

综述与专论

氧化石墨烯-纳米银复合材料的应用研究进展

王林变¹ 赵英虎² 高 莉^{1*} 孙友谊^{3*} 杨 柳¹

(1.中北大学化学工程与技术学院,太原 030051;2.中北大学环境与安全工程学院,太原 030051;
3.中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘 要 氧化石墨烯(GO)-纳米银(AgNPs)复合材料(GO-AgNPs)由于 GO 与 AgNPs 各自具有的优异性能,并能够产生协同作用,使其物理化学性能得到增强。近年来,GO-AgNPs 复合材料在抗菌、光学、化工催化、改性聚合物材料、电化学等方面的应用受到人们广泛关注。对 GO-AgNPs 复合材料的制备方法及应用进展进行了综述。

关键词 氧化石墨烯-纳米银,制备,应用

Research progress on application of graphene oxide-silver nanoparticle

Wang Linbian¹ Zhao Yinghu² Gao Li¹ Sun Youyi³ Yang Liu¹

(1.School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051;
2.School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051;
3.School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract Graphene oxide-silver nanoparticle has synergetic effect on enhancing both physical and chemical properties of composite. In recent years, graphene oxide-silver nanoparticle composite arouses peoples wide concern in many applications such as antibacterial, optics, chemical catalysis, modified polymer material and electrochemistry. Progress of preparation method and applications of graphene oxide-silver nanoparticle composite was reviewed.

Key words graphene oxide-silver nanoparticle, preparation, application

氧化石墨烯(GO)-纳米银(AgNPs)复合材料(GO-AgNPs)是以 GO、银离子(Ag^+)为原料,得到 AgNPs 负载于 GO 层间的纳米复合材料,GO-AgNPs 复合材料结合了 GO 和 AgNPs 的性质,使得 GO-AgNPs 复合材料更加稳定^[1]。Bao 等^[2]以氢醌为还原剂成功合成了 GO-AgNPs,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行了抗菌实验,研究结果表明 GO-AgNPs 具有较强的抗菌性能。Pasricha 等^[3]通过对合成的还原氧化石墨烯(RGO)-AgNPs 复合材料进行电导率测定,得出 RGO-AgNPs 复合材料的电导率高于 GO。采用 AgNPs 装饰 GO 能使其增强电子导电性、电活性、机械性能和抗菌性能等,这使得 GO-AgNPs 复合材料具有广阔的应用前景。

AgNPs 具有优异的电子导电性、电活性和抗菌性,已广泛用于治疗各种感染、合成复合材料或用作抗菌剂的医疗装置等领域^[4]。AgNPs 的杀菌效果与它的尺寸、形状、表面化学、稳定性和表面电荷密切相关^[5-8]。然而,AgNPs 容易发生氧化变色、颗粒聚集和沉降,致使抗菌活性降低^[9],这些问题限制了它在某些方面的应用。

GO 具有重要的机械性能、抗菌活性和生物相容性。因为 GO 平面两侧含有大量的含氧官能团,所以使得 GO 具有良好的亲水性,能在多种溶剂中存在并被剥离成单层或多层,尤其能很好分散于水中,并在水中形成较为稳定的单层氧化石墨烯悬浮液^[10]。此外,由于 GO 含有大量的羧基,羧基在水

基金项目:山西省科技攻关项目(20140311008-7);纳米功能复合材料山西省重点实验室开放基金项目(NFCM201603);山西省青年科技研究基金(2012021027-3,2014021027-3)

作者简介:王林变(1992-),女,硕士,主要从事石墨烯负载纳米粒子制备与应用研究。

联系人:高莉(1980-),女,博士,副教授,主要从事生物纳米材料的应用研究。

孙友谊(1979-),男,博士,教授,主要从事纳米功能复合材料的研究。

溶液中极易分解为氢离子与羧酸根离子,因此使 GO 片层具有负电性,易于带正电荷的阳离子进入层间。GO 还可以充当桥梁以均匀地结合银纳米颗粒,以防止它们聚集^[11]。此外,界面相互作用加强了 AgNPs 的稳定性。由于 GO-AgNPs 复合材料综合了 AgNPs 和 GO 各自的优异性能,在众多领域表现出潜在的应用价值。

