

# 氧化石墨烯在纺织品领域的抗菌应用

钟丽华, 张何

(湖南工程学院 化学与化工学院, 湖南 湘潭 411104)

**摘要:** **目的** 总结归纳氧化石墨烯及其复合材料在抗菌纺织品类包装材料的应用现状, 为氧化石墨烯及其复合材料在纺织领域的应用提供参考。**方法** 总结氧化石墨烯的性能、结构特点以及抗菌机理, 阐述氧化石墨烯复合材料、复合纤维材料和复合织物等纺织品类材料的抗菌性能应用, 并简单讨论氧化石墨烯的抗菌影响因素和氧化石墨烯的生物安全性。**结果** 氧化石墨烯具有二维纳米结构、优异的比表面积和水溶性, 纺织品类包装材料通过与氧化石墨烯的复合应用可改善其抗菌性能。目前, 氧化石墨烯抗菌性能的应用尚处于初级阶段, 需要更深入的研究。**结论** 随着对氧化石墨烯研究的不断深入, 氧化石墨烯在抗菌纺织品类包装材料的应用会越来越广泛。

**关键词:** 纺织品; 抗菌; 氧化石墨烯; 生物安全性

中图分类号: TS195.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)23-0094-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.23.014

## Antibacterial Application of Graphene Oxide in Textiles

ZHONG Li-hua, ZHANG He

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

**ABSTRACT:** The work aims to summarize the application status of graphene oxide (GO) and its composites in antibacterial textile packaging materials and provide reference for the application of GO and its composites in textile field. The properties, structural characteristics and antibacterial mechanism of GO were summed up. Then, the application of GO in textile materials such as composites, composite fibers and composite fabrics was expounded, and the factors influencing the antibacterial properties and biosafety of GO were briefly discussed. The results showed that, GO had two-dimensional nanostructure, excellent specific surface area and water solubility. The application of GO and its composites in textile packaging materials could improve its antibacterial properties. Currently, the application of the antibacterial properties of GO was still in the initial stage, which needed to be further studied. With the continuous deepening of the research on GO, GO will be more and more widely used in antibacterial textile packaging materials.

**KEY WORDS:** textiles; antibacterial; graphene oxide; biosafety

石墨烯的厚度与单层碳原子的厚度相近, 约为 0.335 nm, 在目前的二维碳纳米材料中是已知最薄的, 拥有非常独特优异的光、电、磁、等物理和化学

性质<sup>[1]</sup>。氧化石墨烯是石墨烯的衍生物之一, 其物理化学性质相对于石墨烯有明显的改变, 同样具有优异的性能。富含氧官能团的引入虽让氧化石墨烯的电

收稿日期: 2019-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(21005067); 湖南省教育厅重点项目(17A044)

作者简介: 钟丽华(1992—), 女, 湖南工程学院硕士生, 主攻纺织化学与染整工程。

通信作者: 张何(1977—), 男, 博士, 湖南工程学院副教授, 主要研究方向为微型分析集成技术、新型纳米材料合成及应用、新型智能材料设计与构建。

学、力学和光学性能大大降低,但大大增强了氧化石墨烯的亲水性,为其带来了广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。金属、玻璃、塑料、陶瓷等材料在包装领域被广泛应用,此外,天然纤维、化学纤维、复合材料等纺织品材料也是包装领域中主要使用材料。相对于其他材料,纺织品包装材料除了性能优良外,其利用率高,成本低廉<sup>[3]</sup>。随着科学技术进步,具有多功能的包装材料是未来的发展趋势,抗菌包装在食品、医药等领域具有广阔的应用前景,具有抗菌功能的新型纺织品材料在包装领域将得到广泛应用。将来的抗菌剂应具备高效广谱抗菌性、无毒生物安全性、耐久性、良好的配伍性和相容性、环境友好性等特性。氧化石墨烯作为新型材料,具有良好的抗菌性能,可将氧化石墨烯及其复合材料与包装材料相结合,将其应用于新型抗菌包装材料领域。文中系统介绍氧化石墨烯复合材料、复合纤维及复合织物的抗菌整理应用,并简单讨论氧化石墨烯的抗菌影响因素和氧化石墨烯的生物安全性。

## 1 常用抗菌剂和氧化石墨烯的特点

抗菌剂是指在一定时间内,能够抑制微生物(如细菌、真菌等)的生长繁殖过程或杀灭微生物,具有抑菌和杀菌性能的一类物质,使用其能避免物体等受到外界损坏。现纺织品常用的抗菌剂主要有天然抗菌剂、无机抗菌剂和有机抗菌剂等三大类<sup>[4]</sup>。抗菌剂抗菌机理随抗菌剂种类不同而改变,各自有不同的特点,纺织品的常见抗菌剂种类及其使用特点见表1。

