

纳米银线-石墨烯复合物对导电胶性能的影响

刘银花¹, 李莉², 欧阳新平¹, 袁文辉^{1*}

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 以氧化石墨烯、硝酸银和乙二醇为原料, 采用一步溶剂热法合成了纳米银线-石墨烯复合物, 通过 FTIR、XRD、SEM、TEM 和 UV-Vis 对合成的复合物进行了结构及形貌的表征, 并将复合物应用于导电胶中, 考察了其导电性能和热稳定性能。结果表明: 该复合物可改善导电胶的导电性, 且不会减弱其热稳定性。当复合物的质量分数达到 0.9% 时, 导电胶的体积电阻率低至 $4.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 与空白样相比降低了 79%; 而且导电胶的热分解温度约为 350 °C, 和纯环氧树脂的热分解温度相近。

关键词: 纳米银线; 石墨烯; 溶剂热法; 导电胶; 体积电阻率; 热稳定性; 功能材料

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2018) 09-1466-06

Effects of Silver Nanowires-Graphene Nanocomposites on the Performance of Electrically Conductive Adhesive

LIU Yin-hua¹, LI Li², OUYANG Xin-ping¹, YUAN Wen-hui^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Silver nanowires-graphene nanocomposites (AgNWs-GNs) were successfully fabricated via a facile solvothermal synthetic method with graphene oxide (GO), silver nitrate and ethylene glycol (EG) as raw materials. The structure and morphology of the as-prepared nanocomposites were characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM and UV-Vis. Different amounts of AgNWs-GNs were introduced into electrically conductive adhesives (ECAs) to study the effects of AgNWs-GNs on the electrical and thermal properties of ECAs. The results showed that AgNWs-GNs could significantly improve the electrical conductivity of ECAs. Moreover, the ECAs filled AgNWs-GNs still possessed good thermal stability. The electrically conductive adhesive containing 0.9% AgNWs-GNs had the lowest volume resistivity of $4.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, which was a decrease of 79% compared with that of blank sample. In addition, the initial decomposition temperature of this electrically conductive adhesive was about 350 °C, close to that of the pure epoxy.

Key words: silver nanowires; graphene; solvothermal; electrically conductive adhesive; volume resistivity; thermal stability; functional materials

Foundation items: Natural Science Foundation of Guangdong Province (2016A030313475); Dongguan Science and Technology Project (201521510201); Project of Science and Technology of Guangdong Province (2015B010135009)

科学技术的日益发展对电子产品的封装技术提出了更高的要求, 传统的锡铅 (Sn/Pb) 焊料, 使用温度较高, 分辨率较低, 已经不能满足目前电子封装技术的要求。因此, 具有无铅污染、环境友好、

超细间距连接、处理温度低、工艺简单和易于操作等优点的导电胶必将成为 Sn/Pb 焊料的最佳替代品^[1-4]。但是, 目前商用导电胶的导电性仍比较差, 不能完全代替传统的 Sn/Pb 焊料。

收稿日期: 2017-09-28; 定用日期: 2018-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170784

基金项目: 广东省自然科学基金 (2016A030313475); 东莞市重大科技专项 (201521510201); 广东省科技专项 (2015B010135009)

作者简介: 刘银花 (1992—), 女, 硕士生。联系人: 袁文辉 (1969—), 男, 研究员, 博士生导师, 电话: 020-87111887, E-mail: cewhyuan@scut.edu.cn。

通常, 向树脂基体中添加较少含量的多组分填料, 会形成良好的导电通路, 改善导电胶的导电性能^[5-7]。近年来, 一维纳米银线以其独特的性能和潜在的应用价值引起了诸多研究者的兴趣^[8-10]。它具有较大的纵横比, 且和微米粒子相比, 在更低的渗流阈值下形成导电通路^[11-13]。然而, 纳米银线在实际应用过程中也存在一些缺陷: (1) 网络击穿电压较低; (2) 纳米银线本身之间的界面易产生连接电阻; (3) 与基体之间的界面粘结差等^[14-15]。为解决以上问题, 一些研究者提出一种纳米银线和石墨烯杂化的新型复合材料作为导电填料^[16-17]。Liu^[17]等报道了添加纳米银线-石墨烯杂化填料导电胶的导电性比单独添加银线或石墨烯的高, 且添加质量分数为 1.3% 该杂化填料时导电胶的体积电阻率低至 $6.05 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此, 纳米银线-石墨烯复合物可以有效地改善导电胶的导电性。