1 GO-AgNPs 复合材料的制备方法

1.1 GO 的制备

GO 的制备方法主要有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法等。Brodie 法主要采用发烟硝酸(HNO_3)体系,以氯酸钾(KClO_3)为氧化剂,对石墨进行氧化^[12]。Staudenmaier 法采用浓硫酸(H_2SO_4)和发烟 HNO_3 混合体系进行 GO 制备^[13]。Hummers 法采用浓 H_2SO_4 和硝酸钠(NaNO_3)体系,以高锰酸钾(KMnO_4)为氧化剂,在 20°C 条件下对石墨进行氧化,从而获得 GO^[14]。这 3 种方法比较,Hummers 法安全性较高,而 Brodie 法和 Staudenmaier 法虽然氧化程度较高,但在生产过程中会产生有毒气体,因而适用范围较窄。另一方面,Hummers 法虽使用较为普遍,但其中氧化剂 KMnO_4 的过量使用又会给后续工作带来影响^[15]。Zeng 等^[16]通过浓 H_2SO_4 氧化天然石墨粉末生成氧化石墨,并过滤且用去离子水洗涤以除去化学残留物,将氧化石墨分散在去离子水中,采用超声处理以剥离 GO 混合物,制得 GO。

1.2 AgNPs 的制备

常见的 AgNPs 制备方法有物理法(激光烧蚀法、蒸发冷凝法、机械球磨法)^[17-19]、化学法(化学还原法、光还原法、微波辅助还原法、电化学法)^[20-23]和生物法(微生物体系法、天然材料制备法)^[24-25]。物理法较简单,得到产品较纯,量较多,但是对仪器设备要求较高,生产费用昂贵。化学法操作简单,易控制,然而通常涉及使用危险的稳定剂、溶剂或还原剂(胂、硼等),阻碍了其在生物医学领域的应用。生物法反应条件温和,安全,环保,能耗低,可以利用丰富的生物资源,适合大规模的纳米金属粒子的制备。利用微生物法制备时,有些菌体本身就是一种病原体,在合成 AgNPs 过程中有一定的风险,并且引入微生物菌体会使得 AgNPs 产品出现纯度问题。生物材料还原法是使用植物及植物提取物将 Ag^+ 还原生成 AgNPs。生物材料具有资源丰富、成本低、生物兼容和对环境绿色友好等优点。近年来,开发

了很多绿色合成 AgNPs 的方法,如 Roopan 等^[26]采用椰子果皮层提取物作为还原剂和封端剂处理 AgNO_3 ,得到 AgNPs。Gao 等^[27]采用乌龙茶浸取液作为还原剂和稳定剂合成 AgNPs。

1.3 GO-AgNPs 的制备

最常用的 GO-AgNPs 复合材料的制备方法有 2 种:原位合成法(直接原位合成 AgNPs 在 GO 片层表面)或自组装法(将制备好的 AgNPs 粒子通过键合或非键合相互作用的方式自组装在 GO 片层表面)制备而得。由于 GO 表面含有大量的含氧官能团,一方面, Ag^+ 可以直接通过静电相互作用附着在含氧官能团上进行成核、生长;另一方面,这些含氧官能团可以与一些有机物进行结合修饰,再与 AgNPs 粒子进行复合。GO 上的含氧官能团对复合材料的制备起到了至关重要的作用。

1.3.1 原位还原法

首先制备 GO,然后把 GO 与银盐混合得到氧化石墨烯-银盐前驱体,通过还原法制得 GO-AgNPs 复合材料。这种方法与传统制备 AgNPs 的方法一样,经历还原、成核、生长 3 个阶段。Rodríguez-González 等^[28]采用氧化石墨作为 GO 的前体,采用 AgNO_3 为 Ag 纳米颗粒的前体,天竺葵提取物为还原剂,合成 GO-AgNPs 复合材料。采用微波还原法合成 GO-AgNPs 复合材料操作简单,用时比较短,在整个反应过程中无还原剂的添加,因此复合材料在后期应用不会引起较大的生物性刺激。原位还原法简单易行,但 AgNPs 的尺寸、形貌及分布密度很难得到精准的控制。

