

分类号: S881.3; O636

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410103

安徽工程大学

题 目 功能性氧化亚铜结构色织物的制备及性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION AND PROPERTIES OF
FUNCTIONAL CUPROUS OXIDE
STRUCTURAL COLOR FABRICS

学生姓名: 陈吕鑫

指导教师: 方寅春

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 生态染整与功能纺织品

论文答辩日期: 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

功能性氧化亚铜结构色织物的制备及性能研究

摘要

在传统的印染加工中，纺织品着色主要依靠染料和颜料，存在高污染和高能耗问题，不符合当下“绿色可持续发展”的理念。结构生色具有生态友好、色彩鲜艳、不易褪色等优点，有望解决传统纺织行业的高污染高能耗问题，成为一种纺织品着色新途径。当前结构色多采用一些低折射率微球作为构筑单元，在纺织品表面构筑长程有序光子晶体或多层无定型结构来产生结构色，前者在得到靓丽颜色的同时存在明显的角度依赖（虹彩效应），后者产生的颜色单一，但色彩暗淡；还存在牢度差、影响纺织品的手感等问题，限制了其在纺织领域的应用。为此，本课题研究以具有抗菌性能的氧化亚铜（ Cu_2O ）单晶球为构筑单元，基于 Mie 散射原理，在纺织品上制备可批量化生产的功能性结构色。具体研究内容如下：

（1） Cu_2O 单晶球制备和在纺织品上的应用：采用醋酸铜为铜源，通过控制醋酸铜与柠檬酸钠的摩尔比，合成不同粒径的 Cu_2O 单晶球，采用喷涂法在涤纶和涤/棉织物上构建结构色。通过红外（FTIR）、X-射线衍射（XRD）和透射电镜（TEM）测试结果表明，成功合成了 Cu_2O 单晶球。不同粒径的 Cu_2O 单晶球可在涤纶和涤棉织物上形成紫色、蓝色、绿色、黄绿色、黄色和橙色的结构色，且随着 Cu_2O 单晶球粒径的增大，结构色颜色出现红移。借助聚丙烯酸

酯（PA）粘合剂，结构色织物获得了优异的耐水洗、耐摩擦、抗弯折性能。 Cu_2O 结构色织物具有优异的抗菌性能，60 min 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率接近 100%，且抑菌率随着 Cu_2O 单晶球尺寸的减小而增大。通过简单的喷涂可宏量化制备结构色织物，也可制备复杂精细的结构色图案。

（2）不同织物类型对 Cu_2O 单晶球显色性能的影响：基于合成得到的不同粒径 Cu_2O 单晶球，以 PA 为粘合剂，采用喷涂法分别在涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和涤/亚麻织物表面构建结构色。结果表明，同一粒径的 Cu_2O 单晶球在不同类型织物表面分布不同，进而使结构色的颜色鲜艳度存在一定差异。但结构色的颜色在不同类型织物上都呈现随着 Cu_2O 单晶球粒径的增大而红移的现象。不同织物类型对 Cu_2O 结构色的稳定性基本上不产生影响，且 Cu_2O 结构色在不同类型织物上的 60min 抑菌率均接近 100%，不受织物类型的影响。

（3） Cu_2O 复合微球的制备及在白色织物上的应用：基于合成得到的几种不同粒径的 Cu_2O 单晶球，研究采用盐酸多巴胺和氯化锰合成制备 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球，采用喷涂法在白色涤纶织物上构建结构色，对其光学性能、稳定性、抗菌性能进行研究，并初步探讨了 Cu_2O 单晶球及复合微球的光催化降解甲醛性能。结果表明，成功制备了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 可在白色涤纶织物上形成绿色、黄绿色等颜色的结构色，而 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球可在白色织物上形成棕色结构色。

两种微球构建的结构色织物都具有优异的稳定性，同时都表现出了优异的抗菌性能。所有 Cu_2O 单晶球结构色织物均具有优异的光催化降解甲醛能力，随着 Cu_2O 尺寸的增大，光催化效果下降。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球结构色织物的光催化降解甲醛效率相较于 Cu_2O 结构色织物略有下降， $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球结构色织物的光催化降解甲醛效率相较于 Cu_2O 结构色织物有显著提升。

关键词：Mie 散射，结构生色， Cu_2O 单晶球， Cu_2O 复合微球，抗菌，光催化

PREPARATION AND PROPERTIES OF FUNCTIONAL CUPROUS OXIDE STRUCTURAL COLOR FABRICS

ABSTRACT

In the traditional dyeing and printing process, textile coloring mainly relies on dyes and pigments, which have the problems of high pollution and high energy consumption, and it does not meet the current concept of "green sustainable development". Structure color has the advantages of ecological friendliness, bright color, not easy to fade, etc. It is expected to solve the problem of high pollution and high energy consumption in the traditional textile industry, which become a new way of textile coloring. At present, some low-refractive index microspheres are used as the construction units to construct long-range ordered photonic crystals or multi-layer amorphous structures on the textile surface to produce structural colors. The former can obtain vivid colors with obvious angle dependence (iridescence effect), while the latter produces a single color but a dull color. There are also problems such as poor fastness and affecting the feel of textiles, which limit its application in the textile field. Therefore, in this paper, Cuprous oxide (Cu_2O) single crystal sphere with antibacterial properties was used as the construction unit, based on Mie scattering principle, to prepare functional structural colors for large scale production on textiles. The specific research contents are as follows:

(1) Preparation and application of Cu_2O single crystal spheres on textiles: Using copper acetate as copper source, Cu_2O single crystal spheres with different particle sizes were synthesized by controlling the molar ratio of copper acetate to sodium citrate, and structural colors were constructed on polyester and polyester/cotton fabrics by spraying method. The results of fourier transform infrared (FTIR) spectrum, X-ray

diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) tests showed that Cu_2O single crystal spheres had been synthesized successfully. Different particle sizes of Cu_2O single crystal spheres formed purple, blue, green, yellow-green, yellow and orange structural colors on polyester and polyester cotton fabrics, and with the increase of particle sizes of Cu_2O single crystal spheres, the structural color showed red shift. Due to polyacrylate (PA) adhesive, the structural color fabric had obtained excellent properties of washable resistance, abrasion resistance and bending resistance. Cu_2O structural color fabric had excellent antibacterial properties, and the antibacterial rate of 60 min against *E. coli* and *S. aureus* were close to 100%, and the antibacterial rate increased with the decrease of Cu_2O single crystal sphere size. Structural color fabric could be large scale prepared by simple spraying, and the complex and fine structural color patterns could also be prepared.

(2) Effect of different fabric types on the color rendering performance of Cu_2O single crystal spheres: Based on the synthesized Cu_2O single crystal spheres with different particle sizes, using PA as binder, the structural colors were constructed on the surfaces of polyester, linen, silk, polyester/cotton and polyester/linen fabrics. The results showed that Cu_2O single crystal spheres with the same particle size were distributed differently on the surface of different fabrics, which resulted in the difference in the color brightness of the structural colors. However, the colors of the structural color on different types of fabrics showed a redshift phenomenon with the increase of the size of Cu_2O single crystal spheres. Different fabric types had no effect on the stability of Cu_2O structural color, and the antibacterial rates of Cu_2O structural color on different fabric types were close to 100% after treatment with 60 min, which would not be affected by fabric types.

(3) Preparation of Cu_2O composite microspheres and their application on white fabrics: Based on the synthesis of several Cu_2O single crystal spheres with different particle sizes, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ and $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ composite microspheres were prepared by the synthesis with dopamine hydrochloride and manganese chloride. The structural colors were constructed on white polyester fabric by spraying method, and their optical properties, stability and antibacterial properties were studied. The photocatalytic degradation of formaldehyde by Cu_2O single crystal and composite microspheres was investigated. The results showed that $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ and $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ composite microspheres were prepared successfully. $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ could form green, yellow-green and other color structure color on white polyester fabric. And $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ composite microspheres could form brown structural color on white fabric. The two kinds of microspheres had excellent stability and excellent antibacterial properties. All Cu_2O single crystal spheres structural color fabrics had excellent photocatalytic capacity for formaldehyde. With the increase of Cu_2O size, the photocatalytic effect decreased. The efficiency of photocatalytic degradation of formaldehyde by $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ composite microsphere structural color fabric was slightly lower than that of Cu_2O structural color fabric, and the efficiency of photocatalytic degradation of formaldehyde by $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ composite microsphere structure color fabric was significantly higher than that of Cu_2O structural color fabric.

Chen Lvxin(Textile Science and Engineering)

Supervised by Fang Yinchun

KEY WORDS: Mie Scattering, structural color, Cu_2O single-crystal spheres, Cu_2O composite microspheres, antibacterial, photocatalysis

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 结构色分类及其显色原理.....	2
1.2.1 干涉结构色.....	2
1.2.2 衍射结构色.....	3
1.2.3 散射结构色.....	5
1.3 结构色纺织材料的制备及研究现状.....	6
1.3.1 磁控溅射法.....	6
1.3.2 雾化沉积法.....	7
1.3.3 喷涂法.....	8
1.3.4 静电组装法.....	9
1.3.5 重力沉积法.....	10
1.3.6 丝网印花法.....	11
1.4 结构色纺织材料的应用.....	12
1.4.1 防伪材料.....	12
1.4.2 智能响应.....	13
1.4.3 纺织加工.....	14
1.5 介电微球的 Mie 散射生色研究进展	15
1.6 本文的研究意义及内容.....	17
1.6.1 研究意义.....	17
1.6.2 研究内容.....	17
1.6.3 创新点.....	18
第 2 章 基于 Cu_2O 单晶球结构色织物的制备及应用	19
2.1 引言.....	19
2.2 实验部分.....	19
2.2.1 实验试剂.....	19

2.2.2 实验仪器.....	20
2.3 实验方法.....	21
2.3.1 Cu ₂ O 单晶球的制备	21
2.3.2 Cu ₂ O 单晶球结构色织物的制备	22
2.3.3 测试与表征.....	23
2.4 结果与讨论.....	25
2.4.1 涤纶结构色织物.....	25
2.4.2 涤/棉结构色织物	34
2.5 本章小结.....	40
第 3 章 不同织物类型对 Cu₂O 单晶球显色性能的影响研究	42
3.1 引言.....	42
3.2 实验部分.....	42
3.2.1 实验试剂.....	42
3.2.2 实验仪器.....	43
3.3 实验方法.....	43
3.3.1 Cu ₂ O 单晶球的制备	43
3.3.2 Cu ₂ O 单晶球在不同织物上构建结构色	43
3.3.3 测试与表征.....	43
3.4 结果与讨论.....	43
3.4.1 不同类型织物对 Cu ₂ O 结构色光学性能影响	43
3.4.2 不同类型织物 Cu ₂ O 结构色形貌表征	44
3.4.3 不同类型织物对 Cu ₂ O 结构色性能影响	45
3.4.4 不同类型织物对 Cu ₂ O 结构色抗菌性能影响	50
3.5 本章小结.....	51
第 4 章 Cu₂O 复合微球的制备及在白色织物上的应用	53
4.1 引言.....	53
4.2 实验部分.....	53
4.2.1 实验试剂.....	53

4.2.2 实验仪器.....	54
4.3 实验方法.....	54
4.3.1 Cu ₂ O 单晶球的制备	54
4.3.2 Cu ₂ O@PDA、Cu ₂ O@Mn(OH) ₂ 复合微球的制备.....	54
4.3.3 Cu ₂ O 复合微球在涤纶织物上的应用	55
4.3.4 测试与表征.....	55
4.4 结果与讨论.....	56
4.4.1 Cu ₂ O@PDA 复合结构色织物	56
4.4.2 Cu ₂ O@Mn(OH) ₂ 复合结构色织物	64
4.5 本章小结.....	70
第 5 章 结论与展望.....	72
5.1 结论.....	72
5.2 展望.....	73
参考文献	75
攻读学位期间发表的论文和其他成果	85
致谢	87

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着时代的发展，科技的进步，工业污染日益严重，国家对绿色环保日益重视，“十三五”提出“绿色”理念，“十四五”提出“双碳”目标，在生态文明建设方面提出更高的要求，推动产业的节能改造和技术创新，提高资源的利用率，减少污染物的排放等^[1]。日常生活中的纺织品，主要采用染料或颜料，通过染整加工在纺织品上着色，伴随大量废水的产生和能源的消耗。因此，对传统纺织行业进行技术创新和节能改造尤为重要，急需探索绿色环保、低能耗的纺织品着色新途径。

根据产生颜色机制不同，可分为化学色（色素色）和物理色（结构色）^[2-3]。化学色主要通过染料或者颜料中特定的分子结构，遇到可见光时发生电子的跃迁，吸收特定波长的光并且发射其他波长的光产生颜色^[4-5]。因此，当特定分子结构发生改变时，产生的颜色也会发生改变甚至是褪色。与化学色不同的是，结构色仅通过特殊的微纳结构，对光产生特定的作用从而产生颜色。只要这种特殊的微纳结构理化性质不发生改变和脱落，产生的结构色也不会改变，具有永不褪色的特性^[6-7]。同时，若构成结构色的微纳结构具有抗菌、疏水、防紫外、光催化等功能时，构建的结构色产品不用经过后续处理即可获得不同的功能性。

在纺织品上构建结构色，既能获得靓丽颜色，也能获得特殊功能，还不需要使用染料和颜料，是一种绿色环保的纺织品加工技术。同时，结构色因其简单的制备工艺、绿色环保、永不褪色等特点广受研究学者们的关注，对结构色材料的制备和应用展开了深入研究^[8-9]。但目前结构色的制备中存在以下问题：结构色构建单元与构建基材之间的结合作用不强，导致耐洗、摩擦等牢度低；大部分结构色的制备停留在理论和实验室的小样制备阶段，难实现连续化、大批量、快速制备。因此，本文探索研究一种可快速制备具有高牢度、颜色鲜艳、可图案化制备的功能性结构色织物。

1.2 结构色分类及其显色原理

结构色根据产生颜色的机理，大致分为干涉、衍射、散射结构色。

1.2.1 干涉结构色

在一定条件下的某个空间中，当两个或多条光束发生重合时，在空间中呈现出稳定的强弱振动分布，这种稳定的强弱分布就是光的干涉^[10-11]。干涉结构色一般由薄膜干涉产生，就类型而言又分为单层薄膜干涉^[12]和多层薄膜干涉^[13]，例如美丽的肥皂泡、蜻蜓的翅膀和水面上的油膜^[14]，如图 1-1 所示。



图 1-1 干涉机构色：（a）肥皂泡；（b）蜻蜓的翅膀；（c）水面上的油膜

Fig.1-1 Color of interference mechanism: (a) soap bubble;(b) the wings of a dragonfly;(c) Oil film on water surface

在光发生干涉时，发生重合的区域中振动始终加强的部分称为相长干涉，振动始终减弱的部分称为相消干涉^[15-16]。当两束光的光程差是波长的整数倍时，即可发生薄膜干涉，见公式 1-1^[17]。

$$m\lambda = 2nd \cos\theta \quad (1-1)$$

注：m 为非零整数， λ 为入射光波长，n 为薄膜材料的折射率， θ 为折射光与垂直于薄膜方向法线的夹角，d 为薄膜厚度。

薄膜干涉的基本原理如图 1-2 所示。如图 1-2(a)为单层薄膜干涉，S 点的光束照射薄膜的 A 点，在薄膜表面的光束一部分以 AD 的路线反射到人眼 P 点，另一部分发生折射沿 AB 进入薄膜内部，经 BC 发生折射后达到人眼 P。满足特定条件是，发生反射和折射的两束光之间会发生相长干涉（最亮条件）和相消干涉（最暗条件），从而产生不同程度的明暗变化，进而人眼可观测到五颜六色的彩色条纹。

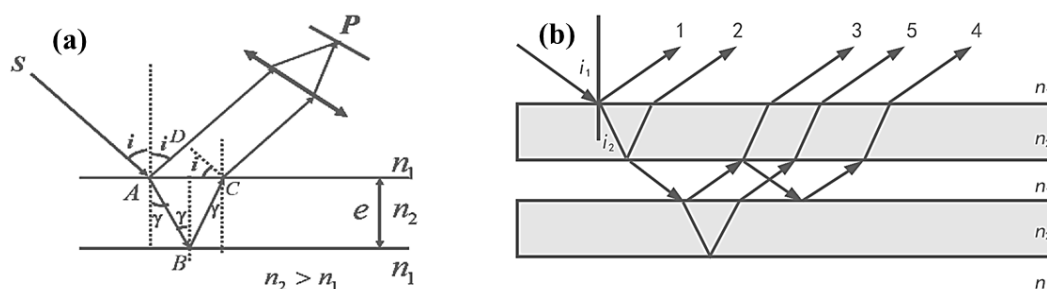
图 1-2 (a) 单层薄膜干涉; (b) 多层薄膜干涉^[17]

Fig.1-2 (a) single-layer film interference;(b) multilayer film interference

将不同折射率的薄膜按照一定的排列顺序重叠起来,使光束发生多次反射和折射,其原理与单层薄膜相似,但产生的结构色更为明显。如图 1-2(b)为薄膜-空气-薄膜构成,光束在发生多次反射和折射后进入人眼,由于光程差的存在,发生相互干涉后人眼可观测到五颜六色的彩色花纹。由干涉产生的结构色颜色一般由反射光波长决定,但明暗程度则由反射强度决定。

1.2.2 衍射结构色

衍射是光的一种特性,指光束在传播的过程中遇到空隙或者障碍物的边缘时,光束的传播路径会发生偏移而绕到障碍物后面的现象^[18]。由衍射产生的结构色与干涉的本质相同,都是光束的线性叠加,产生的颜色主要取决于层间隔距离,并且颜色随观察角度的变化而变化。在日常生活中,衍射分为小孔衍射和狭缝衍射^[19]两类。自然界中也存在一定的衍射现象,例如深海中触须明亮的虾类^[20]、肤色鲜艳的海老鼠^[21]和鸟类的羽毛^[22],如图 1-3 所示。

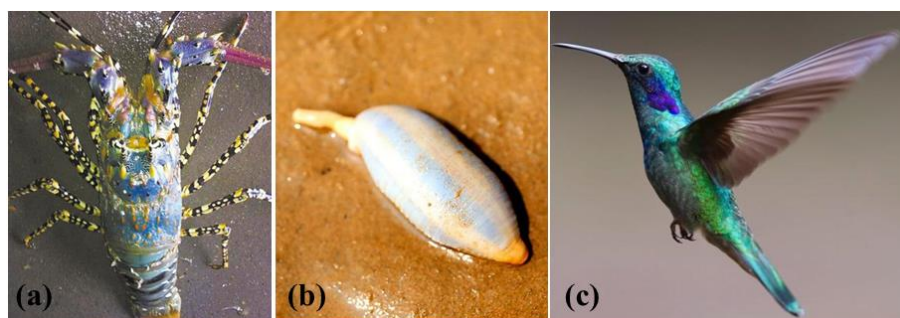


图 1-3 (a) 触须明亮的虾; (b) 肤色鲜艳的海老鼠; (c) 鸟类的羽毛

Fig.1- 3 (a) Shrimp with bright tentacles;(b) Brightly coloured sea mice;(c) Feathers of birds

光子晶体作为衍射产生结构生色的一种,在纺织品上构建简单,近些年广受关注。光子晶体^[23-25]一般指由两种或两种以上的不同介电常数的介质按照周

期性排列的结构。光子晶体最早在 1987 年被提出^[26-27]，光子禁带是其最基本的特征，处在禁带范围内频率的光会被禁止传播，这些被禁止传播的处在可见光范围内，被周期性结构发反射形成相干衍射，会产生绚丽多彩的结构色^[28-29]。

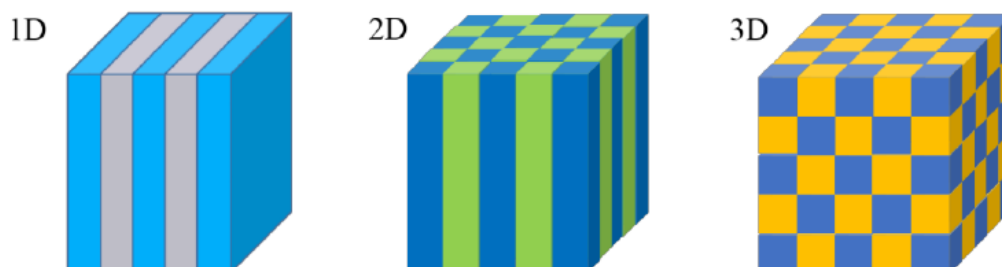


图 1-6 光子晶体（一维、二维、三维）示意图^[30]

Fig.1- 6 Schematic diagram of photonic crystals (1D, 2D, 3D)

光子晶体按照周期性排列的取向不同，又分为一维光子晶体、二维光子晶体和三维光子晶体^[31]，如图 1-6 所示。一维光子晶体结构由两种不同介电常数的介质交替排列形成^[32]，在一维方向上存在光子禁带，如自然界中的郁金香^[33]，如图 1-7（a）。二维光子晶体由两种不同介电常数的介质在二维平面内周期性排列形成^[34]，在二维平面上存在光子禁带，如苍蝇的复眼^[35]，如图 1-7（b）。三维光子晶体由两种或两种以上不同介电常数的介质在三维空间内周期性排列形成^[36]，在三维空间内的任意方向上都存在光子禁带，如象鼻虫的体表结构^[37]，如图 1-7（c）。



图 1-7 （a）郁金香；（b）苍蝇的复眼；（c）象鼻虫

Fig.1- 7 (a) Tulips;(b) Compound eyes of flies;(c) Weevils

在目前的研究中，球形颗粒是构成三维光子晶体最常见的介质^[38]，尤其是胶体纳米微球，光子禁带位于可见光或近红外波段内的三维光子晶体，例如聚苯乙烯、聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)等，展现出明显的高稳定性的虹彩效应，具有极高的研究价值，也是目前研究的热点方向。

1.2.3 散射结构色

光束通过折射率不同的介质传播时会发生偏离，从侧面可以观测到光束传播轨迹的现象称为光的散射^[39]。产生结构色的散射分为瑞利散射和米氏散射，如图 1-4 所示，引起的散射不会改变光束的波长，只改变传播方向。

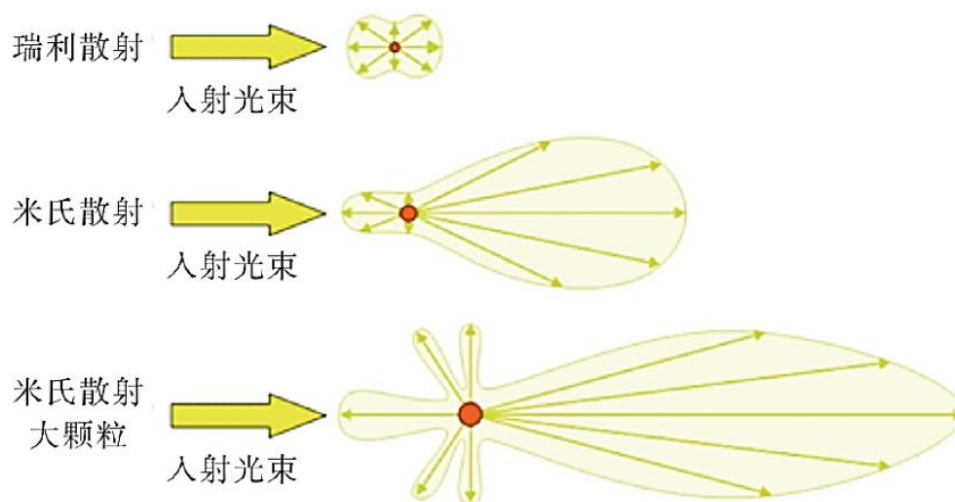


图 1-4 瑞利散射和米氏散射^[40]

Fig.1- 4 Rayleigh scattering and Mie scattering

当散射粒子的直径介于 $1\sim 300\text{nm}$ 或远小于光束的波长时，发生的散射为瑞利散射^[41-42]。傍晚时分的晚霞就是典型的散射，当太阳光射入大气层后，由于大气中悬浮的微粒导致太阳光发生散射，此时大气层较厚，由于红、橙色光的波长较长，可以穿过大气层，而其他色光由于波长较短，所以我们看到的红色的晚霞，如图 1-5 (a) 所示。由于青、蓝、紫色光的波长短，透过性差，在大气中碰到水滴、冰晶以及大气分子时会发生散射，因此天空呈现蓝色，如图 1-5 (b) 所示。



图 1-5 (a) 晚霞；(b) 蓝天；(c) 猴子的脸部和臀部；(d) 外国人的眼睛

Fig.1- 5 (a) sunset glow;(b) Blue sky; (c) the face and buttocks of the monkey;(d) The eyes of foreigners

当光束的波长接近或小于散射粒子的直径时，发生的散射为米氏散射^[43-44]。例如组成云朵的白云有尺寸较大的水滴和冰晶组成，这些散射粒子的尺寸远大于光束的波长，因此导致云朵的颜色为白色。除夕之外，猴子的脸部和臀部、外国人的眼睛^[45-47]都是由于散射产生，如图 1-5（c）（d）所示，这是由于生物体表面特殊的细小组织使光发生了散射。由散射产生的颜色稳定，并且不随观测角度的变化而变化，是一种非晶结构色，具有非虹彩效应，非常符合纺织品的着色。受此启发，研究人员通过在纺织品表面构建特殊的微纳结构形成结构色，达到纺织品着色的目的。

1.3 结构色纺织材料的制备及研究现状

传统纺织品着色通过将织物浸在染液中，染料分子结合到纤维表面达到着色的目的。与此不同的是，结构色纺织品通过在纺织品表面构建特殊的微纳结构达到显色的目的。目前，主要通过磁控溅射法、雾化沉积法、喷涂法、静电组装法、重力沉积法以及丝网筛刷法等方法在纺织品上构建结构色。

1.3.1 磁控溅射法

溅射是在物理气相沉积中制备薄膜的一种技术，也成为溅射镀膜，其包含直流溅射、交流溅射、反应溅射和磁控溅射四种^[48]。在结构色的制备中一般采用磁控溅射，其利用荷能粒子去轰击阴极靶材的表面，将阴极表面溅射出的靶原子或分子沉积到基材上形成一层薄膜^[49-50]，如图 1-8 所示。

由磁控溅射技术具有环境友好、样品性能稳定、操作简单易控、低温高速等优点，是纺织品表面改性的一种新技术。魏取福等^[51]将涤纶织物经预处理后再其表面镀上一层纳米金属（银或金）薄膜，在纳米金属薄膜表面再次镀纳米二氧化钛薄膜，处理后的织物具有单色、虹彩色和各种图案的结构色效果，还具有电学、磁学和光学等方面的功能。蔡珍等^[52]采用 Cu 和 CuO 为靶材，如图 1-9 所示，通过改变溅射时间和溅射电流在涤纶上镀膜，得到了不同颜色的结构色。叶丽华等^[53]在白色涤纶非织造布和蚕丝织物为基材，溅射 SiO₂/TiO₂ 周期薄膜得到了色彩靓丽的结构色。

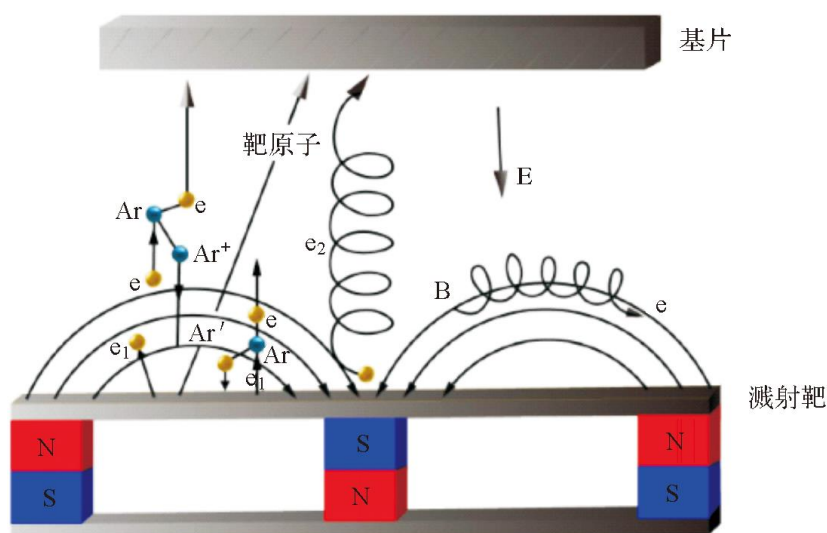
图 1-8 磁控溅射示意图^[24]

Fig.1-8 Schematic diagram of magnetron sputtering

图 1-9 (a) Cu 膜涤纶织物; (b) CuO 膜涤纶织物^[52]

Fig.1-9 (a) Cu film polyester fabric; (b) CuO polyester fabric

1.3.2 雾化沉积法

雾化沉积法是在密闭的空间内，采用雾化器将胶体微球分散成细小的雾滴，在重力的作用下作用于纺织品表面的一种处理方法^[55]。

由于雾化沉积法具有全方位的特征，很容易在各种凹凸不平的材料上进行涂层的制备。Li 等^[56]报道了一种以聚乙烯醇（PVA）为添加剂的二氧化硅（SiO₂）分散液，采用雾化沉积法在丝绸织物表面构建得到了绚丽多彩的结构色，如图 1-10 所示，通过控制雾化时间可以精准控制结构色涂层的厚度，获得的结构色具有优异机械性能，在纺织生产中具有极大的开发价值。周航等^[57]选

用 SiO_2 和 TiO_2 为构建单元，以硅片和玻璃片为基材，使用雾化沉积法成功构建得到具有防雾功能的结构色涂层。

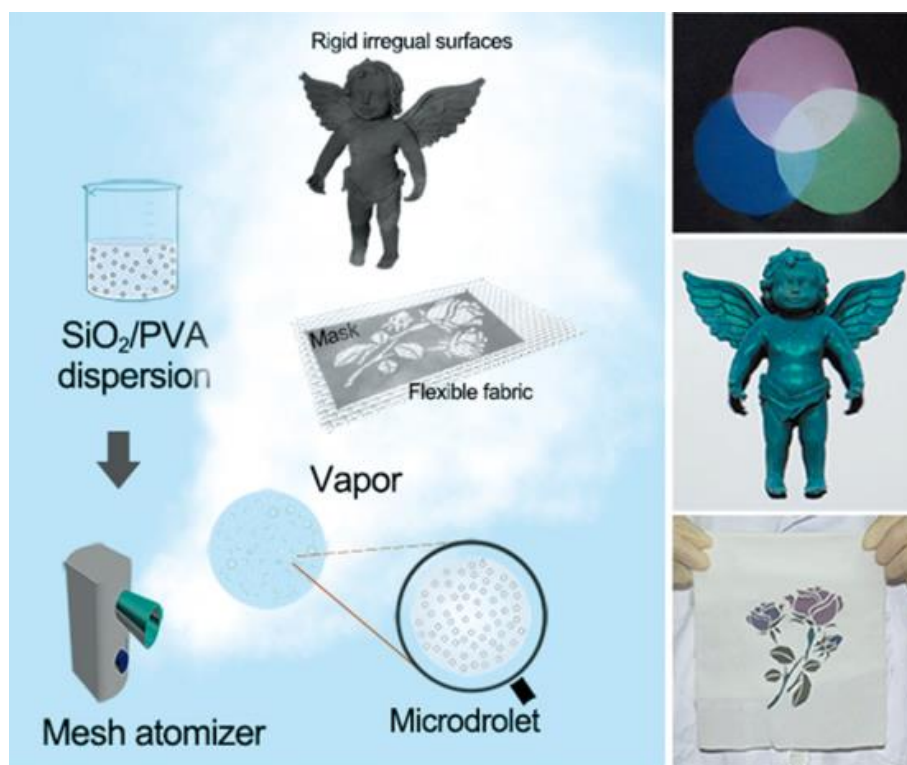


图 1-10 雾化沉积法制备结构色^[56]

