



棉织物/氧化铜复合材料的制备及其 抗菌和光催化性能

卢锐阳, 孙晓青, 白文定, 刘琳, 姚菊明
(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 以棉织物(Cot)为基材, 醋酸铜(CuAc)为前驱体, 通过原位生长技术制备棉织物/氧化铜复合材料(Cot-CuO)。考察了CuAc浓度对CuO微观形貌、晶体结构、负载量的影响, 并探究了Cot-CuO_{3.0}对水中微生物和可溶性染料去除能力。结果表明: CuO球形颗粒牢固地包覆在棉织物纤维表面, 可以通过调控CuAc浓度实现棉织物表面CuO的沉积量; 所得Cot-CuO_{3.0}复合材料用量为1.0 mg/mL时, 2.0 h内对10⁶ CFU/mL的大肠杆菌(*E.coli*)和金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)表现出100.0%的高抗菌性, 且对自然水体中微生物的生长繁殖也呈现出完全杀灭效果。此外, Cot-CuO_{3.0}对亚甲基蓝展现出较好的可见光催化降解活性, 其光催化降解率达62.7%, 进一步扩展了Cot-CuO对有机染料的光催化降解应用潜能。

关键词: 棉织物; 氧化铜; 复合材料; 抗菌; 光催化; 水净化

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0483-09

Preparation of cotton fabric/copper oxide composites and its antibacterial and photocatalytic properties

LU Ruiyang, SUN Xiaoping, BAI Wending, LIU Lin, YAO Juming
(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University,
Hangzhou 310018, China)

Abstract: Cotton fabric/copper oxide composite (Cot-CuO) was prepared via *in situ* growth using cotton fabric (Cot) as the substrate and copper acetate (CuAc) as the precursor. The effects of CuAc concentration on the micro-morphology, crystal structure and load of CuO were investigated. Besides, the performance of Cot-CuO_{3.0} for the removal of microorganism and soluble dye in water was studied. The results showed that CuO spherical particles anchored firmly on the surface of cotton fabric fibers, and the loading amount of CuO on cotton fabric fibers could be controlled by adjusting the concentration of CuAc. The obtained Cot-CuO_{3.0} composites in the dosage of 1.0 mg/mL exhibited 100.0% antibacterial activity against 10⁶ CFU/mL Escherichia coli (*E.coli*) and Staphylococcus aureus (*S.aureus*) within 2.0 hours, and it has a complete killing effect on the growth and reproduction of microorganisms in natural water. Besides, Cot-CuO_{3.0} also showed good visible light catalytic degradation activity for methylene blue, and its photocatalytic degradation rate reached 62.7%, further expanding the application potential of Cot-CuO for photocatalytic degradation of organic dyes.

Key words: cotton fabric; copper oxide; composite; antibacterial; photocatalytic; water purification

收稿日期: 2020-02-06 网络出版日期: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51672251); 浙江省公益技术研究计划(LGF18E030003)

作者简介: 卢锐阳(1992-), 男, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事功能材料的设计合成方面的研究。

通信作者: 刘琳, E-mail: linliu@zstu.edu.cn

0 引言

水是生命之源,人类的生命活动和社会生产都离不开水。然而,随着现代工业的迅猛发展和城市化进程的不断推进,水环境污染问题日益严重,成为人类社会可持续发展的关键制约因素^[1-2]。目前,基于吸附^[3]、絮凝^[4]、膜分离^[5]、离子交换^[6]、电化学^[7]、光催化^[8]和生物降解^[9]等各类技术已被用于水体中重金属离子、合成染料、有机物、微生物等的净化处理。安全、经济、高效的水净化材料的设计开发和应用是水体净化技术研究的重点内容之一。

氧化铜(CuO)作为一种常用的无机材料,因其原料廉价、制备方法简单、低毒性、稳定性好等优点,在抗菌^[10-11]领域得到了广泛的关注。近年来,CuO作为半导体材料在常温脱硫^[12-13]、气体传感^[14-15]、超级电容器^[16-17]等领域也展现了广阔的应用前景。已有的研究表明,CuO的抗菌和光催化活性依赖于其形貌和颗粒尺寸。棉织物(Cot)内在的微/纳米级结构、活性表面、优异的机械性能、良好的耐化学性等使其成为无机功能材料负载和回收的良好载体。基于此,本文以Cot为基材、醋酸铜(CuAc)为前驱体,通过原位生长技术制备棉织物/氧化铜复合材料(Cot-CuO)。考察CuAc浓度对Cot表面CuO结构和微观形貌的影响;进一步以金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)、大肠杆菌(*E. coli*)和亚甲基蓝(MB)为污染物模型,探索Cot-CuO_{3.0}对水体中微生物的杀灭、合成染料的光催化降解效果,为实现Cot-CuO复合

材料在水体净化中的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

实验材料:棉织物(36 g/m²,河北保定宏达织布厂);醋酸铜(98%,上海麦克林生化科技有限公司);亚甲基蓝(99%,上海麦克林生化科技有限公司);氯化钠(分析纯,杭州米克化工仪器有限公司);医用酒精(75%,杭州米克化工仪器有限公司);金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、营养琼脂(分析纯)、蛋白胍(分析纯)和酵母浸出粉(分析纯)均购自杭州百思生物科技有限公司。

实验仪器:电子天平(ELB 2000,日本SHIMADZU公司);电热恒温水浴锅(DF-101S,予华仪器有限责任公司);场发射扫描电子显微镜(Ultra 55,德国Carl Zeiss公司);紫外可见分光光度计(U-4500,日本Hitachi公司);多试管搅拌光催化反应仪(XPA-7,南京胥江机电厂)等。