1.3.2 自组装法

首先分别制得 GO 和 AgNPs,然后将 2 种材料通过键合(Ag-S 键)和非键合相互作用(静电力、 π - π 相互作用等)等方式获得复合材料。Qian 等^[29]采用 3-巯丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)对 GO 进行表面修饰,修饰后其表面有巯基($-\text{SH}$)。再将制备好的 AgNPs 与 GO-MPTMS 溶液混合,静置熟化,最终形成 GO-AgNPs。Chen 等^[30]采用柠檬酸盐为稳定剂,在水悬浮液中采用硼氢化钠还原 AgNO_3 获得 AgNPs,然后通过静电相互作用形成 GO-AgNPs 纳米复合材料。Hui 等^[31]采用维生素 C 为还原剂和稳定剂,合成 AgNPs,采用原位超声处理的方法合成 GO-AgNPs 复合材料。虽然这种方法需要更多步骤与时间,但其具有原位还原法不具备的优点。自组装法制备的 GO-AgNPs,AgNPs 的形貌、尺寸和附着密度都可得到更加精确的控制,更利于实际

应用与需求。

2 GO-AgNPs 的应用前景

2.1 在抗菌领域的应用

AgNPs 能直接引起细胞膜的损坏,进而增加细胞膜的渗透性,最后导致细胞死亡^[32-33]。但是 AgNPs 易发生氧化和团聚,使得其抗菌性能大大降低。GO 的含氧基团可以与细胞壁的糖类或者蛋白质形成氢键,然后细胞被 GO 包裹,使其与营养液隔离,细胞缺乏营养物质而死亡^[34]。Cai 等^[35]研究表明,GO-AgNPs 复合材料可以降低 AgNPs 的释放速度,具有较低的毒性,并且能在较长时间内保持良好的杀菌性能。Chen 等^[30]采用界面静电自组装方法合成 GO-AgNPs 复合材料,并首次研究了合成的 GO-AgNPs 复合材料对禾谷镰刀菌的毒性作用。研究表明 GO-AgNPs 复合材料的抑制效率比 AgNPs(12.45 μg/mL)和 GO(250 μg/mL)分别提高了 3 倍和 7 倍。

影响 GO-AgNPs 抑菌性能的因素有:(1)AgNPs 尺寸,Kumar 等^[36]研究证明随着 AgNPs 尺寸的减小其抗菌性能增强;(2)AgNPs 浓度,Das 等^[11]研究表明,AgNPs 抗菌性能随着浓度的增加而增强;(3)GO 的尺寸,Liu 等^[37]研究表明大尺寸的 GO 片层能更加容易地覆盖在细菌表面,更加有效溶解细菌的细胞膜和释放 AgNPs 颗粒;(4)细菌的种类以及 GO 与 AgNPs 的配合比,Tang 等^[38]制备了具有不同配合比的 GO-AgNPs 复合材料,发现 GO 与 AgNPs 的质量配合比为 1:1 条件下,复合材料的抗菌效果最好。在同一配合比条件下对革兰氏阴性菌抗菌性能要强于革兰氏阳性菌。Jiang 等^[39]认为提高 AgNPs 分散性,能够得到颗粒尺寸小的 AgNPs 进而能提高 GO-AgNPs 的抗菌性能。引入被适当还原的 GO 可以在水中分散达到单片层结构,而片层表面又带有一定量的含氧基团,能够吸附更多的 AgNPs,使复合材料杀菌性能提高。

2.2 在光学领域的应用

表面增强拉曼(SERS)是一种非常理想的探测手段,广泛应用于化学和生物分子成像领域。探测时,先将样品分子吸附于 SERS 基底,然后借助 SERS 基底的增强作用,提高材料的拉曼散射强度,用于活体或者动态系统的无损成像。SERS 增强机理主要分为电磁增强(EM)和化学增强(CM)^[40]。EM 基于局域表面等离子体共振效应,CM 基于吸收分子和底物之间的电荷转移效应^[41-42]。GO 具有