相对于其他种类的抗菌剂,氧化石墨烯具有以下特点<sup>[5]</sup>。

1) 因为具有单原子层结构,氧化石墨烯具有较高的比表面能,其比表面积大、表面活性高、反应活性强,与其他介质材料结合更为容易。

2) 含有丰富的含氧功能团,氧化石墨烯容易直接与介质材料发生静电吸附或氢键、共价键等键合作用,有更强的作用力,利于形成稳定的复合结构。

3) 氧化石墨烯具有良好的水溶性、分散稳定性及类似表面活性剂的自组装能力,在平整的固体表面自组装形成如纸状的薄膜多层结构。

4) 氧化石墨烯具有良好的机械强度,其特殊的蜂窝状二维结构让其力学性能优异,可提高复合材料的力学性能;同时也具有优秀的抗菌性和生物相容性。

5) 氧化石墨烯性质相对稳定,制备方法相对简单,适合大规模生产。

## 2 氧化石墨烯结构及抗菌机理

制备氧化石墨烯的方法主要有3种,即Brodie法、Staudenmaier法与Hummers法,其中Hummers法是目前最常用的方法<sup>[8]</sup>。Hummers法是将石墨通过强酸氧化制得氧化石墨烯,氧化石墨烯与石墨烯的结构基本相同,只是氧化石墨烯在单层碳原子结构的基面上含有丰富的含氧基团。如在平面上含有—OH和C—O—C,在其片层边缘含有C=O和COOH<sup>[9]</sup>。氧化石墨烯的结构见图1。

氧化石墨烯的抗菌机理主要有物理破坏理论(边缘切割和机械包裹)、氧化应激理论和磷脂分子抽提破坏理论<sup>[10—11]</sup>。

1) 机械包裹<sup>[12—13]</sup>指大量片层状氧化石墨烯把微生物细菌缠绕包裹,让细菌与外界隔绝,不能吸取营养,从而抑制细菌生长;边缘切割<sup>[13]</sup>是指氧化石墨烯因片层结构而具有其锋利的边缘,可对细菌进行物理切割,破坏细菌的细胞膜,降低膜电位或使电解质泄漏从而抑制细菌生长。

2) 氧化应激理论<sup>[14—15]</sup>指氧化石墨烯表面大量含

表1 常见抗菌剂类别及特点

Tab.1 Classification and characteristics of common antibacterial agents

类别	说明举例	优点	缺点
天然抗菌剂	指从自然界的动植物中提取的一些具有抗菌性的有机物质,如壳聚糖、罗汉柏油、大蒜素等	使用安全,无副作用,生物相容性好	加工工艺复杂,使用寿命短,稳定性差
无机抗菌剂	主要指利用银、铜、锌等金属或金属离子等的抗菌能力,负载在材料载体表面上的制剂。如金属银其中的主导抗菌剂	高稳定性,长效性和广谱抗菌性	有毒性,易变色,对人体和环境危害大,价格昂贵,效果迟缓 <sup>[6]</sup>
光催化型氧化物无机抗菌剂	指能被光体激活产生自由基和活性氧离子,用强的氧化能力破坏细菌繁殖的物质。如钛、锆、锌等金属氧化物抗菌剂		
有机抗菌剂	主要是以有机酸、酯、醇、酚等为抗菌物质的抗菌剂,如季铵盐类、季磷盐类、双胍类抗菌剂 <sup>[7]</sup>	生产工艺较为成熟,优异的抗菌效果	耐热性差,对环境危害大,分解产物毒性强,