目前的研究多是单独合成纳米银线和石墨烯, 再将二者机械混合制备纳米银线-石墨烯杂化物, 因此合成步骤多而复杂, 为解决以上问题, 本文采用一步溶剂热法同时还原氧化石墨烯和硝酸银, 从而得到纳米银线-石墨烯复合物。最后将合成的复合物添加到微米银粉导电胶中, 并研究其对导电胶性能的影响。以期改善导电胶的导电性, 使其达到电子封装技术的要求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉, 325 目, 阿拉丁试剂有限公司; 浓硫酸 (质量分数 98%)、双氧水 (质量分数 30%)、硝酸钠 (分析纯)、高锰酸钾 (分析纯)、氯化铁 (分析纯), 广东光华科技股份有限公司; 硝酸银 (分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 (E-51), 上海巴陵石化环氧树脂厂; 甲基六氢邻苯二甲酸酐、2-乙基-4-甲基咪唑, 分析纯, 上海麦克林生物科技有限公司; 乙二醇, 分析纯, 天津大茂化工有限公司; 去离子水, 自制。

Equinox-55 型傅立叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜, 德国 Zeiss 公司; JEM-2100HR 型透射电子显微镜, 日本电子 Jeol 公司; UV-3010 紫外-可见分光光度计, 日本 Hitachi 公司; RTS-9 型双电测四探针测试仪, 北京金时速仪器设备公司; 采用 STA449 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司。

1.2 纳米银线-石墨烯复合物及导电胶的制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

以石墨粉为原料, 高锰酸钾、硝酸钠和质量分

数为 98% 的浓硫酸为氧化剂, 采用改进的 Hummers 法^[18]制备氧化石墨烯。然后将所得产物先用质量分数为 5% 的稀盐酸洗数次再用水洗数次, 再离心后置于 50 °C 的真空烘箱中干燥 24 h 得到氧化石墨烯。

1.2.2 纳米银线-石墨烯复合物的制备

将一定量的 PVP 溶解于 25 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的氯化铁的乙二醇溶液中, 然后将 25 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硝酸银溶液逐滴地滴加至上述溶液中, 磁力搅拌 15 min; 同时将一定量的氧化石墨烯 (硝酸银和氧化石墨烯的质量比分别为 1 : 0.1、1 : 0.15 和 1 : 0.2) 分散在 30 mL 的乙二醇中超声处理 1 h, 随后加到上述溶液中, 搅拌 15 min, 最后将混合溶液转移至反应釜中, 将其置于预设温度为 160 °C 的烘箱, 反应 4.5 h。反应结束后, 将反应釜取出, 冷却至室温。所得产物分别标记为 AG1, AG2 和 AG3。为了作对比, 另外分别制备了未添加氧化石墨烯的纳米银线 (AgNWs) 和未添加硝酸银的石墨烯 (GNs)。

1.2.3 导电胶的制备

将环氧树脂、甲基六氢邻苯二甲酸酐和 2-乙基-4-甲基咪唑以质量比为 1 : 0.85 : 0.0185 混合作为树脂基体^[19], 然后称取一定量的纳米银线-石墨烯复合物和微米片状银粉 (填料总质量分数为 30%, 而纳米银线-石墨烯复合物的质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.7%、0.9% 和 1.2%) 添加到树脂基体中, 搅拌 1 h 后使填料均匀分散在基体中, 得到导电胶样品, 将样品涂覆在玻璃板上, 置于烘箱中 150 °C 下固化 2 h, 冷却后待测试。

1.3 性能测试

导电性能测试: 根据 ASTM D257-91 标准方法^[20]制备样品, 具体制备过程如下: 在尺寸为 25.4 mm × 76.2 mm 的载玻片上粘贴两条平行的胶带, 将制备好的导电胶填充到两条胶带的空隙处, 并用刮刀涂覆均匀, 然后移除胶带。经固化和冷却至室温后, 用 RTS-9 型双电测四探针测试仪测试导电胶的体积电阻率 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ 。