Fig.1-10 The structure color was prepared by atomizing deposition

1.3.3 喷涂法

喷涂法^[58]采用特殊的喷涂设备，将纳米微球分散液以一定的压力从容器中以雾状水滴的形式喷出，作用于基材上的方法。该方法属于非接触式的喷涂方法，不仅可以对各种形状的基材进行喷涂处理，还可通过附加掩膜获得复杂的图案。

孟凡涛等^[59]将聚硫化物微球与水性聚脲混合，采用喷涂法作用于真丝织物上得到颜色靓丽的高稳定性结构色，同时通过掩膜法得到轮廓清晰的结构色图案，如图 1-11（a）所示。Zeng 等^[60]制备了一种单分散聚（苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸）纳米微球、聚丙烯酸酯类粘合剂和炭黑的混合液，采用一步喷涂法制备得到具有超疏水的非虹彩结构色，如图 1-11（b）所示，通过调节纳米微球的尺寸可以调整结构色的颜色。Wang 等^[61]在 SiO_2 的乙醇分散液中添加碳酸

丙烯酸酯采用二步喷涂工艺，制备得到具有虹彩效应的结构色，如图 1-11 (c) 所示，通过加入碳酸酯改善了因乙醇挥发过快导致纳米微球组装不充分的问题。

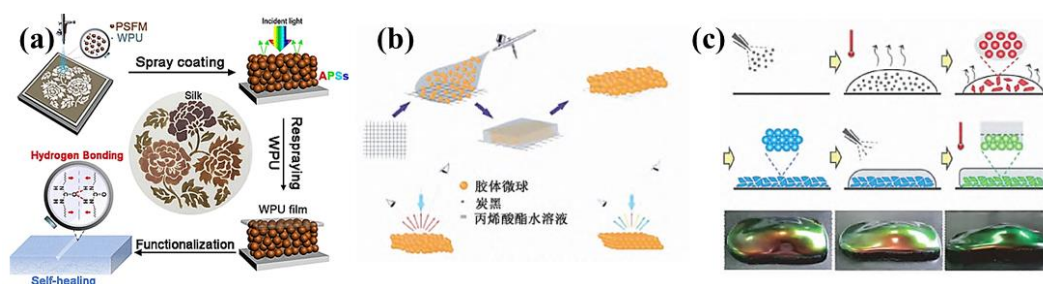


图 1-11 喷涂法制备结构色^[59-61]

Fig.1-11 Preparation of structural color by spraying method

1.3.4 静电组装法

静电自组装法是将带有荷电的基材置于带有相反电荷的纳米微球分散液中，依靠静电力的作用将纳米微球组装在基材的表面^[62]。由于分子间的静电作用范围相较于分子间的氢键和范德华力的作用范围更大，组装的结构也更为牢固，同时该方法制备简单，得到膜的厚度可控，被广泛应用于光学产品、纳米符合材料的制造。

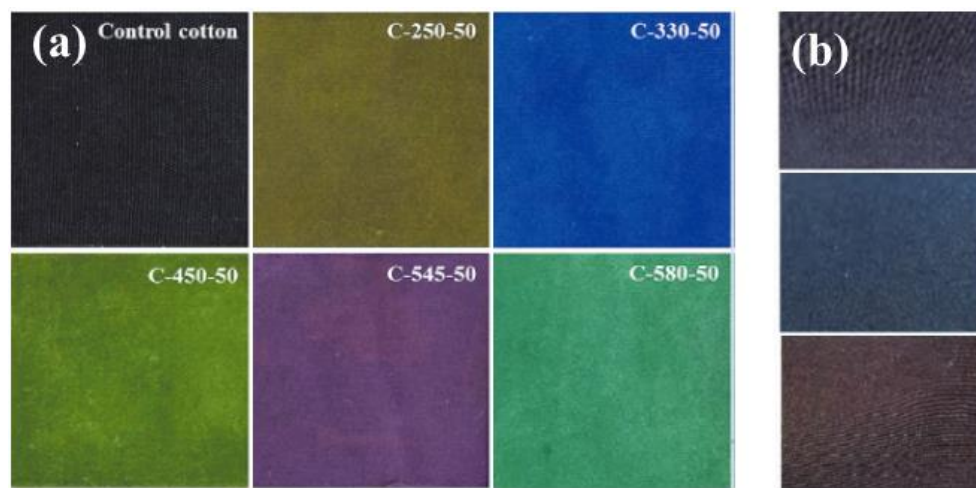


图 1-12 (a) 结构色棉织物^[65]; (b) 结构色蚕丝织物^[66]

Fig.1-12 (a) cotton fabric of structural colour; (b) Structural color silk fabric

邵建中^[63-64]课题组使用带负电的纳米 SiO_2 微球为构建单元，成功在涤纶和蚕丝织物上制备得到光子晶体结构色，结构色的色相和亮度与纳米微球的尺寸、组装周期以及观察的角度的变化而变化，同时由于蚕丝纤维具有天然的无规空隙，其产生的结构色的亮度以及虹彩效应明显弱于涤纶结构色。Xu 等^[65]采用纳

米 SiO_2 微球为构建单元，在棉织物上制备得到具有高耐洗和耐摩擦的结构色，如图 1-12 (a) 所示，同一粒径的纳米微球，随组装层数的增加结构色的颜色也随之增加。张云等^[66]以蚕丝织物为基材，依次浸入带负电荷的纳米 SiO_2 微球分散液和带正电荷的聚乙烯亚胺 (PEI) 溶液中，在蚕丝表面得到 SiO_2/PEI 结构色膜，如图 1-12 (b) 所示，经处理后的蚕丝表面与未经处理的表面无差别。

1.3.5 重力沉积法

在重力沉积法指将一定量的纳米微球制成均匀的分散液，将分散液均匀作用于基材上，纳米微球在重力的作用下，随着溶剂的不断挥发，纳米微球缓慢地形成周期性排列的过程^[67]。该方法制备简单，光子晶体的厚度易控，但对温度和湿度有一定要求。

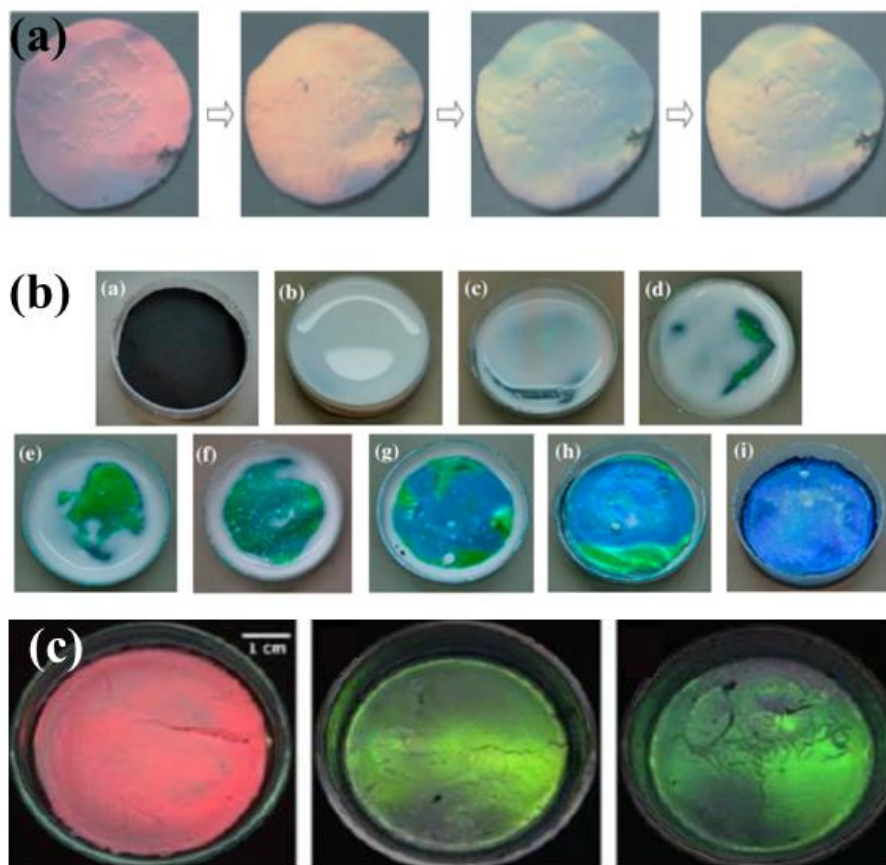


图 1-13 (a) 不同角度观察丝结构色织物^[68]；(b) 重力沉降法制备结构色织物^[69]；(c) SiO_2 光子晶体结构色^[71]

Fig.1-13 (a) Observation of silk structure color fabrics from different angles; (b) Structural color fabric prepared by gravity sedimentation method; (c) SiO_2 photonic crystal structure color

付国栋等^[68]采用聚苯乙烯 (PSt) 微球为构建单元, 通过重力沉积法在丝织物表面构建得到具有虹彩效应的结构色涂层, 如图 1-13 (a) 所示, 该方法制备结构色流程简单, 但因构建单元和基材之间无强的作用力, 因此结构色织物的色牢度较差, 不能满足实际生产需要。刘国金等^[69-70]以涤纶和棉织物为基材, 聚苯乙烯/甲基丙烯酸 (P(St-MAA)) 纳米微球为构建单元, 采用重力沉积法构建了具有类似于荷叶表面的微观结构的结构色, 如图 1-13 (b) 所示, 其具有一定的拒水性。Gao 等^[71]采用该方法在培养皿中, 使用纳米 SiO_2 微球成功得到具有虹彩效应的胶体晶体 (CC) 薄膜, 结构色的色彩可通过 SiO_2 的直径来调节。

1.3.6 丝网印花法

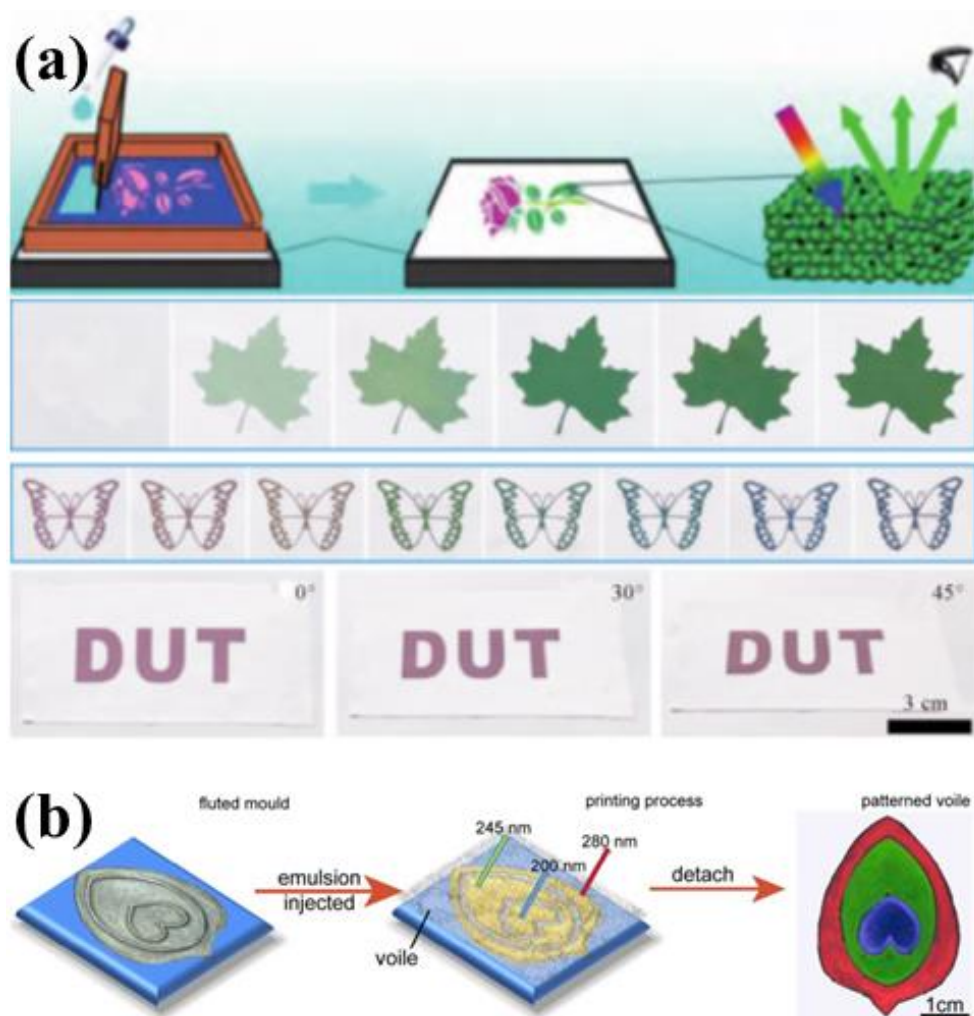


图 1-14 (a) 丝网印花虹彩结构色图案^[73]; (b) 丝网印花多色结构色图案^[74]

Fig.1-14 (a) screen printing cost iridescent structural color pattern; (b) screen printing multi-color structure color pattern

丝网印花法类似于纺织加工中的筛网印花，在基材表面覆盖一层有图案的网框，将结构色乳液倒在网框上，使用刮板施加外力，将乳液通过网孔转移到基材上可构建出具有复杂图案的结构色^[72]。该方法制备简单、快速，可实现大规模生产、产业化应用。

Zhou 等^[73]将聚苯乙烯微球与纳米炭黑（CB）混合，加入水性粘合剂聚丙烯酸酯（PA）制成色浆，采用筛网在涤纶织物上成功构建具有图案化的非虹彩结构色，如图 1-14（a）所示，CB 的引入显著提高了结构色的颜色饱和度，PA 可以增加结构色图案的稳定性，使结构色图案的轮廓清晰。Meng 等^[74]利用聚合物的周期性锁定效应，使用带有凹槽的模板，将不同尺寸的纳米微球添加到不同区域的凹槽中，纳米微球在织物表面发生组装形成具有多种颜色的复杂结构色图案，如图 1-14（b）所示。

1.4 结构色纺织材料的应用

传统纺织品经过印染处理后，需要对其进行功能后整理才能获得抗菌、阻燃、抗紫外、超疏水和超亲水等功能^[75-79]。结构色作为一种纺织品着色新途径，通过微纳构建单元获得结构色，与此同时不需要经过后整理通过微纳单元本身的特性以及特殊排列的结构即可获得一定的功能性^[80]。因此，结构色纺织品在防伪材料，智能响应以及纺织加工中有一定的应用。

1.4.1 防伪材料

光子晶体具有很好的角度依赖性，在不同的观测角度下展现不同的色彩，根据这一特性，可成为制备防伪材料的一项新技术。Lee 等^[81]制备了一种具备高光学透明性和物理刚性的光子晶体结构，如图 1-15（a）所示，将该结构色图案化后，随着观测角度由 10° 向 50° 变化时，颜色出现蓝移，作用于纸币上的图案隐秘性强，具有良好的应用前景。Ding 等^[82]开发了一种隐形光学系统，通过简单的拉伸或浸入溶剂显示隐藏的图像或字符，如图 1-15（b）所示，这种特性适用于银行票据和信用卡等的防伪设备和光学传感器。Nam 等^[83]采用喷墨打印技术制备了一种自组装光子晶体（SAPC）结构，如图 1-15（c）所示，简单的利用智能手机的闪光灯即可让不易观察的图案变的明显。Guo 等^[84]制备了具

有防伪作用的结构色墨水，如图 1-15 (d) 所示，通过 3D 打印技术可获得可视化和高稳定性的非虹彩结构色图案，在智能防伪标签中具有良好的应用价值。

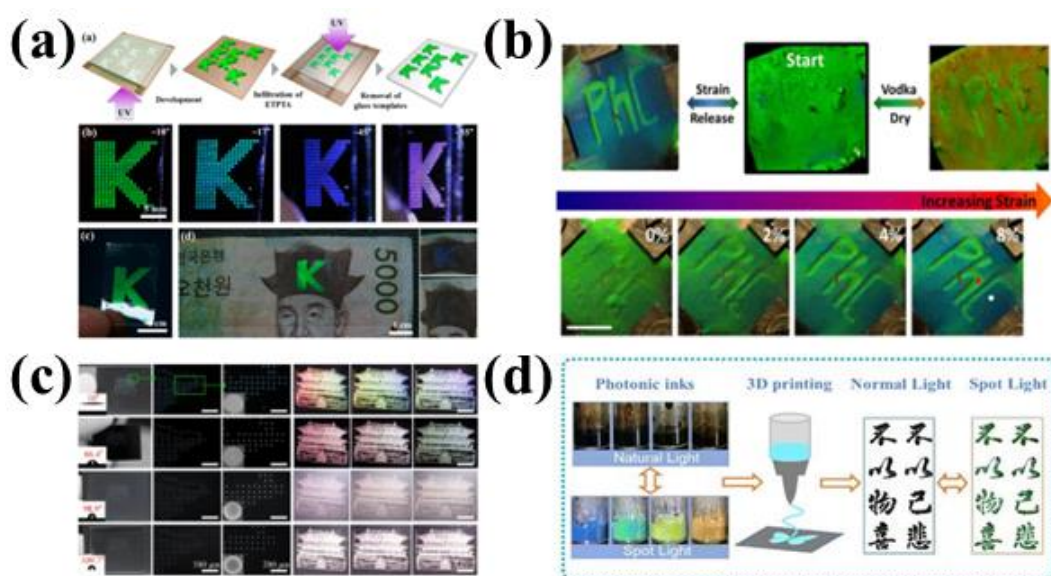


图 1-15 结构色在防伪领域的应用^[81-84]

Fig.1-15 Application of structural color in the field of anti-counterfeiting

1.4.2 智能响应

光子晶体由于光子禁带的存在，同时光子禁带可以随外界环境的变化而发生变化，因此光子晶体可以作为一种智能感应材料被应用于众多领域^[85-87]。

Gao 等^[88]受孔雀羽毛的启发，制备出了一种可穿戴式的反蛋白石碳（IOC）眼泪传感器，如图 1-16 (a) 所示，通过与眼泪中的乳铁蛋白（LF）反应发生荧光反应，以荧光的强弱判断 LF 的含量，以达到监测眼部相关疾病的目的。Li 等^[89]利用微流体纺丝技术制备了彩色胶体光子晶体纤维（CPCFs），如图 1-16

(b) 所示，将 CPCF 与聚丙烯酰胺（PAM）的结合得到的结构色样品对湿度极为敏感，结构色的颜色随着湿度的增加出现红移，当湿度降低后结构色颜色会恢复到原来的颜色。Gong 等^[90]通过溶剂蒸发驱动自组装的方法，在黑色涤纶上得到无色透明薄膜，如图 1-16 (c) 所示，在干燥状态下样品呈黑色，一旦被乙醇或水浸湿后会出现短暂的明亮色彩，溶剂干燥后样品又恢复原始的黑色，同时该样品具有优异的耐洗涤性、耐磨性、透气性、抗拉伸性和复用性，在纺织加工中有优异的应用前景。

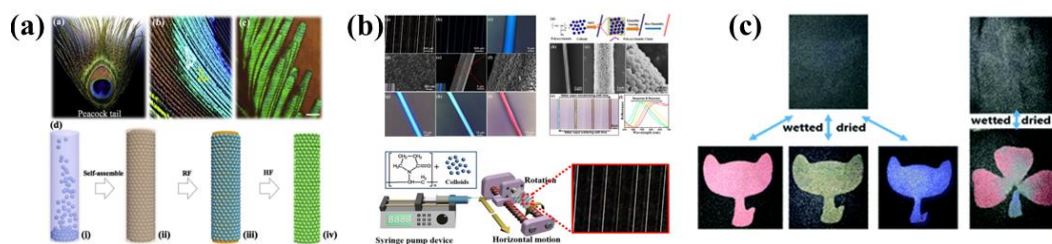
图 1-16 结构色在智能响应中的应用^[88-90]

Fig.1-16 Application of structure color in intelligent response

1.4.3 纺织加工

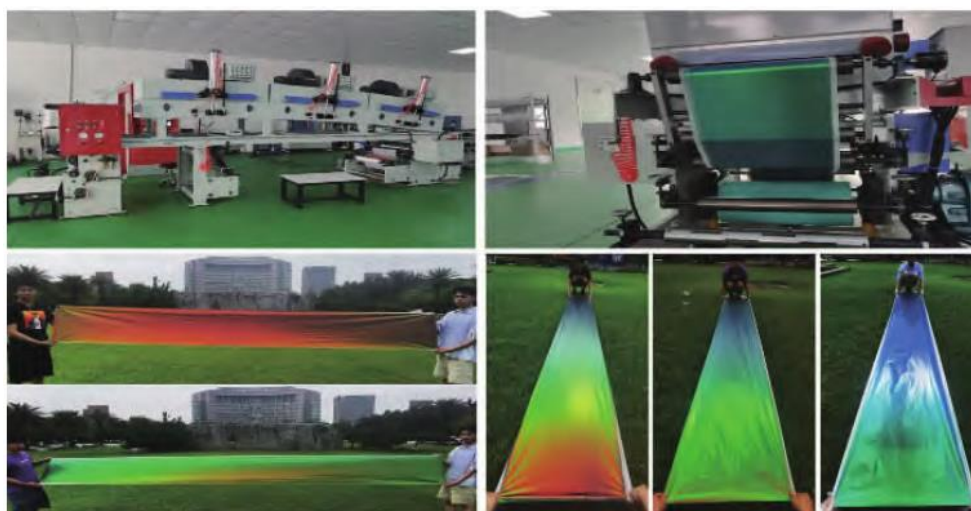
图 1-17 光子晶体结构色织物工业生产^[94]

Fig.1-17 Industrial production of color fabric with photonic crystal structure

结构色相较于传统加工具有绿色环保、低能耗和永不褪色等优点，是替代传统印染加工的一种新方式^[91-93]，因此结构色在纺织加工中有极高的应用价值。近年来，随着研究人员对结构色研究的深入，结构色的部分技术已经不单单是小样的制备，已经能实现从实验室的小样制备迈向企业的大批量、快速连续化的宏量化生产。广东欣丰科技有限公司^[94]开发了一种可快速、大面积、连续化制备结构色的磁控溅射设备，通过控制溅射膜的组分和厚度调整结构色的颜色，生产的结构色具有高的角度依赖性，为时尚纺织品的开发提供了一种新思路，同时通过控制不同区域纳米膜的厚度来产生花纹，实现无染料印花，该设备还能对玻璃纤维、石棉纤维和碳纤维等不易被传统印染上色的织物进行着色。浙江理工大学的邵建中课题组联合海宁绿盾纺织科技有限公司和浙江荣盛新材料科技有限公司，设计研制了国内首个光子晶体结构色中试生产线，如图 1-17 所

示,可大批量获得色彩鲜艳、色牢度高的结构色纺织品^[95]。2021 年英国剑桥大学^[96]报道了一种规模化生产的纤维素纳米晶结构色薄膜,利用可再生植物胶体颗粒纤维素纳米晶,通过卷对卷沉积法制备大面积光子薄膜。

1.5 介电微球的 Mie 散射生色研究进展

亚波长的介电纳米微球因其在可见光下具有强的 Mie 散射,而能量的损耗可忽略不计,现已成为结构色研究的重要材料^[97]。介电纳米微球依据其折射率被分为低等 ($n < 1.6$)、中等 ($1.6 \leq n < 3$)、高等 ($n \geq 3$) 三个级别^[98],如图 1-18 (a) 所示。根据研究的深入,研究人员发现介电纳米微球的光散射能力与其尺寸和折射率之间存在一定规律^[99-101],如图 1-18 (b) 所示,当纳米介电微球的直径与入射光的波长相当是可以发生强 Mie 散射,散射强度随折射率的增大而增大。

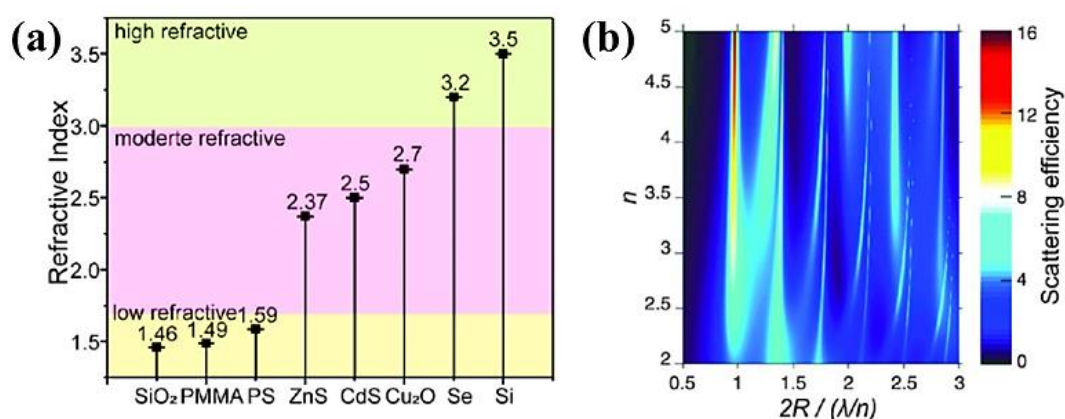


图 1-18 (a) 常见节点纳米微球的折射率^[98]; (b) 纳米介电微球的散射能力与其自身尺寸折射率关系^[100]

Fig.1-18 (a) Refractive index of common nodal nanospheres; (b) The relationship between the scattering ability of nano-dielectric microspheres and their own size refractive index

2012 年, Kuznetsov 等^[102]通过暗场显微镜观察了单个硅纳米颗粒, 如图 1-19 (a) 所示, 可通过 Mie 共振产生结构色, 通过改变硅纳米颗粒的直径, 产生的颜色可以覆盖整个可见光谱。Lee 等^[103]通过合成晶体硒 (c-Se) 胶体, 在水中自组装成面心立方 (FCC) 晶体, 如图 1-19 (b) 所示, 展现出了具有角度依赖的虹彩结构色。Fujii 等^[104]发现直径在 100~200 nm 的单晶纳米硅颗粒, 可以由 Mie 散射产生高饱和度的颜色, 如图 1-19 (c) 所示, 开发出了由纳米单晶硅

制成的结构色墨水，可用涂工艺对柔性基板进行着色。但 Si、Se 等这类单晶微球制备工艺复杂，成本高昂，极大限制了在结构色方面的应用。

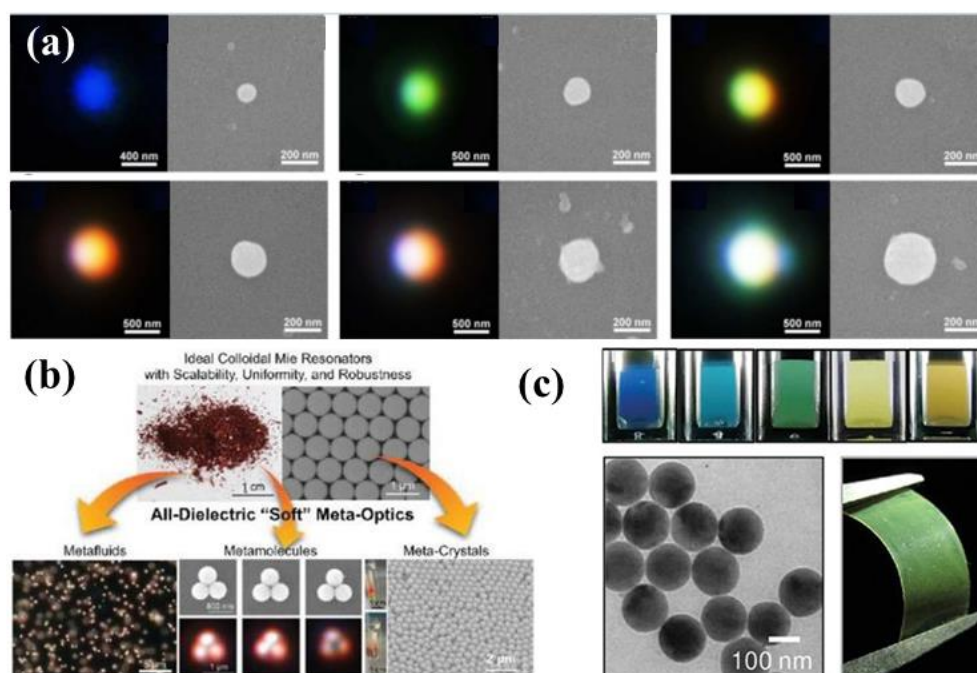


图 1-19 (a) 在暗场显微镜下观察硅纳米微球^[102]，(b) 晶体硒胶体结构色^[103] (c) 硅纳米粒子结构色油墨^[104]

Fig.1-19 (a) The silicon nanospheres were observed under dark field microscope, (b) the colloidal structure color of crystal selenium; (c) silicon nanoparticle structure color ink

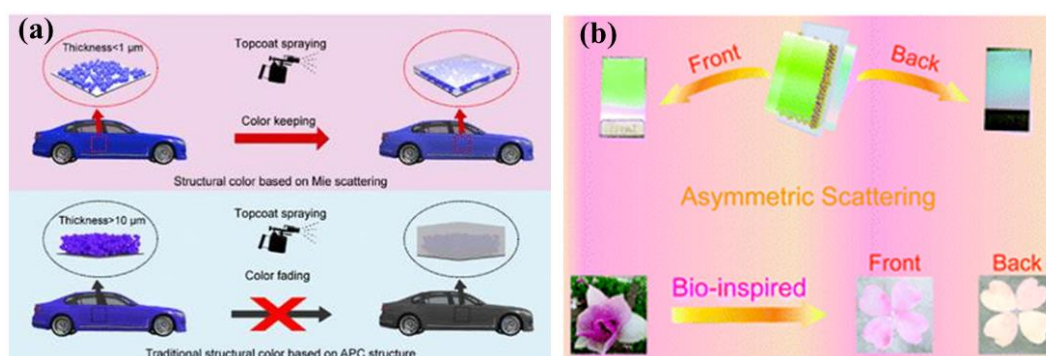


图 1-20 (a) ZnO 结构色涂层在汽车上的应用^[104]；(b) Cu₂O 单晶球在玻璃上的结构色^[105]

Fig.1-20 (a) Application of ZnO structural color coating on automobiles; (b) Structural color of Cu₂O single crystal spheres on glass

除了 Si、Se 等高折射率的微球之外，ZnO、Cu₂O 等中等折射率的微球也可以发生 Mie 散射产生结构色，同时这些微球通过简单的化学方法就可以合成。Ren 等^[104]成功合成了不同尺寸的 ZnO 纳米单晶球，如图 1-20 (a) 所示，将其

作用在汽车的漆面上获得了颜色靓丽的结构色，并且获得的颜色具有优异的抗褪色性，通过掩膜喷涂法可以获得轮廓清晰复杂的图案。Bi 等^[105]采用两步法液相还原法合成分散性好的 Cu_2O 单晶球，如图 1-20（b）所示，喷涂到载玻片上，获得了双面不同的不对称结构色，通过改变 Cu_2O 微球的尺寸可以改变结构色的颜色。

