

引用格式:毛倩瑾,曾国栋,梅燕,等. ZnO 纳米薄膜在织物上的原位生长及其抗菌性能[J]. 北京工业大学学报, 2025, 51(4): 367-374.

MAO Q J, ZENG G D, MEI Y, et al. In situ growth of ZnO nanofilms on fabrics and their antibacterial properties[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2025, 51(4): 367-374. (in Chinese)

# ZnO 纳米薄膜在织物上的原位生长及其抗菌性能

毛倩瑾, 曾国栋, 梅燕, 崔素萍

(北京工业大学材料与制造学部, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 针对棉织物的抗菌问题, 采用溶胶凝胶-低温热处理法在织物上原位生长 ZnO 纳米薄膜, 赋予织物优良的抗菌性能, 并利用热重分析仪、扫描电子显微镜、原子力显微镜和 X 射线能谱仪等手段对薄膜的成分、形貌和结构进行表征。结果表明, 织物表面负载上了均匀连续的 ZnO 纳米薄膜, 负载率约 6%, 织物表面粗糙度从 22.80 nm 降至 6.81 nm。织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率超过 99.99%, 对白色念珠菌的抗菌率达到 96.20%, 具有广谱抗菌性。ZnO 薄膜在织物表面有良好的附着性, 经过 250 min 振荡洗涤后, 薄膜结构仍保持均匀连续。

**关键词:** 溶胶凝胶法; 纳米氧化锌; 织物; 无机膜; 抗菌; 耐水洗

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2025)04-0367-08

doi: 10.11936/bjtxb2023060017

## In Situ Growth of ZnO Nanofilms on Fabrics and Their Antibacterial Properties

MAO Qianjin, ZENG Guodong, MEI Yan, CUI Suping

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of the Ministry of Education, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** For the antibacterial problem of cotton fabrics, a two-step method of sol-gel-low temperature heat treatment was used to grow ZnO nanofilms in situ on fabrics. Thermogravimetric analyzers (TGA), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray energy spectrometry (XPS) were used to characterize the composition, morphology and structure of thin films. Results show that the ZnO nanofilms loaded on the fabric surface are uniform and continuous with a loading rate of about 6%, resulting in a reduction of the roughness of the fabric surface from 22.80 nm to 6.81 nm. The ZnO films remain continuous after 250 min of oscillation washing, which indicates that the films are well bonded to the fabric. The antibacterial experiments show that the fabric had broad-spectrum antibacterial properties, with antibacterial rates of over 99.99% against *E. coli* and *S. aureus* and 96.20% against *Candida albicans*.

**Key words:** sol-gel method; nanometer zinc oxide; textile; inorganic film; antibacterial; washed resistance

收稿日期: 2023-06-13; 修回日期: 2023-07-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3501102)

作者简介: 毛倩瑾(1971—), 女, 副教授, 主要从事有机与无机化学合成, 自修复材料及制备, 生态环境材料方面的研究,  
E-mail: maoqj@bjut.edu.cn

天然棉纤维具有良好的吸湿性和透气性,这也为细菌的繁殖提供了生存环境。因此,棉织物的抗菌在卫生医用防护、运动和户外用品、家用装饰、汽车用品等领域具有巨大的市场需求。

将金属氧化物的纳米颗粒负载到纺织品上,可以获得抗菌性能良好的功能纺织品<sup>[1]</sup>。其中,纳米 ZnO 因具有无毒性、化学稳定性、广谱抗菌性的优点获得广泛关注<sup>[2-4]</sup>。纳米 ZnO 可以通过原丝改良法<sup>[5]</sup>、浸轧法<sup>[6]</sup>、均匀沉淀法<sup>[7]</sup>、湿化学法<sup>[8]</sup>、水热法<sup>[9]</sup>和溶胶凝胶法<sup>[10]</sup>在纤维基底上附着。为了提高无机纳米粉体与有机纤维的结合,也有采用添加黏结剂或界面聚合物的方法。然而上述各方法中存在着或是抗菌剂被包裹影响性能、涂层厚度大以及有机溶剂对环境不良影响等问题,尚需解决<sup>[11-12]</sup>。