利用热重分析仪测量导电胶的热失重变化, 测试温度范围 40~800 °C, 升温速率 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

氧化石墨烯、石墨烯和复合物 AG2 的红外光谱图见图 1。

如图 1 所示, 石墨经过氧化后, 分别在 3403、1733、1615、1384 和 1053 cm^{-1} 处出现了一 OH 伸缩振动峰、羧基的 C=O 伸缩振动峰、羟基的 O—H 振动峰、环氧基团 C—O—C 的伸缩振动峰和环氧基

团的 C—O 振动峰。氧化石墨烯经过还原后，在 1733、1615、1384 和 1053 cm^{-1} 的吸收峰明显减弱甚至消失，而在 1640 cm^{-1} 处出现了 C=C 伸缩振动峰，表明氧化石墨烯上的含氧基团基本被移除，已成功被还原为石墨烯。在复合物中也可以观察到氧化石墨烯上的含氧基团已经基本被移除，表明氧化石墨烯已被还原。

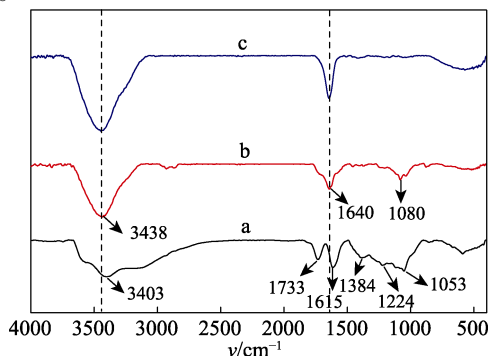


图 1 氧化石墨烯 (a)、石墨烯 (b) 和复合物 AG2 (c) 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) GO, (b) GNs and (c) AG2

2.2 XRD 分析

氧化石墨烯和复合物 AG2 的 XRD 测试见图 2。

如图 2a 所示，氧化石墨烯在 $2\theta=10.28^\circ$ 处出现了很强的 (001) 晶面衍射峰，经计算其层间距为 0.859 nm ^[21]。从图 2b 可以看出，(111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射峰分别出现在 $2\theta=38.07^\circ$ 、 44.25° 、 64.43° 和 77.47° 的位置，这与银的标准卡 (JCPDS No. 04-0783) 相一致，而且氧化石墨烯的衍射峰已经消失，说明乙二醇能非常有效地还原硝酸银和氧化石墨烯，从而合成了纳米银线-石墨烯复合物。

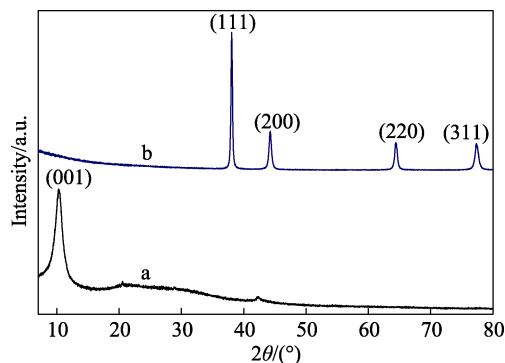
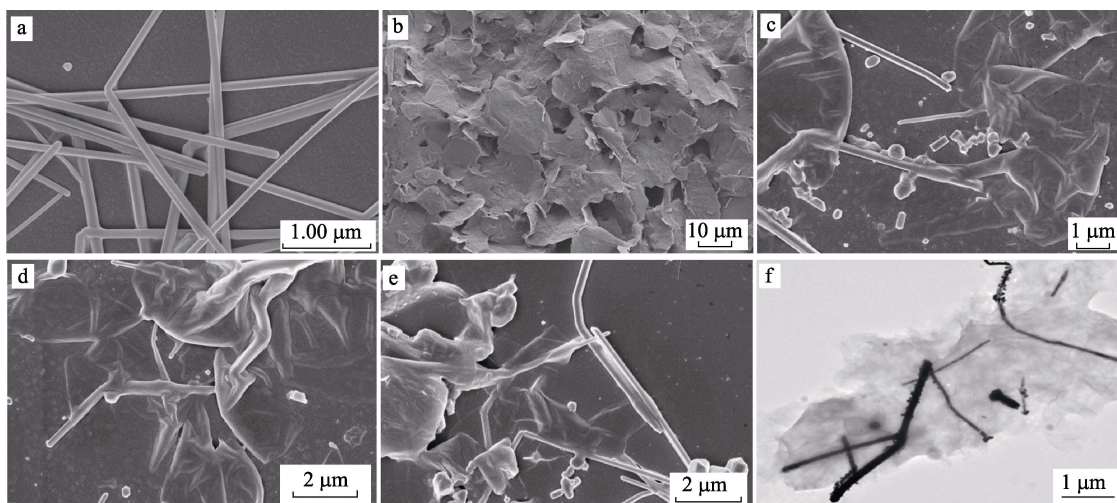