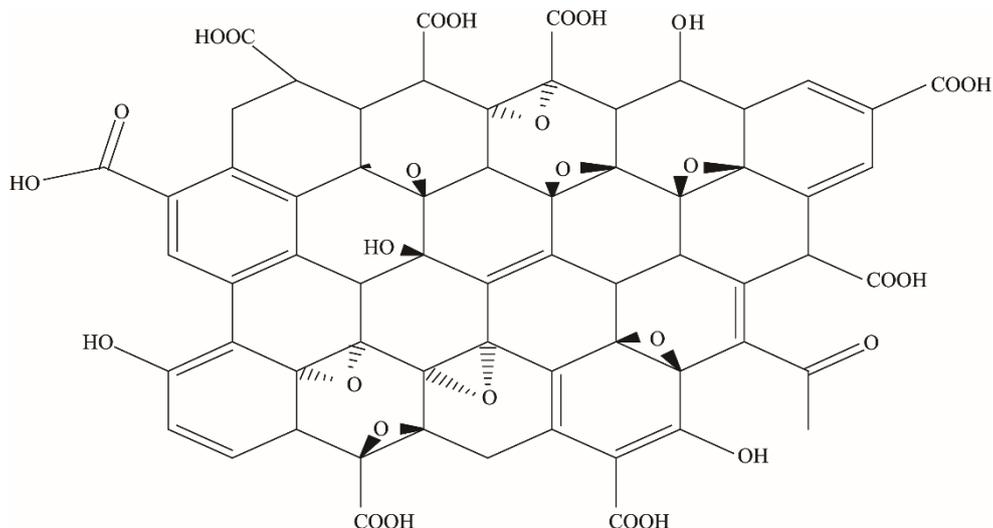


图1 氧化石墨烯的分子结构

Fig.1 Molecular structure of graphene oxide

氧官能团(如—COOH 和—OH)可产生活性氧簇(ROS),引起氧化应激,过氧化反应产生的自由基可通过细胞膜传导,破坏或氧化损伤细胞内的结构或组分,扰乱代谢进程,从而杀死细菌。

3) 磷脂抽提理论<sup>[16-17]</sup>是指因氧化石墨烯独特的 $SP^2$ 杂化碳原子二维结构,使氧化石墨烯与膜脂质之间可产生强烈的范德华力和强疏水力,最后使磷脂被吸附到氧化石墨烯的表面。由于大量的磷脂从脂质双分子层中被萃取到石墨烯表面,损坏了细胞膜完整性,进而使细菌死亡。

### 3 氧化石墨烯的抗菌应用

#### 3.1 氧化石墨烯复合材料的抗菌性能

由于氧化石墨烯自身具有良好的抗菌性能,因此氧化石墨烯常作为复合抗菌材料的载体。常见的氧化石墨烯复合材料有以下3类。

1) 氧化石墨烯与金属(如银、铜等)组成的复合材料。Tang等<sup>[18]</sup>研究了纳米银-氧化石墨烯复合材料,发现复合材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有较好的杀菌活性。当用 $10\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的复合材料处理金黄色葡萄球菌和大肠杆菌2.5 h后,只有26%的金色葡萄球菌和6%的大肠杆菌存活于培养基中,且当氧化石墨烯与银纳米颗粒的质量比为1:1时具有最佳的抗菌效果。

2) 氧化石墨烯与金属氧化物(如氧化钛、氧化锌等)组成的复合材料。Zhong等<sup>[19]</sup>通过自主装合成了纺锤型的ZnO/GO复合材料,结果表明复合材料可通过释放 $Zn^{2+}$ 和产生丰富的活性氧(ROS)来抑制细菌增殖,破坏细菌膜,具有良好的抗菌性。还发现纺锤型的ZnO/GO复合材料对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的最小抑菌浓度(MIC)分别为( $31.25\pm 0.25$ )

$\mu\text{g}/\text{mL}$ 和( $15.625\pm 0.5$ ) $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

3) 氧化石墨烯与有机物组成的复合材料,如氧化石墨烯-壳聚糖复合材料、氧化石墨烯-季胺盐类衍生物复合材料等。杨娟等<sup>[20]</sup>采用水热法在氧化石墨烯表面负载磁性材料铁氧化物,再将十八烷基二甲基三甲氧基硅烷基丙基氯化铵通过静电作用插入石墨烯片层之间,制备了具有一定磁性的氧化石墨烯气凝胶抗菌剂。结果表明,在 $37\ ^\circ\text{C}$ 条件下,当加入季铵盐与磁性氧化石墨烯的体积比为1:1时,季铵盐化的氧化石墨烯复合材料对金黄色葡萄球菌抗菌性能达到90.7%。叶晓莉等<sup>[21]</sup>以氧化石墨烯、十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227)为原料,成功制备了分散性较好的GO-1227复合材料。结果表明复合材料作用于大肠杆菌时,会使细菌细胞膜的渗透性变大或损坏,具有良好的抗菌性。

