

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.06.021

橙皮提取液合成载银石墨烯研究

Synthesis of graphene loaded with silver nanoparticles using orange peel extract

谢东梅 徐丹 任丹

XIE Dong-mei XU Dan REN Dan

(西南大学食品科学学院, 重庆 400715)

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

摘要:以新鲜橙皮提取液作为还原剂和稳定剂合成载银石墨烯(rGO-Ag)。通过试验探究反应时间、温度、AgNO₃浓度对rGO-Ag反应率、平均粒径大小及分散液稳定性的影响;以rGO-Ag平均粒径为考察指标进行正交试验,得到最优合成条件。结果表明,延长反应时间、提高反应温度、适当增加AgNO₃浓度可提高rGO-Ag反应率、降低平均粒径,但对分散液稳定性影响较小。正交试验结果表明,各因素对rGO-Ag平均粒径的影响大小顺序为:反应温度>反应时间>AgNO₃浓度,最佳工艺条件为:反应时间4 h,温度100 ℃,AgNO₃浓度25 mmol/L。透射电镜、拉曼光谱和傅里叶变换红外光谱的结果证实平均粒径为21 nm AgNPs成功负载到了还原氧化石墨烯片层上。

关键词:橙皮;还原;石墨烯;纳米银;结构表征

Abstract: Fresh orange peel extract was used as a reducing agent and a stabilizer to synthesize rGO loaded with Ag nanoparticles (rGO-Ag), which can be used as an antibacterial nano-filler to fabricate antibacterial food packaging materials. The effects of reaction time, temperature and AgNO₃ concentration on the reaction rate, average particle size and dispersion stability of rGO-Ag were investigated by single factor experiments. The orthogonal experiment was conducted to optimize the reaction conditions using the average particle size of rGO-Ag as an indicator. Results revealed that extending the reaction time, increasing reaction temperature and AgNO₃ concentration improved the reaction rate and reduced the average particle size of rGO-Ag. However, these factors had little effect on the stability of rGO-Ag

dispersions. The effects of these factors on the average particle size of rGO-Ag from large to small was as follows: reaction temperature > reaction time > AgNO₃ concentration. The optimum conditions for rGO-Ag synthesis were: reaction time 4 h, reaction temperature 100 ℃, and AgNO₃ concentration 25 mmol/L. TEM, Raman and FTIR results revealed that AgNPs with an average particle size of 21 nm were successfully loaded onto rGO sheets.

Keywords: orange peel extract; reduction; graphene; nanosilver

抗菌包装可通过与食品表面接触发挥抗菌作用,达到抑制食品在贮藏过程中的微生物生长,延缓腐烂变质并避免二次污染的目的。因此,抗菌包装的应用可有效防止食品在流通和销售过程中的微生物污染,延长食品的货架期,还可大大减少食品加工过程中化学添加剂的用量,并尽可能地保持食品的品质,增强食品的安全性,因此成为目前食品包装材料的研究热点之一。目前的抗菌包装材料大多是通过添加一定的抗菌剂,赋予其抗菌能力。纳米银(AgNPs)因其优异的抗菌性能和良好的安全性,成为医药和食品等领域最有应用潜力的抗菌填料之一^[1]。已有研究表明,含AgNPs的保鲜膜可有效延长鸡蛋的货架期^[2],保持黄瓜的贮藏品质^[3],抑制南丰蜜桔果实霉菌的生长^[4],以及延长冷藏虾仁的保质期^[5]等。但AgNPs尺寸较小,易发生迁移而导致安全隐患。如能将其进行固载或与其他材料复合则可降低其安全风险。

石墨烯(Graphene)因其绝佳的机械性能、耐热性和巨大的比表面积等优良性能被誉为21世纪“革命性材料”。将其加入有机高分子材料中,可大大增强高分子材料的力学性能、阻隔性和耐热性。而氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)含有大量的—OH和—COOH等含氧基团,可通过物理吸附、静电引力和电荷转移等相互作用吸附和固载Ag⁺,并通过还原剂将其还原为纳米银粒子(AgNPs)固载于GO片层表面,从而有效减少颗粒