1.2 棉织物/氧化铜复合材料的制备

将25 g Cot加入到1 L、1 mol/L的NaOH溶液中,60 °C处理2.0 h进行脱浆除杂。所得的干净Cot(5 cm×5 cm)置于200 mL不同浓度CuAc溶液(0.5~3.0 wt%)中,120 r/min搅拌速度下70 °C反应0.5 h,随后升高温度到100 °C,继续反应0.5 h。反应结束后洗涤干燥,制备得到Cot-CuO。其复合材料的制备流程图、样品命名及其反应条件分别如图1和表1所示。



图1 Cot-CuO复合材料的制备流程图

表1 样品命名及其反应条件

样品	CuAc 浓度/wt%	CuO 负载量/%
Cot-CuO _{0.5}	0.5	0.8
Cot-CuO _{1.0}	1.0	5.1
Cot-CuO _{2.0}	2.0	10.9
Cot-CuO _{3.0}	3.0	15.9

1.3 测试与表征

采用X射线光电子能谱(XPS)检测Cot-CuO的元素组成,Al K射线源为1486.6 eV;采用X射线衍射分析仪(XRD)检测Cot-CuO的晶体结构,扫描速度

为2 (°)/min;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察Cot-CuO的微观形貌,加速电压为3 kV;在N₂气氛下,采用热重分析(TGA)测试Cot-CuO复合材料中CuO的负载量,通气速率为10 mL/min。

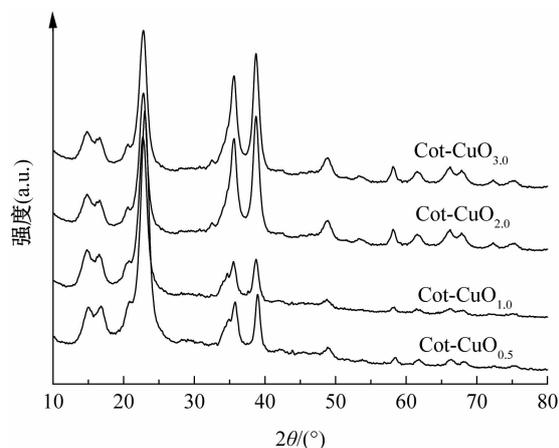
2 结果与讨论

2.1 Cot和Cot-CuO复合材料的结构性能分析

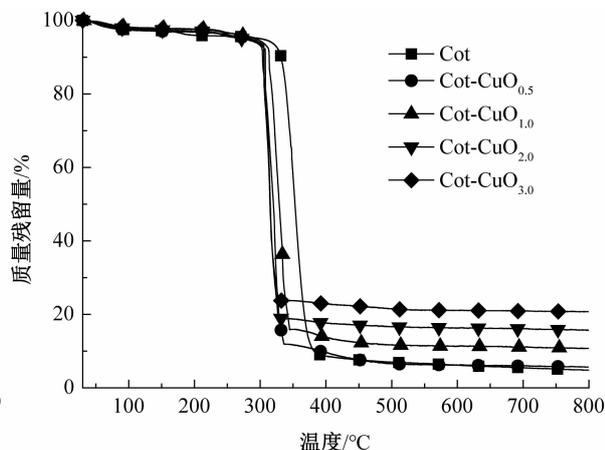
2.1.1 Cot-CuO复合材料的结构及负载量分析

不同CuAc浓度下所得Cot-CuO复合材料的

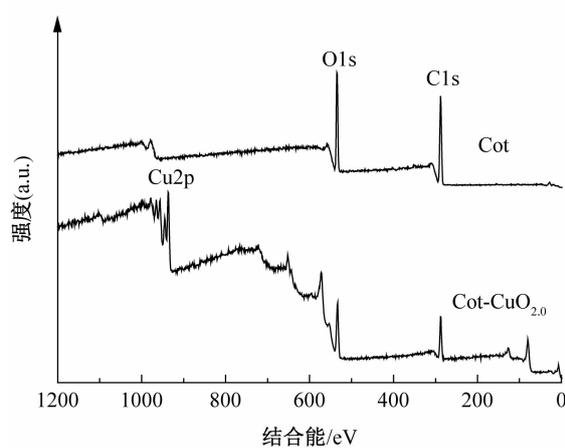
XRD 图谱如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出, 所有样品在 $2\theta=14.9^\circ$ 、 16.6° 和 22.9° 处均观察到纤维素 I 的特征峰^[18]; 此外, 2θ 为 35.8° 、 38.9° 、 48.7° 、 58.2° 、 61.5° 、 66.2° 和 68.1° 处分别出现了 CuO 的 ($\bar{1}11$)、(111)、($\bar{2}02$)、(202)、($\bar{1}13$)、(022)、(220) 晶面特征的衍射峰^[19], 且无杂峰出现, 说明 Cot 表面沉积物为纯的 CuO 晶相; 随着 CuAc 浓度的增加, CuO 特征峰强度增加, 说明 Cot 表面 CuO 沉积量增加。采用 TGA 分析测试也证实了这一点