#### 3.2 氧化石墨烯复合纤维抗菌性能

氧化石墨烯自身有抑制细菌的作用,同时氧化石墨烯还可以吸附或者结合抗菌材料,因此将氧化石墨烯和聚合物等混合制成的复合纤维也具有较好的抗菌性。常用的制备方法主要为物理共混(如纺丝法等)。梁红培等<sup>[22]</sup>通过静电纺丝法制备了明胶/壳聚糖/氧化石墨烯/羟基磷灰石四元复合纤维,结果表明,加入氧化石墨烯对复合材料的抗菌性有增强作用,加入质量分数为2%的氧化石墨烯复合材料对大肠杆菌可达到100%的抑菌率,对金黄色葡萄球菌可达到73.24%的抑菌率。Wang等<sup>[23]</sup>采用静电纺丝得到了丝素蛋白(SF)/氧化石墨烯(GO)混合纳米纤维,结果表明,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在纯SF纳米纤维上虽生长良好,细菌存活率分别可达( $83.9\pm 7.0$ )和( $89.3\pm 4.8$ )%,但在SF/GO纳米纤维素上的存活率分别为( $35.7\pm 3.6$ )和( $41.6\pm 0.3$ )%;同时实验采

用 3-(4,5-二甲基-2-噻唑)-2,5-二苯基溴化四唑溴化法 (MTT) 分析纳米纤维素上的细菌活力, 在 SF/GO 纳米纤维素上培养 7 d 的细胞比纯 SF 纳米纤维具有明显的增值特性, 即 GO 的共混可以提高 SF 纳米纤维的抗菌活性和生物相容性, 表明研究中开发的混合纳米纤维可能在伤口敷料应用方面具有相当大的潜力。Hu 等<sup>[24]</sup>用湿法纺丝制备了功能化氧化石墨烯 (FGO) 增强的再生丝素蛋白 (RSF) 复合纤维。用活细胞计数法测定了 FGO/RSF 复合纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果, 分别为 83.3% 和 75%; 对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均表现出抗菌活性; 同时相对于纯 RSF 纤维, FGO/RSF 复合纤维的断裂力提高了 58.7%。张雪荣等<sup>[25]</sup>用采用静电纺丝和原位交联方法制备了具有抗菌功能的  $\beta$ -环糊精/氧化石墨烯载银抗菌纤维膜。当纺丝液中氧化石墨烯载银复合纳米片的质量浓度为 0.64 mg/mL 时, 纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的的抑菌圈直径分别达 17 mm 和 16 mm。

### 3.3 氧化石墨烯复合织物的抗菌性能

氧化石墨烯与纺织品结合的方法有物理法和化学法, 物理法主要有浸渍法、涂层法和自层层组合法; 化学法常有接枝共聚法和化学交联等, 氧化石墨烯常用整理方法比较见表 2。Krishnamoorthy 等<sup>[26]</sup>通过浸渍法使用氧化石墨烯 (GO) 纳米结构对棉织物的表面进行了改性, 结果表明 GO 涂布的棉织物对革兰氏阳性菌有很好的抑制作用; GO 涂层整理后棉织物分别在 6, 12, 24 h 后测试其对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的抑菌效果, 测试结果表明, 在对应时间内, 革兰氏阴性菌分别减少了 46%, 62%, 74%; 革兰氏阳性菌分别减少了 68%, 86% 和 100%。Fateme 等<sup>[27]</sup>提出了一种氧化石墨烯涂层制备抗菌棉织物的简单方法, 将氧化石墨烯纳米粒子浸渍并沉积到棉织物表面, 抗菌实验表明改性后的织物对大肠杆菌和金黄色

葡萄球菌的抑菌率分别为 70% 和 93%。赵兵<sup>[28]</sup>使用氢氧化钠、三甲基烯丙基氯化铵等得到了阳离子化改性的棉织物, 然后将棉织物依次浸渍在经端羟基超支化聚合物改性后的银纳米线溶液和氧化石墨烯/壳聚糖混合溶液中, 让氧化石墨烯/壳聚糖与银纳米线通过静电引力自组装牢固结合, 最终得到氧化石墨烯/壳聚糖/银纳米线功能化棉纤维。该棉纤维具有优异的导电、抗菌、抗紫外等性能。Zhao 等<sup>[29]</sup>采用辐射接枝的方法制备了抗菌性很强的氧化石墨烯基抗菌棉织物。研究表明, 与氧化石墨烯结合的抗菌棉织物抑菌率大于 98%, 且耐洗性良好, 洗涤 100 次后抑菌率仍可达到 98%。彭勇刚等<sup>[30]</sup>制备了壳聚糖/氧化石墨烯/染料复合材料。首先让氧化石墨烯与氯化亚砷溶液混合, 高温下将氧化石墨烯酰氯化, 然后在氧化石墨烯上共价接枝壳聚糖; 最后在有机酸溶液中超声分散壳聚糖/氧化石墨烯复合材料, 使染料吸附在氧化石墨烯平面上, 得到氧化石墨烯基染色、抗菌整理剂。在氧化石墨烯基染色、抗菌整理液中加入交联剂, 两浸两轧处理得到的改性织物对大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌的抗菌率都在 90% 以上, 且耐洗性能良好。