以薄膜状态负载 ZnO,具有高效的抗菌性<sup>[13]</sup>。然而,在织物上负载抗菌薄膜需要解决织物表面成膜的连续性、膜层厚度控制及附着牢固性等问题。Puvvada 等<sup>[14]</sup>利用原子层沉积法将 ZnO 纳米薄膜逐层负载到棉织物上,利用沉积次数控制薄膜厚度,研究了 ZnO 厚度与抗菌性的关系。当沉积次数低于 10 次,即膜层较薄时,ZnO 薄膜反而促进了大肠杆菌的繁殖;当沉积达到 50 次以后,纤维上沉积的 ZnO 薄膜可全部杀死大肠杆菌。这种技术所用的设备对材料有一定要求,难以规模化生产,且产品成本高。Uğur 等<sup>[15]</sup>运用层层自组装法在棉纤维上沉积多层连续的 ZnO 纳米薄膜,沉积达到 10 层后,对金黄色葡萄球菌有良好的抗菌效果,抗菌效果随膜层厚度增大而提高,然而膜厚度增加影响织物透气性,水洗 20 次后,抗菌效果下降。该方法工艺较为复杂,产品成本较高,限制了其工业化应用。Mohame 等<sup>[16]</sup>采用溶胶凝胶旋涂法在织物上负载 ZnO 纳米薄膜,该方法工艺简单、制备成本低。然而,有研究表明利用溶胶凝胶法在织物表面负载的 ZnO 薄膜,水洗 10 次后,薄膜层即有较多脱落<sup>[17]</sup>。

本文采用溶胶凝胶法在织物上原位生长 ZnO 纳米薄膜,通过单宁酸(tannic acid,TA)预处理,TA 中所含活性较高的酚羟基可与  $Zn^{2+}$  形成络合,从而在纤维表面提供薄膜生长的活性位点,以提高 ZnO 纳米薄膜的负载率与结合力。该制备方法具有工艺简单、流程短、低温绿色的优点,易实现规模化生产。

## 1 实验

### 1.1 原材料与试剂

实验原材料如表 1 所示。所用织物为纯棉漂白

布,实验中所用水均为去离子水。

表 1 原材料

Table 1 Materials

名称	纯度	厂家
氢氧化钠	分析纯	北京市通广精细化工公司
醋酸锌	分析纯	上海毕得医药科技股份有限公司
乙醇	分析纯	北京市通广精细化工公司
单宁酸 (TA)	分析纯 99%	阿达玛斯试剂有限公司

### 1.2 ZnO 抗菌织物的制备

ZnO 抗菌织物的制备,分为以下 3 个步骤:

**步骤 1** 织物清洁与预处理。用 4 g/L 的 NaOH 溶液浸泡棉织物 30 min,目的是除去表面杂质和油脂,并使棉纤维“溶胀”以提高其吸附力。再用 10 g/L 的单宁酸溶液浸泡棉织物 30 min,然后用水漂洗,烘干。

**步骤 2** 制备  $Zn(OH)_2$  前驱体。称取 1.84 g  $Zn(Ac)_2$  和 0.8 g NaOH 分别溶于 130 mL 乙醇中,再将上述两种溶液混合,置于 60 °C 水浴中并搅拌 2 h,制得  $Zn(OH)_2$  前驱体溶胶。

**步骤 3** 将经过预处理的棉织物浸入前驱体溶胶中,开启超声波振动 2 h,取出,去离子水冲洗后于 40 °C 低温脱水,至织物烘干。获得的表面负载 ZnO 薄膜的棉织物,记为“ZnO-TA-棉织物”。

“ZnO-棉织物”是指不经过预处理步骤的 ZnO 织物,其他操作步骤同上。

### 1.3 ZnO 纳米薄膜的表征

1.3.1 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察织物表面形貌

织物样品表面先使用离子溅射仪(VibroMet 2, Buehler,美国)喷金 90 s,再利用场发射扫描电镜(Gemmini 300,蔡司,德国)观察表面形貌,同时用能谱仪(EDS)分析样品表面的元素分布。

1.3.2 原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)分析表面粗糙度

从织物上抽取出单根纤维,利用原子力显微镜(Dimension Icon, Bruker,德国)分析棉纤维表面粗糙度,扫描面积  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。

1.3.3 X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析膜成分

利用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250Xi, thermo Fisher,英国)分析棉织物表面薄膜中元素的

价态以及组成形式。

### 1.3.4 热重分析仪 (thermal gravimeter analyzer, TGA) 测试负载率

利用热重分析仪 (STA 449 F3, Netzsch, 德国) 测试织物上 ZnO 的负载率。O<sub>2</sub> 气氛, 升温速率 10 °C/min, 升温至 700 °C, 以烧掉 (热解) 棉织物, 剩余物质即为 ZnO。TGA 曲线中的物质残留率 (重量百分比) 即为棉织物上 ZnO 的负载率。对每个待测织物的 3 个不同位置分别取样进行重复分析, 取残留率平均值作为 ZnO 负载率。

### 1.4 膜层附着性测试

将织物剪成 4 cm × 4 cm 的待测试样, 放入 500 mL 烧杯中, 向烧杯内加入 200 mL 去离子水。再将烧杯置于水浴恒温振荡机中, 在 40 °C、180 r/min 条件下振荡洗涤, 振荡洗涤一定时间后, 取出样品烘干, 利用 TGA 测试 ZnO 负载率, 评估 ZnO 薄膜的附着性。