1.6 本文的研究意义及内容

1.6.1 研究意义

传统纺织品印染加工中，会伴随着大量污水的产生，消耗大量的能源，同时存在生产工艺复杂，色牢度低、耐光氧化性低等问题。相较传统纺织印染加工技术，结构色能有效应对传统印染的不足，具有传统染色不可比拟的优势，主要体现在绿色环保、低能耗、制备工艺简单、颜色靓丽和永不褪色等。但目前的结构色还未能实现产业化，其阻碍因素主要体现在批量化生产、色牢度、结构色构建单元的适用性以及缺少功能性。因此，本文提出一种基于 Cu_2O 单晶球结构色的构建工艺，通过引入聚丙烯酸酯（PA），将 Cu_2O 单晶球在纺织品上构建结构色，研究其显色性能，并探究 Cu_2O 单晶球在天然、合成、动物、混纺纤维不同类型纺织品上的应用性能，以及制备 Cu_2O 复合微球及应用，赋予结构色织物高稳定性和特殊功能性，预期可实现结构色纺织品的宏量化制备。

1.6.2 研究内容

本论文为实现上述研究目标，将开展以下研究，具体内容如下：

（1）基于 Cu_2O 单晶球结构色织物的制备及在纺织品上的应用：采用醋酸铜为铜源制备 Cu_2O ，柠檬酸三钠为形貌导向剂，聚乙烯吡咯烷酮（PVP）为封端剂，制备出 Cu_2O 单晶球，通过引入 PA 为粘合剂，采用喷涂法在织物上依次喷涂粘合剂 PA 和 Cu_2O 单晶球分散液，烘干后即呈现出颜色亮丽的结结构色织物，通过调节醋酸铜与柠檬酸三钠的比例制备出不同粒径的 Cu_2O 单晶球，探究不同粒径的 Cu_2O 单晶球对结构色织物显色的影响，制备出不同颜色的 Cu_2O 单晶球结构色织物，并对其性能进行研究。

（2）不同织物类型对 Cu_2O 单晶球显色性能的影响研究：在以上的研究基础上，将不同粒径的 Cu_2O 单晶球应用到合成纤维织物、天然纤维织物、动物

纤维织物以及混纺纤维织物上，研究了不同类型织物对 Cu_2O 单晶球结构色显色性能的影响，并对不同类型织物结构色抗菌性能进行研究。

(3) 基于 Cu_2O 复合结构色织物的制备及在白色织物上的应用：在以上的研究基础上，将 Cu_2O 单晶球与 PDA 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 进行复合，得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球，研究采用喷涂法将复合微球处理到白色涤纶织物上构建结构色，研究不同复合比例及不同复合微球对结构色颜色性能的影响，并对其光催化、抗菌性能等性能进行研究。

1.6.3 创新点

基于上述内容的研究，本论文具有以下创新点：

(1) 本解题采用的原料简单，制备出的 Cu_2O 单晶球结构色织物稳定性高，同时探究 Cu_2O 单晶球在不同基材上对显色性能的影响规律，为纺织品仿生着色提供一种新途径。

(2) 为提高 Cu_2O 单晶球结构色的适用性及光催化性能等性能，即引入 PDA 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 与 Cu_2O 单晶球进行复合制备复合微球，并对结构色显色的性能进行探究，同时对复合结构色织物进行抗菌性及光催化性能进行研究，有望赋予 Cu_2O 结构色织物新的功能化应用。

第 2 章 基于 Cu_2O 单晶球结构色织物的制备及应用

2.1 引言

在传统纺织印染工业中，染料和颜料的制备和应用过程中会产生大量废水，造成严重的环境污染问题。而且染料和颜料色牢度差，长期使用会褪色。结构生色作为一种纺织品着色的新途径，源于微观结构对光的干涉、衍射和散射，具有环保、色彩鲜艳、饱和度高、永不褪色等优点。Mie 散射结构色不同于干涉和衍射的结构色形成机制，散射粒子的直径接近或大于入射光的波长，Mie 散射产生的结构色可以获得明亮的非虹彩结构色在纺织领域具有良好的应用前景。天然生物体中的结构色具有鲜艳的色彩的同时，还具有超疏水、超亲水性、抗菌、抗紫外线等特殊功能，以及刺激响应的智能性。因此，功能性结构色越来越受到人们的重视。

根据结构色的形成机制，研究人员利用有机或无机材料在纺织品上构建薄膜干涉结构色、光子晶体结构色和非光子晶体结构色，但光子晶体结构色具有虹彩性和角度依赖性，非光子晶体结构色颜色暗淡。此外，结构色材料与基材之间的相互作用弱，仅依靠范德华力和氢键，导致色牢度较差，阻碍了结构色在纺织领域的发展。因此，有必要开发色彩明亮、稳定、角度依赖性低的新型结构色材料。由于 Cu_2O 单晶球的强 Mie 散射，可以产生鲜艳的非虹彩结构色，同时 Cu_2O 纳米颗粒具有优异的抗菌性能，已被用于制备抗菌纺织品。

本章采用醋酸铜为铜源制备 Cu_2O ，柠檬酸三钠为形貌导向剂，聚乙烯吡咯烷酮为封端剂，制备出 Cu_2O 单晶球，通过引入聚丙烯酸酯（PA）为粘合剂，采用喷涂法在纺织品上构建结构色，对 Cu_2O 单晶球结构色的颜色性能及抗菌性能进行研究。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

材料：涤纶织物（110 g/m²，吴江市诺华织造有限公司）

涤棉织物（110 g/m²，河北宝盛纺织品有限公司）

本章使用的化学试剂见表 2-1 所示。

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

实验药品名称	规格	生产厂家
醋酸铜	AR	麦克林试剂有限公司
柠檬酸三钠	AR	宿州化学试剂厂
聚乙烯吡咯烷酮	Mw:58000	阿拉丁试剂有限公司
乙二醇	GC	阿拉丁试剂有限公司
氢氧化钠	AR	麦克林试剂有限公司
抗坏血酸	AR	阿拉丁试剂有限公司
无水乙醇	AR	阿拉丁试剂有限公司
甲醛	AR	阿拉丁试剂有限公司
氨水	AR	阿拉丁试剂有限公司
聚丙烯酸酯 F50	商用	东莞市太洋纺织用品有限公司
磷酸盐缓冲液	生化级	北京百灵威科技有限公司
LB 营养琼脂	250g	山东浩中化工科技有限公司
胰蛋白大豆琼脂	99.9%	青岛青药生物工程有限公司

2.2.2 实验仪器

本章所使用的主要设备见表 2-2 所示。

表 2-2 实验主要的设备

Table 2-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
磁力加热搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电子天平	CNSHP	上海衡平仪器仪表厂
离心机	H1850	湖南湘仪仪器有限公司
烘箱	DHG-9070A	上海一恒科学仪器有限公司
喷枪	HD-130	模神动漫模型
气泵	MS0992	模神动漫模型
数控超声波清洗器	KQ-400KDB	昆山市超声仪器有限公司
高压灭菌锅	IMJ-54A	施都凯仪器设备（上海）有限公司
智城超净工作台	ZHJH-C1214B	上海智城分析仪器制造有限公司
去离子水机	S28L	上海和泰仪器有限公司

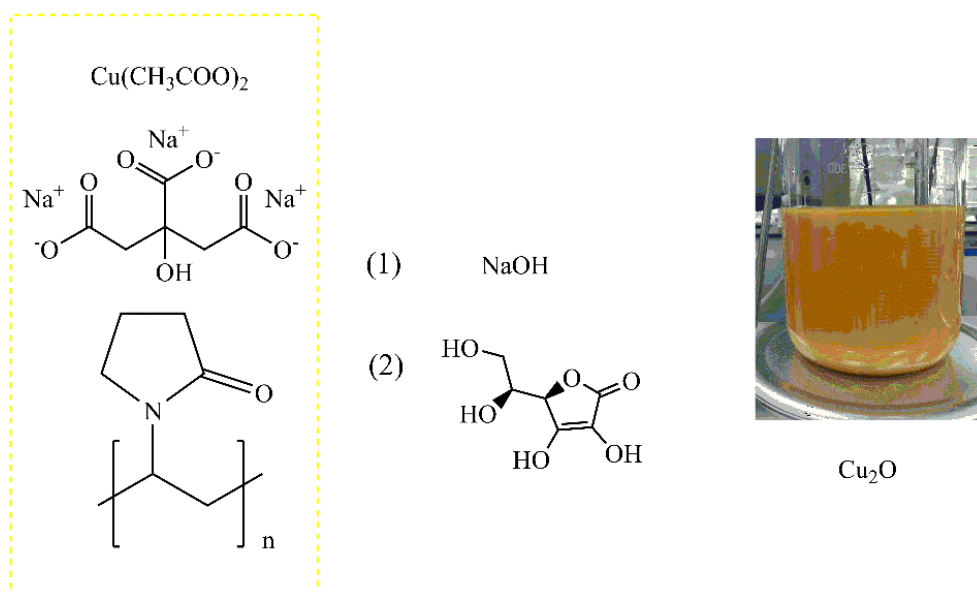
续表 2-2

设备名称	设备型号	生产厂家
纳米粒度分析仪	Zetasizer NanoS90	英国马尔文仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱分析仪	IRPrestige-21	日本岛津
X-射线衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
Datacolor 分光测色仪	1050 型	美国 Datacolor 公司
透射电镜	Talos F200S G2 型	捷克
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立

2.3 实验方法

2.3.1 Cu₂O 单晶球的制备

取 15 g 去离子水、45 g 乙二醇（EG）充分混合，依次加入 1.0 g 醋酸铜一水合物、1.0 g 柠檬酸钠二水合物、2.5 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP），充分搅拌至溶液呈澄清的浅蓝色。随后逐滴加入 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液 40 mL 至溶液呈深蓝色，30 min 后分两次逐滴加入 0.2 mol/L 的抗坏血酸（AA）溶液 30 mL 至溶液呈橘红色。反应一段时间后，使用离心机在 8000 r/min 的条件下离心 10 min，使用去离子水和无水乙醇（质量比 1:1）混合溶液洗涤 2~3 次，最后在 50 °C 的真空烘箱中烘干，即可得到 Cu₂O 单晶球。

图 2-1 Cu₂O 单晶球的合成Fig.2-1 Synthesis of Cu₂O single crystal spheres

2.3.2 Cu₂O 单晶球结构色织物的制备

配制质量分数为 20% 的 PA 溶液，将 40 g F50 加入 60 g 去离子水中，充分搅拌两小时形成均匀的分散液。然后配制质量分数为 2% 的 Cu₂O 单晶球分散液，取 0.2 g Cu₂O 粉末加入到 9.8 g 无水乙醇中，充分分散得到 2% Cu₂O 分散液。

(1) Cu₂O 单晶球结构色涤纶织物制备

将清洗过的黑色涤纶织物固定与工作台上，首先在黑色涤纶织物表面喷涂适量 PA 溶液，然后转移至烘箱中 100 °C 烘 1 min，然后在其表面喷涂适量 Cu₂O 单晶球分散液，最后转移至烘箱中 100 °C 烘 3 min，即得到 Cu₂O 结构色涤纶织物。具体流程见图 2-2。

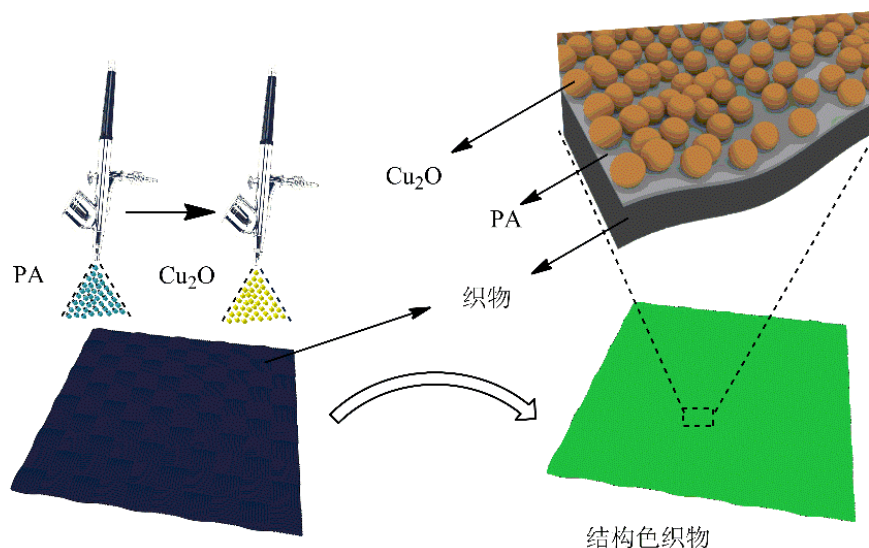


图 2-2 Cu₂O 结构色织物的制备

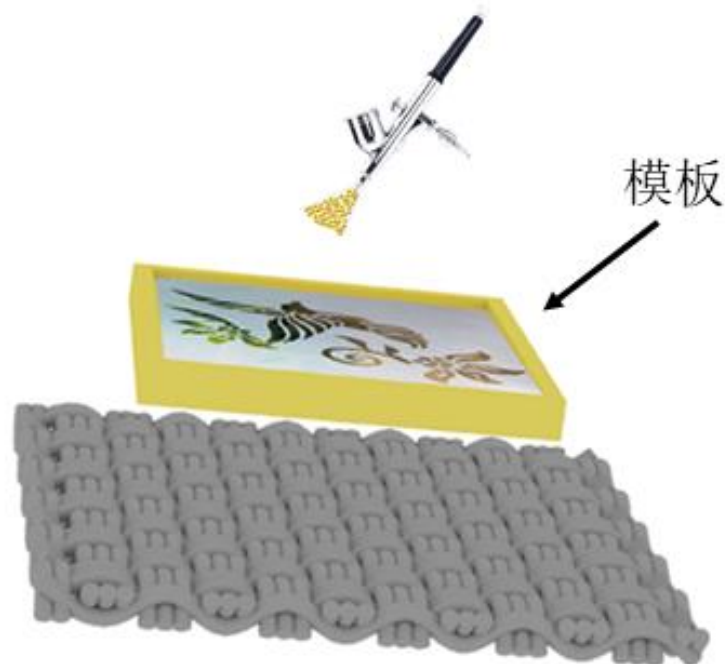
Fig.2-2 Preparation of Cu₂O structural color fabric

(2) Cu₂O 单晶球结构色涤/棉织物制备

在涤/棉织物制备 Cu₂O 结构色的过程参照 2.3.2 (1)制备过程。

(3) Cu₂O 单晶球在涤/棉织物上图案化

将 10 cm×10 cm 的涤/棉织物固定与工作台上，在其表面掩盖一块具有图案的模板后喷涂适量 PA 溶液，然后转移至烘箱中 100 °C 烘干 1 min，然后在其表面喷涂适量 Cu₂O 单晶球分散液，最后转移至烘箱中 100 °C 烘干 3 min，即可得到具有复杂图案的结构色织物。通过改变模板可获得不同的复杂结构色图案。具体流程见图 2-3。

图 2-3 Cu_2O 结构色织物的图案化制备Fig.2-3 Patterning preparation of Cu_2O structural color fabric

2.3.3 测试与表征

(1) 结构分析

Cu_2O 单晶球的化学结构分析通过 IR Prestige-21 型里叶红外变换光谱仪进行表征。实验采用溴化钾压片法对 Cu_2O 单晶球粉末进行制样，表征其红外吸收峰，波数范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

Cu_2O 单晶球的聚集态结构分析通过 D8 FOCUS 型 X-射线衍射仪进行表征。具体参数如下： $\text{CuK } \alpha$ 靶 ($\lambda=0.154\text{ nm}$)，测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA ，衍射扫描范围 (2θ) 为 $10\sim 80^\circ$ ，扫描步长 $0.02^\circ/\text{sec}$ ，扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

(2) 微观形貌

采用 S-4800 型扫描电子显微镜对 Cu_2O 结构色纺织品的微观形貌进行观察。测试前将样品固定于导电胶表面，将样品台置于喷金设备中对样品表面进行喷金处理，随后将样品台置于样品仓中进行微观形貌的观察。

采用 Talos F200S G2 型高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM) 对 Cu_2O 单晶球的内部结构进行表征。将 Cu_2O 单晶球在无水乙醇中采用超声处理，将分散液滴在铜网中采用真空干燥后将铜网放在样品仓中进行观察。

(3) 粒径分析

采用 Image J 软件结合 SEM 图像对 Cu_2O 的粒径进行测量。将 Cu_2O 单晶球的 SEM 图像导入 Image J 软件中, 选中 25 个 Cu_2O 单晶球的尺寸, 对多个测量结果取平均值。

(4) 反射率分析

采用 Datacolor 1050 型测色配色仪对结构色织物的反射率进行测试。测试光源为 D65 光源, 采样孔径为 6 mm, 100% UV, 波长范围为 400~700 nm。

(5) 性能测试

水洗牢度: 将 2 cm×3 cm Cu_2O 结构色织物放入装有 300 mL 去离子水的烧杯中, 在 40 °C 恒温水浴中振荡一定时间, 然后在 60 °C 的烘箱中干燥后测水洗前后的反射率变化。

淋洗牢度: 将 2 cm×3 cm Cu_2O 结构色织物置于恒定水流中冲洗一段时间, 然后在 60 °C 的烘箱中干燥后测淋洗前后的反射率变化。

摩擦牢度: 将 Cu_2O 结构色织物放在工作台上, 然后将未经处理的织物置于结构色织物之上, 在未经处理的织物上附加 50 g 的砝码, 拉动上层未处理的织物 5 cm, 重复不同次数, 测定不同摩擦次数的反射率。

抗弯折性: 将 Cu_2O 结构色织物置于手掌, 将其对折握紧, 重复不同次数, 测定弯折不同次数后弯折部分的反射率。

抗氧化性: 将 Cu_2O 结构色织物置于空气中不同时间, 测定放置不同时间的反射率。

耐光照: 将 Cu_2O 结构色织物置于工作台上, 将 D65 光源置于 Cu_2O 结构色织物上方 10 cm 处, 测定照射不同时间的反射率。

柔软度: 将 8 cm×18 cm 大小的 Cu_2O 结构色织物置于工作台上, 在其中一端 6 cm 处进行折叠, 测量最高处的高度。

透气性: 在烧杯中加入 10 mL 30% 的氨水, 将 Cu_2O 结构色织物置于烧杯顶部, 记录 pH 试纸变色时间。

(6) 抗菌性分析

采用革兰氏阳性菌（金黄色葡萄球菌）和革兰氏阴性菌（大肠杆菌）对 Cu_2O 结构色织物进行抗菌性能测试，实验参照 AATCC100-2004 标准。

取 8 g LB 营养琼脂溶于 200 mL 去离子水中，取 8 g 胰蛋白大豆琼脂溶于 200 mL 去离子水中，取 20 g 磷酸盐 10 倍浓缩液与 180 g 去离子水混合配成 PBS 缓冲液，将上述溶液与一次性锥形离心管、玻璃棒、涂布棒等实验器具放入 121 °C 的高温灭菌锅中处理 30 min 后转入超净台中备用，将配置好的 LB 营养琼脂倒约 10 mL 于培养皿中用于抗菌大肠杆菌的培养，将配置好的胰蛋白大豆琼脂倒约 10 mL 于培养皿中用于抗菌金黄色葡萄球菌的培养。

将 1 英寸×1 英寸大小的待测 Cu_2O 结构色织物置于载玻片上，在其表面滴加 25 μL 原菌液（浓度为 $10^6\sim 10^7$ ），加上相同大小的同一待测样后盖上载玻片，施加一定压力处理一段时间，将测试样转移至 5 mL PBS 缓冲液中涡旋 10 s，依次对稀释液稀释 10、100、1000、10000 倍，分别取稀释后的菌液 100 μL 置于培养基上，采用涂布棒均匀摊开后置于 37 °C 恒温箱中培养 24 h，使用公式 2-1 计算抑菌率。

$$A = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2-1)$$

注：A 为抑菌率， C_0 为初始细菌数量，C 为处理后细菌数量。

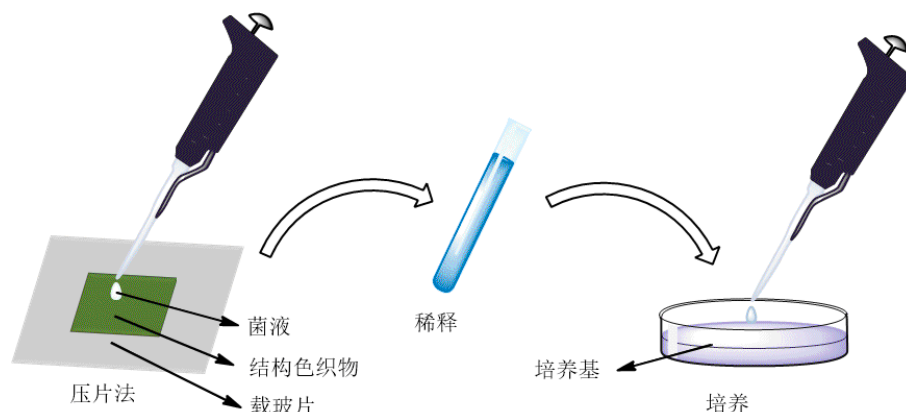


图 2-4 抗菌测试

Fig.2-4 Antibacterial test

2.4 结果与讨论

2.4.1 涤纶结构色织物

2.4.1.1 Cu_2O 结构色织物表征

(1) 红外光谱表征

氧化亚铜粉末和涤纶织物 (PET) 喷涂 Cu_2O 纳米球前后的 FTIR 光谱如图 2-5 所示。图 2-5(a) 为五种不同粒径的 Cu_2O 粉末的 FTIR 光谱。由图 2-5(a) 可以看出, 5 种 Cu_2O 产物均存在 631 cm^{-1} 处的特征峰, 该特征峰归属于 Cu_2O 中 Cu-O 伸缩振动吸收峰, 表明成功合成得到 Cu_2O 。从图 2-5(b) 可以看出, 与未处理涤纶织物相比, 在 1715 cm^{-1} 处的特征峰强度变的明显, 对应于酯 C-O 键, 在喷涂 PA 和 Cu_2O 后的涤纶织物曲线上出现了 1251 cm^{-1} 处的新特征峰, 该峰属于 C-O-C 键特征峰。结果表明, PA 成功处理到涤纶织物上。PET/PA/ Cu_2O 曲线在 631 cm^{-1} 处出现特征峰, 表明 Cu_2O 已成功处理到涤纶织物上。

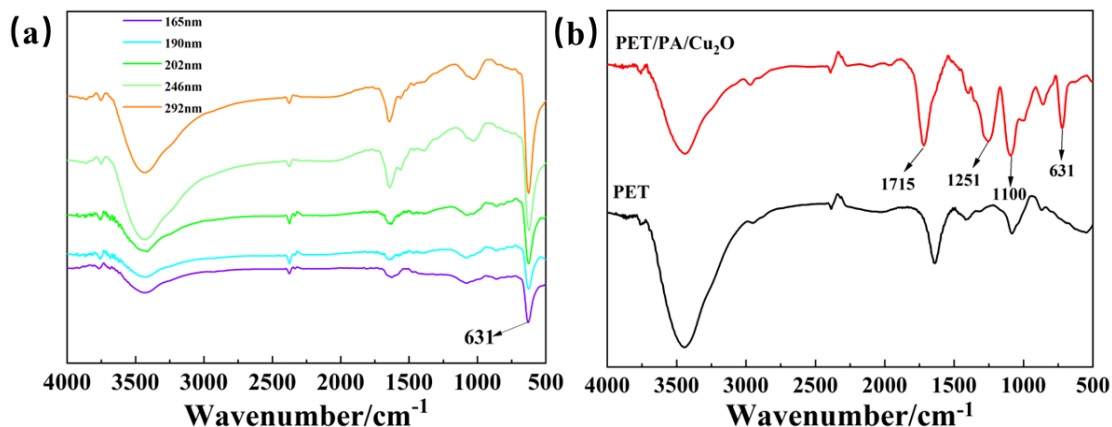
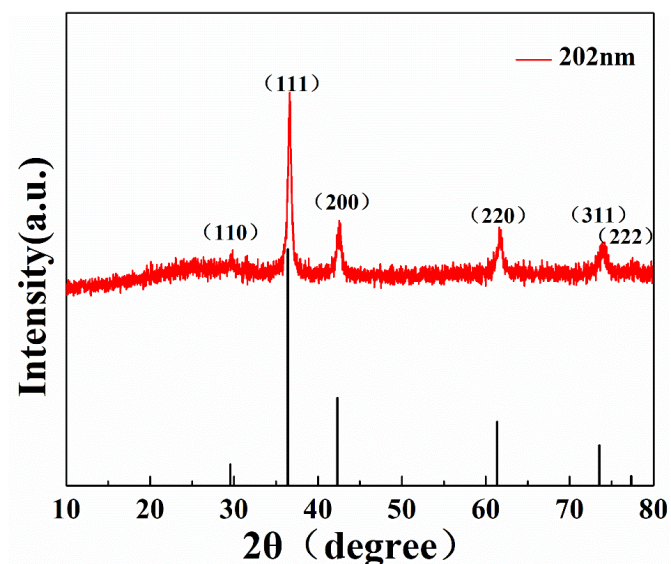


图 2-5 红外光谱: (a) Cu_2O 纳米球红外光谱; (b) 未处理的涤纶和 Cu_2O 织物红外光谱

Fig.2-5 Infrared spectrum: (a) Infrared spectrum of Cu_2O nanospheres;(b) Infrared spectra of untreated polyester and Cu_2O fabrics

(2) Cu_2O 的晶型晶相表征

利用 XRD 对制备的 Cu_2O 纳米球的晶体结构进行表征, 结果如图 2-6 所示。如图 2-6 所示, 制备的 Cu_2O 纳米球在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 、 73.6° 和 77.4° 处的特征衍射峰对应于(110)、(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的晶面, 与标准 Cu_2O 数据(JCPDS05 - 0667)相吻合, (111)和(200)反射的 XRD 峰强度相对高于其他反射, XRD 图谱中没有铜氧化物其它相的存在。因此, XRD 图谱结果表明制备的纳米球为 Cu_2O 单晶纳米球。

图 2-6 Cu₂O 纳米球 XRD 图谱Fig.2-6 XRD pattern of Cu₂O nanospheres

(3) TEM 测试表征

采用 TEM 对 Cu₂O 单晶球的内部结构进行表征, 结果如图 2-7 所示。

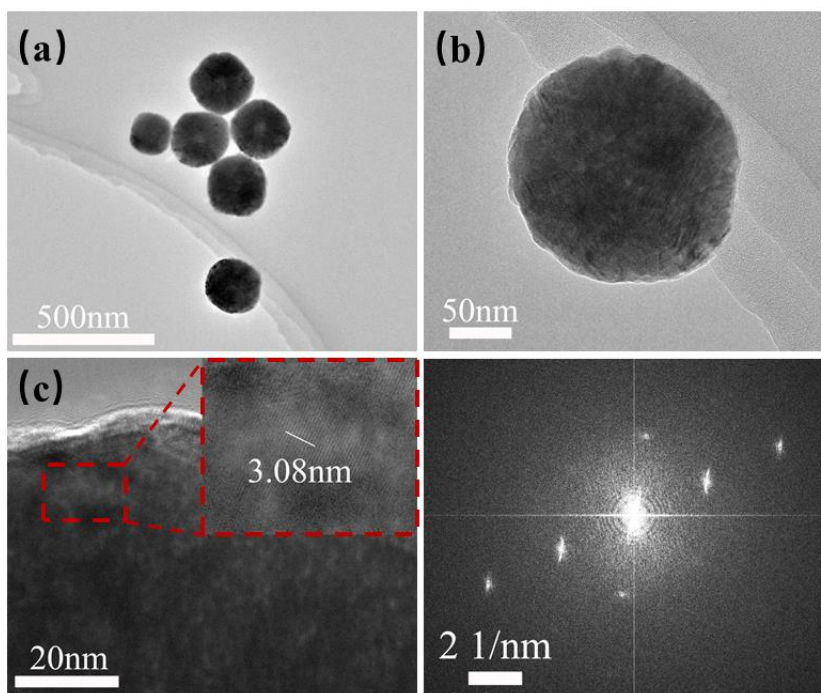


图 2-7 透射电镜测试 (a)~(c)粒径为 202 nm Cu₂O 单晶球不同放大倍数的 TEM 图; (d)图(c)的傅里叶变换图

Fig.2-7 TEM images of (a) ~ (c) 202 nm Cu₂O single crystal spheres with different magnifications were measured by transmission electron microscopy. (d) Fourier transform diagram of graph (c)

由图 2-7(a)可知, 制备的 Cu_2O 纳米球的单分散性良好且尺寸均一, 图 2-7(b)所示, 制备的 Cu_2O 纳米球呈球形结构。由图 2-7(c)可知, Cu_2O 纳米球表面由高分辨透射电镜观拍到的图像显示表面的晶格排列方向一致, 经测量单个晶格的间距为 0.308 nm, 对应为 Cu_2O 纳米球 (110) 面, 这与图 2-6 中 XRD 标准卡片中 (110) 面的晶格相吻合。图 2-7(d)所示的傅里叶变换图显示出明显的衍射斑点, 显示出 Cu_2O 纳米球具有单晶属性。综上所述, 本文所制备的 Cu_2O 纳米球为 Cu_2O 单晶球。

2.4.1.4 Cu_2O 结构色织物的形貌特征

采用扫描电镜 (SEM) 观察喷涂 Cu_2O 前后 PET 织物表面形貌如图 2-8 所示。从图 2-8(a)可以看出, 原 PET 织物的表面光滑的。图 2-8(b)~(f)为绿色 Cu_2O 纳米球喷涂后的 PET 织物表面, 可以观察到 Cu_2O 纳米球均匀地分布在纤维表面, Cu_2O 单晶球几乎完全覆盖在织物上。由图 2-8(e)、(f)可以看出, PET 纤维上的 Cu_2O 纳米球粒径均匀。与高度有序排列的光子晶体不同, Cu_2O 单晶球在纤维表面呈无序排列。因此, Cu_2O 结构色与光子晶体结构虹彩色不同呈现单一颜色。

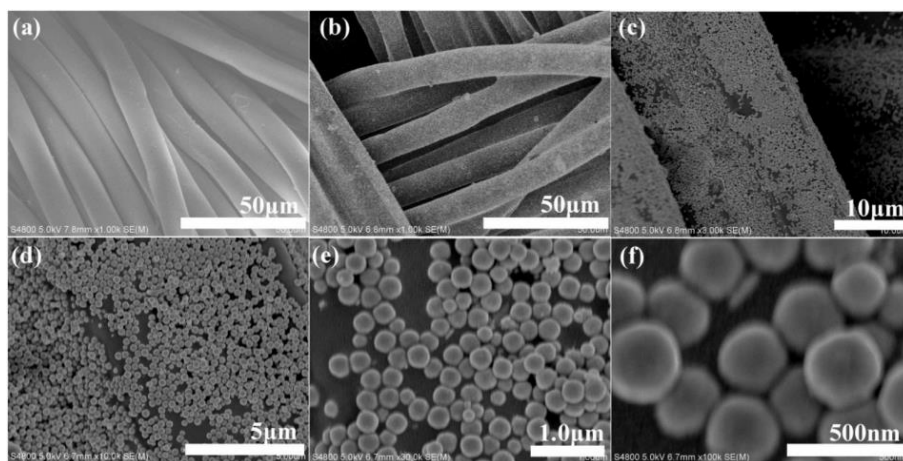


图 2-8 不同倍数 Cu_2O 结构色织物的微观形貌: (a) 未处理的涤纶织物 ($\times 1000$); (b) Cu_2O 结构色织物 ($\times 1000$); (c) $\times 3000$; (d) $\times 10000$; (e) $\times 30000$; (f) $\times 100000$