基金项目:重庆市社会事业与民生保障科技创新专项一般项目(编号:cstc2015shmszx80011)

作者简介:谢东梅,女,西南大学在读硕士研究生。

通信作者:徐丹(1983—),女,西南大学副教授,博士。

E-mail: xud@swu.edu.cn

收稿日期:2018-12-09

的迁移^[6],并可有效地抑制石墨烯在聚合物基材中的团聚^[7],使其更好地发挥纳米增强作用。

采用天然还原剂如植物提取物等来制备纳米粒子及其复合物具有绿色安全等优点^[8],尤其适用于医药和食品领域的纳米粒子的合成。例如采用慈菇(*Syzygium cumini*)种子提取物合成纳米金装饰的还原氧化石墨烯(rGO)^[9],采用松树叶提取液合成纳米银装饰的 rGO^[10]等都被报道过。而橘皮作为世界主要水果之一柑橘的主要副产物,含有丰富的类黄酮、酚酸和 V_C 等还原性成分,是优良的自然还原剂之一。但尚未有报道采用橘皮提取物来合成纳米银和石墨烯的复合物。本课题组^[11]前期采用橘皮提取液成功合成了纳米银,并对橘皮种类进行了筛选。在此基础上,本研究拟采用澳橙果皮提取液作为还原剂及稳定剂,制备载银石墨烯(rGO-Ag)。通过单因素试验探究反应时间、反应温度和 AgNO₃ 浓度对 rGO-Ag 反应率、粒径大小及稳定性的影响。由此设计正交试验,以平均粒径作为考察指标,确定澳橙果皮提取液合成 rGO-Ag 的最优工艺,并对 rGO-Ag 的结构进行表征,以期对 rGO-Ag 在抗菌包装中的应用提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

新鲜澳橙(*Citrus sinensis*):重庆市北碚区永辉超市;

石墨粉:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

浓硫酸(质量分数为 98%)、浓盐酸(质量分数 37%);

优级纯,重庆川东化工(集团)有限公司;

双氧水(质量分数为 30%)、硝酸银、氢氧化钠、高锰酸钾、硝酸钠、柠檬酸三钠:分析纯,成都科龙化工试剂厂;

超纯水:实验室自制。

1.1.2 仪器与设备

冷冻干燥机:LGJ-10 型,北京松源华兴科技发展有限公司;

冷冻离心机:Avanti-J-301 型,美国贝克曼库尔特公司;

紫外分光光度计:UV-2450 型,日本岛津公司;

马尔文粒度仪:Nano-ZS90 型,英国马尔文公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1200EX 型,日本电子公司;

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR):Spectrun100 型,美国 Perkinelmer 公司;

激光共聚焦显微拉曼(Raman)光谱仪:Scientific DXR2 型,美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 方法

1.2.1 果皮提取液的制备

将新鲜的澳橙洗净晾干,果

皮剥下切成小块,装于自封袋中,置于-20℃冰箱冷藏备用。取 50 g 冷藏橙皮加入到 300 mL 超纯水中,用榨汁机打碎后倒入 1 000 mL 烧杯中,95℃水浴中搅拌 20 min。冷却后用纱布过滤,去除橙皮渣。再将滤液以 6 000 r/min 离心 10 min。上清液抽滤以进一步去除提取液中的细小橙皮渣。制得的橙皮提取液置于 4℃冰箱内待用。

1.2.2 GO 的制备 参照改进的 Hummers 方法^[12]。步骤如下:将 2 g 硝酸钠、2 g 石墨粉和 95 mL 98%浓硫酸添加到 1 000 mL 圆底烧瓶中混合后,超声波处理 1 h。在冰水浴条件下 800 r/min 搅拌 2 h。然后缓慢添加 12 g 高锰酸钾并在 45℃水浴中继续搅拌 2 h,再缓慢加入 100 mL 超纯水。将混合液冷却 10 h 后,缓慢加入 50 mL 30%过氧化氢溶液。自然冷却后,将所得混合物先用 5%稀盐酸溶液多次离心清洗,再用超纯水反复离心清洗,直至离心所得上清液为中性。离心所得固体即为 GO,用超纯水溶解后超声波处理 2 h。标定 GO 浓度(6.8 mg/mL)后,置于冰箱 4℃下保存备用。