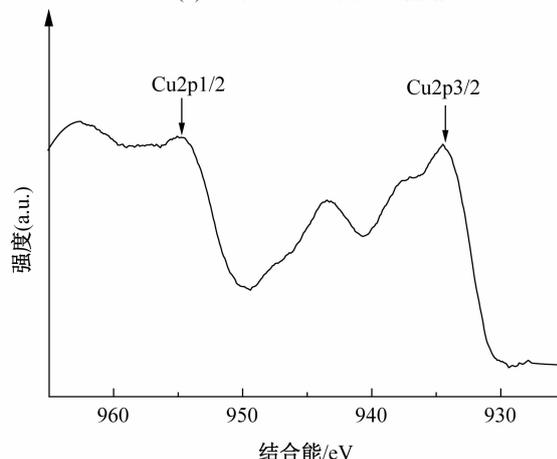
(a) Cot-CuO的XRD图谱



(b) Cot和Cot-CuO的TGA图谱



(c) Cot和Cot-CuO2.0的XPS全谱图



(d) Cu2p的XPS图谱

图2 Cot和Cot-CuO的XRD、TGA和XPS图谱

2.1.2 Cot和Cot-CuO的微观形貌分析

Cot和不同CuAc浓度下所得Cot-CuO复合材料的FESEM照片如图3所示。从图3(a)可以看出, Cot表面光滑。当CuAc浓度为0.5 wt%时, Cot表面沉积了大量的CuO颗粒, 随着CuAc浓度的不断增加, Cot表面CuO颗粒逐步堆叠, 致密地包覆在纤维表面。不同CuAc浓度下所得Cot-CuO复合材料表面CuO呈类球形, 尺寸大小无明显变化。图2和图3结果可以看出, 在本文考察范围内, CuAc浓度对Cot表面CuO的晶体结构和微观形貌

(图2(b)所示), 随着CuAc浓度由0.5 wt%增加至3.0 wt%, CuO负载量由0.8 wt%增加至15.9 wt%(见表1)。进一步地, 采用XPS对Cot和Cot-CuO_{2.0}进行了元素分析, 其结果如图2(c)~(d)所示。Cot和Cot-CuO_{2.0}分别在284.7 eV和531.0 eV出现了C1s和O1s的特征峰; 相比于Cot, Cot-CuO_{2.0}样品在933.7 eV和954.0 eV的位置处观察到新峰出现, 分别对应于Cu 2p^{3/2}和Cu 2p^{1/2}的特征峰, 进一步证明了Cot表面的沉积物为CuO^[20]。

没有明显的影响, 后续采用具有较高负载量的Cot-CuO_{3.0}进行抗菌和光催化性能研究。

2.2 Cot-CuO_{3.0}复合材料的抗菌性能分析

选用*S. aureus*和*E. coli*为模型, 考察Cot-CuO_{3.0}复合材料用量及共培养时间对其抗菌活性的影响。其中, 供试菌种浓度为 10^6 CFU/mL。

2.2.1 Cot-CuO_{3.0}添加量对抗菌性能的影响

不同添加量的Cot-CuO_{3.0} (1.0、5.0、10.0、20.0 mg/mL)置于10 mL含 10^6 CFU/mL供试菌液中 37°C 恒温共培养12.0 h。取100 μL 培养液,

稀释 10^5 后均匀涂布于琼脂固体培养基表面,观察 12.0 h 后菌落生长情况。图 4—图 6 分别是未处理和不同 Cot-CuO_{3.0} 添加量下, *E. coli* 和 *S. aureus* 在固体培养基上的生长情况及其对应的抑菌率。从图 4 和图 5 可以清楚地看出,未经 Cot-CuO_{3.0} 处理的菌液经 12.0 h 培养后,在固体培养基表面生长出大

量的 *E. coli* 和 *S. aureus* 菌落;而菌液与 Cot-CuO_{3.0} 共培养 12.0 h 后,培养基表面未见任何菌落生长,说明 Cot-CuO_{3.0} 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 具有优异的抗菌性能。Cot-CuO_{3.0} 用量为 1.0 mg/mL 时,对 10^6 CFU/mL 的 *E. coli* 和 *S. aureus* 即表现出 100.0% 的高抗菌性(图 6 所示)。