Fig.2-8 Microstructure of Cu_2O fabric with different multiples: (a) untreated polyester fabric ($\times 1000$); (b) Cu_2O structural color fabric ($\times 1000$); (c) $\times 3000$; (d) $\times 10000$; (e) $\times 30000$; (f) times 100,000

2.4.1.2 Cu₂O 结构色织物的光学性能

(1) Cu₂O 结构色反射率分析

Cu₂O 结构色织物的照片和反射率如图 2-9 所示。从图 2-9(a)可以发现，在合成 Cu₂O 的过程中，通过调整柠檬酸盐与 Cu²⁺的比例，可以得到 5 种不同粒径的 Cu₂O 单晶球。不同直径的 Cu₂O 单晶球喷涂到 PET 织物上，织物呈现出不同的颜色。随着 Cu₂O 单晶球的粒径从 165 nm 增加到 190 nm、202 nm、246 nm 和 292 nm，PET 织物上结构色的颜色由紫色变为蓝色、绿色、黄绿色和橙色。从图 2-9(b)的反射率曲线可以看出，不同粒径 Cu₂O 单晶球结构色织物的反射率峰不同。随着 Cu₂O 单晶球粒径的增大，结构色的颜色发生明显的红移，同时反射率峰的宽度变宽。粒径为 165 nm 的 Cu₂O 单晶球球结构色织物的反射峰位于 475 nm 处对应于紫色。粒径为 190 nm 的 Cu₂O 单晶球结构色织物为蓝色，反射峰位于 500 nm 处。绿色结构色织物对应的 Cu₂O 单晶球粒径为 202 nm，反射峰位于 520 nm 处。粒径为 246 nm 的 Cu₂O 单晶球结构色织物的反射峰位于 550 nm 处对应于黄绿色。而粒径为 292 nm 的 Cu₂O 单晶球会形成橙色结构色，其反射峰位于 475 nm 和 600 nm 处，为双反射峰，说明该颜色为复合色。因此，不同粒径的 Cu₂O 单晶球喷涂在涤纶织物上可以获得不同的颜色，并且随着单晶球直径的增加，结构色反射率峰发生红移。

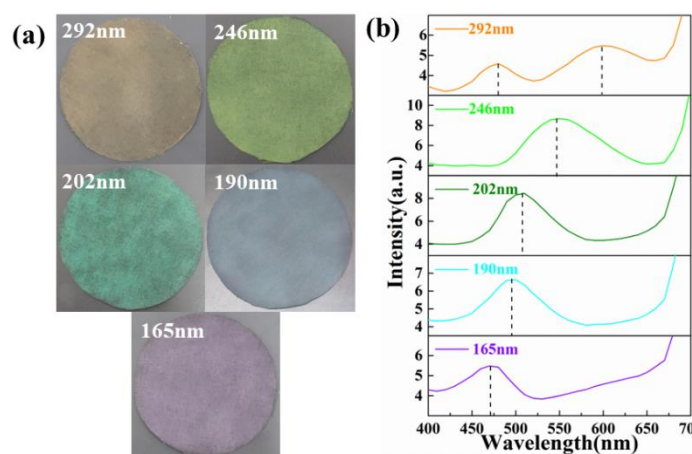


图 2-9 结构色反射率测试：（a）结构色织物数码照片；（b）不同粒径 Cu₂O 纳米球结构色织物反射率曲线

Fig.2-9 Structural color reflectance test: (a) digital photos of structural color fabric;(b) Reflectance curves of Cu₂O nanospheres with different particle sizes

(2) Cu_2O 的粒径分析

不同粒径 Cu_2O 的粒径分布曲线如图 2-10 所示。从图 2-10 可以发现， Cu_2O 单晶球的粒径分布峰窄而尖，表明 Cu_2O 单晶球具有良好的单分散性。结果还表明， Cu_2O 合成过程中通过改变乙酸铜和柠檬酸铜的质量比，可以得到不同粒径的 Cu_2O 单晶球。

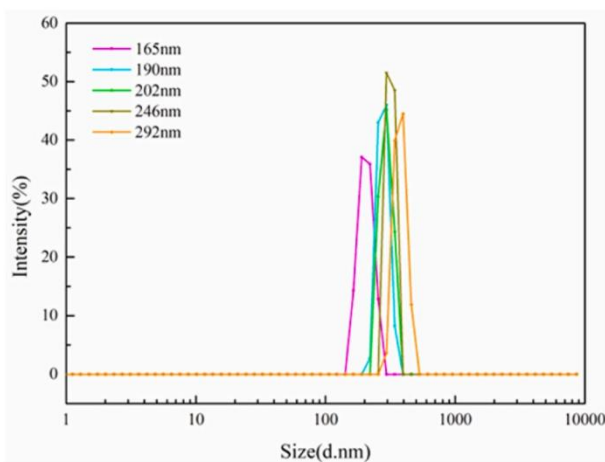


图 2-10 Cu_2O 单晶球的粒径分布图

Fig.2-10 Particle size distribution of Cu_2O single crystal spheres

2.4.1.3 Cu_2O 结构色织物性能表征

(1) 水洗牢度测试

图 2-11 为绿色结构色织物水洗前后反射率。

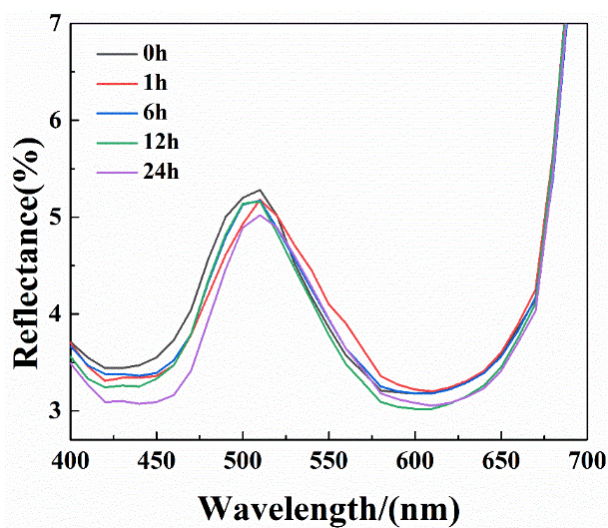


图 2-11 Cu_2O 结构色织物水洗不同时间反射率

Fig.2-11 Reflectance of Cu_2O structural color fabric at different time of washing

由图 2-11 可以发现,不同洗涤时间下绿色 Cu_2O 结构色的反射率曲线几乎没有发生变化,说明 Cu_2O 结构色不随洗涤时间的增加而变化。不同洗涤时间的 Cu_2O 结构色峰反射率值较洗涤前略有下降,小于 0.3%。结果表明,该结构色织物具有良好的水洗牢度。

(2) 稳定性测试

图 2-12 为绿色结构色织物耐氧化性能测试前后反射率。由图 2-12 可知,将绿色 Cu_2O 结构色织物在空气中放置不同时间后的反射率曲线基本不发生变化, Cu_2O 结构色织物反射率峰值略有下降,小于 0.3%。表明 Cu_2O 结构色织物的颜色不随放置时间的增加而变化。结果表明,该 Cu_2O 结构色织物具有良好的稳定性。

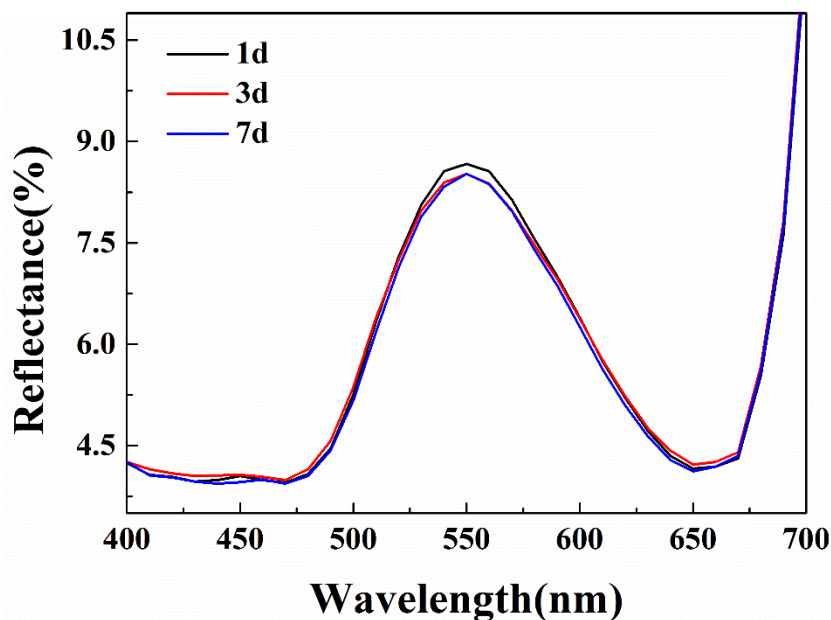


图 2-12 Cu_2O 结构色织物放置不同时间反射率

Fig.2-12 Reflectance of Cu_2O structure color fabric placed at different times

(3) 摩擦性测试

通过对比 Cu_2O 结构色织物摩擦前后的反射率测定摩擦色牢度,如图 2-13 所示。如图 2-13(a)所示, Cu_2O 结构色织物经黑色或白色涤纶织物摩擦后,其反射率变化不大, Cu_2O 结构色织物经摩擦后的反射率峰值的变化小于 0.3%。如图 2-13(b)所示,黑、白涤纶织物摩擦后的反射率与摩擦前基本相同。如图 2-

13(c)所示, 结构色织物、白色和黑色涤纶织物摩擦前后的照片也显示结构色织物的颜色没有变化。结果表明, Cu_2O 结构色织物具有良好的摩擦牢度。

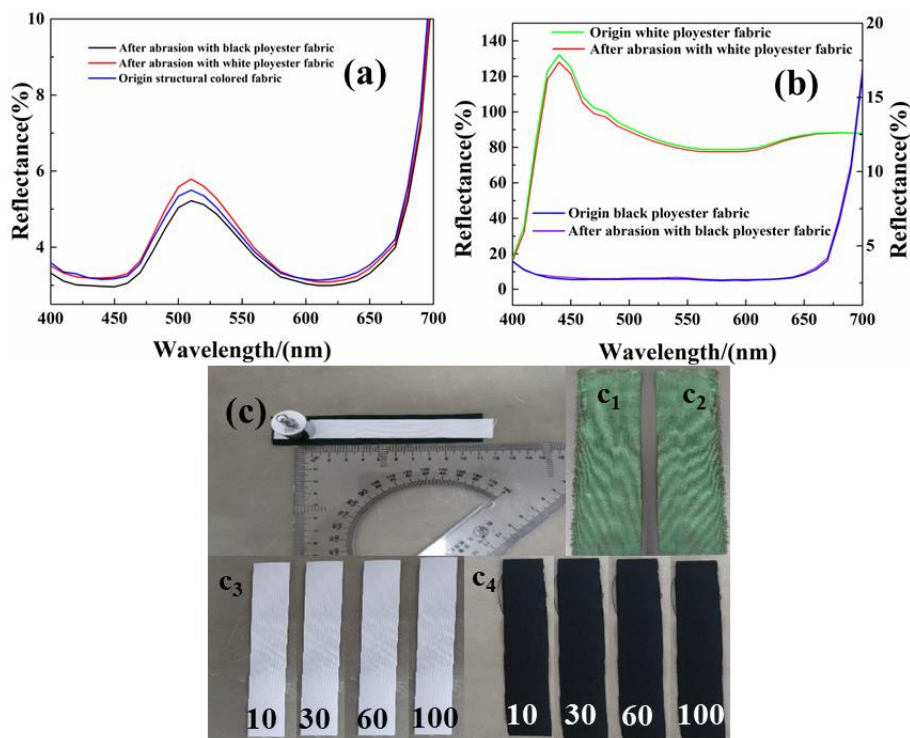


图 2-13 Cu_2O 结构色织物摩擦测试: (a) 结构色织物摩擦前后反射率; (b) 黑色、白色涤纶摩擦前后反射率; (c) 结构色织物的摩擦示意图, c_1 、 c_2 为摩擦前后绿色结构色织物, c_3 、 c_4 为不同摩擦次数时白色、黑色涤纶

Fig.2-13 Cu_2O structure color fabric friction test: (a) Structure color fabric before and after friction reflectance;(b) the reflectance of black and white polyester before and after friction;(c) Friction diagram of structural color fabric, c_1 and c_2 are green structural color fabric before and after friction, c_3 and c_4 are white and black polyester at different friction times

(4) 抗弯折性测试

结构色纺织品经过多次弯曲后, 结构通常会在弯曲处开裂。对 Cu_2O 结构色织物的进行抗弯折测试, 如图 2-14 所示。如图 2-14(a)~(c)所示, 经过 100 次弯曲后, 结构色织物表面无裂纹, 且不同弯曲次数前后的 Cu_2O 结构色织物反射率基本相同, 如图 2-14(d)所示, 说明结构色织物具有优异的耐弯折牢度。在本研究中, 先将 PA 喷在织物上, 再喷涂 Cu_2O 单晶球, Cu_2O 单晶球在 PA 层上的粘附作用下可赋予 Cu_2O 结构色织物优异牢度。

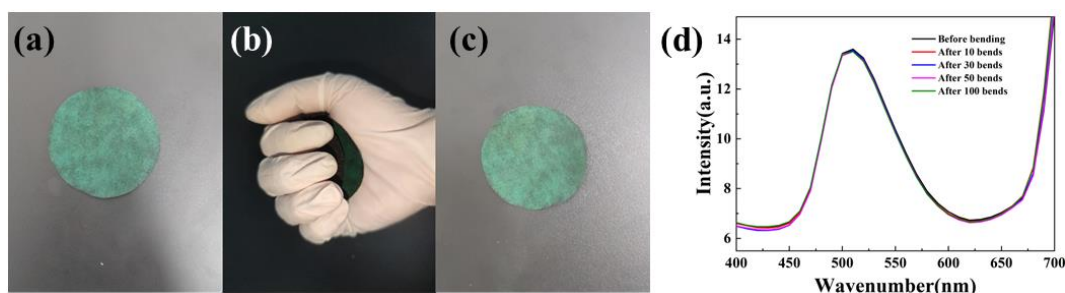


图 2-14 Cu_2O 结构色织物弯折测试: (a)弯曲前, (b)弯曲后, (c)弯曲后, (d)弯曲 0、10、30、50、100 次后的 Cu_2O 结构有色织物反射率

Fig.2-14 Cu_2O structural color fabric bending test: (a) before bending, (b) bending and (c) after bending, (d) the reflectance of Cu_2O structural colored fabric after 0, 10, 30, 50, and 100 times bending.

2.4.1.4 Cu_2O 结构色织物的抗菌性能表征

采用压片法测定不同处理时间结构色织物的抗菌性能, 结果如图 2-15 所示。

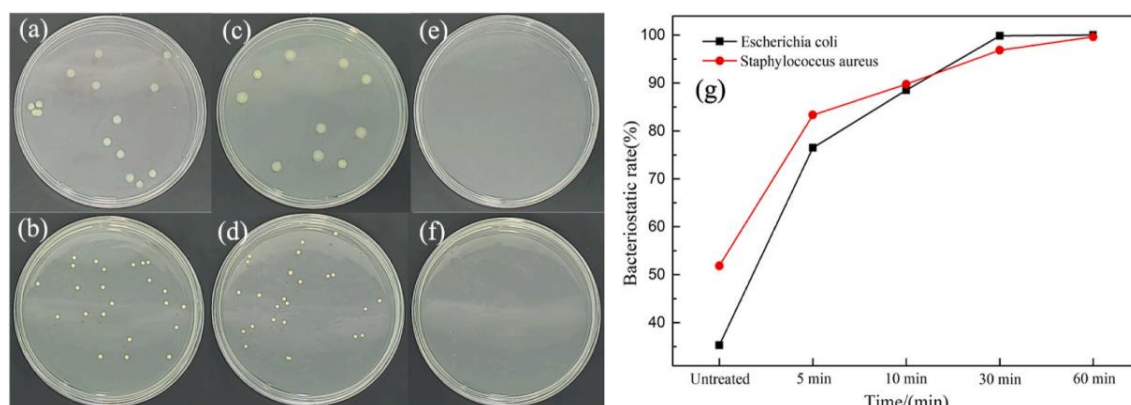


图 2-15 织物抗菌性能的表征: 原细菌刮板的(a)大肠杆菌和(b)金黄色葡萄球菌, 原 PET 织物处理的(c)大肠杆菌和(d)金黄色葡萄球菌刮板, Cu_2O 结构色织物处理的(e)大肠杆菌和(f)金黄色葡萄球菌刮板, (g)不同处理次数的结构有色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率曲线

Fig.2-15 Characterization of antibacterial properties of fabrics: (a) *E. coli* and (b) *S. aureus* of the proto-bacterial scraper, (c) *E. coli* and (d) *S. aureus* scraper treated with original PET fabrics, (e) *E. coli* and (f) *S. aureus* scraper treated with Cu_2O structural colored fabrics, (g) the antibacterial rate curves of structural colored fabrics with different treatment times against *E. coli* and *S. aureus*.

如图 2-15(a)~(f)所示, 原始 PET 织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效果较差, 而绿色 Cu_2O 结构色织物具有优异抗菌效果, 经 Cu_2O 结构色织物处

理后，大肠杆菌和金黄色葡萄球菌几乎全部被杀灭。如图 2-15(g)所示，随着处理时间的延长， Cu_2O 结构色织物的抑菌率逐渐增加。处理 30 min 后， Cu_2O 结构色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达到 99.86%和 96.84%。当大肠杆菌和金黄色葡萄球菌经 Cu_2O 结构色织物处理 60 min，抑菌率分别达到 100%和 99.61%。结果表明，该 Cu_2O 结构色织物对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均具有良好的抗菌性能。

2.4.2 涤/棉结构色织物

2.4.2.1 Cu_2O 结构色织物表征

采用扫描电镜（SEM）观察喷涂 Cu_2O 前后涤/棉（T/C）织物表面形貌如图 2-16 所示。图 2-16(a)所示，未经处理的 T/C 织物表面含有杂质，2-16(b)所示，喷 PA 溶液后，T/C 织物表面变得光滑，这是由于 PA 在 T/C 织物表面形成光滑的 PA 薄层，有利于 Cu_2O 单晶球的粘附。如图 2-16(c)(d)所示，喷涂 Cu_2O 分散液后， Cu_2O 单晶球均匀分布在 T/C 织物表面。

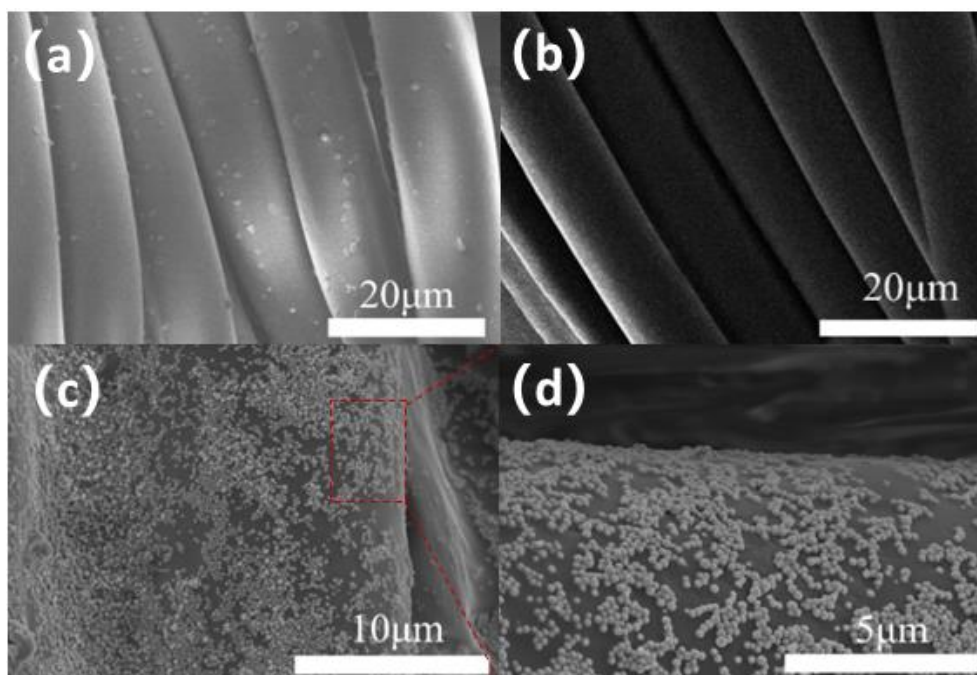


图 2-16 不同倍数的织物形貌：(a)T/C 织物($\times 2000$)；(b)喷涂 PA 后 T/C 织物($\times 2000$)；(c) T/C 结构色织物($\times 20000$)；(d) T/C 结构色织物($\times 30000$)

Fig.2-16 Fabric morphology of different multiples: (a)T/C fabric ($\times 2000$);(b) T/C fabric after PA spraying ($\times 2000$);(c) T/C structural color fabric ($\times 20000$);(d) T/C structure color fabric ($\times 30000$)

2.4.2.2 Cu₂O 结构色织物的光学性能

不同颜色 T/C 结构色织物的照片及反射率如图 2-17 所示。制备了 6 种不同粒径的 Cu₂O 单晶球，分别可在 T/C 织物上形成亮紫色、紫红色、浅蓝色、深绿色、草绿色和黄色等六种不同的颜色，如图 2-17(a)所示。随着 Cu₂O 粒径的增大，结构色织物的颜色呈现红移现象。如图 2-17(b)所示，不同粒径的纳米 Cu₂O 单晶球制备的结构色织物具有不同的反射率峰。结构色织物的反射峰对应波长随着粒径的增大而增大，表现出明显的红移。因此，不同粒径的 Cu₂O 单晶球可以在 T/C 织物上形成不同颜色的结构色。

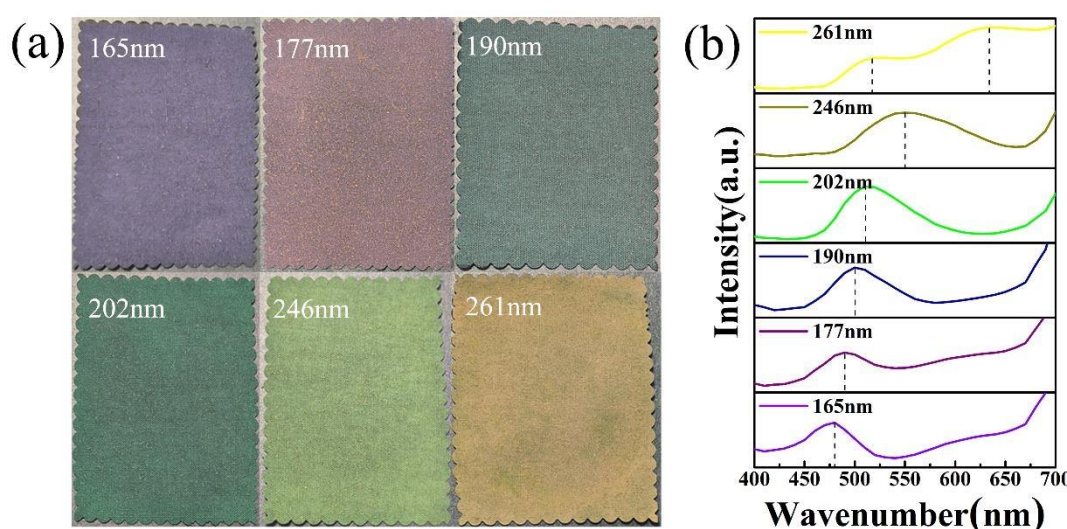


图 2-17 结构色反射率测试：（a）结构色织物数码照片；（b）不同粒径 Cu₂O 单晶球结构色织物反射率曲线

Fig.2-17 Structural color reflectance test: (a) digital photos of structural color fabric;(b)

Reflectance curves of Cu₂O nanospheres with different particle sizes

2.4.2.3 Cu₂O 结构色织物性能表征

（1）水洗牢度测试

为了评价结构色的耐水洗性，对其进行水洗测试，结果如图 2-18 所示。将结构色织物在实验室恒定水流下漂洗 3 min，烘干后结构色织物颜色并未发生变化，结果如图 2-18(a)所示。结构色织物水洗后的反射率 2-18(b)和洗涤 24 h 后的反射率 2-18(c)与洗涤前相比也没有明显变化。结果表明，该结构色织物具有优良的耐洗牢度。

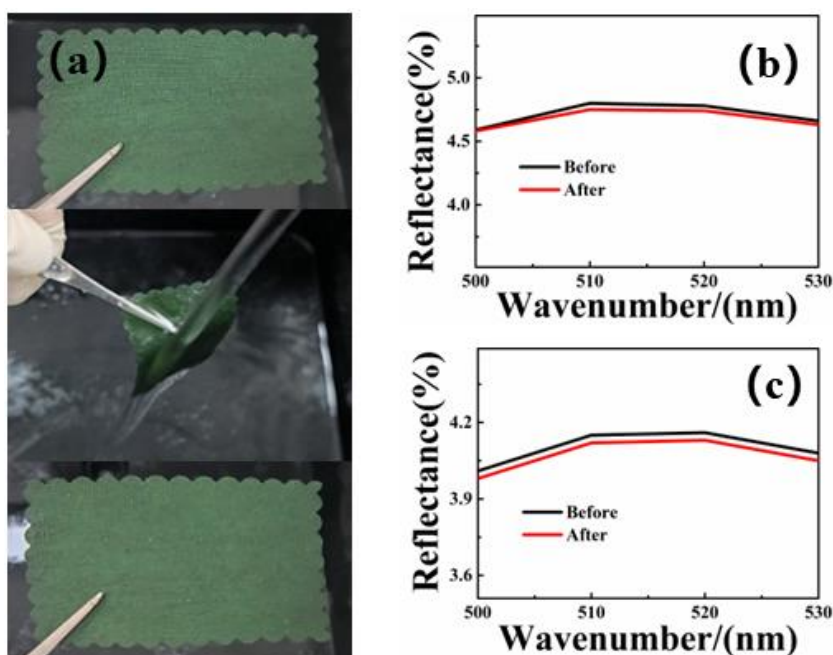


图 2-18 水洗牢度测试: (a) 淋洗前、淋洗中、淋洗后; (b) 淋洗前后反射率; (c) 水洗前后反射率

Fig.2-18 Washing fastness test: (a) before, during and after washing;(b) reflectance before and after leaching;(c) reflectance before and after washing

(2) 稳定性测试

对结构色织物进行稳定性测试, 结果如图 2-19 所示。如图 2-19(a)所示, 将结构色织物在室温下放置于空气中 2 个月, 放置前后结构色织物的反射率没有明显变化。如图 2-19(b)所示, D65 光源照射 6 h 后, 结构色织物的反射率也没有变化。结果表明, 结构色织物具有良好的稳定性。

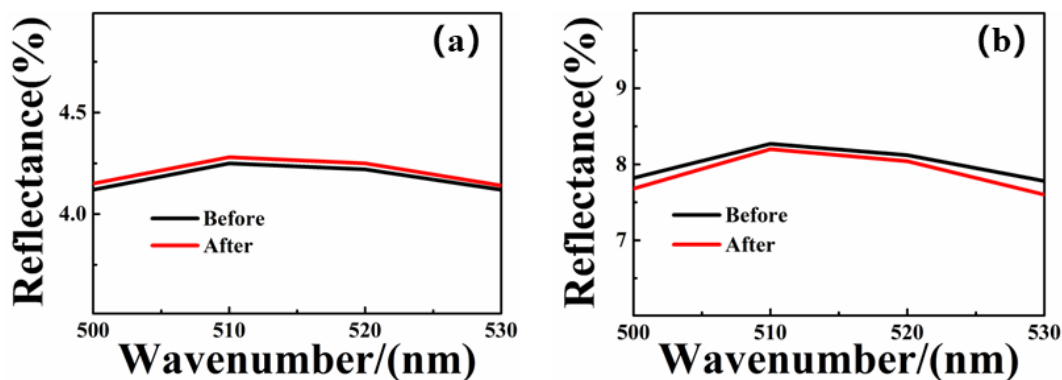


图 2-19 稳定性测试 (a) 自然放置 2 个月前后反射率; (b) D65 光源照射 6h 前后反射率

Fig.2-19 Stability test (a) reflectivity before and after 2 months of natural placement;(b) reflectance before and after irradiation of 6h by D65 light source

(3) 摩擦性测试

对结构色织物进行摩擦性能测试, 结果如图 2-20 所示。如图 2-20(a)~(c)所示, 经过不同的摩擦次数后, 黑色和白色的 T/C 织物上都没有明显的沾色, 并且结构色织物经摩擦前后颜色未变化, 也未出现摩擦的痕迹。如图 2-20(d)(e)所示, 结构织物、黑色和白色 T/C 织物摩擦前后的反射率曲线基本一致。结果表明, 结构色 T/C 织物具有优异的耐摩擦牢度。

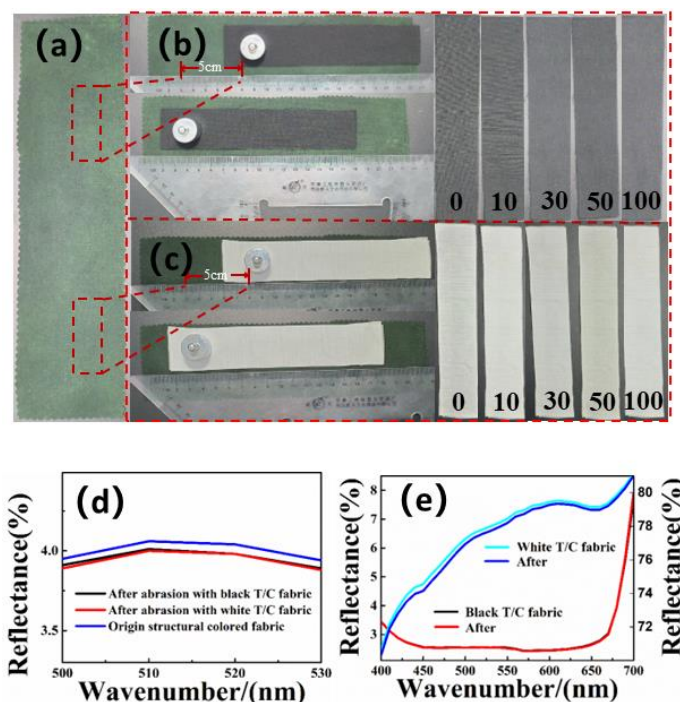


图 2-20 摩擦测试: (a)摩擦后的结构色织物; (b)黑色 T/C 织物与结构色织物不同摩擦次数后的对比; (c)白色 T/C 织物与结构色织物不同摩擦次数后的对比; (d)结构色织物与黑白 T/C 织物摩擦前后的反射率; (e)黑白 T/C 织物摩擦前后的反射率

Fig.2-20 Friction test: (a) Structural color fabrics after abrasion; (b) The black T/C fabrics after different times abrasion with structural color fabric; (c) The white T/C fabrics after different times abrasion with structural color fabric; (d) the reflectance of structural color fabrics after abrasion with black and white T/C fabrics; (e) reflectance of black and white T/C fabrics after abrasion