1.2.3 rGO-Ag 的合成 向 150 mL 锥形瓶中分别加入 30 mL 橙皮提取液,1 mL 稀释至 68 mg/LGO 和 1 mL 0.01 mol/L 柠檬酸钠,再加入 20 mL 一定浓度 AgNO₃ 溶液以及 28 mL 超纯水。超声 0.5 h 后,在不同温度下反应一定时间。待冷却后,4℃12 000 r/min 离心 20 min,将所得沉淀冷冻干燥(真空度<10 Pa,冷阱温度<-50℃),即为 rGO-Ag。

1.2.4 单因素试验设计

(1) 反应时间:以 AgNO₃ 浓度 10 mmol/L,油浴温度 90℃为基础条件。考察反应时间(1,2,3,4,5,6 h)对 rGO-Ag 反应率、粒径大小及稳定性的影响。

(2) 反应温度:以 AgNO₃ 浓度 10 mmol/L,反应时间 4 h 为基础条件。考察油浴温度(70,80,90,100℃)对 rGO-Ag 反应率、粒径大小及稳定性的影响。

(3) AgNO₃ 浓度:以反应时间 4 h,油浴温度 100℃为基础条件,考察 AgNO₃ 浓度(5,10,15,20,25,30 mmol/L)对 rGO-Ag 反应率、粒径大小及稳定性的影响。

1.2.5 正交设计试验优化 在单因素试验基础上,选取反应时间、温度、AgNO₃ 浓度 3 个因素中的 4 个水平,以反应后稀释相同倍数反应液的平均粒径作考察指标,采用 L₁₆(4³)的正交试验表头设计,以确定橙皮提取液还原制备 rGO-Ag 的最优条件。

1.2.6 rGO-Ag 的表征

(1) 紫外-可见光谱测定:取适量用超纯水稀释后的 rGO-Ag 反应溶液于石英比色皿中,采用 UV-2450 紫外分光光度计进行扫描,波长范围 200~800 nm。

(2) 粒径和 Zeta 电位测定:取 1 mL 超纯水稀释后的

rGO-Ag 反应溶液于粒径样品池中,用马尔文激光粒度仪测定 rGO-Ag 平均粒度值。另取上述稀释液 1 mL 至 Zeta 电位样品池中,测定溶液 Zeta 电位值。

(3) TEM 分析:将少量 GO、rGO 及最优工艺条件制备得到的 rGO-Ag 粉末置于无水乙醇中,采用细胞粉碎机进行高频超声分散,然后滴至铜网上,采用 TEM 对样品的表面形貌进行观察,并使用 Image-ProPlus 6.0 软件分析和统计 rGO 上负载的 AgNPs 的粒径大小。

(4) Raman 光谱测定:取少量 rGO、GO 及最优工艺条件制备得到的 rGO-Ag 粉末分别置于载玻片上,将其压实后,利用激光共聚焦显微拉曼光谱仪在室温下进行 Raman 光谱测试。扫描波数范围 $50 \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$,激发波长 532 nm 。

(5) FTIR 光谱测定:将橙皮提取液、GO、AgNPs 及最优工艺条件制备得到的 rGO-Ag 进行冷冻干燥得到粉末,采用 KBr 压片法制备样品,扫描波数范围 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。