丰富的大 π 键,可以通过 π - π 相互作用吸附富集芳香族检测分子,提高 SERS 检测的灵敏性与重复性,其次 GO 可以与检测分子发生电荷转移产生 CM 效应;但是 Fan 等^[43]认为 AgNPs 表面等离子体共振在可见光区段,共振效应最为显著,GO 与 AgNPs 复合可以提高总体的 SERS 效应,并能提高基底的稳定性。Zheng 等^[44]以抗坏血酸分子为还原剂,合成 GO-AgNPs 为 SERS 增强基底,以 L-茶氨酸为检测分子进行拉曼测试。研究发现,GO-AgNPs 基底具有很好的 SERS 检测效果,最终检测限度可以达到 10^{-7} mol/L。Ding 等^[45]提出 GO 上的 AgNPs 负载量和 GO-AgNPs 复合材料的剂量对 SERS 活性具有显著影响,并详细研究了 GO-AgNPs 复合材料对几种染料分子的吸附能力和 SERS 活性。发现增加 GO-AgNPs 或 AgNPs 的加载量可以增强对染料分子的吸收,最低可检测浓度低至 1 μmol/L。将 GO-AgNPs 作为 SERS 基底进行拉曼检测时,可以进一步提高检测分子的拉曼信号,同时也提升了检测的灵敏性、重复性和稳定性。

2.3 聚合物材料改性的应用

膜污染是膜工艺中最具挑战性的问题之一,因为生物淤积导致渗透水通量、膜性能和使用时间的降低^[46-47]。AgNPs 由于其抗菌性能,所以可以改善膜污染,但是 Zodrow 等^[48]研究表明 AgNPs 的掺杂很大程度上降低了聚砜纳米纤维膜的亲水性能,并发现 AgNPs 的流失率达到 10%,说明 AgNPs 难以通过物理方法牢固固定在膜中。GO 的官能团为 AgNPs 提供理想的成核位点,因此 AgNPs 可以强烈附着到 GO 表面^[49-50]。AgNPs 的引入增大了 GO 堆垛片层之间的间距,增加了 GO 片层间的孔隙率。因此,GO-AgNPs 复合材料对开发具有抗污性能的聚合物材料具有较好的应用前景。Sun 等^[51]研究表明,改性的醋酸纤维素膜(CA)的亲水性增强且与细菌接触 2h 后,导致大约 85.5% 的细菌死亡。在 24h 过滤条件下,改性材料的相对通量仅下降 46%,而 CA 的膜通量下降了 88%。Li 等^[52]采用 GO-AgNPs 改善聚偏氟乙烯膜(PVDF)的抗生物污损性能,与未改性的 PVDF 膜相比,GO-AgNPs 复合物改性的膜显示出较好的亲水性、机械性能和渗透性。

2.4 在化工催化领域的应用

AgNPs 具有较强的化学活性和表面能,使得其显示出独特的催化性能,GO 具有比表面积大、电子传输效率高等特性,是复合材料的理想载体,使得

GO-AgNPs 复合材料在催化领域有广阔的应用前景。在光催化领域, Sreekanth 等^[53] 采用绿色还原法合成 GO-AgNPs 复合材料, 在室温条件下, GO-AgNPs 复合材料催化亚甲基蓝, 催化反应在 15min 完成, 显示出优异的催化性能。杨睿燕^[54] 采用循环伏安法研究和分析了 RGO-AgNPs 复合材料对甲醇电催化氧化性能, 表明其具有良好的电催化性能。

2.5 在电化学领域的应用

锂离子电池(LIB)由于其高工作电压和高能量密度被认为是重要电源之一^[55]。LIB 的性能取决于阴极和阳极材料。GO-AgNPs 复合材料因其片层结构能够很好地储存锂离子而不导致本身结构发生巨大的变化, 在 LIB 电极材料领域具有较好的应用前景^[56-57]。Atar 等^[58] 首次开发了 Fe@AgNPs/2-氨基乙硫醇官能化的还原氧化石墨烯(RGO)复合材料为阳极材料, 并应用于锂离子电池。通过各种表征, 发现球形 Fe@AgNPs 高度分散在 RGO 板上。通过使用 CR2032 纽扣型电池和循环伏安法(CV), 在不同的充电/放电电流速率下研究电化学性能, Fe@AgNPs-RGO 复合材料显示出约 1500mAh/g 的高容量和长期循环稳定性, 在改善阳极电极的存储容量、循环寿命和速率能力方面起到重要的作用。