### 1.5 抗菌测试

采用振荡平板涂布计数法 (GB4789.2—2016) 检测织物的抗菌性能。以金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*)、大肠杆菌 (*E. coli*) 和白色念珠菌 (*C. albicans*) 作为指示菌, 测试过程在光照下进行。抗菌率计算式为

$$\text{抗菌率} = \frac{C - A}{C} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $C$  为培养 18 h 后对照组 (原始织物) 中活菌个数的平均值, CFU/mL;  $A$  为与样品接触振荡 18 h 后锥形瓶内菌液的活菌个数的平均值, CFU/mL。

## 2 结果和讨论

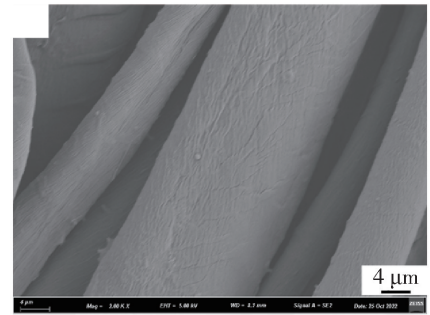
### 2.1 ZnO 纳米薄膜的表征

#### 2.1.1 织物的表面形貌

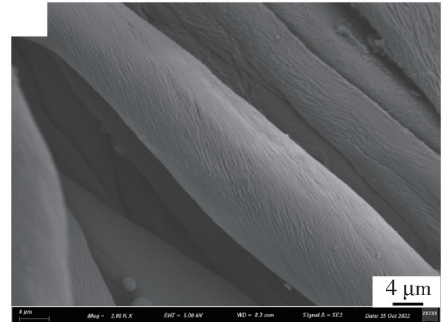
织物表面的 SEM 照片如图 1 所示。

从图 1(a) 中可以看到原始棉纤维表面平整, 纤维结构清晰可见。图 1(b) 为 ZnO-棉织物, 表面光滑平整, 与原始纤维无明显差别。图 1(c) 为 ZnO-TA-织物, 可以观察到纤维表面仍较为光滑, 有少许起伏, 没有明显的颗粒及其聚集体。图 1(d) 为 ZnO-TA-织物放大 5 000 倍的 SEM 照片, 纤维表面仍然光滑连续, 没有观察到颗粒状粉体, 与原始纤维形貌相似。

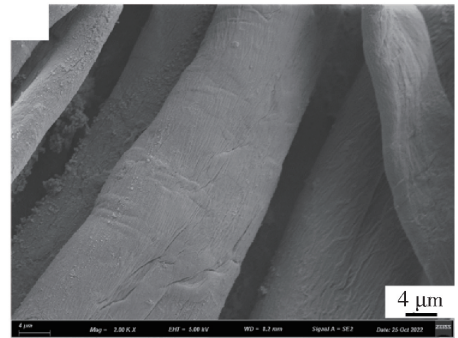
分别对图 1(b) 和图 1(c) 进行 EDS 面扫, 对应的表面元素组成如图 2 所示, 图 2(a) 为 ZnO-棉织物的 Zn 元素分布图, 图 2(b) 为 ZnO-TA-棉织物的 Zn



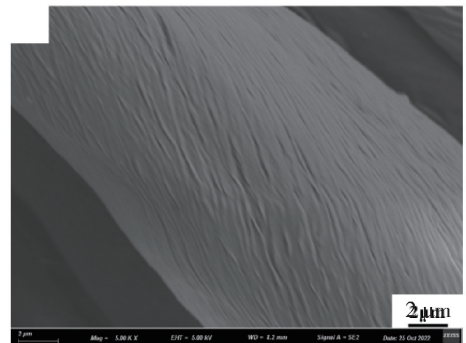
(a) 原始棉织物



(b) ZnO-棉织物



(c) ZnO-TA-棉织物



(d) ZnO-TA-棉织物 × 5 000

图 1 不同织物的 SEM 照片

Fig. 1 SEM figures of different fabrics

元素分布图。

图 2(a) 和图 2(b) 显示棉纤维表面 Zn 元素质量分数分别为 8.60% 和 32.04%, 这表明棉织物经过单宁酸预处理后, 负载率明显提高, 这将有利于提高织物的抗菌性。图 2 中 Zn 元素在纤维表面均匀