1.3 数据分析

数据均用 Origin Pro 8.6 作图,采用 SPSS 18 进行单因素方差分析(one-way ANOVA),结果以(平均值±标准差)表示。

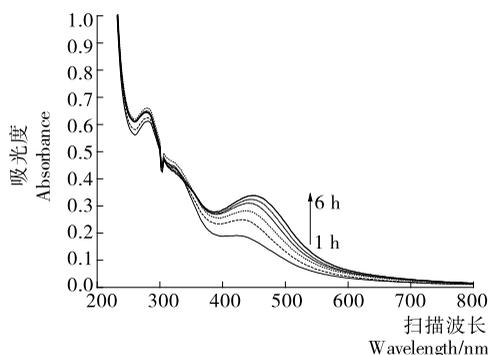
2 结果与分析

2.1 单因素试验

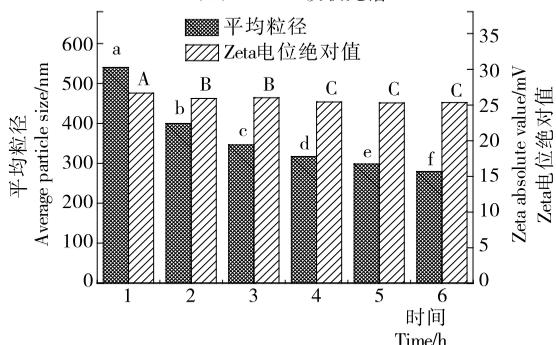
2.1.1 反应时间的影响 由图 1(a)可知,rGO-Ag 在 430 nm 左右有 1 个明显的吸收峰,与 AgNPs 表面等离子体共振峰一致^[13]。随着反应时间的延长,该吸收峰的峰值不断增加,表明溶液中 AgNPs 浓度逐渐升高,反应率逐渐提高。但反应时间超过 4 h 后,增加速度减缓,说明反应逐渐达到饱和^[10]。

由图 1(b)可知,当反应时间从 1 h 增加至 4 h 时,rGO-Ag 的平均粒径降低了 41.2% 。此时继续延长反应时间,平均粒径仍呈下降趋势,但下降不明显。可能是反应初期 rGO 尚未被完全分散,随着反应的进行,rGO 上附着的 AgNPs 逐渐增多,且吸附了橙皮提取液中的果胶,使得生成的 rGO-Ag 能更好地分散,粒径减小^[7, 9, 14]。纳米分散液的 Zeta 电位绝对值是衡量其在溶液中稳定性的一个重要指标。通常情况,当其绝对值高于 30 mV ,则认为该分散体系非常稳定^[15]。rGO-Ag 的 Zeta 电位为负值,表明其表面带负电荷,且绝对值均分布在 $25 \sim 27\text{ mV}$,表明其在水相中能较为稳定地分散。同时,反应时间对 rGO-Ag 溶液的稳定性影响较小。

2.1.2 反应温度的影响 由图 2(a)可知,随着反应温度的升高,rGO-Ag 在 430 nm 处吸收峰的强度明显增加,说明反应温度对 AgNPs 的反应率有较大影响。且由图 2(b)可知,提高反应温度可显著降低 rGO-Ag 的平均



(a) UV-Vis吸收光谱



(b) 平均粒径和Zeta电位绝对值

大写字母不同表示 Zeta 电位绝对值差异显著($P < 0.05$);小写字母不同表示平均粒径差异显著($P < 0.05$)

图 1 反应时间对 rGO-Ag 的影响

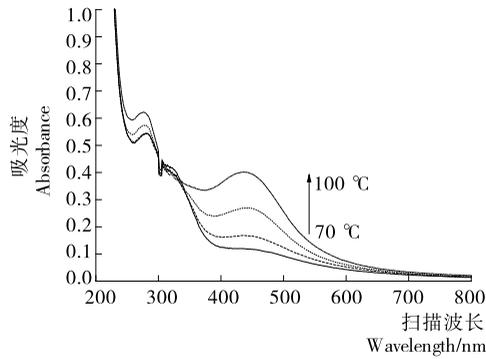
Figure 1 Effects of reaction time on rGO-Ag

粒径。可能是升高温度可加快反应速率^[16],并有利于 AgNPs 晶体成核^[17]。但随着反应温度的提高,rGO-Ag 溶液的 Zeta 电位绝对值略有下降。

