.
- [28] Hu, D. H., Shao, C., Guan, W., Su, Z. M., and Sun, J. H., "Studies on the Interactions of Ti-containing Polyoxometalates (POM) with SARS-CoV 3CL^{pro} by Molecular Modeling," *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 101, No. 1, pp. 89-94, 2007.
- [29] Kholoud, M. M., Abou, E. N., Ala'a E., Abdulrhman, A. W., and Reda, A. A. A., "Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles," *Arabian Journal of Chemistry*, 3, pp. 135-140, 2010.
- [30] Kawahara, K., Tsuruda, K., Morishita, M., and Uchida, M., "Antibacterial Effect of Silver-zeolite on Oral Bacteria under Anaerobic Conditions," *Dental Material*, Vol. 16, No. 6, pp. 452-455, 2000.
- [31] Kim, K. D., Han, D. N., Lee, J. B., and Kim, H. T., "Formation and Characterization of Ag-deposited TiO₂ Nanoparticles by Chemical Reduction Method," *Scripta Material*, Vol. 54, No. 2, pp. 143-146, 2006.
- [32] Li, C. Y., Wan, Y. Z., Wang, J., Wang, Y. L., Jiang, X. Q., and Han, L. M., "Antibacterial Pitch-based Activated Carbon Fiber Supporting Silver," *Carbon*, Vol. 36, No. 1-2, pp. 61-65, 1998.
- [33] Wang, Y. L., Wan, Y. Z., and Dong, X. H. "Preparation and Characterization of Antibacterial Viscose-based Activated Carbon Fiber Supporting Silver," *Carbon*, Vol. 36, No. 11, pp. 1567-1571, 1998.
- [34] Kumar, R. and Munstedt, H., "Silver Ion Release from Antimicrobial Polyamide Silver Composites," *Biomaterials*, Vol. 26, No. 14, pp. 2081-2088, 2005.
- [35] Khanna, P. K., Singh, N., Charan, S., and Viswanath, A. K., "Synthesis of Ag/polyaniline Nanocomposite via an in situ Photo-redox Mechanism," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 92, No. 1, pp. 214-219, 2005.
- [36] Prasad, G. K., "Silver ion Exchanged Titania Nanotubes for Decontamination of 2-Chloro Ethyl Phenyl Sulphide and Dimethyl Methyl Phosphonate," *Journal of Scientific and Industrial Research*, 68, pp. 379-384, 2009.
- [37] Jin, W. J., Jeon, H. J., Kim, J. H., and Youk, J. H., "A Study on the Preparation of Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles," *Synthetic Metals*, Vol. 157, No. 10-12, pp. 454-459, 2007.
- [38] Lim, J. S., Kim, C., Lee, Y., and Ahn, W. S., "Effect of Adsorption Mechanisms on the Efficiency of ASC Whelerite Carbon Reactor," *Adsorption*, 8, pp. 189-195, 2002.