2.4.2.4 物理性能测试

(1) 柔软度测试

对结构色织物进行了柔软性能测试, 结果如图 2-21 所示。由于 PA 喷涂在 T/C 织物表面会将纤维包覆形成一层膜, 可能会改变织物柔软性能, 因此采用

织物一端折叠观测其高度差来判断结构色的构建对织物柔软度的影响。T/C 织物在 6 cm 处的最高点为 20 mm，如图 2-21(a)所示；结构色织物在 6 cm 处的最高点为 21 mm，如图 2-21(b)所示。对比发现，喷涂 PA 和 Cu_2O 后的结构色织物相较未经处理的 T/C 织物在 6 cm 处高了 1 mm。结果表明，结构色的制备对织物的柔软度几乎没有影响。

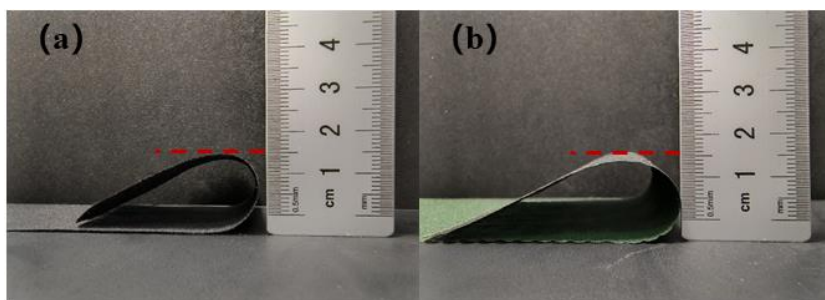


图 2-21 柔软度测试：（a）T/C 织物；（b）结构色织物

Fig.2-21 Softness test: (a) T/C fabric;(b) Structural coloured fabric

（2）透气性测试

对结构色织物进行透气性测试，结果如图 2-22 所示。在 $\text{pH}=8\sim 9$ 时，T/C 织物上的 pH 试纸的变色时间为 1 s，结果如图 2-22(a)所示，在结构色织物上的变色时间为 2 s，结果如图 2-22(b)所示。对比发现，喷涂 PA 和 Cu_2O 后的结构色织物相较未经处理的 T/C 织物使 pH 试纸的变色时间略有增加。结果表面，结构色对织物的透气性几乎没有影响。

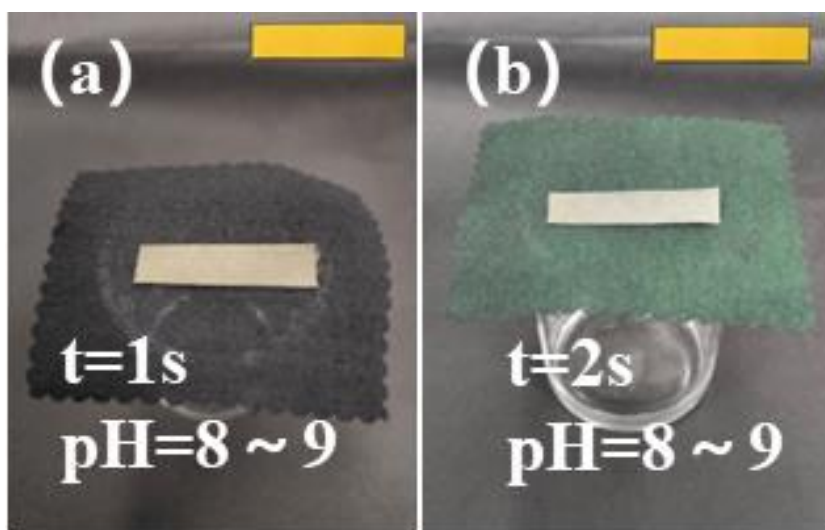


图 2-22 透气性测试：（a）T/C 织物；（b）结构色织物

Fig.2-22 Permeability test: (a) T/C fabric;(b) Structural coloured fabric

2.4.2.5 Cu₂O 结构色织物的抗菌性能表征

对不同颜色结构色织物进行了抗菌测试，压片处理时间为 5 min，结果如图 2-23 所示。如图 2-23(a)所示，与原织物相比，结构色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率增加较明显。所有结构色织物的抑菌率均达到 70%以上。Cu₂O 粒径最大的黄色结构色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率最低，分别为 71.75%和 80.28%。Cu₂O 粒径最小的亮紫色结构色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率最高，分别为 84.18%和 90.78%。结果表明，结构色织物的抑菌率随 Cu₂O 粒径的减小而增大。

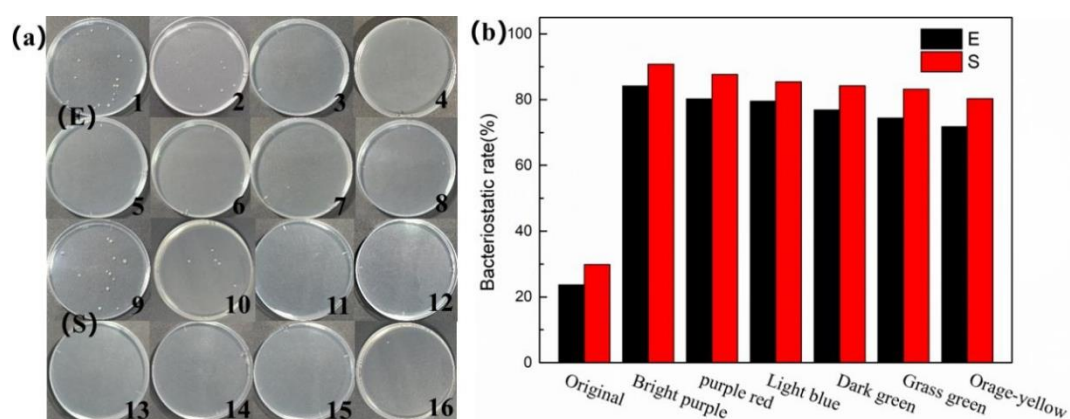


图 2-23 抗菌测试：（a）抗菌刮板图，1~8 和 9~16 分别代表原菌、T/C 织物、亮紫色、紫红色、浅蓝色、深绿色、草绿色和黄色织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌；（b）结构色织物的抑菌率

Fig.2-23 Antibacterial test: (a) antibacterial scraper map, 1 ~ 8 and 9 ~ 16 represent the original bacteria, T/C fabric, bright purple, purple, light blue, dark green, grass green and yellow fabric against *E. coli* and *S. aureus*, respectively; (b) Bacteriostatic rate of structural color fabric

2.4.2.6 Cu₂O 结构色织物批量化、图案化制备

采用喷涂法在织物上构建 Cu₂O 结构色，可以快速形成结构色，实现规模化、图案化生产，结果如图 2-24 所示。如图 2-24(a)所示，使用喷涂法制得尺寸为 25 cm×35 cm 颜色均匀的结构色织物，该方法具有良好的工业化应用前景。同时还可以使用掩模喷涂得到具有特殊图案的结构色织物，结果如图 2-24(b)~(e)所示。在 5 cm×5cm 的 T/C 织物上，在两侧分别喷涂粒径为 202 nm 和 246 nm 的 Cu₂O 单晶球，可得到双面不同颜色的结构色和图案，结果如图 2-24(b)、(c)所示。在 20 cm×20 cm 的 T/C 织物上喷涂 246 nm 的 Cu₂O 单晶球，可得到

复杂的结构色图案，结果如图 2-24(d)、(e)所示。因此， Cu_2O 单晶球结构色具有良好的产业化应用前景。

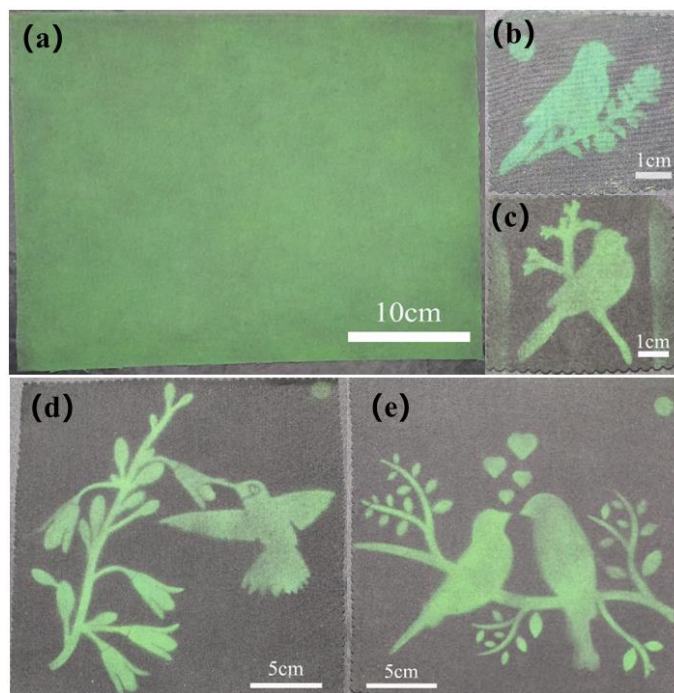


图 2-24 产业化模拟：（a）25×35cm 尺寸结构色织物：（b）（c）5×5cm 尺寸双面不同颜色的结构色图案；（d）（e）20×20cm 尺寸结构色复杂图案

Fig.2-24 Industrial simulation: (a) 25×35cm structural color fabric: (b) (c) 5×5cm double-sided structural color pattern of different colors;(d) (e) 20×20cm structure color complex pattern

2.5 本章小结

本章采用醋酸铜为铜源制备 Cu_2O ，柠檬酸三钠为形貌导向剂，聚乙烯吡咯烷酮为封端剂，成功制备出不同粒径的 Cu_2O 单晶球，并成功在黑色涤纶和涤/棉织物上构建结构色。具体结果如下：

（1）成功制备出了 165 nm、177 nm、190 nm、202 nm、246 nm、261 nm 和 292 nm 不同粒径的 Cu_2O 单晶球，在黑色涤纶织物上得到紫色、蓝色、绿色、黄绿色和橙色五种不同颜色的结构色，在黑色涤/棉织物上得到亮紫色、紫红色、浅蓝色、深绿色、草绿色和黄色六种不同颜色的结构色。

（2）结构色织物具有优异的耐摩擦、耐水洗牢度，具有高的稳定性。结构色的制备对织物的柔软度、透气性等性能无明显影响。同时结构色织物具有优异的抗菌性能，在 30 min 时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率接近 100%，

并且抗菌效果随着 Cu_2O 单晶球粒径的增大而减小。在同一织物的不同面可获得颜色不同、不同的简单图案，也可获得大尺寸的复杂图案。该结构色制备工艺具有良好的工业化应用前景。

第3章 不同织物类型对 Cu_2O 单晶球显色性能的影响研究

3.1 引言

自然界的颜色种类繁多，可分为色素色和结构色。结构色与化学色相比，具有稳定性高、色彩鲜艳、永不褪色等优点，在纺织加工、防伪材料、智能显示等领域具有很大的应用前景。同时，结构色作为一种不同于传统印染的环保型着色方法，也受到了科研人员的青睐。目前对结构色的研究发现，Mie 散射色具有制备简单、角度依赖性低、色彩鲜艳等优点，更适合于生产结构着色纺织品。因此，基于米氏散射技术开发结构色在纺织领域具有重要的应用价值。

传统结构色的研究大部分还停留在实验室的小样制备阶段，在快速、连续化、大批量的制备还存在一定难度，影响其应用的因素主要体现在结构色构建单元、制备工艺以及结构色基材的选择上。结构色构建单元与基材之间通过氢键、范德华力等作用相互连接，导致其结构色制备可用的基材种类受到限制，不同类型织物与结构色构建单元间产生的作用力强度不同，影响了其色牢度大小不一，不能广泛应用。

本章在第二章合成的 Cu_2O 单晶球并成功制备出结构色的基础上，分别在合成纤维纺织品（涤纶）、天然纤维纺织品（亚麻）、动物纤维纺织品（蚕丝）和混纺纤维纺织品（涤/棉、麻/棉）上构建结构色，并对几种不同纤维纺织品结构色的耐摩擦性、耐水洗性、柔软度、透气性、光照稳定性和抗菌性等性能进行研究。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

材料：涤纶织物（110 g/m²，吴江市诺华织造有限公司）

亚麻织物（155 g/m²，铜陵华源麻业有限公司）

蚕丝织物（65 g/m²，苏州采缘秀丝绸有限公司）

涤/棉织物（110 g/m²，河北宝盛纺织品有限公司）

麻/棉织物（110 g/m²，铜陵华源麻业有限公司）

本章使用的化学试剂参照表 2-1 所示。

3.2.2 实验仪器

本章所使用的主要设备参照表 2-2 所示。

3.3 实验方法

3.3.1 Cu_2O 单晶球的制备

参照 2.3.1 Cu_2O 单晶球的制备。

3.3.2 Cu_2O 单晶球在不同织物上构建结构色

在涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻/棉织物上构建结构色流程参照 2.3.2 中 Cu_2O 单晶球结构色涤纶织物制备。

3.3.3 测试与表征

参照 2.3.3 测试与表征。

3.4 结果与讨论

3.4.1 不同类型织物对 Cu_2O 结构色光学性能影响

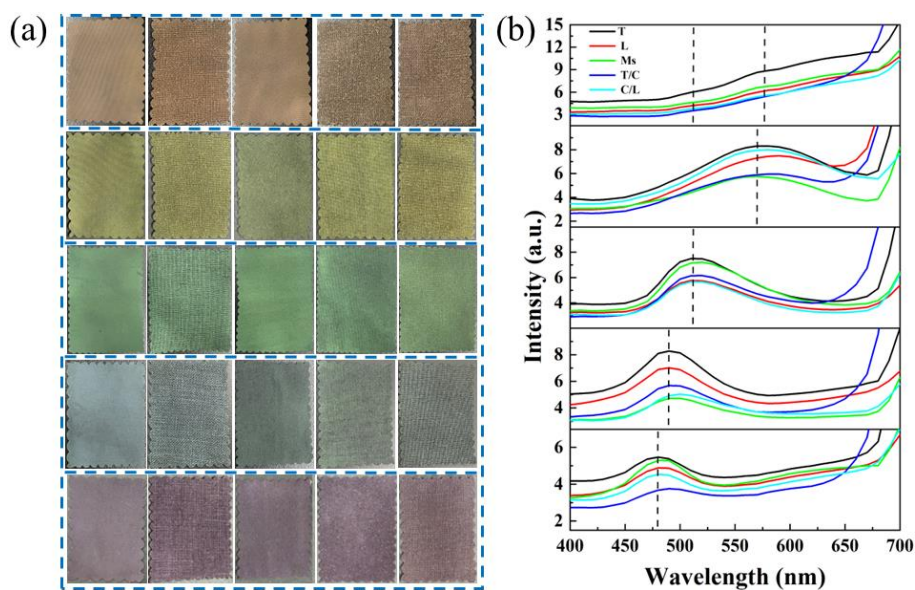


图 3-2 反射率测试(a)不同颜色的涤纶、亚麻、蚕丝、涤纶/棉和麻/棉的数码照片(从左至右);

(b)不同颜色的结构颜色在不同织物上的反射率曲线。

Fig.3-2 Structural color reflectance test: (a) Digital photos of polyester, linen, silk, polyester/cotton and linen/cotton with different colors (from left to right);(b) the reflectance curves of structural colors on different fabrics

对结构色织物进行反射率测试,结果如图 3-2 所示。采用 165 nm、190 nm、202 nm、246 nm 和 291 nm 五种不同粒径的 Cu_2O 单晶球,分别在涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉织物上得到了紫色、蓝色、绿色、黄绿色和橙色五种不同的结构色,结果如图 3-2(a)所示,相同粒径的 Cu_2O 单晶球在不同织物上的颜色类型相同,但其颜色亮度存在差异。如图 3-2(b)所示为同一粒径的 Cu_2O 单晶球在不同织物上的反射率曲线,五种结构色在不同织物上的反射率峰值不同,说明不同织物上的结构色呈现出不同的色彩亮度,相同粒径的 Cu_2O 单晶球在不同织物上呈现色差的原因可能是由于织物类型不同、织物结构和纤维直径不同所致。

3.4.2 不同类型织物 Cu_2O 结构色形貌表征

采用 SEM 观察涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻/棉织物和不同织物上绿色 Cu_2O 结构色的微观形貌,结果如图 3-1 所示。

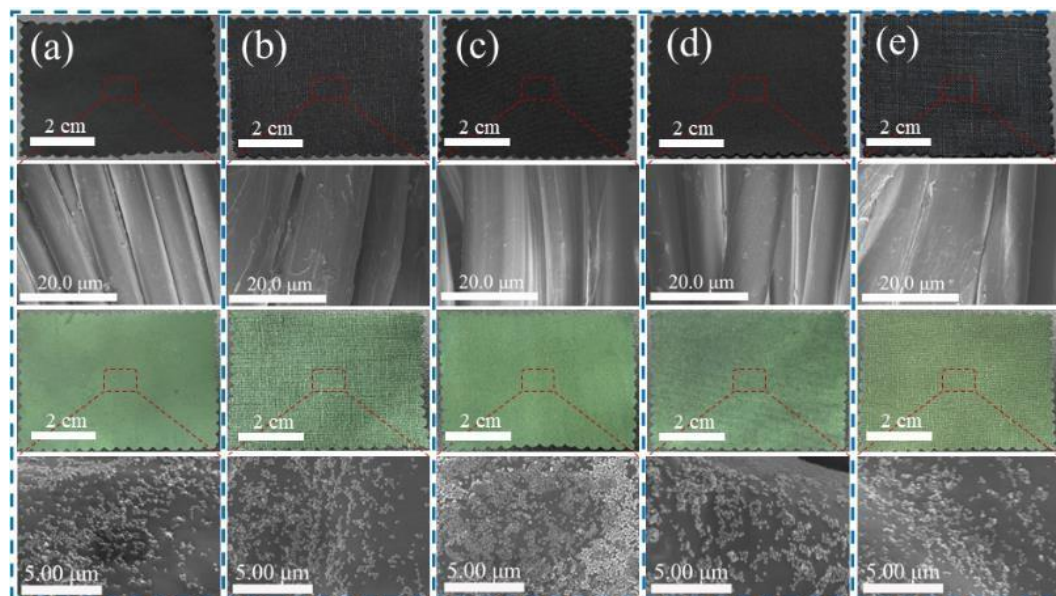


图 3-1 未处理的织物和结构色织物的数码图片和 SEM 照片: (a)涤纶; (b)亚麻; (c)蚕丝;
(d)涤棉; (e)亚麻/棉

Fig.3-1 Digital photos and SEM images of original and structural colored fabrics: (a) polyester;(b) linen;(c) silk;(d) polyester/cotton;(e) linen/cotton

如图 3-1 所示,构成不同类型织物的纤维尺寸各不相同,在不同织物表面分别喷涂 PA 和 Cu_2O 分散液后,在其表面分布的 Cu_2O 单晶球也各不相同,但都表现为短程无序的排列。这可能是由于织物类型、织物结构和纤维直径不同,

导致 Cu_2O 单晶球在不同织物纤维表面加上量的不同，也是导致在同一种 Cu_2O 单晶球在不同类型织物上会出现颜色差异的原因。

3.4.3 不同类型织物对 Cu_2O 结构色性能影响

3.4.3.1 摩擦性测试

对结构色织物进行摩擦性能测试，结果如图 3-3 所示。

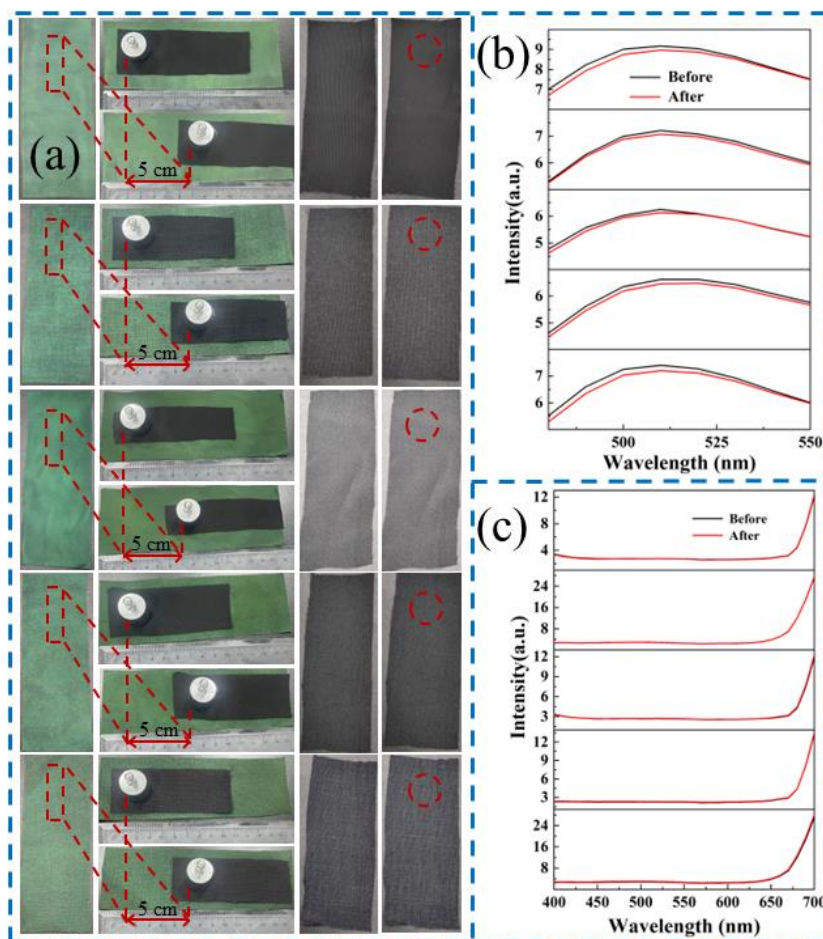


图 3-3 摩擦测试: (a)结构色织物摩擦 100 次前后的数码照片(从上到下依次为涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉), (b)结构色织物摩擦 100 次前后的反射率曲线, (c)黑色织摩擦 100 次前后的反射率曲线

Fig.3-3 Abrasion colorfastness of structural color fabrics (a) Digital photos of structural color fabrics before and after abrasion for 100 times (from top and bottom are polyester, linen, silk, polyester/cotton and linen/cotton), (b) the reflectance curves of structural color fabrics before and after abrasion for 100 times, (c) the reflectance curves of black fabric before and after abrasion for 100 times

如图 3-3(a)为结构色织物摩擦 100 次前后的对比图,涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉结构色织物在摩擦 100 次后,结构色织物表面未出现明显的摩擦痕迹,同时在摩擦的黑色织物的表面也未发现 Cu_2O 单晶球的残留。结构色织物摩擦部分和对应黑色织物摩擦前后的反射率如图 3-3(b)、(c)所示,不管是结构色织物还是黑色织物,在摩擦前后的反射率曲线基本一致,峰值也基本一致。结果表明,涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻/棉结构色织物上的 Cu_2O 单晶球由于 PA 的粘附作用,都具有良好的摩擦牢度。

3.4.3.2 抗弯折性测试

对结构色织物进行弯折测试,结果如图 3-4 所示。

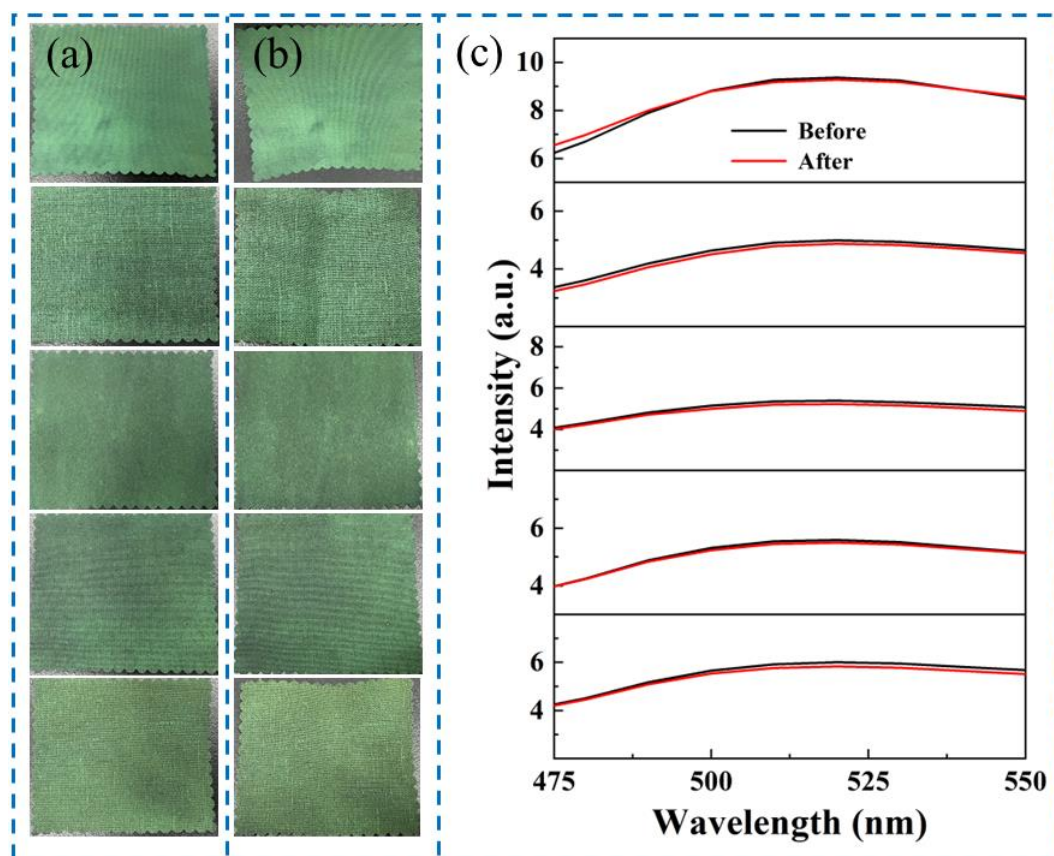


图 3-4 弯折测试: (a)结构色织物 100 次弯折前后的数码照片(从上到下依次为涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉); (b)结构色织物 100 次弯折前后的反射率曲线。

Fig.3-4 Bending test: (a) Digital photos of structural color fabrics before and after bending for 100 times (from top and bottom are polyester, linen, silk, polyester/cotton and linen/cotton); (b) the reflectance curves of structural color fabrics before and after bending for 100 times

如图 3-4(a)、(b)所示, 经过 100 次手动弯折后, 结构色织物表面均未出现明显的折痕和 Cu_2O 单晶球脱落导致的开裂。如图 3-4(c)所示, 结构色织物在弯折 100 次前后弯折部分的反射率均未出现明显变化。结果表明, Cu_2O 单晶球在不同织物上制备出的结构色表现出良好的耐弯折性。

3.4.3.3 水洗牢度测试

对结构色织物进行水洗性能测试, 结果如图 3-5 所示。

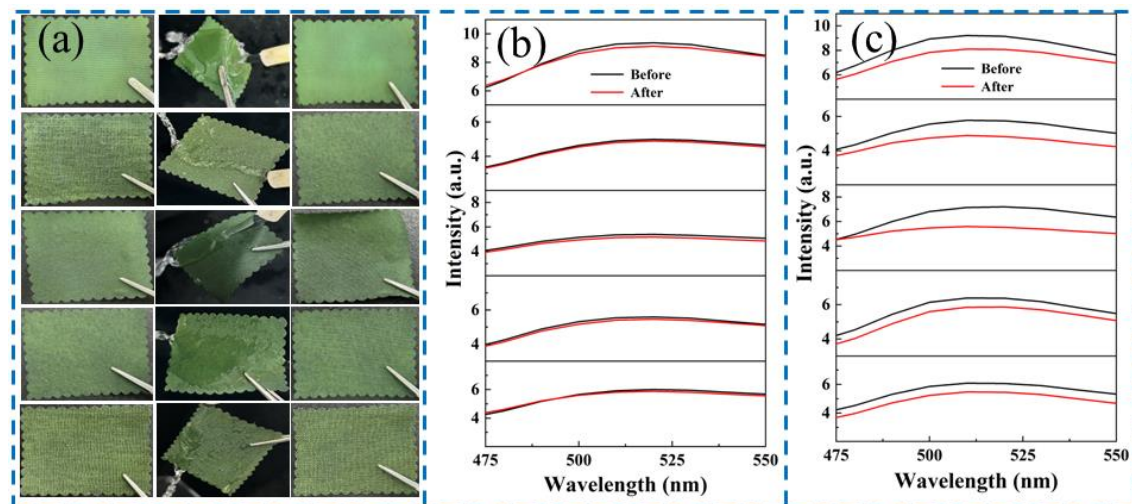


图 3-5 淋洗测试: (a)结构色织物淋洗前后的数码照片(从上到下依次为涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉); (b)结构色织物淋洗前后的反射率曲线; (c) 结构色织物水洗前后的反射率曲线

Fig.3-5 Leaching test: (a) Digital photos of structural color fabrics before and after washing (from top and bottom are polyester, linen, silk, polyester/cotton and linen/cotton); (b) the reflectance curves of structural color fabrics before and after washing; (c) reflectance curve of structural color fabric before and after washing

对涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉结构色织物放置在恒定水流下淋洗 3 min, 结果如图 3-5(a)所示, 淋洗烘干后的结构色织物对比淋洗前颜色未发生明显的变化, Cu_2O 单晶球未出现明显脱落。如图 3-5(b)所示, 结构色织物在淋洗前后的反射率曲线基本一致。如图 3-5(c)所示, 结构色织物在水洗前后的反射率曲线基本一致, 但略有下降。结果表明, Cu_2O 单晶球在不同织物上构建结构色均表现出优异的耐水洗牢度。

3.4.3.4 稳定性测试

对结构色织物进行稳定性测试，结果如图 3-6 所示。将涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉结构色织物置于空气中自然放置两个月后，测放置后和初始反射率，结果如图 3-6(a)所示，放置前后反射率曲线基本一致。使用 D56 光源照射结构色织物 24 h 后，测照射后和初始反射率，结果如图 3-6(b)所示，照射前后反射率曲线基本一致。结果表明，该结构色织物具有良好的稳定性。

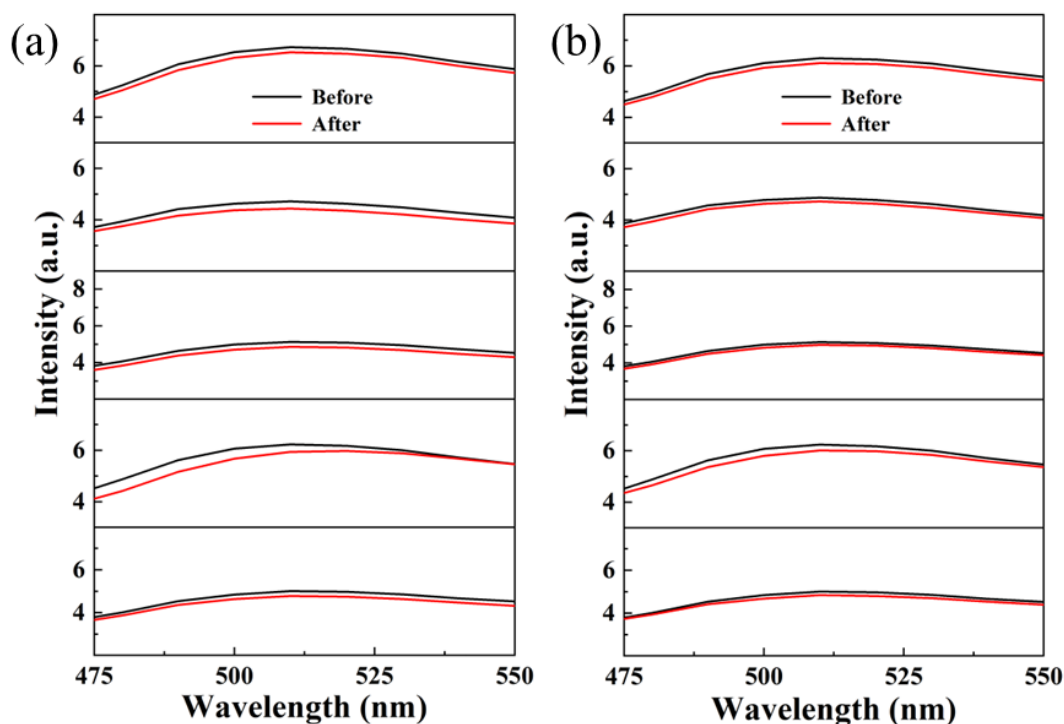


图 3-6 稳定性测试：（a）结构色织物放置两个月前后的反射率（从上到下依次为涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉）；（b）D65 光源照射 24h 前后的反射率