图 2 氧化石墨烯 (a) 和复合物 AG2 (b) 的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of (a) GO and (b) AG2

2.3 SEM 和 TEM 分析

图 3 是纳米银线、石墨烯及其复合物的 SEM 和复合物的 TEM 图。

如图 3a 所示，纳米银线的直径大约为 100 nm ，分散均匀；图 3b 中的石墨烯呈片状，会堆叠在一起。由图 3c~e 可知，当氧化石墨烯含量比较少时，复合物中有些许颗粒状的银，随着氧化石墨烯的含量增加时，颗粒状的银会减少，整体的石墨烯形貌呈卷曲的片状，表面有大量的起伏和褶皱出现，纳米银线较好地分散在石墨烯的片层上，且没有团聚的纳米银线，说明纳米银线和石墨烯通过相互作用结合在一起，分散在石墨烯上的纳米银线的直径大约是 100 nm ，且会互相接触，形成良好的导电通路，有助于提高导电胶的导电性能，但是随着氧化石墨烯的含量进一步增加时，石墨烯片层会团聚，可能会降低导电胶的导电性。从图 3f 中也可以看出部分纳米银线被石墨烯包裹，且纳米银线会相互接触。



a—纳米银线；b—石墨烯；c—AG1；d—AG2 (SEM)；e—AG3；f—AG2 (TEM)

图 3 样品的 SEM 及 TEM 图

Fig. 3 SEM and TEM images of samples

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

氧化石墨烯和复合物 AG2 的紫外-可见吸收光

谱见图 4。

如图 4 所示，氧化石墨烯在 235 和 301 nm 处出

现了吸收峰, 分别是芳香族 C—C 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和 C=O 的 $n-\pi^*$ 跃迁^[22]。当氧化石墨烯掺杂银粒子并还原后, 原先在 235 nm 处的吸收峰红移至 245 nm, 且 301 nm 处的吸收峰发生了消失, 说明氧化石墨烯脱氧后其共轭结构得到了一定程度的恢复; 同时, 在 417 nm 处出现了银纳米粒子的吸收峰^[23], 表明成功地制备了纳米银线-石墨烯复合材料。

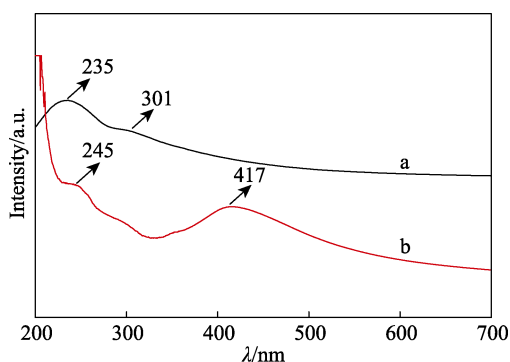
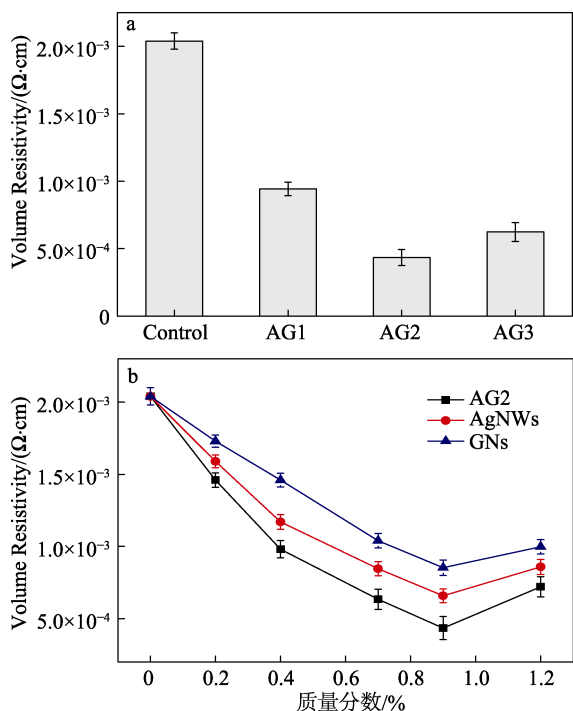