### 3.4 抗菌性的影响因素

氧化石墨烯的抗菌活性取决于其独特的物理化学特性, 独特的形态、大小和表面功能基团, 且环境、微生物类型以及与不同微生物成分间的相互作用也会对其抗菌活性造成一定影响<sup>[31]</sup>。氧化石墨烯材料抗菌因素的影响见表 3。

Perreault 等<sup>[32]</sup>调查了 GO 的尺寸对革兰氏阴性菌大肠杆菌抗菌活性的影响。发现在 GO 的悬浮液中, 随片面积增加, GO 的抗菌活性增加。Liu 等<sup>[33]</sup>研究发现 GO 片对大肠杆菌细胞的抗菌活性的影响与横向尺寸有关, 较大的 GO 片表现出更强的抗菌活性。

Henriques 等<sup>[34]</sup>研究发现 GO 复合材料的类型、

表 2 氧化石墨烯常用整理方法比较

Tab.2 Comparison of commonly used finishing methods for graphene oxide

方法	优点	缺点
纺丝法	操作简单, 聚合物结构影响小, 结构均匀	石墨烯易团聚, 对粒径和分散状态要求严, 应用受限制
浸渍法	工艺操作简单, 织物损伤小	材料消耗量大, 整理分布不均匀, 与织物结合力低
涂层法	节约原料, 生产成本低, 操作简单, 对织物要求低	弹性差, 处理后手感难以控制, 舒适性差
自层层组合法	表面吸附量高, 制备厚度可控简单	耗时长, 稳定性不足
接枝共聚	操作简单, 反应快, 结合力强	需要适合反应的官能团
化学交联	节省原料, 操作简单, 适合大量生产	对织物性能可能会有影响, 交联度的控制要合理

表3 氧化石墨烯材料抗菌影响因素  
Tab.3 Antibacterial influencing factors of graphene oxide materials

影响因素	影响效果
横向尺寸	尺寸越大, 表面能越高, 吸附能力越强, 抗菌活性强
形状	边缘越锋利, 角越多, 能量势垒越低, 越容易破坏细胞膜
边缘层数	层数越多, 厚度越大, 边缘锋利度降低, 层数少更容易破坏细胞膜
扩散性	分散性差易团聚, 降低吸附能力和微生物的接触率, 抗菌活性降低
表面修饰	表面修饰官能团增强吸附能力, 减少表面团聚, 增加与微生物的接触机会

表面性质特征、粗糙程度、边缘长度、大小都对复合材料的抗菌性有影响。此外, 细菌的种类、细菌细胞壁的厚度、细菌中释放的生物粘性物质等也对复合材料的抗菌性有着重要影响; 革兰氏阳性细菌细胞壁厚, 容易受到材料表面性质的影响; 虽然革兰氏阴性细菌细胞壁薄, 但细胞外膜也对抗菌性有着重要影响。细菌的形状( 球菌或芽孢杆菌) 大小也起到了一定作用, 小而圆的细菌有更多的机会在具有平面空间的表面上进行粘合。另一方面, 真核细胞不易受复合材料的影响。同时氧化石墨烯及其复合材料的颗粒覆盖率, 实验环境如液体或固体、好氧或缺氧以及体外或体内环境, 培养基的类别, 实验体系的 pH 值、温度、光、电、磁场等试验条件都对抗菌性能有影响<sup>[35]</sup>。由于 GO 及其复合材料抗菌性的影响因素众多且各项因素间交互作用, 因此需要进行更深的研究, 这对材料的设计有着指导意义。