3 结语

GO-AgNPs 复合材料的制备和应用研究已取得了很大的发展和进步。但还存在很多问题: (1)AgNPs 的形貌结构和尺寸大小难以控制, AgNPs 在 GO 片层上分散不均、团聚, 就会对材料性能及应用造成影响; (2)对 GO-AgNPs 复合材料各方面应用机理没有很深入研究; (3)应加强 GO-AgNPs 复合材料的产业化研究, 使其在信息电子、生物医药、建筑以及能源领域得到广泛的应用。

参考文献

- [1] Xu W P, Zhang L C, Li J P, et al. Facile synthesis of silver@graphene oxide nanocomposites and their enhanced antibacterial properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4593-4597.
- [2] Bao Q, Zhang D, Qi P. Synthesis and characterization of silver nanoparticle and graphene oxide nanosheet composites as a bactericidal agent for water disinfection[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 360(2): 463-470.
- [3] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites[J]. Small, 2009, 5(20): 2253-2259.
- [4] Zainy M, Huang N M, Kumar S V, et al. Simple and scalable preparation of reduced graphene oxide-silver nanocomposites via rapid thermal treatment[J]. Materials Letters, 2012, 89(25): 180-183.
- [5] Yen H J, Hsu S H, Tsai C L. Cytotoxicity and immunological response of gold and silver nanoparticles of different sizes[J]. Small, 2009, 5(13): 1553-1561.
- [6] Sukdeb P, Yu K T, Joon M S. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? a study of the gram-negative bacterium escherichia coli[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(6): 1712-1720.
- [7] Xiong Y J, Brunson M, Huh J, et al. The role of surface chemistry on the toxicity of Ag nanoparticles[J]. Small, 2013, 9(15): 2628-2638.
- [8] Zhang H, Smith J A, Oyanedel-Craver V. The effect of natural water conditions on the anti-bacterial performance and stability of silver nanoparticles capped with different polymers[J]. Water Research, 2012, 46(3): 691-699.
- [9] Stark W J. Nanoparticles in biological systems[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(6): 1242-1258.
- [10] Sahoo N G, Bao H, Pan Y, et al. Functionalized carbon nanomaterials as nanocarriers for loading and delivery of a poorly water-soluble anticancer drug: a comparative study[J]. Chemical Communications, 2011, 47(18): 5235-5237.
- [11] Das M R, Sarma R K, Sch B, et al. The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2013, 105(6): 128-136.
- [12] Brodie B C. Sure poids atomique du graphites[J]. Ann Chim Phys, 1860, 9: 466-472.
- [13] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 32(2): 1394-1399.
- [14] Hummers William S, Offeman Richard E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1334-1339.
- [15] 杨云裳, 张彬, 张应鹏. 氧化石墨烯的制备及在复合材料中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2013, 42(6): 1138-1141.
- [16] Zeng X, Wang Z, Meng N, et al. Highly dispersed TiO₂ nanocrystals and carbon dots on reduced graphene oxide: ternary nanocomposites for accelerated photocatalytic water disinfection[J]. Applied Catalysis (B) Environmental, 2017, 202: 33-41.
- [17] Zamiri R, Zakaria A, Ahangar H A, et al. Fabrication of silver nanoparticles dispersed in palm oil using laser ablation[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 11(11): 4764-4770.
- [18] Baker C, Pradhan A, Pakstis L, et al. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005, 5(2): 244-249.
- [19] Xu J, Yin J S, Ma E. Nanocrystalline Ag formed by low-tem-