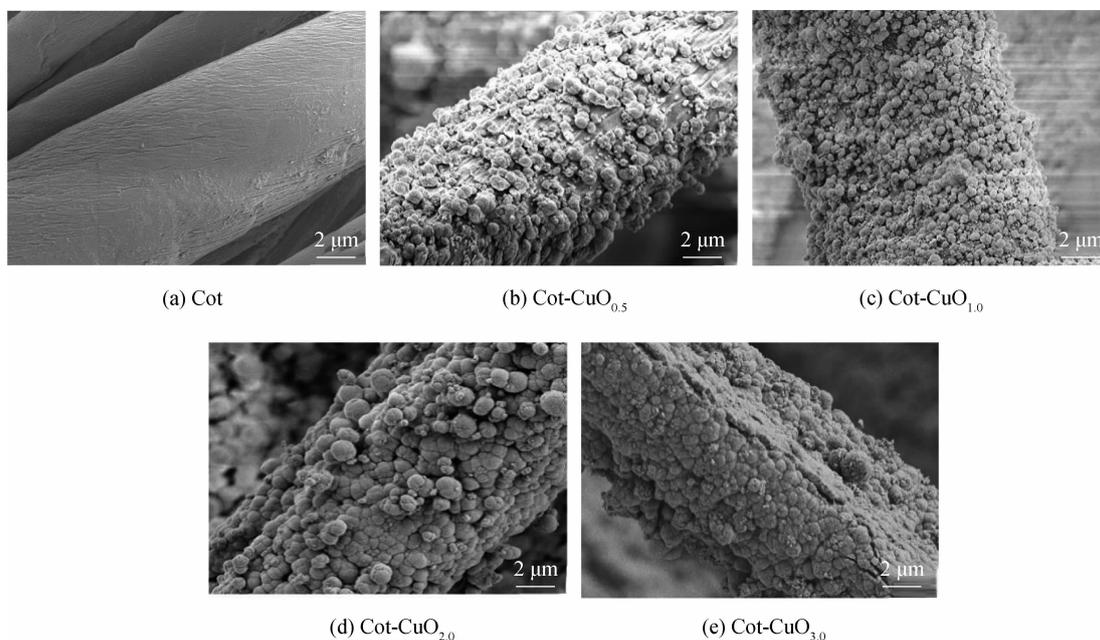


图 3 Cot 和 Cot-CuO 的 FESEM 照片

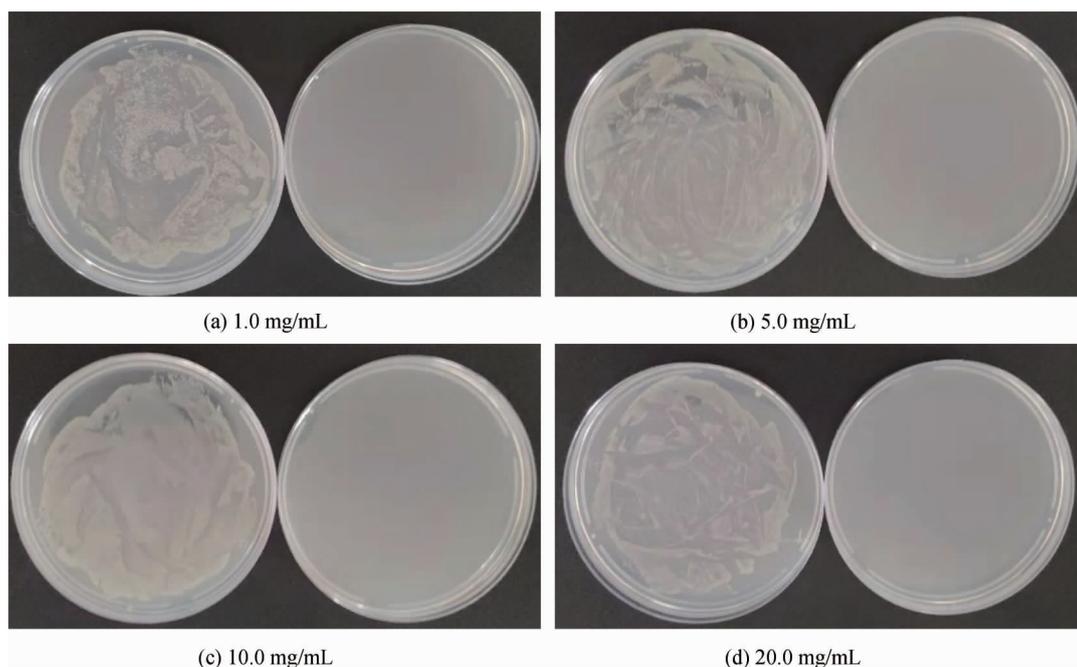


图 4 Cot-CuO_{3.0} 添加量对 *E. coli* 生长情况的影响(各分图中左为对照样,右为处理样)

2.2.2 共培养时间对抗菌性能的影响

从图 4—图 6 可以看出,微量的 Cot-CuO_{3.0} 即可对 *S. aureus* 和 *E. coli* 呈现出优异的抗菌性能。基于此,本研究进一步考察了 Cot-CuO_{3.0} 用量为

1.0 mg/mL 时,共培养时间(0~12.0 h)对其抗菌性能的影响。图 7—图 9 分别是不同共培养时间下, *E. coli* 和 *S. aureus* 在固体培养基上的生长情况及其对应的抑菌率。

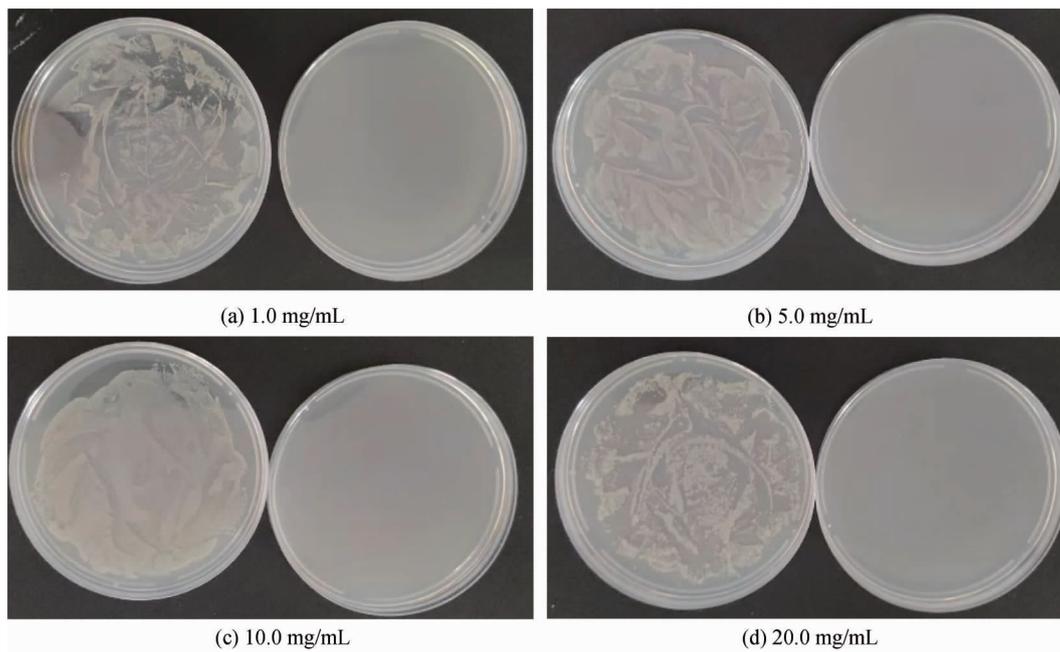


图 5 Cot-CuO_{3.0}添加量对 *S.aureus* 生长情况的影响(各分图中左为对照样,右为处理样)