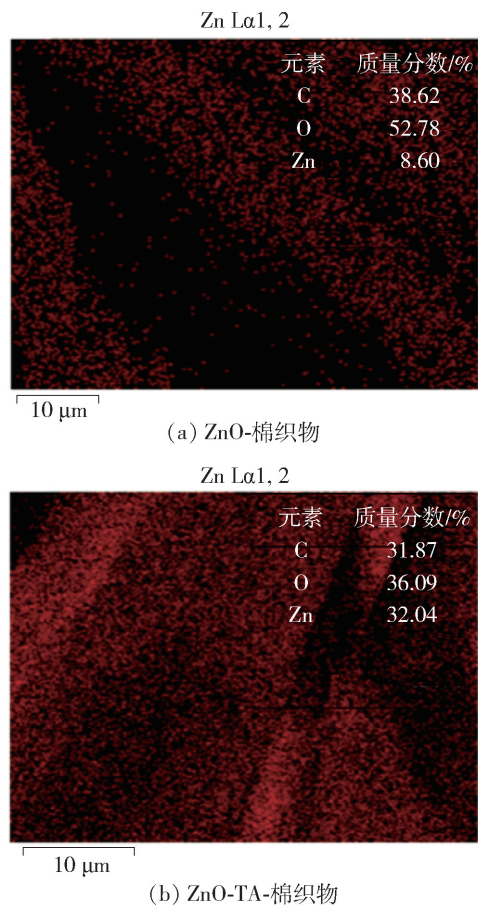


图2 棉织物的EDS分析Zn元素分布图

Fig.2 EDS analysis of cotton fabric Zn element distribution map

分布,结合图1和图2分析结果,初步推断织物表面负载了ZnO薄膜。

### 2.1.2 织物表面粗糙度分析

利用AFM分析织物处理前后表面粗糙度的变化。AFM三维图像见图3所示。

图3中, $R_a$ 为平均表面粗糙度。由图3(a)和图3(b)可看到,ZnO-TA-棉纤维的表面粗糙度由原始棉织物的22.8 nm降低到了6.81 nm。可见,纤维处理后表面粗糙度显著降低,这进一步证实了织物表面负载有连续薄膜,且沉积的ZnO纳米薄膜较为光滑、平整。

### 2.1.3 薄膜的化学组成分析

利用XPS分析纤维表面膜层的化学组成。图4为ZnO-TA-棉纤维的XPS光谱图。

图4(a)显示纤维的表面有C、O和Zn元素。图4(b)为C 1s的高分辨率谱图,其中位于288.1 eV的峰归属于C=O结构,由于棉纤维上不存在C=O化学键,该结构来自于单宁酸;284.7 eV和

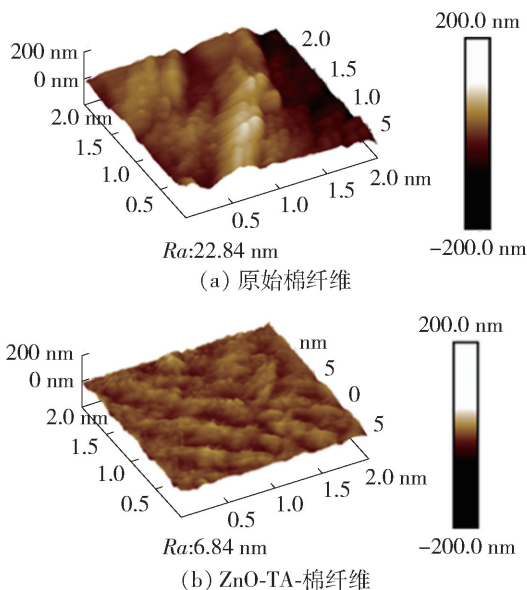


图3 棉织物的AFM图

Fig.3 AFM figures

286.4 eV的2个峰分别归属于C—C和C—O结构。图4(c)为Zn 2p谱图,1 027.1 eV和1 044.9 eV的峰归属于ZnO。XPS光谱分析证实了ZnO-TA-棉纤维上吸附有单宁酸,且织物表面膜层的化学组分为ZnO。

## 2.2 ZnO纳米薄膜的负载率

利用TGA测定织物上ZnO的负载率。织物在O<sub>2</sub>气氛下加热至700℃,使棉纤维烧毁(完全热解),残余的物质即为ZnO。测得的残留率即为ZnO的负载率。图5为棉织物样品的热重曲线。

从图5可以看到,原始棉织物的热解过程分为3个阶段,这与文献[18]所报道的相似。处理后的棉织物样品的失重区间与原始棉织物类似,加热至500~700℃,棉纤维完全氧化分解,残留的物质为ZnO,残留率即为织物上ZnO的负载率。

测得ZnO-棉织物上ZnO的负载率为1.26%,ZnO-TA-棉织物上ZnO的负载率为6.05%。棉织物经过TA预处理后,ZnO的负载率显著提高。

## 2.3 膜层附着性测试

ZnO-TA-棉织物样品在40℃、180 r/min条件下振荡水洗一定时间后,测试其负载率,结果如图6所示。

可以看出,ZnO负载率随着振荡水洗时间增加而降低,负载变化率随水洗时间延长趋缓,水洗250 min后负载率基本稳定不变。分析产生这种变化趋势的原因是单宁酸的桥联及其与Zn<sup>2+</sup>的络合作用所致。水洗前50 min,膜表层的ZnO被逐渐洗去,