- perature high-energy mechanical attrition[J]. Nanostructured Materials, 1997, 8(1): 91-100.
- [20] Hu Y, Ge J, Lim D, et al. Size-controlled synthesis of highly water-soluble silver nanocrystals[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(7): 1524-1529.
- [21] Xu G N, Qiao X L, Qiu X L, et al. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photo-reduction[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 320(1): 222-226.
- [22] Hu B, Wang S B, Wang K, et al. Microwave-assisted rapid facile "green" synthesis of uniform silver nanoparticles; self-assembly into multilayered films and their optical properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(30): 11169-11174.
- [23] Pattabi M, Pattabi R M, Sanjeev G. Studies on the growth and stability of silver nanoparticles synthesized by electron beam irradiation[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2009, 20(12): 1233-1238.
- [24] Balaji D S, Basavaraja S, Deshpande R, et al. Extracellular biosynthesis of functionalized silver nanoparticles by strains of *cladosporium cladosporioides* fungus[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2009, 68(1): 88-92.
- [25] Shankar S S, Ahmad A, Sastry M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles[J]. Biotechnology Progress, 2003, 19(6): 1627-1631.
- [26] Roopan S M, Thakur R, adhumitha G, et al. Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using *cocos nucifera* coir extract and its larvicidal activity[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 43(5): 631-635.
- [27] Gao L, Li Q, Zhao Y, et al. Silver nanoparticles biologically synthesised using tea leaf extracts and their use for extension of fruit shelf life[J]. Iet Nanobiotechnology, 2017, 11(6): 637-643.
- [28] Rodríguez-González C, Velázquez-Villalba P, Salas P, et al. Green synthesis of nanosilver-decorated graphene oxide sheets[J]. Iet Nanobiotechnology, 2016, 10(5): 301-307.
- [29] Qian Z, Cheng Y, Zhou X, et al. Fabrication of graphene oxide/Ag hybrids and their surface-enhanced raman scattering characteristics[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 397(5): 103-107.
- [30] Chen J, Sun L, Cheng Y, et al. Graphene oxide-silver nanocomposite: novel agricultural antifungal agent against *fusarium graminearum* for crop disease prevention[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 24057-24070.
- [31] Hui K S, Hui K N, Dinh D A, et al. Green synthesis of dimension-controlled silver nanoparticle-graphene oxide with in situ ultrasonication[J]. Acta Materialia, 2014, 64(2): 326-332.
- [32] Jung W K, Koo H C, Kim K W, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *staphylococcus aureus* and *escherichia coli*[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(7): 2171-2178.
- [33] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *escherichia coli* and *staphylococcus aureus*[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2000, 52(4): 662-668.
- [34] Chen J, Wang X, Han H. A new function of graphene oxide emerges: inactivating phytopathogenic bacterium *xanthomonas oryzae pv oryzae*[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(5): 1-14.
- [35] Cai X, Lin M S, Tan S Z. The use of polyethylenimine-modified reduced graphene oxide as a substrate for silver nanoparticles to produce a material with lower cytotoxicity and long-term antibacterial activity[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3407-3415.
- [36] Kumar S V, Huang N M, Lim H N, et al. One-step size-controlled synthesis of functional graphene oxide/silver nanocomposites at room temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219(3): 217-224.
- [37] Liu S, Hu M, Zeng T H, et al. Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(33): 12364-12372.
- [38] Tang J, Chen Q, Xu L, et al. Graphene oxide-silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent with species-specific mechanisms[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(9): 3867-3874.
- [39] Jiang B, Tian C, Gang S, et al. A novel Ag/graphene composite: facile fabrication and enhanced antibacterial properties[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(5): 1980-1985.
- [40] Jensen L, Aikens C M, Schatz G C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced raman scattering[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(5): 1061-1073.
- [41] Yamamoto Y S, Ozaki Y, Itoh T. Recent progress and frontiers in the electromagnetic mechanism of surface-enhanced raman scattering[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2014, 21: 81-104.
- [42] Guerrini L, Graham D. Cheminform abstract: molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy applications[J]. Cheminform, 2012, 41(21): 7085-7107.
- [43] Fan Z, Kanchanapally R, Ray P C. Hybrid graphene oxide based ultrasensitive SERS probe for label-free biosensing[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(21): 3813-3818.
- [44] Zheng H, Ni D, Yu Z, et al. Preparation of SERS-active substrates based on graphene oxide/silver nanocomposites for rapid detection of l-Theanine[J]. Food Chemistry, 2017, 217: 511-516.
- [45] Ding G, Xie S, Liu Y, et al. Graphene oxide-silver nanocomposite as SERS substrate for dye detection: effects of silver loading amount and composite dosage[J]. Applied Surface Science, 2015, 345: 310-318.
- [46] Yang H L, Lin J C, Huang C. Application of nanosilver surface modification to RO membrane and spacer for mitigating bio-fouling in seawater desalination[J]. Water Research, 2009, 43(15): 3777-3786.