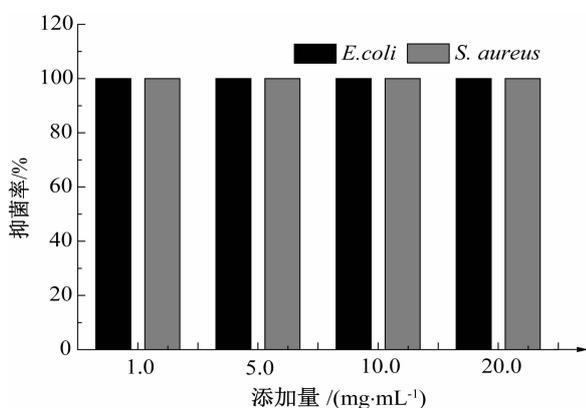


图 6 Cot-CuO_{3.0}添加量对 *E.coli* 和 *S.aureus* 抑菌率的影响

从图 7 和图 8 可以清晰地看到,未处理的(0 h)固体培养基表面上分别生长出大量的 *E.coli* 和

S.aureus 菌落。随着处理时间的延长,固体培养基表面 *E.coli* 和 *S.aureus* 菌落数逐渐减少。此外,可以清楚地发现,Cot-CuO_{3.0}对 *S.aureus* 表现出更加优良的抑制生长能力,这可能是由于革兰氏阴性菌 *E.coli* 和革兰氏阳性菌 *S.aureus* 具有不同的细胞膜结构造成的。当处理时间为 1.5 h 时, Cot-CuO_{3.0}对 *E.coli* 和 *S.aureus* 的抑菌率分别为 78.2%和 100.0%(图 9)。进一步延长共培养时间,所有固体培养基表面未见任何菌落出现,表明了 Cot-CuO_{3.0}在较短的作用时间下即可对两类细菌发挥杀灭功能。即,1.0 mg/mL 的 Cot-CuO_{3.0}在 2.0 h 内便能对 10⁶ CFU/mL 的 *E.coli* 和 *S.aureus* 表现出高达 100.0%的抑菌率(图 9 所示)。