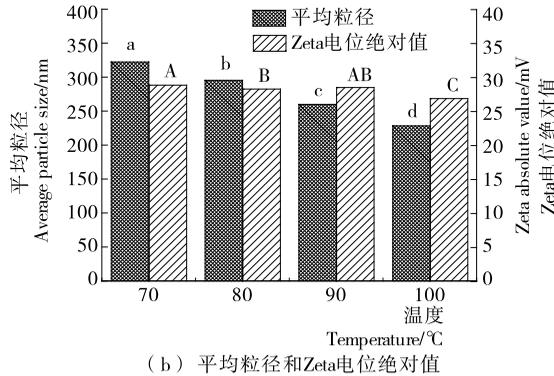
2.1.3 AgNO₃ 浓度的影响 由图 3(a)可知,随着 AgNO₃ 浓度的增加,rGO-Ag 在 430 nm 处的吸收峰值不断增加。但当浓度超过 25 mmol/L 时,增速减缓,可能是 Ag⁺ 浓度过高,导致橙皮提取液中的还原剂大量消耗使其浓度降低。由图 3(b)可知,当 AgNO₃ 浓度为 $5 \sim 25\text{ mmol/L}$ 时,所得 rGO-Ag 的平均粒径均较为稳定地分布在 240 nm 附近。当 AgNO₃ 浓度为 30 mmol/L 时,rGO-Ag 的平均粒径有显著增加,表明生成的 AgNPs 开始团聚。可能是当 AgNO₃ 浓度较低时,晶体生长速度受限^[14]。随着 AgNO₃ 浓度的进一步增加,晶体生长速率增加,当其生长速度大于成核速度时,粒径逐渐增大^[17]。此外,当 AgNO₃ 浓度在 $5 \sim 10\text{ mmol/L}$ 时,rGO-Ag 溶液的 Zeta 电位绝对值变化不显著。而浓度进一步增加时,溶液的 Zeta 电位绝对值则显著降低。由此可知,AgNO₃ 浓度过高会降低 rGO-Ag 溶液的稳定性。

2.2 正交试验

根据单因素试验结果确定时间、温度、AgNO₃ 浓度 3 个因素的 4 个水平,采用 L₁₆(4⁵) 的正交试验表头设计进行试验。因素水平设计如表 1 所示。以反应后得到



(a) UV-Vis吸收光谱



(b) 平均粒径和Zeta电位绝对值

大写字母不同表示 Zeta 电位绝对值差异显著 ($P < 0.05$); 小写字母不同表示平均粒径差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 反应温度对 rGO-Ag 的影响

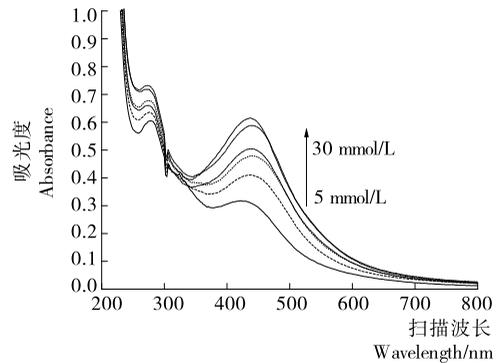
Figure 2 Effects of reaction temperature on rGO-Ag

的 rGO-Ag 平均粒径大小为考察指标,对正交试验结果进行直观分析和方差分析,所得结果分别见表 2、3。由表 2 可知,3 个因素对 rGO-Ag 平均粒径的影响顺序为反应温度 > 反应时间 > AgNO₃ 浓度。此外,与代表了试验误差^[18]的空白列极差值相比,反应时间、反应温度和 AgNO₃ 浓度 3 个因素均具有较高的极差值,表明 3 个因素的水平效应间存在差异。表 3 中的 P 值进一步验证了上述 3 个因素对 rGO-Ag 平均粒径大小的影响作用。因此,由正交试验结果得出制备 rGO-Ag 的最佳工艺条件为 A₁B₁C₃,即反应时间为 4 h,反应温度为 100 °C,AgNO₃ 浓度为 25 mmol/L。在此条件下,所得 rGO-Ag 的平均粒径为 249 nm。

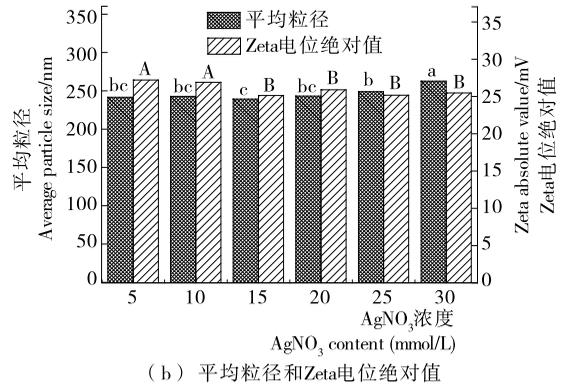
表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	A 时间/h	B 温度/°C	C 硝酸银浓度/(mmol · L ⁻¹)
1	1	70	5
2	2	80	15
3	3	90	25
4	4	100	30