Fig.3-6 Stability test: (a) reflectivity of structural color fabric before and after two months (from top to bottom, polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen/cotton);(b) reflectance of D65 light source before and after 24h irradiation

3.4.3.5 物理性能测试

（1）透气性测试

对结构色织物进行透气性测试，结果如图 3-7、表 3-1 所示。将涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉织物与结构色织物放在装有氨水的烧杯上，未经处理的织物使 pH 试纸变色的时间均为 1 s，经过结构色织物使 pH 试纸变色的时间增加 1~

3 s, 这可能是由于 PA 包覆于纤维表面, 导致纤维与纤维之间的空隙变小, 使结构色织物的透气性有一定影响。结果表明, 结构色对织物的透气性略有影响。

表 3-1 透气性测试 (pH 试纸变色时间)

Table 3-1 Permeability test (pH change time)

	透气性 (pH 试纸变色时间/s)	
	未处理的	结构色处理
涤纶	1s	4s
亚麻	1s	2s
蚕丝	1s	3s
涤/棉	1s	2s
麻/棉	1s	2s

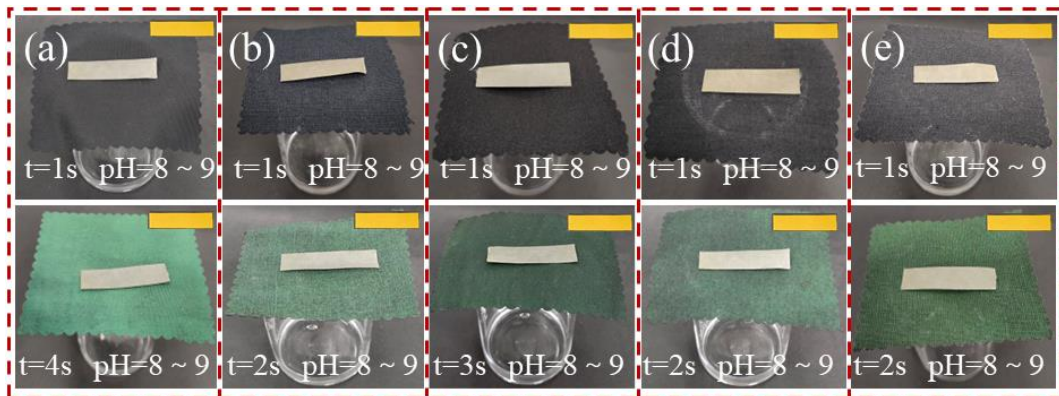


图 3-7 透气性测试: (a) 涤纶织物和涤纶结构色织物透气性测试: (b) 亚麻; (c) 蚕丝; (d) 涤/棉; (e) 麻/棉

Fig.3-7 Breathability test: (a) Breathability test of polyester fabric and polyester structural color fabric; (b) linen;(c) silk;(d) polyester/cotton;(e) linen /cotton

(2) 柔软性能测试

对结构色织物进行柔软度测试, 结果如图 3-8、表 3-2 所示。将涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉织物与结构色织物在一端的 6 cm 处进行弯折, 并测量其最高点与最低点的高度差, 对比发现, 不同种类的结构色织物较未处理的织物增高均在 3 mm 以内, 这可能是由于 PA 包覆于纤维表面, 使织物的厚度, 导致结构色处理后的织物较处理前有轻微改变。结果表明, 几种结构色织物均表现出优良的柔软性。

表 3-2 柔软度测试（高度）

Table 3-2 Flexibility test (height)

	柔软度（高度/mm）	
	未处理的	结构色处理
涤纶	15mm	16mm
亚麻	18 mm	20mm
蚕丝	18 mm	19 mm
涤/棉	19 mm	21 mm
麻/棉	21 mm	24 mm

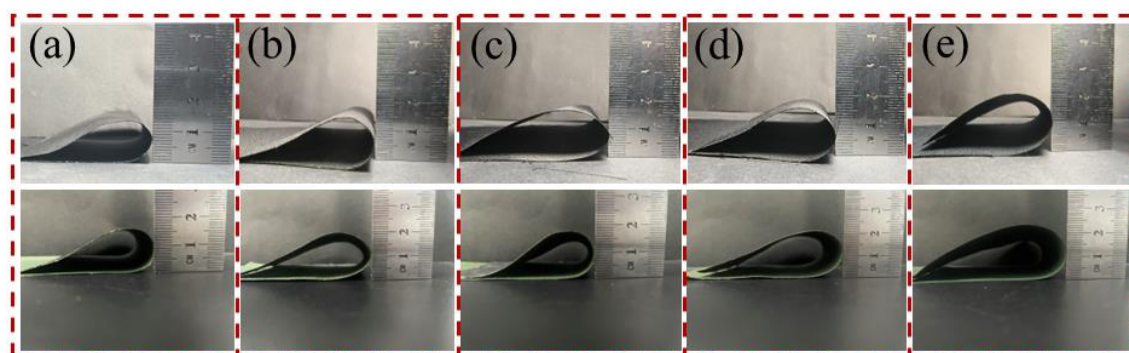


图 3-8 柔软度测试：（a）涤纶织物和涤纶结构色织物柔软度测试；（b）亚麻；（c）蚕丝；（d）涤/棉；（e）麻/棉

Fig.3-8 Softness test: (a) Polyester fabric and polyester structural color fabric softness test: (b) linen;(c) silk;(d) polyester/cotton;(e) linen /cotton

3.4.4 不同类型织物对 Cu_2O 结构色抗菌性能影响

对结构色织物进行抗菌性能测试，结果如图 3-9 所示。如图 3-9(a)所示，涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉结构色织物处理 60 min 后对大肠杆菌的抑菌率分别为 99.89%、99.92%、99.96%、99.98%和 99.98%，涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉和麻棉结构色织物处理 60 min 后对金黄色葡萄球菌的抗性分别为 99.95%、99.96%、99.97%、99.96%和 99.92%。结果表明，在不同织物上制备的 Cu_2O 结构色抗菌性能基本相同，不受织物类型的影响

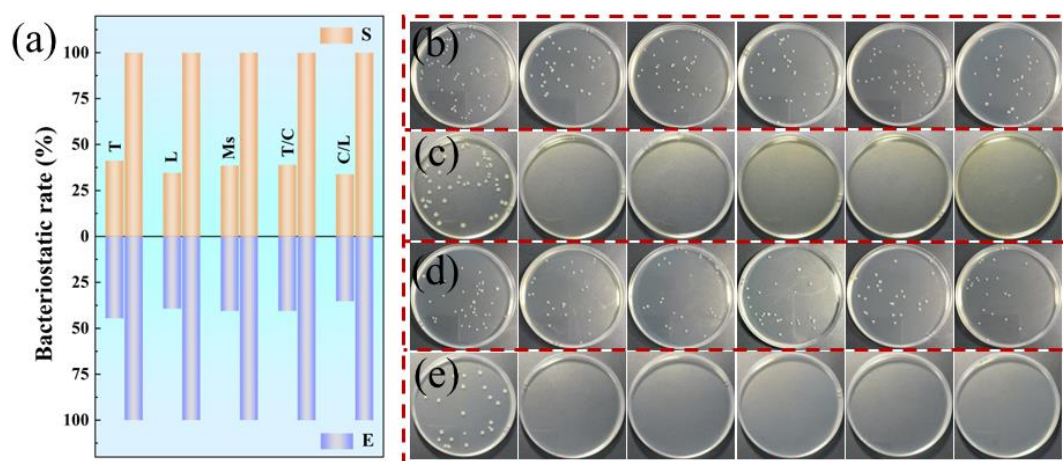


图 3-9 抗菌测试：（a）涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉结构色织物抑菌率；（b）金黄色葡萄球菌、涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉织物抗菌处理刮板；（c）金黄色葡萄球菌、涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉结构色织物抗菌处理刮板；（d）大肠杆菌、涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉织物抗菌处理刮板；（e）大肠杆菌、涤纶、亚麻、蚕丝、涤/棉、麻/棉结构色织物抗菌处理刮板

Fig.3-9 Antibacterial test: (a) Antibacterial rate of polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen/cotton fabric;(b) *S. aureus*, polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen/cotton fabric fabric antibacterial treatment scraper; (c) *S. aureus*, polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen /cotton structural color fabric fabric antibacterial treatment scraper;(d) *E. coli*, polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen/cotton fabric antibacterial treatment scraper;(e) *E. coli*, polyester, linen, silk, polyester/cotton, linen/cotton fabric antibacterial treatment scraper

3.5 本章小结

本章在第二章的基础上，采用 165 nm、190 nm、202 nm、246 nm 和 291 nm 五种不同粒径的 Cu_2O 单晶球，分别在合成纤维织物（涤纶）、天然纤维织物（亚麻）、动物纤维织物（蚕丝）和混纺纤维织物（涤/棉、麻/棉）上构建结构色，具体结果如下：

Cu_2O 单晶球在不同类型织物上均成功构建出紫色、蓝色、绿色、黄绿色和橙色五种不同颜色的结构色，由于不同类型纤维的结构、直径等不相同，导致在纤维上附着的 Cu_2O 单晶球的分布情况略有差异，导致同一粒径的 Cu_2O 单晶球在不同织物上制备出的结构色颜色出现一定的色差。由于粘合剂聚丙烯酸酯（PA）的引入， Cu_2O 单晶球可以很好的黏附在不同类型纤维织物的表面，结

构色织物均表现出优异的摩擦稳定性、耐水洗稳定性和光照稳定性，同时结构色的构建未影响纺织品的柔软性和透气性，所有结构色织物均表现出高的抗菌性能，并且抗菌性不受织物类型的影响。

第4章 Cu_2O 复合微球的制备及在白色织物上的应用

4.1 引言

结构色由于其特殊的显色机制和制备方法，较传统的印染整理成的纺织品有低污染、低能耗、颜色靓丽和永不褪色等优点，有望成为纺织品生产的高新技术。由于黑色能够吸收所有颜色的可见光，没有反射出来的可见光，因此结构色大多选择在黑色基材上进行制备。构成结构色的微纳结构在改变可见光的传播时，黑色基材吸收了所有透过微纳结构的可见光，消除了因反射产生的可见光影响结构色颜色。在一些结构色的研究中，尤其是长程无序或短程有序的非定域光子结构，会对光产生非相干散射，导致结构色的饱和度降低或呈白色。为了应对这一现象，通常会引入炭黑、油墨、氧化石墨烯和聚多巴胺等物质来提升结构色的饱和度；另一方面，还可通过将结构色的构建单元同多巴胺、吡咯等进行复合形成复合微球，从而在白色织物上构建结构色。

传统纺织品在获得靓丽颜色的同时，需要获得特殊功能则需要通过后整理的方法，这大大增加了纺织品的加工流程。然而大自然的结构色不仅具有靓丽的色彩，还具有抗菌、超疏水、抗紫外等功能，以及刺激响应的特色功能。因此对结构色的构建单元进行改性，使得其在获得靓丽色彩的同时还能获得特殊的功能。相较于传统染色工艺，使用改性结构色构建单元可是结构色纺织品在获得靓丽颜色的同时还可获得特殊的功能。

本章在第二章合成的 Cu_2O 单晶球的基础上，引入了聚多巴胺（PDA）和氢氧化锰（ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ），得到复合微球，将复合微球应用到白色涤纶上，并对复合微球结构色织物的显色性能进行了研究，对结构色的耐洗性、耐摩擦性、光照稳定性进行了研究，研究了结构色的构建对其机械性能的影响，对结构色织物的抗菌性和光催化性进行了研究。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

材料：白色涤纶织物（ 105 g/m^2 ，深圳市龙岗区鸿伟布料批发行）

本章使用的化学试剂见表 4-1 所示。

表 4-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

实验药品名称	规格	生产厂家
盐酸·多巴胺	Mw:189.64	阿拉丁试剂有限公司
三羟甲基氨基甲烷	≥99.9%	阿拉丁试剂有限公司
氯化锰	AR	成都西亚化工股份有限公司

本章使用的其他化学试剂参照表 2-1。

4.2.2 实验仪器

本章所使用的主要设备参照表 2-2 所示。

4.3 实验方法

4.3.1 Cu₂O 单晶球的制备

参照 2.3.1 Cu₂O 单晶球的制备。

4.3.2 Cu₂O@PDA、Cu₂O@Mn(OH)₂ 复合微球的制备

配置 2 wt% 的 Cu₂O 分散液。取 0.4 g Cu₂O 单晶球，加入 19.6 g 无水乙醇，采用超声处理 3 min 后，搅拌 2 h 形成均匀的分散液备用。

(1) Cu₂O@PDA 复合微球的制备

取 2 wt% Cu₂O 分散液 10 g，加入 30 g 无水乙醇搅拌均匀，加入 0.036 g 三羟甲基氨基甲烷（Tris），随后加入 0.08 g 盐酸多巴胺（DA·HCl），反应 24 h 后，使用离心机在 8000 r/min 的条件下离心 10 min，使用去离子水和无水乙醇（质量比 1:1）混合溶液洗涤 2~3 次，最后在 50 °C 的真空烘箱中烘干，即可得到 Cu₂O@PDA 复合微球。

(2) Cu₂O@Mn(OH)₂ 复合微球的制备

取 2 wt% Cu₂O 分散液 10 g，加入 60 g 无水乙醇搅拌均匀，加入 5 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP），得到溶液 A。取 0.01 g 氯化锰（MnCl₂）加入 30 g 去离子水中，得到溶液 B。将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中，得到溶液 C。使用 0.2 M 的 NaOH 溶液将溶液 C 的 pH 值调到 10~11。反应 2 h 后，使用离心机在 5000 r/min 的条件下离心 5 min，使用去离子水和无水乙醇（质量比 1:1）混合溶液洗

涤 2~3 次，最后在 50 °C 的真空烘箱中烘干，即可得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球。

4.3.3 Cu_2O 复合微球在涤纶织物上的应用

(1) 复合微球分散液的制备

首先配制质量分数为 20% 的 PA 溶液，向 40 g F50 中加入 60g 去离子水，充分搅拌两小时形成均匀的分散液。配制质量分数为 2% 的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球分散液，取 0.2 g $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球粉末加入到 9.8 g 无水乙醇中，充分搅拌得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 分散液。配置质量分数为 2% 的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球分散液，取 0.2 g $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球粉末加入到 9.8 g 无水乙醇中，充分搅拌得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 分散液。

(2) 复合微球在白色涤纶上的应用

将清洗过的白色涤纶织物固定与工作台上，首先在白色涤纶织物表面喷涂适量 PA 溶液，然后转移至烘箱中 100 °C 干燥 1 min，然后在其表面喷涂适量 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球分散液，最后转移至烘箱中 100 °C 干燥 3 min，即得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色涤纶织物。

$\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合结构色织物制备同上。

4.3.4 测试与表征

4.3.4.1 性能表征

参照 2.3.3 测试与表征。

4.3.4.2 光催化性分析

采用甲醛作为模拟物，测定 Cu_2O 结构色织物光催化效果。将 5 cm×5 cm 的 Cu_2O 结构色织物固定于 400 mm×400 mm×300 mm 的密封箱内，取 100 μL 甲醛溶液于载玻片表面，将载玻片放置于密封箱底部的风扇上部，在暗态下平衡一段时间使甲醛在密封性内均匀分布。采用 300 W 的 UV 灯距待测样 10 cm 处照射 72 h，测量照射前后箱体内部甲醛含量的变化，使用公式 (2) 进行光催化效率的计算。

$$A = \frac{C_0 - C_1}{S} \quad (2-2)$$

注：A 为单位面积结构色织物光催化甲醛的量，单位为 ppm/cm^2 ； C_0 为起始甲醛的含量；单位为 ppm ， C_1 为终末甲醛含量，单位为 ppm ；S 为结构色织物的面积，单位为 cm^2 。

4.4 结果与讨论

4.4.1 Cu_2O @PDA 复合结构色织物

4.4.1.1 Cu_2O @PDA 复合微球表征

(1) 红外光谱表征

分别对 Cu_2O 和 Cu_2O @PDA 微球进行红外测试，结果如图 4-1 所示。两条曲线在 631 cm^{-1} 处出现特征峰，对应为 Cu_2O 中 Cu-O 的伸缩振动峰，说明复合微球中含有 Cu_2O ，但 Cu_2O @PDA 曲线 631 cm^{-1} 处的特征峰明显弱于 Cu_2O 曲线，表明 Cu_2O 表面由于 PDA 的包覆导致吸收峰强度降低。两条红外光谱曲线中存在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处的多巴胺中羟基（-OH）的伸缩振动峰，多巴胺中存在胺基（-NH₂）的伸缩振动在 $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ，使得 Cu_2O @PDA 复合微球的红外光谱曲线 3450 cm^{-1} 处的吸收峰变宽变大，说明 PDA 成功包覆在 Cu_2O 的表面。

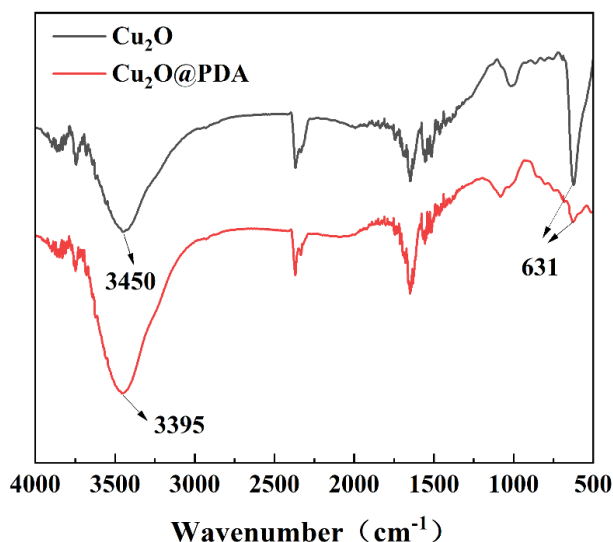


图 4-1 Cu_2O 、 Cu_2O @PDA 微球红外光谱

Fig.4-1 Infrared spectrum of Cu_2O , Cu_2O @PDA microspheres

(2) Cu_2O @PDA 复合微球晶型晶相表征

采用 XRD 对 Cu_2O 和 Cu_2O @PDA 的晶型晶相进行表征，结果如图 4-2 所示。制备的 Cu_2O 单晶球在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 、 73.6° 和

77.4° 处的特征衍射峰对应于(110)、(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的晶面，与标准 Cu_2O 数据(卡号 JCPDS05 - 0667)相吻合。 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合微球与 Cu_2O 单晶球的 XRD 衍射图谱一致，并无其他杂峰，说明制备的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 粉末与 Cu_2O 单晶球的晶相与晶型相匹配。

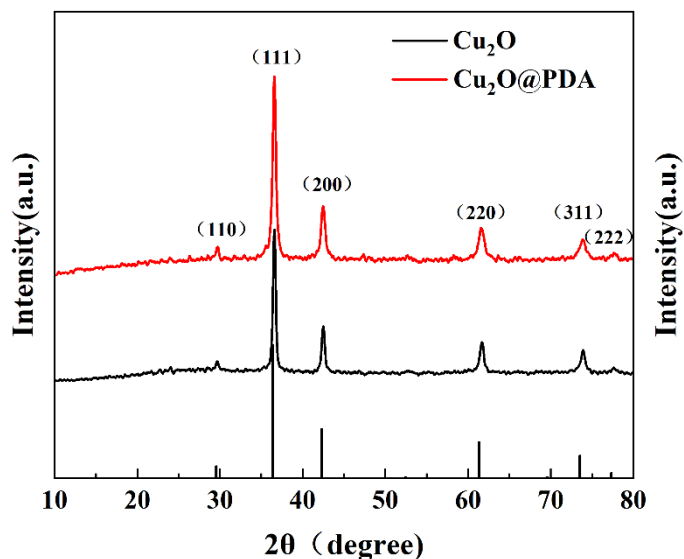


图 4-2 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 微球 XRD 图谱

Fig.4-2 XRD pattern of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ microspheres

4.4.1.2 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 结构色织物光学性能

采用 202 nm 和 246 nm 的 Cu_2O 单晶球与多巴胺按照不同的摩尔比制备 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合微球并在白色涤纶织物上构建结构色，结果如图 4-4 所示。

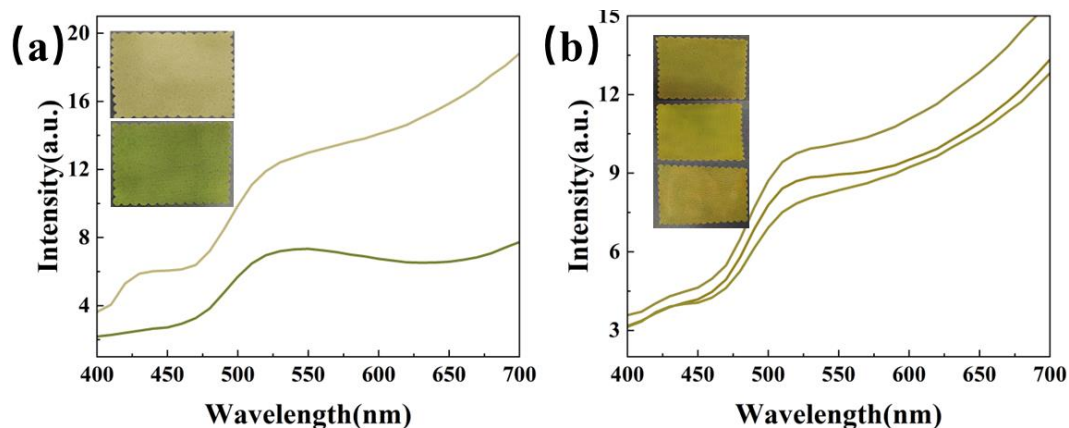


图 4-4 不同粒径 Cu_2O 和 PDA 摩尔比结构色：(a) 202nm $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 不同摩尔比结构色；
(b) 246 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 不同摩尔比结构色

Fig.4-4 Different particle size Cu_2O and PDA molar structure color: (a) 202nm $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ different molar structure color; (b) 246 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ different molar structural colors

如图 4-4(a)为 202 nm Cu_2O 单晶球与多巴胺，按照 3:10 和 6:10 的摩尔比制备的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合结构色，随着多巴胺用量的增大，结构色颜色由黄色向绿色变化。如图 4-4(b)为 246 nm 纳米 Cu_2O 单晶球与多巴胺，按照 3:10、6:10 和 9:10 的摩尔比制备的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合结构色，随着多巴胺用量的增大，结构色的颜色先由暗变亮再变暗，当比例增大到一定时，结构色的颜色变为黑色。经过对 Cu_2O 单晶球与多巴胺不同复合比例的探究，最终确定比例为 6:10。

采用沉积法和喷涂法制备复合结构色，结果如图 4-5 所示。如图 4-5(a)所示，采用 202 nm 纳米 Cu_2O 单晶球与多巴胺按 3:10 和 6:10 进行复合后，采用沉积法（圆形）和喷涂法（方形）进行结构色的制备，对比发现，采用喷涂法制备的结构色织物颜色均匀、颜色鲜艳，采用沉积法制备的结构色织物颜色暗淡、色彩不均匀。采用不同比例复合得到几种不同粒径的复合微球，经测量粒径为 712 nm、894 nm 和 955 nm，如图 4-5(b)所示，采用这三种粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合微球采用沉积法和喷涂法制备结构色，采用喷涂法制备的结构色颜色均匀，沉积法制备的结构色有明显的团聚现象、色彩不均匀。因此，本研究中采用喷涂法制备 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合结构色织物。

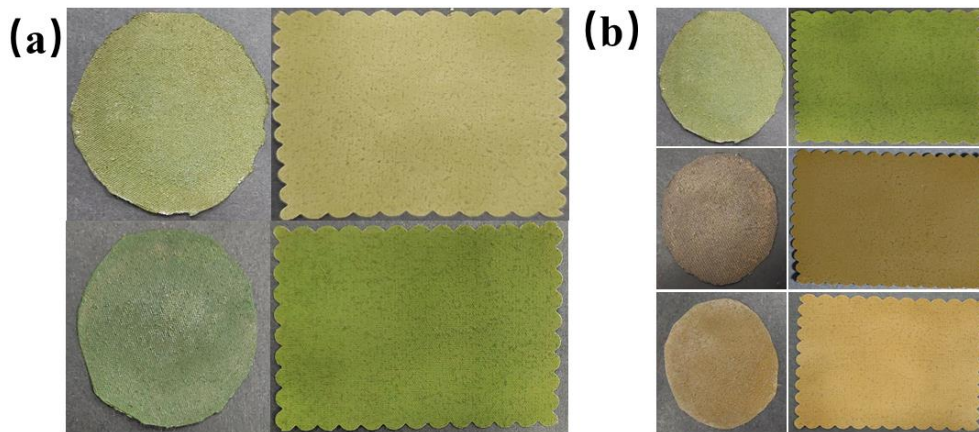


图 4-5 沉积法与喷涂法制备结构色：（a）202 nm $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 不同摩尔比沉积法（圆形）和喷涂法（方形）结构色制备；（b）712 nm、894 nm 和 995 nm 复合微球沉积法（圆形）和喷涂法（方形）结构色制备

Fig.4-5 Preparation of structural colors by deposition and spraying: (a) 202nm $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ different molar ratio deposition (round) and spraying (square) structural colors; (b) 712nm, 894nm and 995nm composite microsphere deposition (round) and spraying (square) structural color preparation

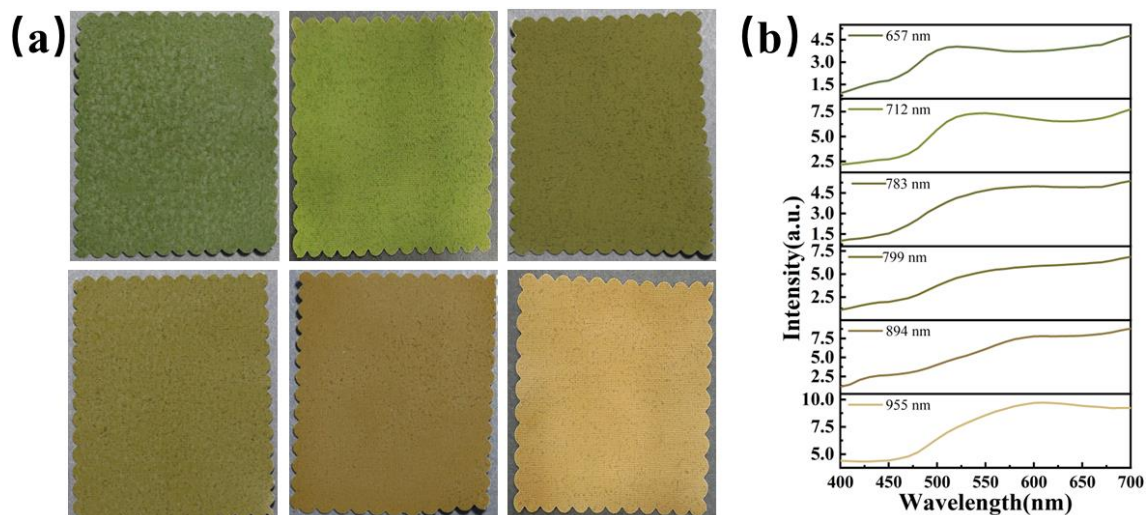


图 4-6 结构色反射率测试：（a）不同颜色结构色织物数码照片；（b）不同颜色结构色织物反射率曲线

Fig.4-6 Structural color reflectance test: (a) digital photos of fabric with different colors; (b) reflectance curve of fabric with different color structure colors

采用喷涂法制备出六种不同颜色的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合结构色织物，其照片与反射率图谱如图 4-6 所示。采用不同复合比例，得到了六种不同粒径的复合微球，分别为 657 nm、712 nm、783 nm、799 nm、894 nm 和 955 nm。如图 4-6(a) 所示，合成的六种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球，在白色涤纶上成功得到六种不同颜色的结构色，颜色区间主要分布在绿色和黄色之间，其对应的反射率如图 4-6(b) 所示。与纳米 Cu_2O 单晶球结构色反射率不同的是， $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球结构色的反射率曲线宽度较宽，无明显反射峰，说明结构色颜色的饱和度较低。

4.4.1.3 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色织物形貌特征

采用扫描电镜观察白色涤纶和结构色织物的表面微观形貌进行观察，结果如图 4-3 所示。由图 4-3(a) 可以发现，未经处理的白色涤纶表面光滑。图 4-3(b)~(f) 所示，对粒径为 657 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球制备的结构色织物采用 SEM 观察不同倍数的微观形貌， $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球大小均匀，并且均匀的分布在纤维的表面，呈现出短程无序的排列，与光子晶体结构色长程有序不同，这可能也是 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色织物呈现单一颜色无虹彩效应的原因。

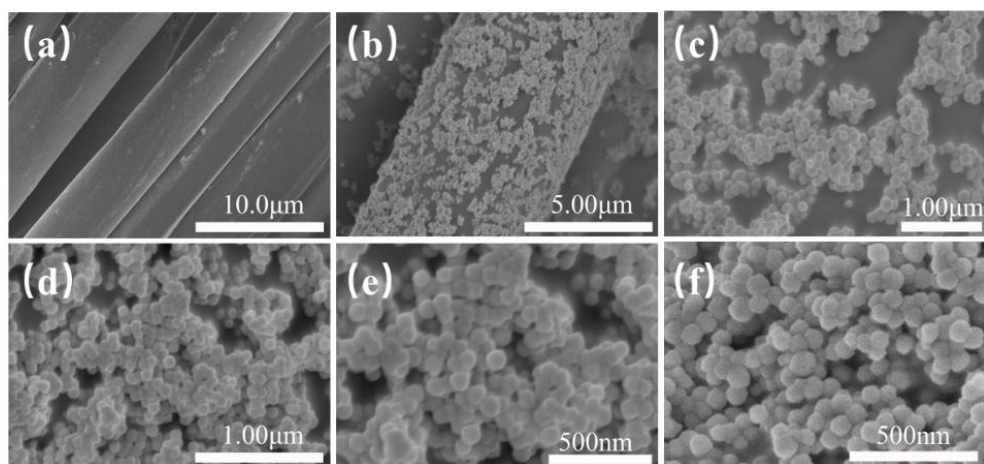


图 4-3 不同倍数结构色织物的微观形貌：（a）未处理的白色涤纶（ $\times 5k$ ）；（b）绿色 $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ 结构色电镜（ $\times 10000$ ）；（c） $\times 30000$ ；（d） $\times 50000$ ；（e） $\times 80000$ ；（f） $\times 100000$

Fig.4-3 The microstructure of fabric with different multiples of structure color: (a) untreated white polyester ($\times 5k$); (b) green $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ structural color electron microscope ($\times 10000$); (c) $\times 30000$; (d) $\times 50,000$; (e) $\times 80,000$; (f) $\times 100,000$