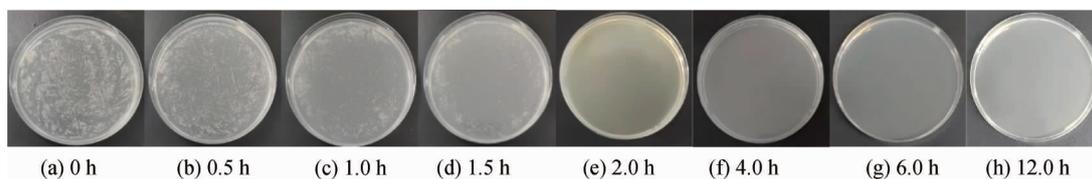


图 7 共培养时间对 *E.coli* 生长情况的影响

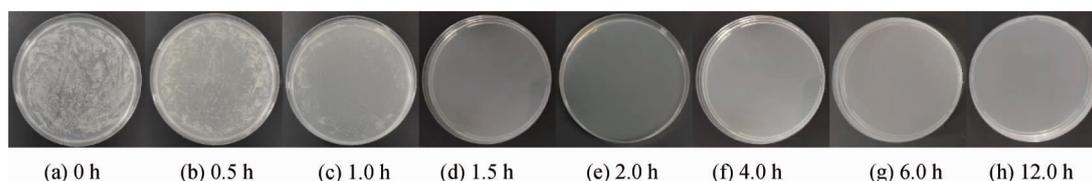


图 8 共培养时间对 *S.aureus* 生长情况的影响

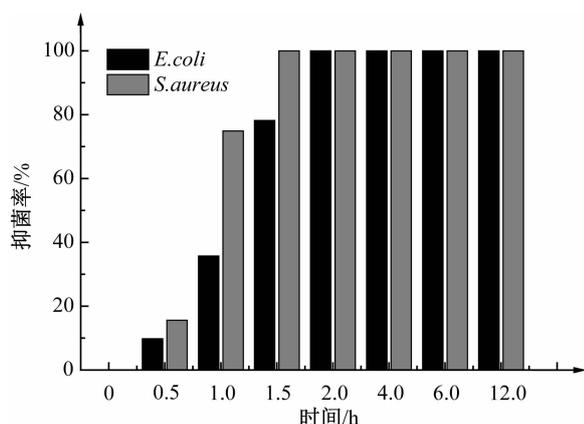


图9 共培养时间对 *E.coli* 和 *S.aureus* 抑菌率的影响

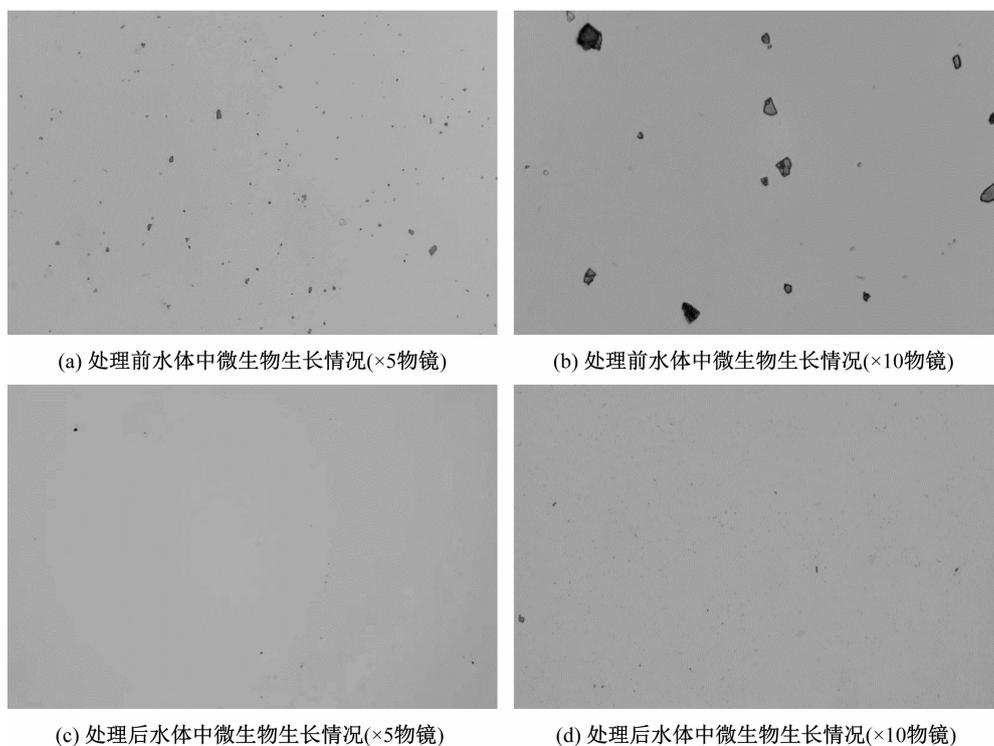


图10 Cot-CuO_{3.0} 处理前后水体中微生物的生长情况

为了进一步确定 Cot-CuO_{3.0} 的抗菌效果,采用共培养法探究了其对自然水体中微生物的抑菌性能。图 11 是经 Cot-CuO_{3.0} 处理前后,微生物在固体培养基上的生长情况。从图 11(a)可以看到,自然水样经 2 h 培养后,在固体培养基表面观察到有微生物聚集体生长;而经过 1.0 mg/mL 的 Cot-CuO_{3.0} 处理后,在图 11(b)中的固体培养基表面没有任何的微生物存在。上述结果表明,本研究所得 Cot-CuO_{3.0} 不仅可以高效抑制 *S.aureus* 和 *E.coli* 的生长,还可以在 2.0 h 内 100.0% 的杀灭自然水体中的微生物,展现出优异的水体微生物净化能力。

2.3 Cot-CuO_{3.0} 复合材料的光催化性能研究

以亚甲基蓝(MB)模拟有机污染物,通过紫外

2.2.3 实际水体中微生物的抗菌性能分析

为考察 Cot-CuO_{3.0} 的实际应用潜能,从研究所在池塘中采集 1 L 水样,研究了 Cot-CuO_{3.0} 对实际水体中微生物的抗菌性能。使用罗丹明染液分别对 Cot-CuO_{3.0} 处理前后的自然水体进行染色,光学显微镜观察结果如图 10 所示。对于未处理的自然水体,5 倍和 10 倍物镜下可以看到大量形态和大小不一的微生物;而经过 Cot-CuO_{3.0} 共培养 2.0 h 后,可以看到此时视野范围内的微生物的数量急剧减小、体积大幅度萎缩;证明了 Cot-CuO_{3.0} 对自然水体中的微生物也具有优良的抗菌性能。

分光光度计检测了在可见光照射下 Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解能力。首先,将一定质量的 Cot-CuO_{3.0} 加入到 50 mL 的初始浓度为 10.0 mg/L 的 MB 溶液中,暗处理 90 min 达到吸-脱附平衡;随后利用 350 W 加滤片的氙灯进行光照处理, t 时刻取样,测定 665 nm 处 MB 吸光度变化,通过式(1)计算出 Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解率(D)。

$$D/\% = \left(1 - \frac{A}{A_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

其中: A_0 和 C_0 分别为暗处理后 MB 的初始吸光度和初始浓度, A 和 C 分别是在光催化反应 t 时刻的吸光度和浓度。

2.3.1 助催化剂对 MB 光催化降解效率的影响

图 12 分别是在光照、H₂O₂、Cot-CuO_{3.0}、

Cot-CuO_{3.0} 和 H₂O₂ 的共同作用下对 MB 的降解率。可以看出,光照对 MB 自身降解基本没有影响,说明 MB 具有光稳定性。当添加 0.5 g 的 Cot-CuO_{3.0} 光照处理 210 min 后,MB 的光催化降解效率为 26.1%。为提高 Cot-CuO_{3.0} 的光催化活性,分别在 MB 溶液中加入浓度为 0.1% 和 0.2% 的

H₂O₂ 作为助催化剂。可以看出,H₂O₂ 的添加显著提高了 Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解效率,210 min 照射后 MB 的光催化降解效率分别达到 47.5% 和 53.7%。原因是 H₂O₂ 的添加生成了大量的羟基自由基,增强了反应体系的氧化性,从而提高了 Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解效率。