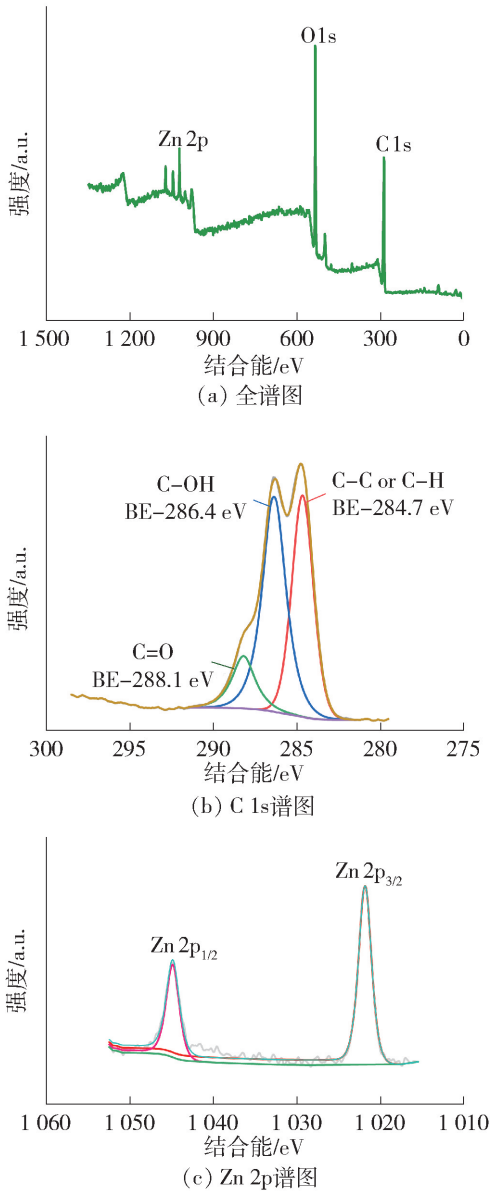


图4 ZnO-TA-棉纤维的 XPS 光谱图

Fig. 4 XPS spectrum of ZnO-TA-cotton fiber

厚度变薄,负载率下降;随着水洗时间延长,接近织物的 ZnO 层由于与单宁酸存在络合作用,不易被洗去,使得负载率变化趋缓;越靠近织物表面 ZnO 膜层结合作用越强、结构越紧密,因此水洗250 min 后负载率基本保持不变。

ZnO-TA-棉织物水洗 250 min 后,SEM 观察其表面形貌,如图 7 所示。图 7(a)中没有观察到膜剥落的现象;图 7(b)为纤维表面 Zn 元素的分布图,Zn 元素在纤维上分布均匀,质量分数仍达到 25.21%。这表明 250 min 振荡水洗后,尽管 ZnO 负载量有所降低,但薄膜仍保持较为完整状态。ZnO 纳米薄膜与棉织物结合力良好。

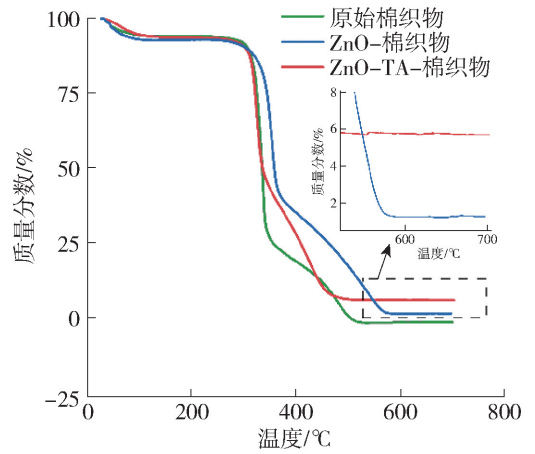


图5 原始棉织物、ZnO-棉织物和 ZnO-TA-棉织物 TGA 图

Fig. 5 The TGA diagram of original cotton, ZnO-cotton and ZnO-TA-cotton

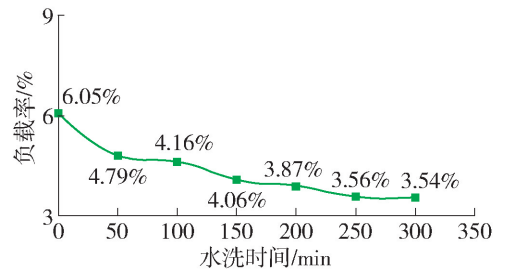


图6 水洗时间与 ZnO 负载率关系

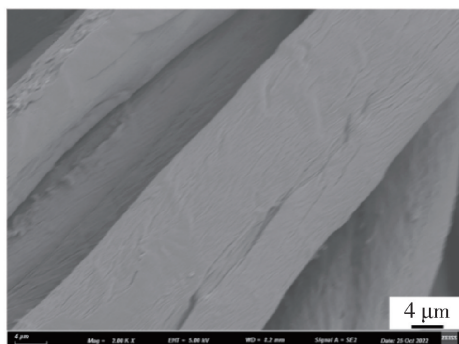
Fig. 6 Relationship between washing time and ZnO loading rate