#### 4 氧化石墨烯的生物安全性

Singh<sup>[36]</sup>等发现氧化石墨烯(GO)在小鼠上容易引起高度血栓的形成, 且在人类血小板中引起强烈的聚集反应。Qiao<sup>[37]</sup>等比较了9种不同的纳米材料, 如氧化铁( $Fe_3O_4$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )、二氧化硅( $SiO_2$ ), 发现氧化石墨烯浓度在最低测试浓度( $1 \mu g/mL$ )会引起基因毒性, 导致大部分DNA损伤; 而 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 等仅在较高浓度( $100 \mu g/mL$ )才会引起DNA损伤。Zhang<sup>[38]</sup>等将RAW 264.7巨噬细胞与不同浓度的氧化石墨烯共同孵育48 h, 发现低浓度(即 $20 mg/mL$ )下超过80%的细胞不受影响; 在最高浓度( $100 mg/mL$ )下, 约78%的细胞死亡, 在高浓度时GO显示具有细胞毒性。Zhang<sup>[39]</sup>等在昆明鼠体内尾静脉注射氧化石墨烯, 低浓度剂量( $1 mg/kg$ )注射14 d未见昆明鼠发生病理变化; 由于在高浓度( $10 mg/kg$ )的体重剂量下, GO会在肺部高积累, 并长期保留, 因此发现了显著的病理变化, 包括炎症细胞、肺水肿和肉芽肿的形成。氧化石墨烯的生物毒性主要依赖于其理化性质(大小、形状、表面电荷、官能团等), 也与其使用剂量浓度、尺寸、氧化程度、作用的细菌种类有着密切关系<sup>[40-41]</sup>。许多报道指出氧化石墨烯材

料的毒性是由于氧化应激生成活性氧(ROS)而产生的, 也有部分文献的结果与此矛盾。由与氧化石墨烯丰富的理化性质与其生物特性有着紧密关联, 因此氧化石墨烯毒性产生的原因需要更深入的研究, 进而避免一般的结论<sup>[42]</sup>。

#### 5 结语

氧化石墨烯是目前研究最热的材料之一, 在化学、热学等方面具有很多优异的性能。此外, 氧化石墨烯又具有良好的生物相容性, 在新型抗菌材料方面有巨大潜力。目前, 氧化石墨烯抗菌性能的应用研究还很基础, 需要进行更深入的研究。相信随着科学技术的进步, 氧化石墨烯的抗菌性能能得到更好的利用, 让氧化石墨烯材料更好地应用于纺织材料包装领域。

#### 参考文献:

- [1] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906—3924.
- [2] 田正山. 氧化石墨烯功能化应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2015: 16—17.  
TIAN Zheng-shan. *Application Research of Graphene Oxide Functionalization*[D]. Nanjing: Southeast University, 2015: 16—17.
- [3] 刘好, 占必传. 包装设计中纺织品材料的运用[J]. *包装工程*, 2011, 32(18): 6—10.  
LIU Yu, ZHAN Bi-chuan. *Application of Textile Materials in Packaging Design*[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(18): 6—10.
- [4] SIMONCIS B, TOMSIC B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles—a Review[J]. *Textile Research Journal*, 2010, 80(16): 1721—1737.
- [5] HUANG X, YIN Z, WU S, et al. Graphene-based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications[J]. *Small*, 2011, 7(14): 1876—1902.
- [6] 张宇, 赵晨阳, 王阳, 等. 复合抗菌高分子材料的研究现状及前景[J]. *广东化工*, 2016, 43(17): 73—74.  
ZHANG Yu, ZHAO Chen-yang, WANG Yang, et al. *Research Status and Prospect of Composite Antibacterial*