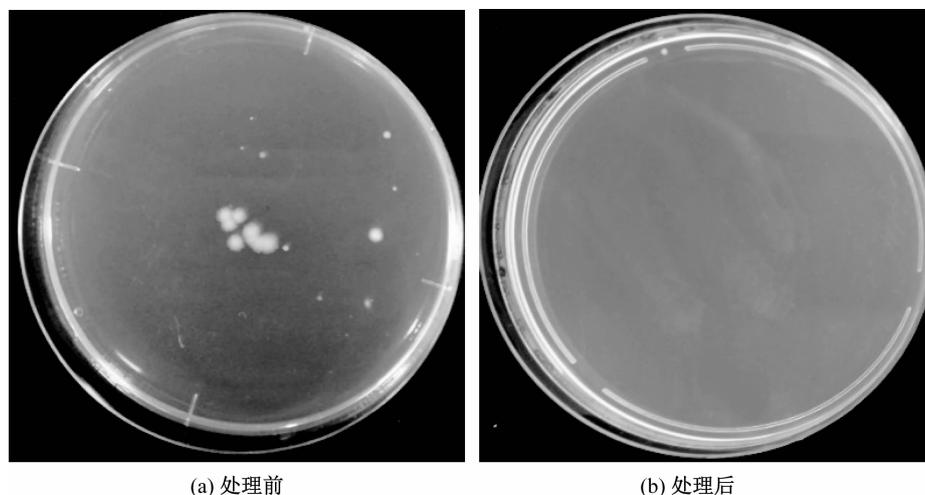


图 11 Cot-CuO_{3.0} 处理前后自然水体中微生物的生长情况

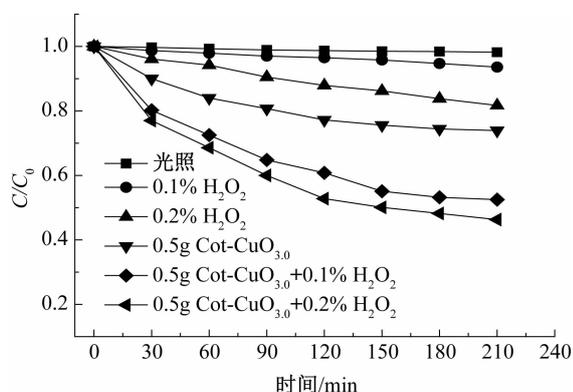


图 12 助催化剂对 MB 光催化降解率的影响

2.3.2 Cot-CuO_{3.0} 添加量对 MB 光催化降解率的影响

基于上述探究结果,在 0.1% H₂O₂ 的助催化作用下,考察了 Cot-CuO_{3.0} 添加量对 MB 光催化降解率的影响。图 13 是在不同时间内,Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解率及对应的动力学关系图。从图 13 可以看出,Cot-CuO_{3.0} 对 MB 的光催化降解主要发生在初始的 60 min,随后光降解效率和速率逐渐降低,在 210 min 时保持稳定。从 -ln(C/C₀) 与 t 的关系曲线中可以得到,线性拟合相关系数 R² 均大于 0.9,光降解过程符合伪一级动力学。此外,

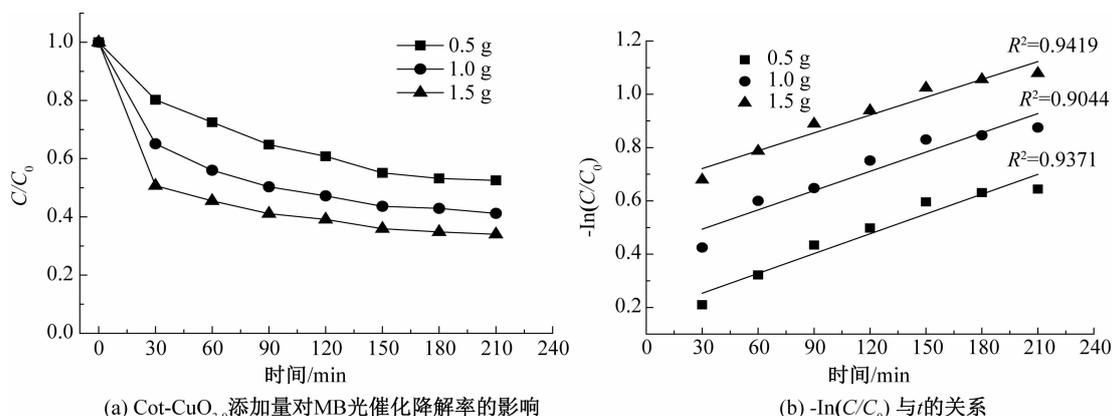


图 13 Cot-CuO_{3.0} 添加量对 MB 光催化降解率的影响和动力学关系

Cot-CuO_{3.0}添加量为 0.5、1.0 g 和 1.5 g 时,其光催化反应速率常数分别为 0.00223、0.00241 和 0.00248,最大光催化降解效率分别为 47.5%、58.8%和 66.0%。Cot-CuO_{3.0}对 MB 光催化降解效率随添加量增加的原因主要是由于 Cot-CuO_{3.0}表面的 CuO 在可见光照射下产生电子和空穴,使 MB 发生光催化降解,随着用量的增加,体系反应活性位点增多,光催化反应速率常数增大,MB 光催化降解效率也随之增强。

2.3.3 pH 值对 MB 光催化降解率的影响

图 14 显示了 1.0 g Cot-CuO_{3.0}在不同 pH 值(5、7、9、11)条件下,对 50 mL 初始浓度为 10.0 mg/L 的 MB 光催化降解率。从图 14 可以看出,在 pH=5 和 pH=9 条件下,Cot-CuO_{3.0}对 MB 的光催化降解率分别为 52.8%和 53.4%;而在中性条件下(pH=7),对 MB 的光催化降解率略有增加,为 58.8%;进一步增加 pH 值至 11,Cot-CuO_{3.0}对 MB 的光催化降解率增加至 62.7%。说明在较强的碱性条件下更有利于 Cot-CuO_{3.0}将 MB 光催化降解。