### 2.4 单宁酸作用机理分析

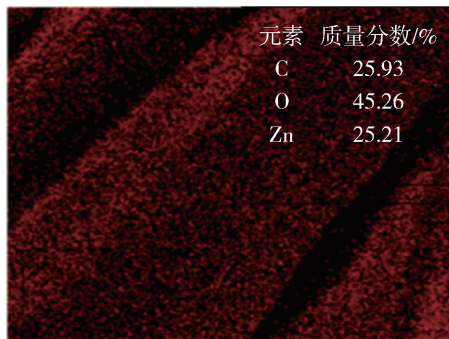
以上实验结果可见,TA 对棉织物进行预处理,可以大大提高 ZnO 的负载率,且使 ZnO 纳米薄膜能牢固附着于棉纤维表面。其原因是 TA 预处理在棉织物表面引入了成膜的活性位点。TA 的结构式如图 8 所示。

由于纤维素(棉纤维)所含的羟基活性较低,与纳米 ZnO 难以形成较强结合,因此用溶胶-凝胶法直接沉积的纳米膜附着性较差<sup>[17]</sup>。采用 TA 溶液对棉织物进行预处理,TA 分子中含有的大量活性较强的酚羟基与棉纤维上的羟基可以形成氢键<sup>[19]</sup>,使得 TA 在纤维表面形成一层结合力良好的中间层,为 ZnO 薄膜的生长提供活性位点。

当附着有 TA 的棉织物进入 Zn(OH)<sub>2</sub> 溶胶中后,TA 在 pH > 7 的碱性环境中先发生酸碱中和反应,邻苯二酚结构转变成苯酚阴离子(PhO<sup>-</sup>),该基团具有极大的亲核性,与 Zn<sup>2+</sup> 发生络合反应<sup>[20-23]</sup>。通过 TA-Zn<sup>2+</sup> 螯合环构建出的牢固连接来锚定

Zn L $\alpha$ 1, 2

(a) SEM照片



(b) Zn元素分布

图7 ZnO-TA-棉织物水洗 250 min 后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of ZnO-TA-cotton fabric after 250 min washing

Zn(OH)<sub>2</sub>, 随后 Zn(OH)<sub>2</sub> 不断在织物表面沉积, 形成凝胶层。在低温热处理工序中, 沉积在织物上的 Zn(OH)<sub>2</sub> 凝胶层失水, 转变成纳米 ZnO, 逐渐在纤维基底表面形成一层均匀致密的 ZnO 纳米薄膜结构。

## 2.5 抗菌效果

测试 ZnO-TA-棉织物对革兰氏阳性菌、阴性菌及真菌的抗菌率。分别选取金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*)、大肠杆菌 (*E. coli*) 和白色念珠菌 (*C. albicans*) 代表这 3 类细菌。原始棉织物、ZnO-TA-棉织物和水洗 250 min 后的 ZnO-TA-棉织物的细菌的平板涂布计数图和抗菌率计算结果, 如表 2~4 所示。

从表 2~4 可知, ZnO-TA-棉织物对 *S. aureus* 和 *E. coli* 的抗菌率均超过了 99.99%, 对 *C. albicans* 的抗菌率为 96.20%, 表明 ZnO-TA-织物具有优异的抗菌性和广谱性。样品水洗 250 min 后对 3 类菌的抗菌率分别为 99.95%、93.20% 和 90.00%, 织物仍具有优良的抗菌性。抗菌率下降程度不同是细菌表面化学成分和细胞壁组成结构不同造成的<sup>[24]</sup>。*S. aureus* 属革兰氏阳性菌, 其细胞壁是单层结构, 与 ZnO 接触时, 细胞壁易被破坏与穿透, 继而被杀灭, 因此 ZnO 薄膜对其有很高的抗菌率。*E. coli* 和 *C. albicans* 分别属于革兰氏阴性菌和真菌, 二者的细胞