- Polymer Materials[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(17): 73—74.
- [7] 叶德萍, 周李华, 王智, 等. 抗菌金属材料抗菌性能检测方法研究[J]. 中国测试, 2016, 42(5): 66—69.  
YE De-ping, ZHOU Li-hua, WANG Zhi, et al. Research on Antimicrobial Properties of Antibacterial Metal Materials[J]. China Test, 2016, 42(5): 66—69.
- [8] 宋爽, 储林芳, 吕中, 等. 氧化石墨烯选择性抗菌性能研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2017, 63(4): 283—288.  
SONG Shuang, CHU Lin-fang, LYU Zhong, et al. Selective Antibacterial Properties of GO[J]. Journal of Wuhan University (Science), 2017, 63(4): 283—288.
- [9] 刘浩怀, 刘力飞, 卢嘉明, 等. 石墨烯及其衍生物的抗菌性研究进展[J]. 中国测试, 2015, 41(3): 8—13.  
LIU Hao-huai, LIU Li-fei, LU Jia-ming, et al. Research Progress on Antibacterial Properties of Graphene and Its Derivatives[J]. China Test, 2015, 41(3): 8—13.
- [10] 钟涛, 杨娟, 周亚洲, 等. 纳米银-氧化石墨烯复合材料抗菌性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(S1): 64—66.  
ZHONG Tao, YANG Juan, ZHOU Ya-zhou, et al. Research Progress on Antibacterial Properties of Nanometer Silver-GO Composites[J]. Journal of Materials, 2014, 28(S1): 64—66.
- [11] 邵文尧, 闫梦文, 谢全灵. 氧化石墨烯抗菌机理研究进展[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(10): 32—36.  
SHAO Wen-yao, YAN Meng-wen, XIE Quan-ling. Research Progress on Antibacterial Mechanism of GO[J]. Chemical Technology and Development, 2016, 45(10): 32—36.
- [12] 姜国飞, 刘芳, 随林林, 等. 石墨烯及其复合材料在抗菌方面应用研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 1017—1028.  
JIANG Guo-fei, LIU Fang, SUI Lin-lin, et al. Research Progress on Antibacterial Application of Graphene and Its Composites[J]. Acta Petrochemicals Sinica, 2017, 33(5): 1017—1028.
- [13] CHEN J, PENG H, WANG X, et al. Graphene Oxide Exhibits Broad-spectrum Antimicrobial Activity Against Bacterial Phytopathogens and Fungal Conidia by Intertwining and Membrane Perturbation[J]. Nanoscale, 2014, 6(3): 1879—1889.
- [14] ÁDE L A C C. On the Antibacterial Mechanism of Graphene Oxide (GO) Langmuir-blodgett Films[J]. Chemical Communications, 2015, 51(14): 2886—2889.
- [15] LIU X, CHEN K L. Interactions of Graphene Oxide with Model Cell Membranes: Probing Nanoparticle Attachment and Lipid Bilayer Disruption[J]. Langmuir, 2015, 31(44): 12076—12086.
- [16] LIU S, ZENG T H, HOFMANN M, et al. Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 6971—6980.
- [17] NANDA S S, Yi D K, KIM K. Study of Antibacterial Mechanism of Graphene Oxide Using Raman Spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 28443—28433.
- [18] TANG J, CHEN Q, XU L G, et al. Graphene Oxide-silver Nanocomposite as a Highly Effective Antibacterial Agent with Species-specific Mechanisms[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(9): 3874—3876.
- [19] ZHONG L, LIU H, AMAL M, et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles-decorated Spindle-shaped Graphene Oxide for Application in Synergistic Antibacterial Activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2018, 183: 293—301.
- [20] 杨娟, 苗志明, 李怡, 等. 季铵盐修饰磁性氧化石墨烯气凝胶的制备及抗菌性的研究[J]. 化工中间体, 2015, 11(10): 61—62.  
YANG Juan, MIAO Zhi-ming, LI Yi, et al. Quaternary Ammonium Salt Modified Magnetic Oxide Preparation and Antibacterial Properties of Graphene Aerogels Research[J]. Journal of Chemical Intermediates, 2015, 11(10): 61—62.
- [21] 叶小莉, 施庆珊, 谭绍早. 氧化石墨烯/十二烷基二甲基苄基氯化铵复合物的制备和抗菌性能研究[J]. 工业微生物, 2016, 46(4): 49—52.  
YE Xiao-li, SHI Qing-shan, TAN Shao-zao. Preparation and Antibacterial Properties of GO/Dodecyl Dimethyl Benzyl Chloride Composite[J]. Industrial Microorganisms, 2016, 46(4): 49—52.
- [22] 梁红培, 王英波, 粟智, 等. 电纺制备明胶/壳聚糖/羟基磷灰石/氧化石墨烯抗菌复合纳米纤维的研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(5): 516—522.  
LIANG Hong-pei, WANG Ying-bo, SU Zhi, et al. Electrospinning Preparation of Gelatin/Chitosan/Hydroxyapatite/Graphene Oxide Antibacterial Composite Nanofibers Research[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(5): 516—522.
- [23] WANG S D, MA Q, WANG K, et al. Improving Antibacterial Activity and Biocompatibility of Bioinspired Electrospinning Silk Fibroin Nanofibers Modified by Graphene Oxide[J]. ACS Omega, 2018, 3(1): 406—413.
- [24] HU X, LI J, BAI Y. Fabrication of High Strength Graphene/Regenerated Silk Fibroin Composite Fibers by Wet Spinning[J]. Materials Letters, 2017, 194: 224—226.
- [25] 张雪荣, 胡银春, 席少晖, 等. 静电纺 $\beta$ -环糊精/石墨烯载银抗菌纤维膜的制备与表征[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 545—548.  
ZHANG Xue-rong, HU Yin-chun, XI Shao-hui, et al. Preparation and Characterization of Electrospinning Beta-cyclodextrin/Graphene-loaded Silver-carrying Antibacterial Fiber Membrane[J]. Materials Review, 2018, 32(4): 545—548.
- [26] KRISHNAMORRTHY K, NAVANEETHAIVER U, MOHAN R, et al. Graphene Oxide Nanostructures Modified Multifunctional Cotton Fabrics[J]. Applied