图 4 氧化石墨烯(a)和复合物 AG2(b)的紫外-可见吸收光谱
Fig. 4 UV-Visible absorption spectra of (a) GO and (b) AG2

2.5 导电胶的导电性能和热稳定性

添加不同硝酸银与氧化石墨烯质量比的复合物和硝酸银与氧化石墨烯的质量比为 1 : 0.15 时不同含量纳米银线、石墨烯及其复合物对导电胶体积电阻率影响的结果见图 5。



a—不同样品; b—不同质量分数

图 5 不同原料配比及含量对导电胶体积电阻率的影响
Fig. 5 Changes of volume resistivity of the ECAs with different proportions of AgNO_3 to GO and different contents of the samples

如 5a 所示, 不添加任何纳米填料的空白样的体积电阻率为 $2.04 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, 添加纳米银线-石墨烯复合物后, 体积电阻率会显著下降, 且随着硝酸银和氧化石墨烯的质量比的增加, 电阻率会先减小后增大, 当杂化体系中石墨烯的含量较高时, 由于石墨烯片层结构容易堆叠, 导致复合物会团聚, 因此会导致体积电阻率增大, 与 2.3 节中的分析结果一致。如图 5b 所示, 单独添加纳米银线和石墨烯时, 导电胶的体积电阻率会随其质量分数的增加先下降后升高, 电阻率的最低值分别为 6.58×10^{-4} 和 $8.53 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 分别比空白样的体积电阻率降低了 68% 和 58%。随着纳米银线-石墨烯含量的增加, 导电胶的体积电阻率也会先下降后升高, 当复合物的质量分数达到 0.9% 时, 导电胶的体积电阻率达到最低值 $4.34 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 比空白样的电阻率降低了 79%, 说明杂化体系对导电胶的导电性能有着较明显的协同增强作用。一方面是因为纳米银线在石墨烯表面形成了随机的导电网络结构, 会改善导电通路^[24]。另一方面是因为在导电胶中, 该复合物会彼此接触或充分接触孤立分散的片状银粉导致形成良好的导电通路。然而, 添加过量的纳米银线-石墨烯复合物, 其在基体树脂中接触点会增多, 以及会形成团聚现象和分散不均匀等现象造成接触电阻增加, 从而降低了导电胶的导电性能。