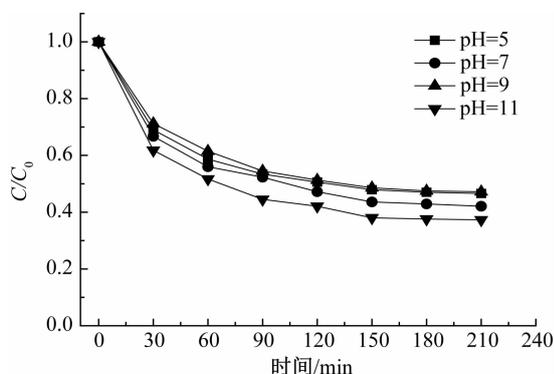


图 14 pH 值对 MB 光催化降解率的影响

3 结 论

本文通过原位生长技术成功制备出兼具抗菌和光催化活性的 Cot-CuO 复合材料,考察了 CuAc 浓度对 CuO 结构和微观形貌的影响,并探究了 Cot-CuO 对水体中微生物和有机染料去除效果。研究发现,CuAc 浓度对 CuO 晶体结构和微观形貌没有显著影响,CuO 颗粒呈类球形牢固包覆在棉织物纤维表面;所得 Cot-CuO_{3.0}复合材料具有优异的抗菌活性,20 h 内,1.0 mg/mL 用量的 Cot-CuO_{3.0}复合材料不仅对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有 100% 的抗菌率,同时对自然水体中的微生物也呈现完全的杀灭效果;此外,在 pH=11 条件下,1.0 g 的 Cot-CuO_{3.0}复合材料对 50 mL 初始浓度为 10.0 mg/L 的 MB 光催化

降解率达到 62.7%。本研究所得 Cot-CuO 复合材料在同时实现复杂水体中微生物的杀灭和有机污染物降解方面具有良好的应用潜能。

参考文献:

- [1] 杜森,张馨.二维纳米材料在水处理中的应用研究进展[J].无机盐工业,2020,52(1):17-21.
- [2] 余周,胡志伟,吴佳,等.我国水污染现状、危害及处理措施研究[J].环境与发展,2019,31(6):61.
- [3] Li Y, Xiao H N, Pan Y F, et al. Novel composite adsorbent consisting of dissolved cellulose fiber/microfibrillated cellulose for dye removal from aqueous solution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(5): 6994-7002.
- [4] Zhang L W, Hua J R, Zhu W J, et al. Flocculation performance of hyperbranched polyethylenimine-grafted cellulose in wastewater treatment[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1592-1601.
- [5] 黄文富,覃仲欣,马华菊,等.膜分离技术及其在水处理中的应用[J].广州化工,2015,43(21):24-26.
- [6] 张栋,陈欣维.离子交换处理重金属废水的应用与研究[J].广东化工,2015,42(23):163-164.
- [7] 颜会全,李静萍.电化学水处理技术发展综述[J].化工时刊,2016,30(6):42-45.
- [8] Katal R, Masudy-Panah S, Kong Eugene Y J, et al. Nanocrystal-engineered thin CuO film photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solution [J]. Catalysis Today, 2020, 340: 236-244.
- [9] 常青,王阳,周雨婷,等.固定化微生物细胞用于废水处理的研究进展[J].环境影响评价,2019,41(3):69-73.
- [10] Sharmila G, Sakthi Pradeep R, Sandiya K, et al. Biogenic synthesis of CuO nanoparticles using Bauhinia tomentosa leaves extract: Characterization and its antibacterial application [J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1165: 288-292.
- [11] Perdikaki A, Galeou A, Pilatos G, et al. Ag and Cu monometallic and Ag/Cu bimetallic nanoparticle-graphene composites with enhanced antibacterial performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(41): 27498-27510.
- [12] Huo Q, Li J S, Qi X R, et al. Cu, Zr-embedded MOF-derived bimetallic porous carbon for adsorption desulfurization[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122106.
- [13] Liu D, Chen S Y, Fei X Y, et al. Regenerable CuO-based adsorbents for low temperature desulfurization

- application[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(14): 3556-3562.
- [14] Xu Z K, Luo Y Y, Duan G T. Self-assembly of Cu_2O monolayer colloidal particle film allows the fabrication of CuO sensor with superselectivity for hydrogen sulfide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8164-8174.
- [15] Mali S M, Narwade S S, Navale Y H, et al. Heterostructural CuO-ZnO Nanocomposites: A highly selective chemical and electrochemical NO_2 sensor[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(23): 20129-20141.
- [16] Dubal D P, Gund G S, Lokhande C D, et al. CuO cauliflower for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(2): 923-928.
- [17] Gholivand M B, Heydari H, Abdolmaleki A, et al. Nanostructured CuO/PANI composite as supercapacitor electrode material[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 30: 157-161.
- [18] Riaz S, Ashraf M, Hussain T, et al. Fabrication of robust multifaceted textiles by application of functionalized TiO_2 nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 581: 123799.
- [19] Ethiraj A S, Kang D J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 70.
- [20] Gao X, Wen G, Guo Z. Superhydrophobic and slippery cotton fabrics with robust nanolayers for stable wettability, anti-fouling and anti-icing properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(42): 16656-16663.

(责任编辑:唐志荣)