4.4.1.4 $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ 结构色织物性能表征

（1）摩擦性测试

对结构色织物进行摩擦性能测试，结果如图 4-7 和 4-8 所示。

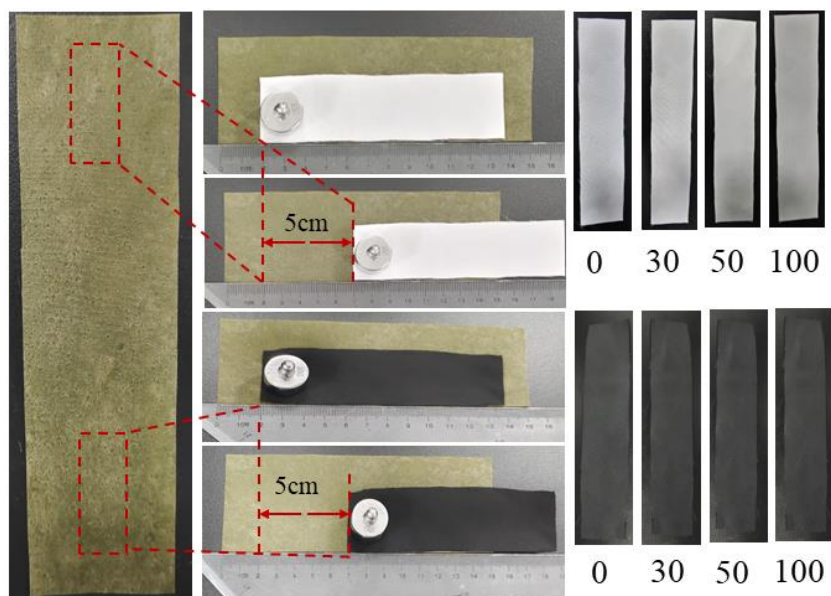


图 4-7 结构色织物摩擦测试

Fig.4-7 Structural color fabric friction test

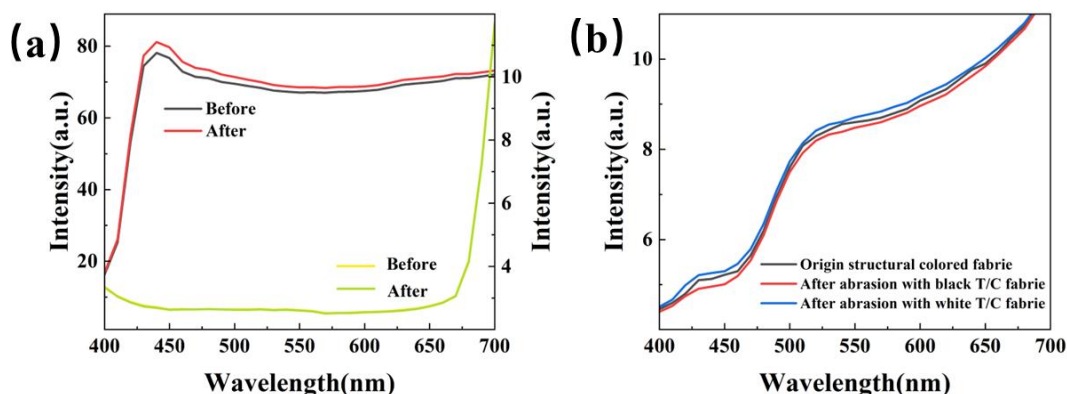


图 4-8 (a) 黑色和白色涤纶织物摩擦前后反射率; (b) 结构色织物摩擦前和使用黑色、白色涤纶织物摩擦后反射率

Fig.4-8 (a) the reflectivity of black and white polyester fabrics before and after friction; (b) reflectance of structural color fabric before friction and after friction with black and white polyester fabric

采用黑色和白色未经处理的涤纶织物, 在结构色织物表面不同的地方分别进行摩擦测试, 经过不同摩擦次数后, 结构色织物上未出现明显的摩擦痕迹, 黑色和白色涤纶表面也未出现明显 $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ 复合微球的残留。同时由图 4-8(a)所示, 摩擦部分的黑色和白色涤纶的反射率曲线未出现改变, 图 4-8(b)所示经不同摩擦次数的结构色织物较未摩擦时的反射率曲线为发生改变。因此, 复合微球结构色织物具有优良的耐摩擦牢度。

(2) 水洗牢度测试

对结构色织物进行水洗测试, 结果如图 4-9 所示。

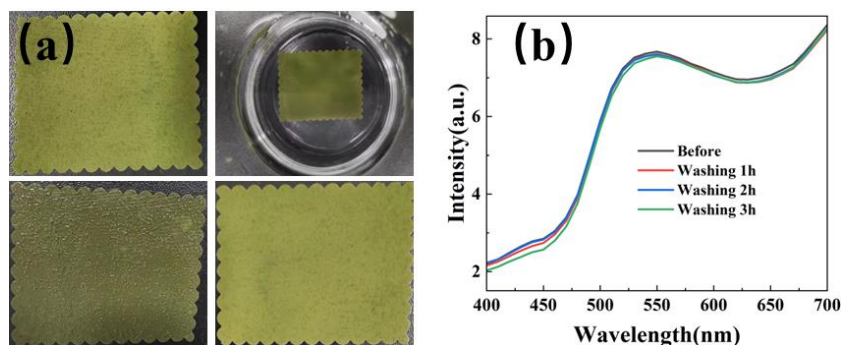


图 4-9 结构色织物水洗测试: (a) 结构色织物水洗前后数码照片; (b) 结构色织物水洗不同时间反射率

Fig.4-9 Structural color fabric washing test: (a) digital photos of structural color fabric before and after washing; (b) reflectance of structural color fabric washed at different times

由图 4-9(a)所示,洗涤前后的结构色织物颜色未出现明显的改变,结构色织物在润湿后颜色变暗,亮度降低,但烘干后又恢复到洗涤前的颜色。由图 4-9(b)所示,对洗涤不同时间的结构色织物进行反射率测试,结果如图 4-9(b)所示,洗涤不同时间后,结构色织物的反射率基本不变。结果表明结构色织物具有优异的水洗牢度。

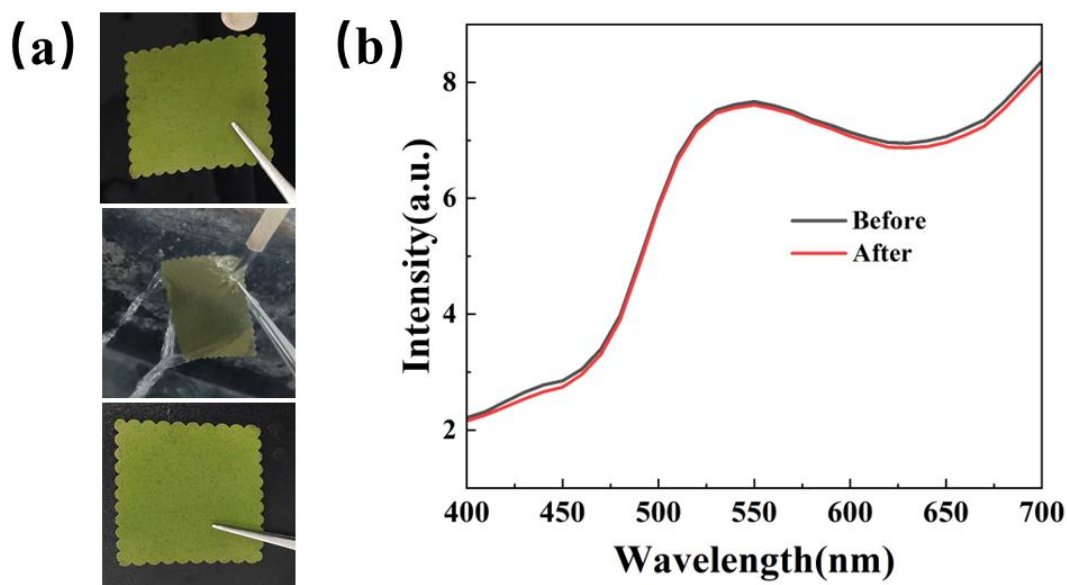


图 4-10 结构色织物淋洗测试: (a) 结构色织物淋洗前后数码照片; (b) 结构色织物淋洗前后反射率

Fig.4-10 Structural color fabric washing test: (a) digital photos before and after structural color fabric washing; (b) reflectance of structural color fabric before and after washing

对结构色织物进行淋洗测试,结果如图 4-10 所示。如图 4-10(a)所示,将结构色织物放置恒定水流下冲洗一段时间后烘干,发现淋洗前后结构色织物的颜色未出现明显改变。由图 4-10(b)所示,淋洗前后结构色织物的反射率曲线一致,未发生改变。结果表明,结构色织物具有优异的耐洗牢度。

(3) 透气性测试

对结构色织物进行透气性测试,结果如图 4-11 所示。如图 4-11(a)所示,pH 试纸在未处理的白色涤纶织物表面变色时间为 1s。如图 4-11(b)所示,pH 试纸在结构色织物表面的变色时间为 2s。结果表明,经复合微球结构色未明显改变织物的透气性能。

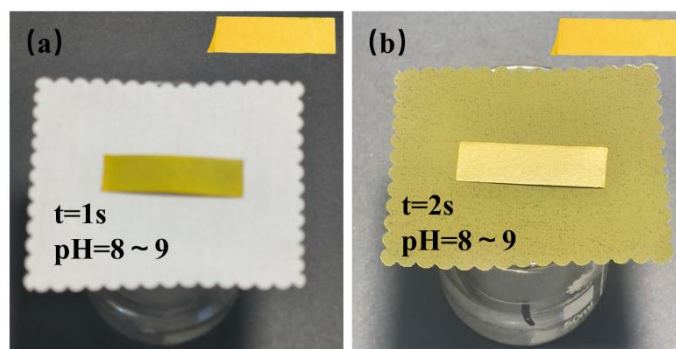


图 4-11 透气性测试：（a）白色涤纶织物；（b）结构色织物

Fig.4-11 Breathability test: (a) white polyester fabric; (b) Structural coloured fabric

（4）抗弯折性测试

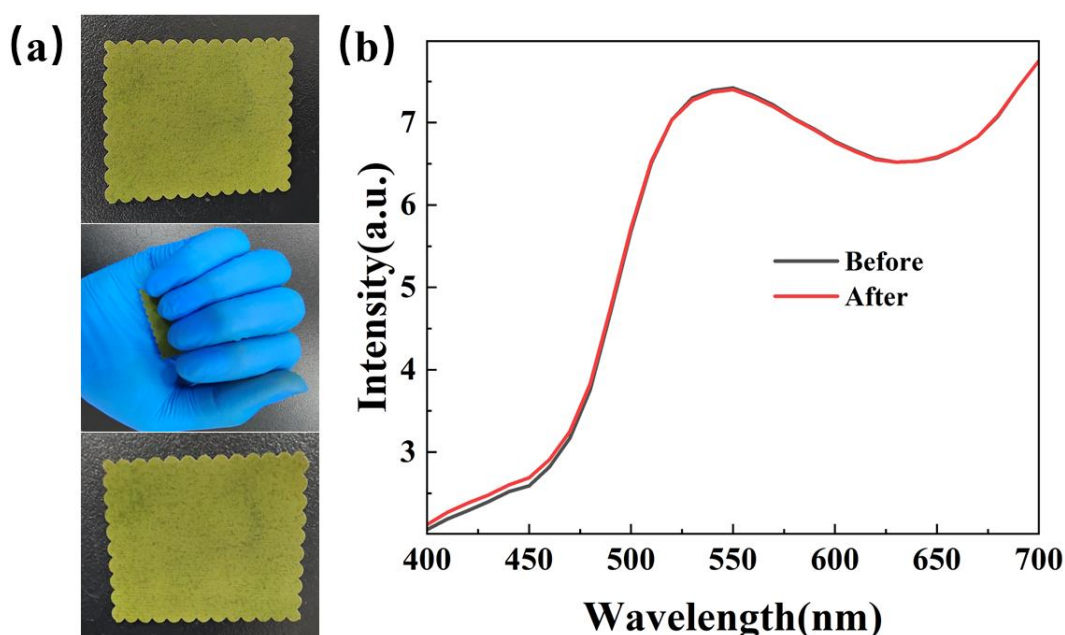


图 4-12 弯折测试：（a）结构色织物弯折前后数码图片；（b）结构色织物折痕处反射率

Fig.4-12 Bending test: (a) digital pictures before and after bending of structural color fabric; (b)

reflectance at the crease of structural color fabric

对结构色织物进行弯折测试，结果如图 4-12 所示。如图 4-12(a)所示，将结构色织物放在手上进行 100 次弯折，弯折后的结构色织物与弯折前一致，在弯折的部分未出现明显的裂痕， $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ 复合微球未出现脱落，结果表明，结构色织物具有优异的抗弯折性能。

4.4.1.5 $\text{Cu}_2\text{O@PDA}$ 结构色织物抗菌性能

对结构色织物进行抗菌性能测试，结果如图 3-13 所示。由图 4-13(a)所示，未经处理的白色涤纶织物处理 60 min 时，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌

率为 23.26% 和 38.57%。经 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球结构色织物处理 30 min 时，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率为 99.12% 和 99.15%，处理 60min 时，对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均达到 100%，对应抗菌性刮板效果图如图 4-13 (b) 所示。结果表明， $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色织物具有优异的抗菌性能。

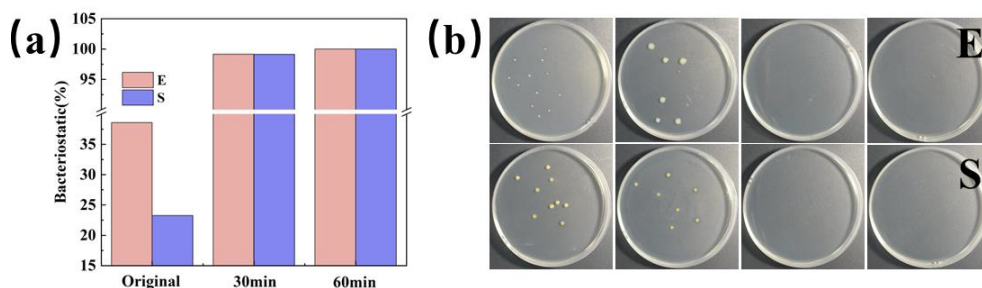


图 4-13 抗菌测试：(a) 抑菌率；(b) 原始的细菌、未处理织物、结构色织物处理 30 min 和 60 min 的刮板

Fig.4-13 Antibacterial test: (a) antibacterial rate; (b) untreated bacteria, untreated fabrics, and structural color fabrics were treated for 30min and 60min

4.4.2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合结构色织物

4.4.2.1 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球及结构色织物表征

(1) 红外光谱表征

分别对 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 微球进行红外性能表征，结果如图 4-14 所示。

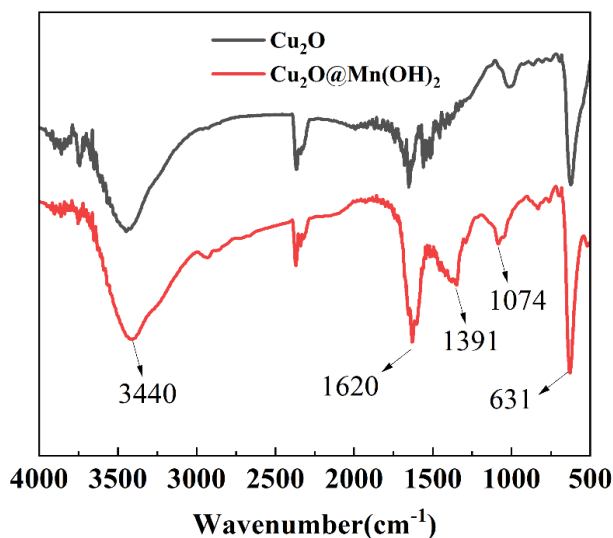


图 4-14 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 微球红外光谱

Fig.4-14 Infrared spectra of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ microspheres

两条曲线在 631 cm^{-1} 处均出现特征峰, 对应为 Cu_2O 中 Cu-O 的伸缩振动峰, 表明 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球中含有 Cu_2O 组分。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 对应的红外曲线中, 在 1620 cm^{-1} 和 3440 cm^{-1} 处的特征峰明显强于 Cu_2O 对应的红外光谱图, 这归因于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 中 -OH 的伸缩振动峰。在 1074 cm^{-1} 和 1391 cm^{-1} 处出现明显的特征峰, 对应为 Mn-OH 的伸缩振动峰。结果表明, Cu_2O 与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 成功复合得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球。

(2) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球晶型晶相表征

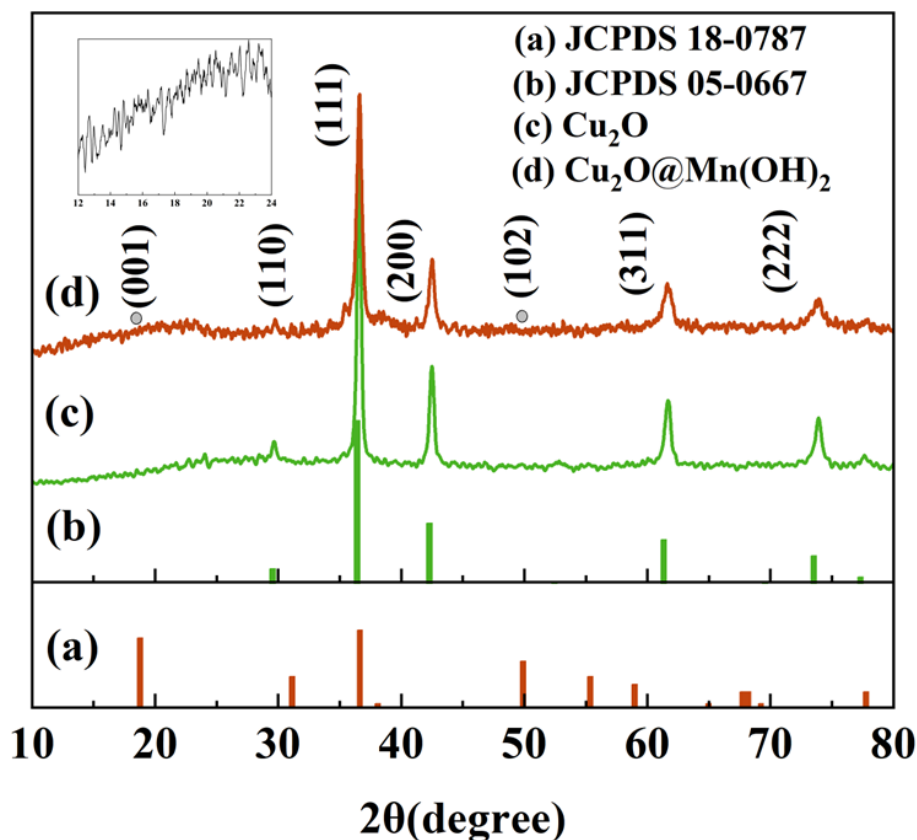


图 4-15 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 微球 XRD 图谱

Fig.4-15 XRD pattern of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ microspheres

采用 XRD 对 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的晶型晶相进行表征, 结果如图 4-15 所示。制备的 Cu_2O 单晶球在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 、 73.6° 和 77.4° 处的特征衍射峰对应于 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 的晶面, 与标准 Cu_2O 数据 (卡号 JCPDS05 - 0667) 相吻合。制备的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球相比 Cu_2O 在 $2\theta = 18.78^\circ$ 和 49.90° 处多了两个衍射峰, 这归属于

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的晶型特征, 与标准 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 数据 (卡号 JCPDS18 - 0787) 相吻合。结果表明, 成功制备得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球。

4.4.2.2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物光学性能

采用喷涂法制备出四种不同颜色的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合结构色织物, 其数码图片与反射率图谱如图 4-16 所示。如图 4-16(a)所示, 采用不同的合成工艺制备了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球, 在白色涤纶织物成功得到棕色、浅棕色、浅橙色和橙色四种不同的颜色, 由于复合微球不是规则的球形, 导致得到的颜色比较接近, 亮度低。如图 4-16(b)所示, 对应结构色织物的反射率均无明显反射峰。结果表明, 结构色颜色的饱和度低。

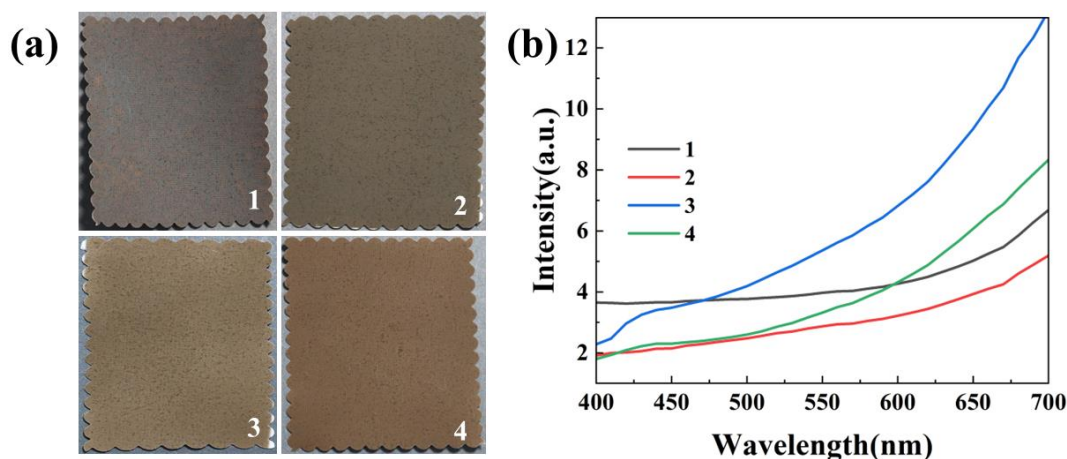


图 4-16 结构色反射率测试: (a) 不同颜色结构色织物数码照片; (b) 不同颜色结构色织物反射率曲线

Fig.4-16 Structural color reflectance test: (a) digital photos of fabric with different colors; (b) reflectance curve of fabric with different color structure colors

4.4.2.3 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物形貌特征

采用扫描电镜观察白色涤纶和结构色织物的表面微观形貌进行观察, 结果如图 4-17 所示。由图 4-17(a)可以发现, 未经处理的白色涤纶表面光滑。图 4-17(b)~(f)所示, 随着观测倍数的增加, 发现 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球表面呈不规则形状, 不再是球形, 同时在织物的表面呈现出短程无序的排列。以 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球在白色涤纶织物上构建结构色颜色较少, 由于 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球不是球形, 不能形成强的 Mie 散射, 因此不能有效形成颜色靓丽的结构色。

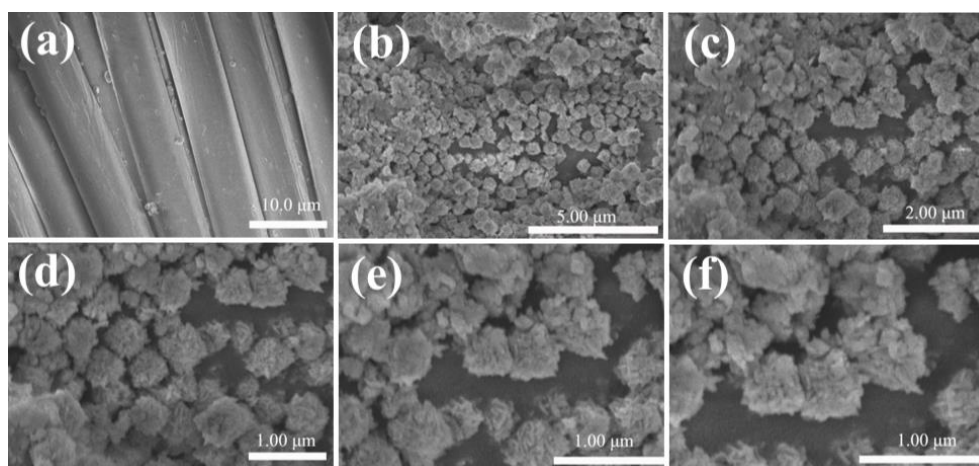


图 4-17 不同倍数结构色织物的微观形貌：（a）未处理的白色涤纶（ $\times 5k$ ）；（b） $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色电镜（ $\times 10000$ ）；（c） $\times 20000$ ；（d） $\times 30000$ ；（e） $\times 40000$ ；（f） $\times 50000$

Fig.4-17 The microstructure of fabric with different multiples of structure color: (a) untreated white polyester ($\times 5k$); (b) $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ structural color electron microscopy ($\times 10000$); (c) $\times 20000$; (d) $\times 30,000$; (e) $\times 40000$; (f) $\times 50000$

4.4.2.4 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物性能表征

4.5.3.1 水洗牢度测试

对结构色织物进行水洗和淋洗性能测试，结果如图 4-18 所示。

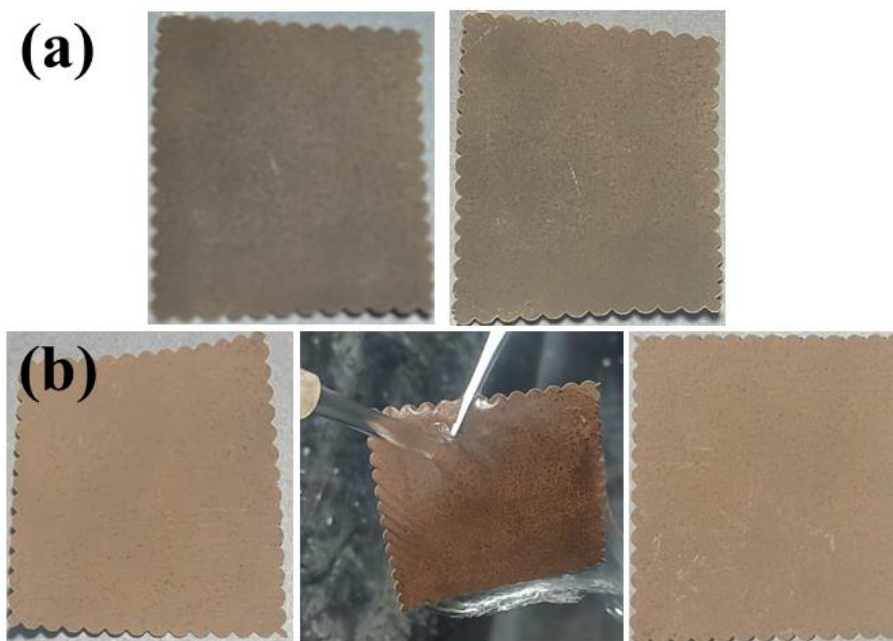


图 4-18 水洗牢度测试：（a）水洗；（b）淋洗

Fig.4-18 Washing fastness test: (a) washing; (b) rinse

如图 4-18(a)所示, 将结构色织物浸没水中后, 结构色织物的颜色变为黑色, 水洗一段时间后烘干, 结构色织物又恢复到原来的颜色, 相较水洗前无明显变化。如图 4-18(b)所示, 将结构色织物置于恒定的水流下冲洗, 在结构色织物润湿后, 和完全浸没在水中不同的, 润湿后的结构色颜色变深, 冲洗一段时间后后烘干, 又恢复到淋洗前的颜色。结果表明, 该结构色织物具有良好的水洗牢度。

4.5.3.2 抗弯折性测试

对结构色织物进行弯折测试, 结果如图 4-19 示。将结构色织物放在手上进行 100 次弯折, 弯折后的结构色织物与弯折前一致, 在弯折的部分未出现明显的裂痕, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球未出现脱落, 结果表明, 结构色织物具有优异的抗弯折性能。



图 4-19 弯折测试

Fig.4-19 Bending test

4.5.3.3 透气性测试

对结构色织物进行透气性测试, 结果如图 4-20 所示。

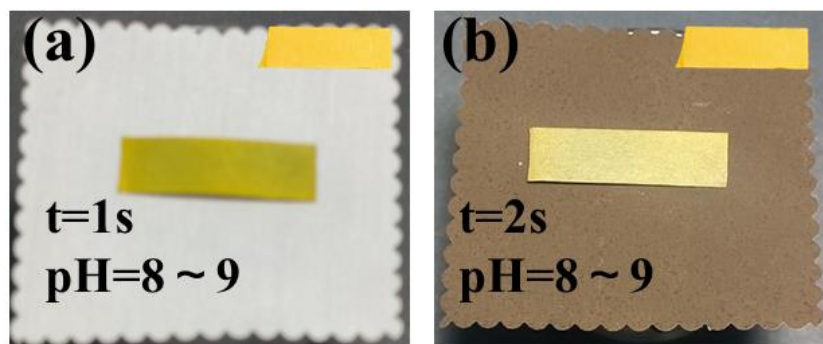


图 4-20 透气性测试: (a) 白色涤纶织物; (b) 结构色织物

Fig.4-20 Breathability test: (a) white polyester fabric; (b) Structural coloured fabric

如图 4-20(a)所示, pH 试纸在未处理的白色涤纶织物表面变色时间为 1s。如图 4-20(b)所示, pH 试纸在结构色织物表面的变色时间为 2 s。结果表明, 经结构色的制备未明显改变纺织品的透气性能。

4.4.2.5 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物抗菌性能

对结构色织物进行抗菌性能测试, 结果如图 3-21 所示。由图 4-21(a)所示, 未经处理的白色涤纶织物处理 60 min 时, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率为 23.26%和 38.57%, 结构色织物在处理 30 min 时, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率为 97.56 和 99.56%, 在处理 60 min 时, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率均达到 100%, 对应抗菌性刮板效果图如图 4-21 (b) 所示。结果表明, 该结构色织物具有优异的抗菌性能。

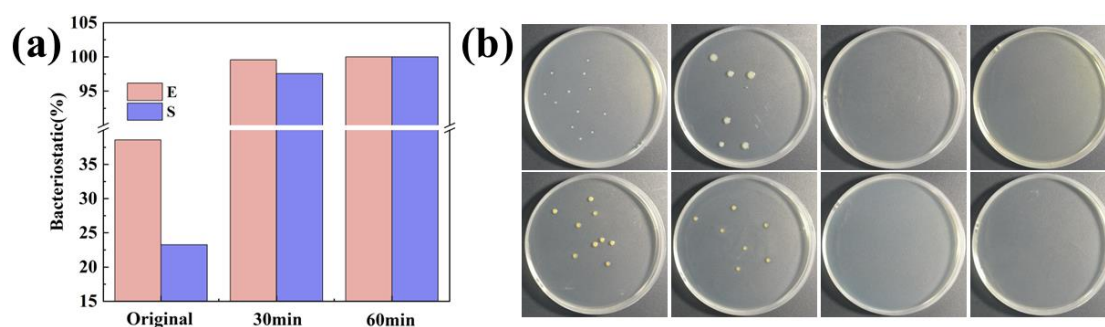


图 4-21 (a) 抑菌率; (b) 原始的细菌、未处理织物、结构色织物处理 30 min 和 60 min 的刮板

Fig.4-21 Antibacterial test: (a) antibacterial rate; (b) untreated bacteria, untreated fabrics, and structural color fabrics were treated for 30min and 60min

4.4.2.6 结构色光催化性能表征

对结构色织物进行光催化分解甲醛的性能进行测试, 结果如图 4-22 所示。首先采用直径为 202 nm 的 Cu_2O 单晶球制备得到的绿色结构色织物(尺寸)进行光催化甲醛测试, 将其放在组装好的光催化装置中, 测定得到的光催化甲醛残余率如图 4-22(a)所示, 随着时间的增加, 装置中的甲醛含量不断下降, 下降的速率随时间的增加而逐渐减慢, 在 72 h 时甲醛去除效果趋于稳定。针对 202 nm、246 nm、261 nm 和 292 nm 的 Cu_2O 结构色织物进行光催化性能的测试, 经测定光催化甲醛的效率分别为 47.70 ppm/m²、46.62 ppm/m²、46.63 ppm/m² 和 41.25 ppm/m², 随着 Cu_2O 单晶球直径的增大, 结构色织物光催化甲醛的效果逐渐减