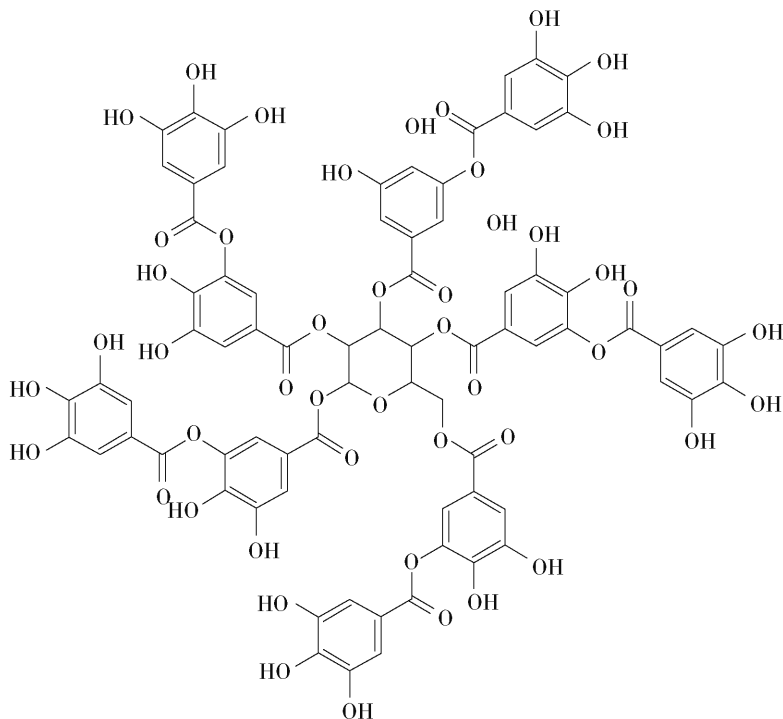


图8 TA 结构式

Fig. 8 Structural formula of TA

表2 *S. aureus* 的平板涂布计数图和抗菌率计算Table 2 Plate coating count chart and antibacterial rate calculation of *S. aureus*

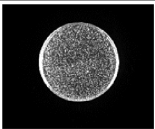
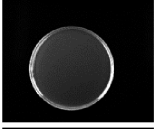
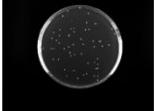
<i>S. aureus</i>	平板涂布计数图	菌落数	菌液浓度 CFU/mL	抗菌率/%
原始棉织物		144	$1.44 \times 10^{10}$	/
ZnO-TA-棉		0	$< 10^5$	$> 99.99$
水洗 250 min后 ZnO-TA-棉		58	$5.8 \times 10^6$	99.95

表3 *E. coli* 的平板涂布计数图和抗菌率计算Table 3 Plate coating count chart and antibacterial rate calculation of *E. coli*

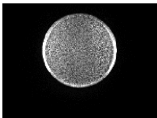
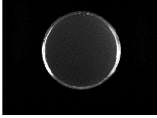
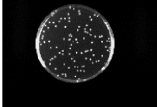
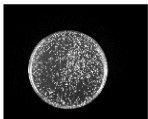
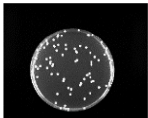
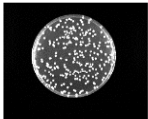
<i>E. coli</i>	平板涂布计数图	菌落数	菌液浓度 CFU/mL	抗菌率/%
原始棉织物		155	$1.55 \times 10^9$	/
ZnO-TA-棉		0	$< 10^5$	$> 99.99$
水洗 250 min后 ZnO-TA-棉		105	$1.05 \times 10^8$	93.23

表4 *C. albicans* 的平板涂布计数图和抗菌率计算Table 4 Plate coating count chart and antibacterial rate calculation of *C. albicans*

<i>C. albicans</i>	平板涂布计数图	菌落数	菌液浓度 CFU/mL	抗菌率/%
原始棉织物		156	$1.56 \times 10^8$	/
ZnO-TA-棉		60	$6 \times 10^6$	96.20
水洗 250 min后 ZnO-TA-棉		158	$1.58 \times 10^7$	90.00

壁包含内壁和外壁,结构较为复杂,织物水洗后负载量下降导致抗菌率有所降低。

### 3 结论

1) 本文通过溶胶凝胶-低温热处理法在棉织物上成功负载了连续均匀的 ZnO 纳米膜,负载率约为 6%。织物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率超过 99.99%,对白色念珠菌的抗菌率为 96.20%,具有高抗菌率及广谱抗菌性。

2) 利用单宁酸预处理棉织物,通过 TA-Zn<sup>2+</sup> 整合环锚定 ZnO,使纳米薄膜与纤维形成良好结合,ZnO 负载率从 1.26% 提升到 6.05%,振荡水洗后薄膜仍保持连续完整。

3) 制备的抗菌织物具有持久高效性。织物振荡水洗 250 min 后,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌的抗菌率仍分别保持 99.95%、93.23% 和 90.00%。