- Nanoscience, 2012, 2(2): 119—126.
- [27] FATEMEH Y, ESMAEIL S. A Simple Method for the Preparation of Antibacterial Cotton Fabrics by Coating Graphene Oxide Nanosheets[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(6): 1155—1160.
- [28] 赵兵. 氧化石墨烯/壳聚糖/银纳米线功能化棉纤维: 中国, 107558216A[P]. 2018-01-09.  
ZHAO Bing. GO/Chitosan/Silver Nanowires Functionalized Cotton Fiber: China, 107558216A[P]. 2018-01-09.
- [29] ZHAO J, DENG B, LV M, et al. Graphene Oxide-based Antibacterial Cotton Fabrics[J]. *Advanced healthcare Materials*, 2013, 2(9): 1259—1266.
- [30] 彭勇刚, 纪俊玲, 汪媛, 等. 一种基于氧化石墨烯的染色、抗菌整理剂及其制备方法和应用: 中国, 102995394A[P]. 2013-03-27.  
PENG Yong-gang, JI Jun-ling, WANG Yuan, et al. A Dyeing and Antibacterial Finishing Agent Based on GO and Its Preparation and Application: China, 102995394A[P]. 2013-03-27.
- [31] 罗阳, 杨永军. 石墨烯材料抗菌活性机制研究——终结抗生素滥用的曙光[J]. *第三军医大学学报*, 2016, 38(10): 1047—1053.  
LUO Yang, YANG Yong-jun. Study on Antibacterial Activity Mechanism of Graphene Materials the Light at the End of Antibiotic Abuse[J]. *Journal of the Third Military Medical University*, 2016, 38(10): 1047—1053.
- [32] PERREAULT F, DE F A F, NEJATI S, et al. Antimicrobial Properties of Graphene Oxide Nanosheets: Why Size Matters[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 7226—7236.
- [33] LIU S, HU M, ZENG T H, et al. Lateral Dimension-dependent Antibacterial Activity of Graphene Oxide Sheets[J]. *Langmuir*, 2012, 28(33): 12364—12372.
- [34] HENRIQUES P C, BORGES I, PINTO A M, et al. Fabrication and Antimicrobial Performance of Surfaces Integrating Graphene-based Materials[J]. *Carbon*, 2018 (132): 709—732.
- [35] AKHAVAN O, GHADERI E, ESFANDIAR A. Wrapping Bacteria by Graphene Nanosheets for Isolation from Environment, Reactivation by Sonication, and Inactivation by Near-infrared Irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(19): 6279—6288.
- [36] SINGH S K, SINGH M K, KULKAMI P P, et al. Amine-modified Graphene: Thrombo-protective Safer Alternative to Graphene Oxide for Biomedical Applications[J]. *ACS nano*, 2012, 6(3): 2731—2740.
- [37] QIAO Y, AN J, MA L. Single Cell Array Based Assay for in Vitro Genotoxicity Study of Nanomaterials[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(8): 4107—4112.
- [38] ZHANG Y, ALI S F, DERVISHI E, et al. Cytotoxicity Effects of Graphene and Single-wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-derived PC12 Cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3181—3186.
- [39] ZHANG X, YIN J, PENG C, et al. Distribution and Biocompatibility studies of Graphene Oxide in Mice after Intravenous Administration[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 986—995.
- [40] 程相阵, 周毅, 姜再兴. 氧化石墨烯在大鼠体内安全性的初步研究[J]. *生物医学工程与临床*, 2016, 20(4): 350—354.  
CHENG Xiang-zhen, ZHOU Yi, JIANG Zai-xing. Preliminary Study on the Safety of GO in Rats[J]. *Biomedical Engineering and Clinical*, 2016, 20(4): 350—354.
- [41] 诸晓丹, 唐子圣. 氧化石墨烯抗菌作用及其生物安全性的研究进展[J]. *上海交通大学学报(医学版)*, 2016, 36(3): 447—450.  
ZHU Xiao-dan, TANG Zi-sheng. Research Progress on Antibacterial Activity and Biosafety of GO[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Medical Edition)*, 2016, 36(3): 447—450.
- [42] SEABRA A B, PAULA A J, DE LIMA R, et al. Nanotoxicity of Graphene and Graphene Oxide[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2014, 27(2): 159—168.