(a) UV-Vis吸收光谱



(b) 平均粒径和Zeta电位绝对值

大写字母不同表示 Zeta 电位绝对值差异显著 ($P < 0.05$); 小写字母不同表示平均粒径差异显著 ($P < 0.05$)

图 3 AgNO₃ 浓度对 rGO-Ag 的影响

Figure 3 Effects of AgNO₃ concentrations on rGO-Ag

2.3 rGO-Ag 的结构表征

采用 TEM 对 GO、rGO 和 rGO-Ag 的微观形貌进行表征。由图 4(a)、(b)可知,GO 表面平整、光滑,呈透明薄片状,而 rGO 透明度降低,褶皱增加,可能是橙皮提取液中的有机物附着其上所致。由图 4(c)可观察到 rGO-Ag 片层的透明度降低,且表面附着了大量纳米尺寸的球形颗粒,表明 AgNPs 成功负载到 rGO 片层上。图 4(d)是根据 TEM 图统计得出的 rGO-Ag 上负载 AgNPs 的粒径分布。结果显示,AgNPs 的尺寸分布范围为 3~50 nm,且有 46.3% 分布在 10~20 nm,平均粒径为 21 nm。

图 5(a)所示的 GO、rGO 和 rGO-Ag 的 Raman 光谱可进一步揭示其结构变化。GO 的 2 个特征峰 D、G 峰分别出现在 1 344, 1 593 cm⁻¹。其中,G 峰是由 sp²杂化的碳原子振动产生,对应于布里渊区中心的 E_{2g} 声子^[19]。D 峰为缺陷峰,由 sp³杂化的碳原子振动产生,当石墨烯片层边缘的对称性被破坏或样品存在缺陷时便会出现。因此,D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 值越大,表明石墨烯的氧化程度越大。由 Raman 光谱中二者的强度计算可得,GO、rGO 和 rGO-Ag 的 I_D/I_G 值分别为 0.88, 0.84, 0.75。由此表明,GO 可被橙皮中的还原成分还原成 rGO,结构对称性增加。而 rGO-Ag 的 I_D/I_G 值进一步减小,可能是

表 2 正交试验设计与结果分析

Table 2 Results of the orthogonal experiments

处理号	A	B	C	D 空列	E 空列	平均粒径 大小/nm
1	3	1	3	4	2	460.3±7.7
2	4	4	1	3	2	301.5±4.1
3	3	4	2	1	3	250.4±9.0
4	4	2	3	1	4	352.6±10.1
5	1	1	1	1	1	791.7±21.9
6	4	3	2	4	1	284.6±6.9
7	1	2	2	2	2	694.7±10.8
8	2	1	2	3	4	592.7±14.7
9	2	3	4	1	2	361.6±2.7
10	3	2	4	3	1	394.6±8.9
11	2	2	1	4	3	620.0±17.4
12	3	3	1	2	4	603.0±19.8
13	1	3	3	3	3	503.4±17.4
14	4	1	4	2	3	491.0±21.8
15	1	4	4	4	4	387.8±7.4
16	2	4	3	2	1	293.0±4.1
<hr/>						
k_1	594.4	583.9	579.1	439.1	441.0	
k_2	466.8	515.5	455.6	520.4	454.5	
k_3	427.1	438.2	402.3	448.1	466.2	
k_4	357.4	308.2	408.8	438.2	484.0	
R	237.0	275.8	176.7	82.2	43.1	

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of analysis of variance

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
A	118 829.732	3	39 609.911	10.425	0.009
B	167 819.762	3	55 939.921	14.723	0.004
C	80 548.147	3	26 849.382	7.066	0.021
D	18 799.902	3	6 266.634		
E	3 997.492	3	1 332.497		
<hr/>					
误差	22 797.394	6	3 799.566		