### 参考文献:

- [1] 张艳艳,詹璐瑶,王培,等. 用无机纳米粒子制备耐久性抗菌棉织物的研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(11): 174-180.  
ZHANG Y Y, ZHAN L Y, WANG P, et al. Research progress in preparation of durable antibacterial cotton fabrics with inorganic nanoparticles[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(11): 174. (in Chinese)
- [2] 张慧敏,沈兰萍,张阳,等. 纳米氧化锌在纺织品抗菌中的应用进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(2): 244-247.  
ZHANG H M, SHEN L P, ZHANG Y, et al. Application progress of nano-zinc oxide in textile antibacterial[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2017, 34(2): 244. (in Chinese)
- [3] 高党鸽,陈琛,马建中. 纳米 ZnO 在纺织行业中的应用进展[J]. 印染, 2012, 38(24): 43-49.  
GAO D G, CHEN C, MA J Z. Progress in preparation and application of nano ZnO in textile industry[J]. Dyeing and Finishing, 2012, 38(24): 43. (in Chinese)
- [4] 吕佩佩,王进美,邵东锋. 纳米 ZnO 的制备及在纺织行业应用进展[J]. 应用化工, 2014(增2): 120-126, 130.  
LV P P, WANG J M, SHAO D F. Preparation methods and application of nano-ZnO in textile industry [J]. Applied Chemical Industry, 2014 (Suppl 2): 120-126, 130. (in Chinese)
- [5] KANCHEVA M, TONCHEVA A, PANEVA D, et al.

- Materials from nanosized ZnO and polyacrylonitrile; properties depending on the design of fibers (electrospinning or electrospinning/electrospraying) [J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2017, 27(4): 912-922.
- [6] ZHU C, SHI J, XU S, et al. Design and characterization of self-cleaning cotton fabrics exploiting zinc oxide nanoparticle-triggered photocatalytic degradation [J]. *Cellulose*, 2017, 24: 2657-2667.
- [7] BELAY A, MEKURIA M, ADAM G. Incorporation of zinc oxide nanoparticles in cotton textiles for ultraviolet light protection and antibacterial activities [J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2020, 10: 1847980420970052.
- [8] PEK Y, ERTEKIN Z. Developing antibacterial cotton fabric with zinc borate impregnation process [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22: 2826-2833.
- [9] DU H, YUE M, HUANG X, et al. Preparation, application and enhancement dyeing properties of ZnO nanoparticles in silk fabrics dyed with natural dyes [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(22): 3953.
- [10] SHABAN M, ABDALLAH S, KHALEK A A. Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol-gel spin coating technique [J]. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016, 5(3): 277-283.
- [11] EL-NAHHAL I M, ELMANAMA A A, EL-ASHGAR N M, et al. Stabilization of nano-structured ZnO particles onto the surface of cotton fibers using different surfactants and their antimicrobial activity [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 38: 478-487.
- [12] WANG X, CHEN X, COWLING S, et al. Polymer brushes tethered ZnO crystal on cotton fiber and the application on durable and washable UV protective clothing [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900564.
- [13] 谭兴臣. 溶胶凝胶法制备纳米氧化锌薄膜及性能分析 [D]. 长春: 吉林大学, 2006.  
TAN X C. Fabrication and properties of nano-ZnO thin films prepared by Sol-Gel process [D]. Changchun: Jilin University, 2006. (in Chinese)
- [14] PUVVADA R U, WOODING J P, Bellavia M C, et al. Bacterial growth and death on cotton fabrics conformally coated with ZnO thin films of varying thicknesses via atomic layer deposition (ALD) [J]. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2018, 71(4).
- [15] UĞUR Ş S, SARIİŞİK M, AKTAŞ A H, et al. Modifying of cotton fabric surface with nano-ZnO multilayer films by layer-by-layer deposition method [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(7): 1204-1210.
- [16] SHABAN M, ABDALLAH S, KHALEK A A. Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol-gel spin coating technique [J]. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016, 5(3): 277-283.
- [17] 孙晓竹. 溶胶—凝胶法在织物功能整理中的应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.  
SUN X Z. Study on the application of sol-gel method in fabric functional finishing [D]. Shanghai: Donghua University, 2015. (in Chinese)
- [18] PING Z, SUI S, BING W, et al. A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2004, 71(2): 645-655.
- [19] HIGAZY A, HASHEM M, ELSHAFEI A, et al. Development of anti-microbial jute fabrics via in situ formation of cellulose-tannic acid-metal ion complex [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4): 890-897.
- [20] 李东东, 蔡超, 杨萌, 等. 基于单宁酸的功能材料研究进展 [J]. *高分子通报*, 2017(9): 10-20.  
LI D D, CAI C, YANG M, et al. Research progress of functional materials based on tannic acid [J]. *Polymer Bulletin*, 2017(9): 10-20. (in Chinese)
- [21] YAMABI S, IMAI H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(12): 3773-3778.
- [22] SOLOMONS T, FRYHLE C, SNYDER S. Organic chemistry [J]. *Organic Chemistry*, 1980, 19(1): 193-458.
- [23] ANDJELKOVIĆ M, VAN CAMP J, DE MEULENAER B, et al. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups [J]. *Food Chemistry*, 2006, 98(1): 23-31.
- [24] MIRHOSSEINI M, FIROUZABADI F B. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens [J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2013, 66(2): 291-295.

(责任编辑 杨开英)