弱，这可能是随着粒径的增大， Cu_2O 单晶球与甲醛的接触面积减小，进而导致光催化效果有微弱的下降。粒径为 722 nm 的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合微球制备的结构色织物光催化甲醛的效率为 $35.12\text{ppm}/\text{m}^2$ ，颜色为橙色的 $\text{Cu}_2\text{O}@Mn(\text{OH})_2$ 结构色织物光催化甲醛的效率为 $127.20\text{ppm}/\text{m}^2$ 。 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 光催化甲醛的效率下降可能是因为 PDA 将 Cu_2O 包覆，减少了甲醛气体与 Cu_2O 直接接触的面积，进而导致光催化甲醛的效率下降。 $\text{Cu}_2\text{O}@Mn(\text{OH})_2$ 光催化甲醛的效率显著增大可能是在 Cu_2O 的表面引入光催化效果强于 Cu_2O 的 $Mn(\text{OH})_2$ 进而提高了光催化甲醛分解效率。结果表面， Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@Mn(\text{OH})_2$ 结构色织物均表现出优异的光催化分解甲醛的效果。

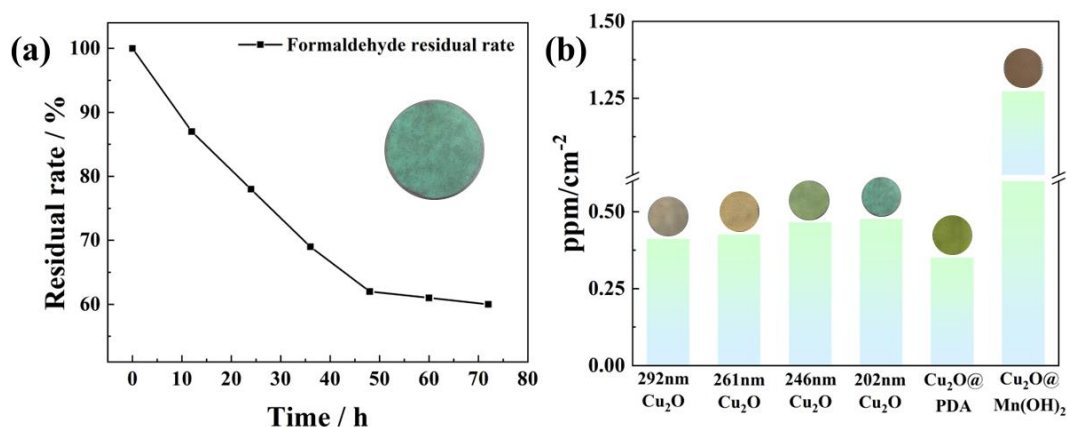


图 4-22 光催化性能测试：（a）直径为 202 nm 的 Cu_2O 结构色光催化甲醛残留曲线；（b）不同结构色织物单位面积光催化甲醛量

Fig.4-22 Photocatalytic performance test: (a) The photocatalytic formaldehyde residue curve of Cu_2O structure color with a diameter of 202nm; (b) The amount of photocatalytic formaldehyde per unit area of fabrics with different structural colors

4.5 本章小结

本章在第二章的基础上，采用不同粒径的 Cu_2O 单晶球与 PDA 和 $Mn(\text{OH})_2$ 进行复合得到 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@Mn(\text{OH})_2$ 复合微球，在白色涤纶织物上成功构建结构色，具体结果如下：

（1）成功合成了 657 nm、712 nm、783 nm、799 nm、894 nm 和 955 nm 六种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@PDA$ 复合微球，并成功在白色涤纶织物得到六种不同颜色的结构色颜色。所制备的结构色织物具有高的稳定性，结构色的制备未改变织

物原始的透气性能，在 60 min 处理时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率达到 100%。

(2) 制备了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球，通过 SEM 测试发现复合微球是不规则的球形， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 包覆在 Cu_2O 的表面，在白色涤纶织物上成功构建得到四种颜色相近的结构色。所制备的结构色织物稳定性高，结构色的制备未改变织物原始的透气性能，在 60 min 处理时对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌率达到 100%。

(3) 对所制备的 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物进行光催化分解甲醛测试，织物大小为 3×4 cm，发现在 72 h 分解达到平衡， Cu_2O 结构色织物的光催化分解效率随 Cu_2O 单晶球直径的增大而减小，复合后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色织物的光催化效率略低于 Cu_2O 结构色织物的光催化效率，为 35.12 ppm/m²，复合后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物的光催化效率显著高于 Cu_2O 结构色织物的光催化效率，为 127.20 ppm/m²。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文以 Cu_2O 单晶球为基础构建单元, 研究在纺织品上仿生构建结构色, 以为纺织品着色提供一种新途径。以简单的制备工艺, 制备得到颜色靓丽、性能稳定的结构色, 探究了不同类型纺织品对结构色显色性能及织物本身物理性能的影响, 探究了 Cu_2O 与多巴胺和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的复合微球在白色涤纶上构建结构色的效果, 研究了不同类型结构色的物理性能及化学稳定性, 探究了结构色批量化、图案化制备的可行性, 并研究了结构色织物的抗菌性能和光催化甲醛性。具体研究结论如下:

(1) 采用醋酸铜为铜源制备 Cu_2O , 柠檬酸三钠为形貌导向剂, 聚乙烯吡咯烷酮为封端剂, 成功制备出了 165nm、177nm、190nm、202nm、246nm、261nm 和 292nm 不同粒径的 Cu_2O 单晶球, 在黑色涤纶织物上得到紫色、蓝色、绿色、黄绿色和橙色五种不同颜色的结构色, 在黑色涤/棉织物上得到亮紫色、紫红色、浅蓝色、深绿色、草绿色和黄色六种不同颜色的结构色。结构色织物具有优异的耐摩擦、耐水洗牢度, 具有高的稳定性。在同一织物的不同面可获得颜色不同、不同的简单图案, 也可获得大尺寸的复杂图案, 并且结构色织物对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌具有优异的抗菌效果, 抗菌效果随 Cu_2O 直径的增大而减小。

(2) 在合成不同尺寸 Cu_2O 单晶球的基础上, 分别在合成纤维纺织品(涤纶)、天然纤维素纤维纺织品(亚麻)、蛋白质纤维纺织品(蚕丝)和混纺纤维纺织品(涤/棉、麻/棉)上构建结构色, 成功得到紫色、蓝色、绿色、黄绿色和橙色五种不同颜色的结构色。由于构成不同织物的纤维尺寸、纤维的排列方式等不同, 导致在纤维上附着的 Cu_2O 单晶球的分布情况略有差异, 导致同一尺寸的 Cu_2O 单晶球在不同织物上制备出的结构色颜色出现一定的色差。所有结构色织物均表现出优异的摩擦稳定性、耐水洗稳定性、光照稳定性、透气性和柔软度, 所有类型的结构色织物均表现出优异的抗菌效果。

(3) 将不同粒径的 Cu_2O 单晶球与 PDA 进行复合得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球, 并实现了在白色涤纶上构建得到结构色。成功合成了 657 nm、712 nm、783 nm、799 nm、894 nm 和 955 nm 六种不同粒径的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 复合微球, 并成功在白色涤纶织物得到六种不同颜色的结构色颜色。所制备的结构色织物具有高的稳定性, 结构色的制备未改变织物原始的透气性能。将不同粒径的 Cu_2O 单晶球与 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 进行复合得到 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 复合微球, 成功得到四种不同颜色的结构色。通过 SEM 测试发现复合微球是不规则的球形, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 包覆在 Cu_2O 的表面, 因此在白色涤纶织物上构建得到的结构色颜色接近且颜色较深。所制备的结构色织物稳定性高, 结构色的制备未改变织物原始的透气性能。

(4) 对所制备的 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物进行光催化分解甲醛测试发现, Cu_2O 单晶球结构色织物对甲醛在 72 h 达到平衡, 并且转换率为 40%左右, 同时随着 Cu_2O 单晶球直径的增大, 光催化分解甲醛的效率缓慢下降, 这是由于粒径的增大减小了 Cu_2O 与甲醛的接触面积导致。复合后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{PDA}$ 结构色织物的光催化效率略低于 Cu_2O 结构色织物的光催化效率, 光催化甲醛的效率下降是因为 PDA 将 Cu_2O 包覆, 减少了甲醛气体与 Cu_2O 直接接触的面积, 进而导致光催化甲醛的效率下降, 为 35.12 ppm/m²。复合后 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Mn}(\text{OH})_2$ 结构色织物的光催化效率显著高于 Cu_2O 结构色织物的光催化效率, 为 127.20 ppm/m², 在 Cu_2O 的表面引入光催化效果强于 Cu_2O 的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 进而提高了光催化甲醛分解效率。

5.2 展望

随着对结构色的深入研究, 各式各样的结构色被人们所了解, 但是大多因为复杂的制备工艺、高的成产成本等未能进入实际应用阶段, 本课题研究的 Cu_2O 结构色, 制备工艺简单, 成本低廉, 性能稳定, 可图案化制备, 同时还兼具优异的抗菌性和光催化甲醛性能。然而由于本人时间、知识储备以及时间原因, 后续还有工作有待进一步研究, 具体如下:

(1) Cu_2O 单晶球的制备在实验室完成小批量的制备, 也探讨了产业化应用的可能, 但未能实现企业中大批量制备单晶球, 后续可与企业合作, 完成中试等后续一系列的企业生产可行性研究, 真正实现该项技术的产业化利用。

(2) Cu_2O 结构色的长时间稳定性有待进一步提高, 本文耐氧化稳定性测试时间短, 未能长时间测试, 后续可通过在 Cu_2O 结构色织物表面构建涂层等增加其稳定性, 进一步满足其产业化应用的潜力。

参考文献

- [1] 陈倩. 节能降耗助力印染行业绿色转型[J]. 经贸实践, 2023, (07): 57-58.
- [2] Yang B, Cheng H, Chen S, et al. Structural colors in metasurfaces: principle, design and applications[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019, 3(5): 750-761.
- [3] Gong J, Wang F, Ren Y, et al. Preparation of biomass pigments and dyeing based on bioconversion[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 182: 301-312.
- [4] Zhu X, Wei T, Shawkey M D, et al. Bioinspired fabrication of noniridescent structurally colored cotton fabric based on polystyrene@polycaffeic acid particles[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 176: 114419.
- [5] Fu G, Zhang X, Chu X, et al. Rapid fabrication of photonic crystal patterns with iridescent structural colors on textiles by spray coating[J]. Dyes and Pigments, 2021, 195: 109747.
- [6] Dumanli A G, Savin T. Recent advances in the biomimicry of structural colours[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(24): 6698-6724.
- [7] Forster J D, Noh H, Liew S F, et al. Biomimetic isotropic nanostructures for structural coloration[J]. Advanced Material, 2009. 22:2939–2944
- [8] Ketema A, Worku A. Review on intermolecular forces between dyes used for polyester dyeing and polyester fiber[J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 1-7.
- [9] Kan C W, Man W S. Pigment dyeing of atmospheric pressure plasma-treated cotton fabric[J]. Applied Sciences, 2018, 8(4): 552.
- [10] 周敬伊, 王慧, 杨辉宇, 等. 光子晶体结构色织物研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(10): 15.
- [11] 崔海瑛. 薄膜干涉研究[J]. 大庆师范学院学报, 2018, 38(6): 33-35.

- [12] Zhuang G, W, Zhang Y, et al. Optical properties of silk fabrics with (SiO₂/polyethyleneimine) n film fabricated by electrostatic self-assembly[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(18): 1914-1924.
- [13] 鲁一清, 顾菊观. 薄膜干涉与可见度的讨论[J].物理通报, 2014. (3):23-26.
- [14] Eyckens D J, Arnold C L, Randall J D, et al. Fiber with butterfly wings: creating colored carbon fibers with increased strength, adhesion, and reversible malleability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(44): 41617-41625.
- [15] 宋心远, 沈煜如. 结构生色和纺织品生态着色(一)[J].上海染料, 2006, 33(1):1-6.
- [16] 张骛, 袁伟, 周宁,等. 结构生色及其染整应用前景(一)[J].印染, 2012, 38(13): 44-47.
- [17] 方子鑫, 闫宗瑶, 刘建勇. 结构生色及其在纺织领域的应用[J].印染, 2021, 47(01):74-80.
- [18] 王晓辉, 刘国金, 邵建中. 纺织品仿生结构生色[J].纺织学报,2021, 42(12):1-14.
- [19] 方子鑫. 基于磁控溅射方法的织物基结构色制备及影响因素研究[D].天津工业大学, 2022.
- [20] Parker A R. Discovery of functional iridescence and its coevolution with eyes in the phylogeny of Ostracoda (Crustacea)[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences, 1995, 262(1365): 349-355.
- [21] 邵起生.动物的体色[J].生物学通报, 1995, 30(10):3.
- [22] 韩志武, 邬立岩, 邱兆美,等. 紫斑环蝶鳞片的微结构及其结构色[J].科学通报, 2008, 53(22):5.
- [23] 贾天卿, 李进需, 李海章. 光子晶体简介[J]. 安阳师范学院学报, 2000 (4): 18-20.

- [24] Zhang J, Sun Z, Yang B. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009, 14(2): 103-114.
- [25] González-Urbina L, Baert K, Kolaric B, et al. Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals[J]. *Chemical reviews*, 2012, 112(4): 2268-2285.
- [26] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(20): 2059.
- [27] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(23): 2486.
- [28] von Freymann G, Kitaev V, Lotsch B V, et al. Bottom-up assembly of photonic crystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2528-2554.
- [29] 左丽娜, 彭瑜, 郭贺虎, 等. 基于多维光子晶体及非晶光子晶体的结构色构筑研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2019, 27(6): 1-15.
- [30] Miguez H , Lopez C .Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres[J].*Applied Physics Letters*, 1997, 71: 1148-1150.
- [31] 宋明丽, 王小平, 王丽军, 等. 光子晶体制备及其应用研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(7): 22-27.
- [32] Fenzl C, Hirsch T, Wolfbeis O S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(13): 3318-3335.
- [33] Morehouse N I, Rutowski R L. Comment on “Floral iridescence, produced by diffractive optics, acts as a cue for animal pollinators”[J]. *Science*, 2009, 325(5944): 1072-1072.
- [34] Kee C S, Ko D K, Lee J. Photonic band gaps of two-dimensional ZnO nanorod photonic crystals[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38(21): 3850.

- [35] Gao X, Yan X, Yao X, et al. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2213-2217.
- [36] Braun P V, Rinne S A, García - Santamaría F. Introducing defects in 3D photonic crystals: state of the art[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(20): 2665-2678.
- [37] Parker A R, Welch V L, Driver D, et al. Opal analogue discovered in a weevil[J]. *Nature*, 2003, 426(6968): 786-787.
- [38] 刘国金.纺织基材上纳米微球自组装仿生光子晶体结构生色研究[D].浙江理工大学,2017.
- [39] 郭敏,闫诚实,戴瑞.漫谈光的散射等光学现象——古今诗人对天空光现象文学描述的解读[J].*物理通报*, 2016, 35(4): 119-122.
- [40] 韩朋帅,鲁鹏,刘国金,等.纺织品结构生色的研究进展[J].*丝绸*, 2021, 58(3): 41-50.
- [41] Young A T. Rayleigh scattering[J]. *Applied optics*, 1981, 20(4): 533-535.
- [42] Bates D R. Rayleigh scattering by air[J]. *Planetary and Space Science*, 1984, 32(6): 785-790.
- [43] Wiscombe W J. Improved Mie scattering algorithms[J]. *Applied optics*, 1980, 19(9): 1505-1509.
- [44] Nussenzveig H M, Wiscombe W J. Efficiency factors in Mie scattering[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(18): 1490.
- [45] Braun P V. Colour without colourants[J]. *Nature*, 2011, 472(7344): 423-424.
- [46] Kinoshita S, Yoshioka S, Miyazaki J. Physics of structural colors[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2008, 71(7): 076401.
- [47] Kinoshita S, Yoshioka S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure[J]. *ChemPhysChem*, 2005, 6(8):

1442-1459.

[48] 贾嘉. 溅射法制备纳米薄膜材料及进展[J]. 半导体技术, 2004, 29(7): 70-73.

[49] 张以忱. 真空技术及应用系列讲座 第十八讲 真空蒸发镀膜[J]. 真空, 2013, 50(1): 95-96.

[50] 田民波. 溅射镀膜的特点和应用 (一)[J]. 稀有金属, 1987, 11(1): 35-40.

[51] 魏取福,袁小红,李国辉等.一种采用磁控溅射技术在织物表面制备纳米薄膜实现结构色的方法[P].中国专利,2016-08-17.

[52] 蔡珍.磁控溅射镀色织物制备及其色牢度研究[D].五邑大学,2018.29-35.

[53] 叶丽华,杜文琴.结构色织物的光学性能[J].纺织学报,2016,37(08):83-88.

[54] Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33(4): R17-R32.

[55] Zheng H, Liu X, Fang Y, et al. Construction of the Photonic Crystal Structural Colors with High Colorfastness Using the Novel Synthesis Adhesive[C] Materials Science and Engineering, 2019, 585(1): 012048.

[56] Li Q, Zhang Y, Shi L, et al. Additive mixing and conformal coating of noniridescent structural colors with robust mechanical properties fabricated by atomization deposition[J]. ACS nano, 2018, 12(4): 3095-3102.

[57] 周航.超声喷涂制备结构色薄膜及其性能研究[D].大连理工大学,2020.18-28

[58] Li Y, Chai L, Wang X, et al. Facile fabrication of amorphous photonic structures with non-iridescent and highly-stable structural color on textile substrates[J]. Materials, 2018, 11(12): 2500.

[59] Meng F, Umair M M, Iqbal K, et al. Rapid fabrication of

noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self-healing properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13): 13022-13028.

[60] Zeng Q, Ding C, Li Q, et al. Rapid fabrication of robust, washable, self-healing superhydrophobic fabrics with non-iridescent structural color by facile spray coating[J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8443-8452.

[61] Wang C, Lin X, Schäfer C G, et al. Spray synthesis of photonic crystal based automotive coatings with bright and angular-dependent structural colors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(9): 2008601.

[62] 贾彦荣. 基于薄膜干涉的 SiO_2/PEI 、 ZnO/PSS 及 SiO_2/ZnO 复合膜的结构色研究[D].浙江理工大学,2015.26-41.

[63] Zhuang G, Zhang Y, Jia Y, et al. Preperation of monodispersed SiO_2 particles for electrostatic self-assembly of SiO_2/PEI thin film with structural colors on polyester fabrics[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15: 2118-2123.

[64] Zhuang G, Ping W, Zhang Y, et al. Optical properties of silk fabrics with $(\text{SiO}_2/\text{polyethyleneimine})_n$ film fabricated by electrostatic self-assembly[J]. Textile Research Journal, 2016, 86(18): 1914-1924.

[65] Yang H, Li K, Liu W, et al. Development of structural colored cotton fabric via the layer-by-layer electrostatic self-assembling of SiO_2 nanoparticles[J]. Cellulose, 2020, 27: 4133-4144.

[66] 张云, 平伟, 庄广清, 等. 薄膜干涉结构生色蚕丝织物的研制[J].蚕业科学, 2015, 41(1): 100-106.

[67] 吴玉江. SiO_2 胶体微球的制备及其在纺织品上自组装结构生色中的应用[D]. 浙江理工大学, 2016.6-13.

[68] 付国栋, 刘国金, 黄江峰, 等. 具有光子晶体结构色的蚕丝织物制备及性能表征[J].蚕业科学, 2013, 39(3): 557-561.

[69] Liu G, Shao J, Zhang Y, et al. Self-assembly behavior of polystyrene/methacrylic acid (P (St-MAA)) colloidal microspheres on

polyester fabrics by gravitational sedimentation[J]. The Journal of The Textile Institute, 2015, 106(12): 1293-1305.

[70] Liu G, Zhou L, Wang C, et al. Study on the high hydrophobicity and its possible mechanism of textile fabric with structural colors of three-dimensional poly (styrene-methacrylic acid) photonic crystals[J]. RSC Advances, 2015, 5(77): 62855-62863.

[71] Gao W, Rigout M, Owens H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum[J]. Applied Surface Science, 2016, 380: 12-15.

[72] Gomes P, Tama D, Carvalho H, et al. Resistance variation of conductive ink applied by the screen printing technique on different substrates[J]. Coloration Technology, 2020, 136(2): 130-136.

[73] Zhou C, Qi Y, Zhang S, et al. Rapid fabrication of vivid noniridescent structural colors on fabrics with robust structural stability by screen printing[J]. Dyes and Pigments, 2020, 176: 108226.

[74] Meng Y, Tang B, Ju B, et al. Multiple colors output on voile through 3D colloidal crystals with robust mechanical properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(3): 3024-3029.

[75] Novi V T, Gonzalez A, Brockgreitens J, et al. Highly efficient and durable antimicrobial nanocomposite textiles[J]. Scientific reports, 2022, 12(1): 17332.

[76] Zhang S, Cui C, Zhang F, et al. Flexible coated textile with remarkable passive daytime radiative cooling, UV resistance and hydrophobicity performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 108005.

[77] Fang Y , Liu X , Wang C .Layer-by-layer assembly flame-retardant and anti-dripping treatment of polyethylene terephthalate fabrics:[J].Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2019, 14(32):622-632.

- [78] Fang Y, Chen L, Liu J, et al. Multi-functionalization of cotton fabrics with excellent flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254: 127889.
- [79] Fu S, Li H, Jiang Y, et al. Under-Oil Superhydrophilic and Flame-Retardant Fabrics for Water Removal from Oil[J]. *Fibers and Polymers*, 2023, 24(8): 2743-2750.
- [80] Shang L, Zhang W, Xu K, et al. Bio-inspired intelligent structural color materials[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(5): 945-958.
- [81] Lee H S, Shim T S, Hwang H, et al. Colloidal photonic crystals toward structural color palettes for security materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2684-2690.
- [82] Ding T, Cao G, Schäfer C G, et al. Revealing invisible photonic inscriptions: images from strain[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13497-13502.
- [83] Nam H, Song K, Ha D, et al. Inkjet printing based mono-layered photonic crystal patterning for anti-counterfeiting structural colors[J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 30885.
- [84] Guo Q, Wang X, Guo J, et al. 3D printing of non-iridescent structural color inks for optical anti-counterfeiting[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(46): 18825-18831.
- [85] 王利彬, 王京霞, 宋延林. 快速响应聚合物光子晶体研究进展[J]. *高分子学报*, 2012 (10): 1118-1127.
- [86] Ge J, Lee H, He L, et al. Magnetochromatic microspheres: rotating photonic crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(43): 15687-15694.
- [87] Diao Y Y, Liu X Y, Toh G W, et al. Multiple structural coloring of silk - fibroin photonic crystals and humidity-responsive color sensing[J].

Advanced Functional Materials, 2013, 23(43): 5373-5380.

[88] Gao B, He Z, He B, et al. Wearable eye health monitoring sensors based on peacock tail-inspired inverse opal carbon[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 288: 734-741.

[89] Li G X, Shen H X, Li Q, et al. Fabrication of colorful colloidal photonic crystal fibers via a microfluidic spinning technique[J]. Materials Letters, 2019, 242: 179-182.

[90] Gong X, Hou C, Zhang Q, et al. Solvatochromic structural color fabrics with favorable wearability properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(16): 4855-4862.

[91] Gao L X, Tang A, Bi W L, et al. Three-in-one: Saturated, UV-protective and anti-bacterial structural colored textiles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 684: 133180.

[92] Wang X, Liang X, Li Y, et al. Chameleon-inspired structural coloration of textiles with non-close-packed photonic crystals for high color saturation and color fastness[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149053.

[93] Liu J, Ma D, Qi C, et al. Mechanochromic and Solvomechanochromic Fluorescent Photonic Crystals for Dual-Mode Modulating Fluorescence and Multilevel Anticounterfeiting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(2): 2740-2750.

[94] 刘琼溪, 张欣, 余荣沾. 纳米生色技术的原理与优势[J].染整技术,2019,41(02):3-6.

[95] 邵建中, 王晓辉, 唐族平, 等. 高稳定性高饱和度光子晶体结构生色织物的大面积制备方法[P].中国专利.2022-3-11.

[96] Droguet B E , Liang H L , Frka-Petesic B, et al. Large-scale fabrication of structurally coloured cellulose nanocrystal films and effect pigments[J].Nature materials, 2022,(3):21-.

- [97] Xu J, Wu Y, Zhang P, et al. Resonant scattering manipulation of dielectric nanoparticles[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(15): 2100112.
- [98] Han Y, Meng Z, Wu Y, et al. Structural colored fabrics with brilliant colors, low angle dependence, and high color fastness based on the mie scattering of Cu₂O spheres[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48): 57796-57802.
- [99] Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Brongersma M L, et al. Optically resonant dielectric nanostructures[J]. *Science*, 2016, 354(6314): 2472.
- [100] Huh J H, Kim K, Im E, et al. Exploiting colloidal metamaterials for achieving unnatural optical refractions[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(51): 2001806.
- [101] 潘海宁, 陈溢杭. 纳米共振单元阵列的结构色研究进展[J]. *光散射学报*, 2019, 31(01): 11-18.
- [102] Kuznetsov A I, Miroshnichenko A E, Fu Y H, et al. Magnetic light[J]. *Scientific reports*, 2012, 2(1): 492.
- [103] Cho Y D, Huh J H, Kim K, et al. Scalable, Highly Uniform, and Robust Colloidal Mie Resonators for All - Dielectric Soft Meta-Optics[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1801167.
- [104] Sugimoto H, Okazaki T, Fujii M. Mie resonator color inks of monodispersed and perfectly spherical crystalline silicon nanoparticles[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000033.
- [105] Bi J, Wu Y, Li L, et al. Asymmetric structural colors based on monodisperse single-crystal Cu₂O spheres[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(5): 3220-3226.

攻读学位期间发表的论文和其他成果

发表论文：

- [1] **Chen L**, Yu Z, Fang Y, Functional structural color based on Cu₂O nanospheres with brilliant colors and excellent antibacterial properties, Journal of Coatings Technology and Research. (Minor revision, 论文第二章)
- [2] **Chen L**, Fang Y, Study on color rendering and antibacterial properties of different textiles based on functional structure color of Cu₂O nanospheres. (投稿中, 论文第三章)
- [3] Fang Y, **Chen L**, Wu J, et al. Fire-resistant and antibacterial Chinese Xuan paper by fully bio-based chitosan/phytic acid coating on pulp fibers[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 187: 115456. (导师一作, 中科院一区)
- [4] Fang Y, **Chen L**, Liu J, et al. Multi-functionalization of cotton fabrics with excellent flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023: 127889. (导师一作, 中科院一区)
- [5] 方寅春, **陈吕鑫**, 李俊伟. 阻燃超疏水涤/棉混纺织物的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(11):113-118. (导师一作)
- [6] Fang Y, **Chen L**, Zhang Y, et al. Construction of Cu₂O single crystal nanospheres coating with brilliant structural color and excellent antibacterial properties[J]. Optical Materials, 2023, 138: 113724. (导师一作, 论文第二章)
- [7] 吴建国, 方寅春, **陈吕鑫**等. 聚乳酸织带的分散染料 D5 介质非水染色[J]. 印染, 2023, 49(08):27-29.

申请专利：

- [1] 方寅春, **陈吕鑫**, 雷程虎等. 具有火灾预警功能的阻燃宣纸及其制备方法[P]. 中国专利:CN115948938A,2023-04-11. (导师一作, 授权)

主持项目：

- [1] 主持安徽省 2022 年度新时代育人质量工程项目（研究生教育）《功能性氧化亚铜结构色织物的制备及性能研究》（创新创业实践项目，2022cxcsj122，0.8 万元）

参与项目：

- [1] 参与导师与合肥浩博新材料有限公司合作项目（100 万元）—《高性能纤维素气凝胶材料技术研发》课题
- [2] 参与导师国家级项目培育（1.5 万元）—《高质量光子晶体结构色纺织品的可控构筑研究》课题
- [3] 参与导师与合肥浩博新材料有限公司合作项目（5 万元）—《阻燃热塑性聚氨酯弹性体加工技术开发》
- [4] 参与老师与合肥万灵建筑装饰设计工程有限公司合作项目（10 万元）—室内装饰软环境设计及配套 AR 软件开发

其他奖励：

- [1] 2023 年 09 月，安徽省大学生纺织服装创意设计大赛**一等奖**（负责人，B 类）
- [2] 2023 年 05 月，第一届中国长三角地区纺织类高校研究生学术文化交流会墙报学术沙龙**优胜奖**（负责人）；
- [3] 2022 年 10 月，第八届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛**二等奖**（负责人）
- [4] 2023 年 05 月，第四届全国大学生绿色染整科技创新竞赛**三等奖**（负责人，B 类）
- [5] 2023 年 05 月，安徽工程大学大学生节能减排社会实践与科技竞赛**三等奖**（负责人）
- [6] 2023 年 12 月，安徽工程大学第十二届专利发明与创新大赛**优秀奖**（负责人）
- [7] 2023 年 06 月，第二届“全国纺织高校先进印染技术创新大赛”**鼓励奖**（负责人，B 类）
- [8] 作为参与者参加校赛省赛等比赛十余项

致谢

时间飞快，转眼在芜湖已经待了八个年头，也是在徽程的第五个年头，三年的学硕生涯也即将画上一个圆满的句号。回首这三年，从师兄带我做实验到我带师弟师妹做实验，从写论文到投稿见刊，身份从小师弟变为大师兄，一路成长，有喜怒哀乐，但更多的是收获，在此，我想向这三年期间一直支持鼓励和帮助我的老师、家人和朋友表示感谢：

在此特别感谢我的导师方寅春老师，本论文是在方寅春老师的悉心指导下完成的。本文从研究选题、方向探究、实验开展、数据分析以及文章撰写都在方老师都离不开方老师的悉心指导与照顾。方老师是一位做事认真、对学生负责的好老师，硕士期间，方老师在关心我学业和科研情况的同时，还时刻关心我的个人生活问题，真正做到对学生的全面了解，同时跟着方老师的这三年，我的各方面能力都得到了锻炼和成长。在此对方老师表示真诚的感谢，祝方老师生活美满，事业顺利。

感谢课题组刘新华教授、李小娟老师对我论文的指导，感谢王英泮老师抗菌实验室的支持，感谢课题组大师兄刘海龙、大师兄孙卫昊、师兄候广开、室友吴建国、师弟陶伟晗、师弟赵祥瑞、师妹张亚兰、师妹吴佳、师弟仰俊杰、师妹刘佳佳、师弟陈永强等的支持与陪伴。

感谢硕士三年一直陪伴在我身边的好朋友，有吃啥啥不剩的杨旭和王心雨；有说走就走的李朋朋、石香港、王青、陶亮、钱婷婷和王岚；有羽毛球搭子朱子进、邓玉婷、罗耀华、王文灿、刘闯、杨信宇、杨星辰、武田田、李姗姗等。

最后感谢我父母和家人二十多年来对我的支持与帮助，你们的鼓舞是我一直前进最大的动力。

山水一程，感恩遇见，愿我们越来越好，归来仍是少年！