由于纳米银粒子的吸附增加了电子碰撞^[20]。此外,由于 AgNPs 的表面增强散射(SERS),rGO-Ag 样品中 D 和 G 带的峰强度显著增加^[21]。

图 5(b)所示为橙皮提取液、rGO-Ag、GO 和 AgNPs 的 FTIR 谱图。GO 在 1 621,1 724,1 000~1 368 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰,分别对应于碳骨架上 C=C 键的伸缩振动峰、羧酸和羰基中的 C=O 伸缩振动峰,及 C—O

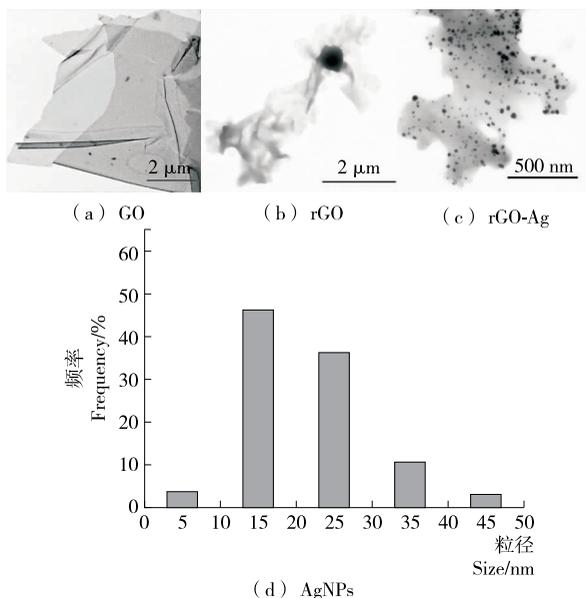


图 4 TEM 图及 rGO-Ag 粒径分布图
Figure 4 TEM images and rGO-Ag sheets

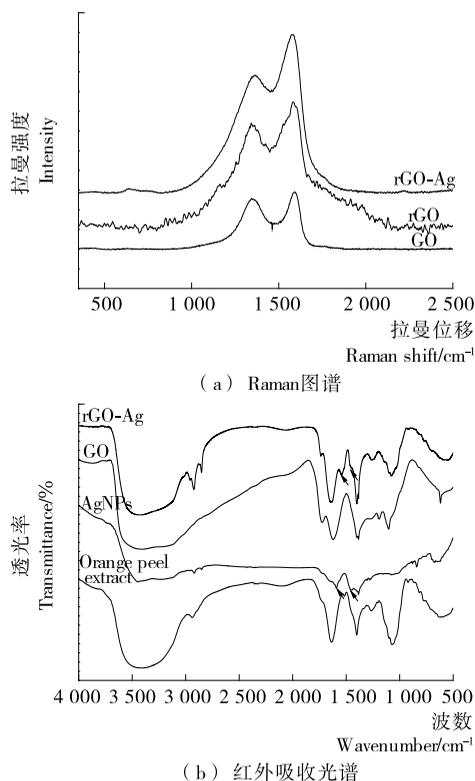


图 5 Raman 图谱及红外吸收光谱
Figure 5 Raman spectra and FTIR spectra

伸缩振动峰^[22]。与 GO 相比,rGO-Ag 谱图中含氧基团的吸收峰强度显著降低,说明其已被还原。且 rGO-Ag 在 1 545,1 454 cm^{-1} 与 AgNPs 的特征吸收峰一致,进一步表明 AgNPs 已成功负载到 rGO 上。

3 结论

本研究以澳橙果皮提取液作为还原剂及稳定剂,通过绿色还原法制备了 rGO-Ag。单因素试验表明,延长反应时间、提高反应温度和适当增加 AgNO₃ 浓度均可提高 AgNPs 的反应率,降低其平均粒径。正交试验明确了 rGO-Ag 平均粒径的影响因素主次顺序为:反应温度>反应时间>AgNO₃ 浓度,并确定了制备 rGO-Ag 的最佳工艺条件为反应时间 4 h,反应温度 100 °C,AgNO₃ 浓度 25 mmol/L。在此工艺条件下,GO 可被橙皮提取液还原,且片层上成功负载了粒径范围为 3~50 nm AgNPs。后续研究可将制得的 rGO-Ag 用作抗菌纳米填料,添加到高分子基材中制备纳米抗菌包装材料。

参考文献

- [1] TRAN Q H, NGUYEN V Q, LE A T. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives[J]. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 4(3): 1-20.
- [2] 王晶, 徐丹, 于嘉伦. 壳聚糖/纳米银复合涂膜对鸡蛋的保鲜效果[J]. *食品与机械*, 2018, 34(1): 110-116.
- [3] 史君彦, 高丽朴, 左进华, 等. 纳米银保鲜膜包装对黄瓜保鲜效果的影响[J]. *食品工业*, 2017, 38(1): 109-112.
- [4] 乐攀. 纳米银复合保鲜剂对南丰蜜桔的保鲜研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 31-32.
- [5] 罗晨, 董铮, 庄松娟, 等. 纳米银抗菌包装对虾仁冷藏过程中品质的影响[J]. *包装工程*, 2018, 39(7): 60-64.
- [6] FERNANDO K A S, WATSON V G, WANG X, et al. Migration of silver nanoparticles from silver decorated graphene oxide to other carbon nanostructures[J]. *Langmuir*, 2014, 30(39): 11 776-11 784.
- [7] YANG Juan, ZANG Chuan-liang, SUN Lei, et al. Synthesis of graphene/Ag nanocomposite with good dispersibility and electroconductibility via solvothermal method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(1/2): 270-274.
- [8] HE Kai, ZENG Zhuo-tong, CHEN An-wei, et al. Advancement of Ag-graphene based nanocomposites: An overview of synthesis and its applications[J]. *Small*, 2018, 14(32): 3-4.
- [9] KANTH KADIYALA N, KUMAR MANDAL B, RANJAN S, et al. Bioinspired gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanocomposite using *Syzygium cumini* seed extract: Evaluation of its biological applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 93: 191-205.
- [10] BASIRI S, MEHDINIA A, JABBARI A, et al. Green synthesis of reduced graphene oxide-Ag nanoparticles as a dual-responsive colorimetric platform for detection of dopamine and Cu²⁺[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 499-507.
- [11] 王婷, 陈晓, 于嘉伦, 等. 橘皮中抗氧化成分含量与纳米银还原率的关系[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 41-46.
- [12] ZUO Ping-ping, FENG Hua-feng, XU Zhi-zhen, et al. Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films[J]. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7(1): 39.
- [13] 于嘉伦, 徐丹, 任丹, 等. 橘皮还原法和硼氢化钠还原法制备的纳米银的结构和性能比较[J]. *材料导报*, 2018, 32(20): 3 489-3 495, 503.
- [14] 张丹慧, 张成茂, 杨厚波, 等. 贵金属/石墨烯纳米复合材料的合成及性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 39-41.
- [15] 饶波. 枇杷叶/核纳米银制备及其在甲壳胺无纺布上的应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2016: 26.
- [16] 刘小莉, 胡彦新, 彭欢欢, 等. 内生真菌绿色生态法合成纳米银的研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(1): 119-124.
- [17] 王迎春. 纳米银的制备及其应用的研究[D]. 北京: 中央民族大学, 2013: 17-19.
- [18] 王钦德. 食品试验设计与统计分析[M]. 2 版. 北京: 中国农业大学出版社, 2010: 264-266.
- [19] ZAINY M, HUANG N M, VIJAY KUMAR S, et al. Simple and scalable preparation of reduced graphene oxide-silver nanocomposites via rapid thermal treatment[J]. *Materials Letters*, 2012, 89: 180-183.
- [20] SUKUMARAN S S, REKHA C R, RESMI A N, et al. Raman and scanning tunneling spectroscopic investigations on graphene-silver nanocomposites[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018, 3(3): 353-358.
- [21] MARQUARDT D, VOLLMER C, THOMANN R, et al. The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids[J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1 326-1 332.
- [22] LIU Shun-li, YAO Fang, ODERINDE O, et al. Zinc ions enhanced nacre-like chitosan/graphene oxide composite film with superior mechanical and shape memory properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 502-509.