纯环氧树脂和添加不同质量分数复合物 AG2 导电胶的热重曲线图见图 6。

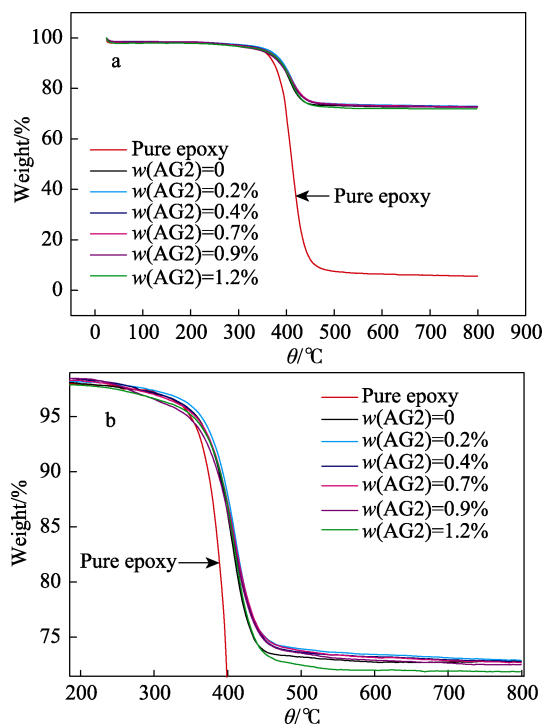


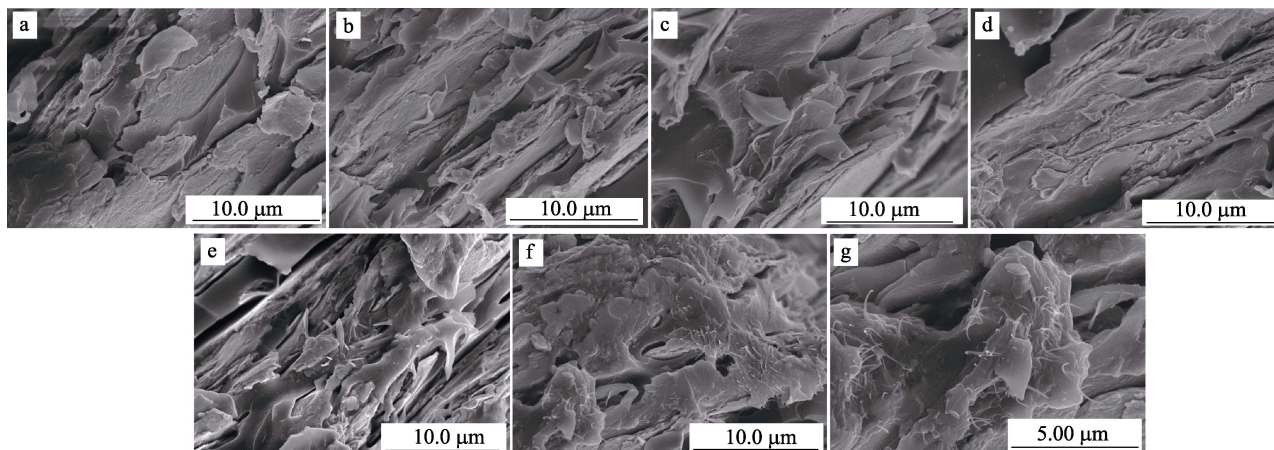
图 6 环氧树脂和添加不同含量复合物 AG2 的导电胶的热重曲线(a)和局部放大图(b)
Fig. 6 (a) TG curves of the epoxy resin and ECAs filled with different amounts of AG2 and (b) partial magnified image of (a)

如图 6 所示,所有样品的初始分解温度大约是 350 °C,添加不同含量纳米银线-石墨烯复合物的导电胶经过热分解后留有约 72%的残渣,然而纯环氧树脂几乎全部被分解。并且由实验发现,随着复合物质量分数的增加,导电胶的热分解温度稍有降低。这是由纳米银线-石墨烯复合物在导电胶中发生团

聚而导致的。总之,添加该复合物会轻微地减弱导电胶的热稳定性,但是它仍然会保持着较高的热分解温度,具有良好的热稳定性。

2.6 导电胶的横截面 SEM 分析

含有不同含量复合物 AG2 的导电胶的横截面 SEM 测试见图 7。



a— $w(\text{AG2})=0$; b— $w(\text{AG2})=0.2\%$; c— $w(\text{AG2})=0.4\%$; d— $w(\text{AG2})=0.7\%$; e— $w(\text{AG2})=0.9\%$; f,g— $w(\text{AG2})=1.2\%$
图 7 不同复合物 AG2 质量分数的导电胶横截面的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of the cross-section morphology of ECAs filled with different amounts of AG2

如图 7a 所示,当导电胶中只添加微米片状银粉时,大量的微米银粉会被树脂包裹,且银粉之间的相互连接不紧密。从图 7b~e 可以看出,当添加少量的复合物 AG2 时,该复合物会填充银粉间的空隙,它们取代了部分树脂基体,成为了搭接银粉之间的桥梁,且会分散均匀,没有发生团聚现象,因此会增强导电胶的导电性。当添加复合物的质量分数为 1.2% 时,该复合物开始出现团聚现象,这可能会导致银粉间的接触点增加,因此会导致隧穿电阻的增加,进一步降低导电胶的导电性。该结果进一步说明随着复合物质量分数的增加,导电胶的体积电阻率会先降低后升高,但是总的来说,在添加一定范围含量的复合物会有效地改善导电胶的导电性。

3 结论

本文中采用溶剂热法合成的纳米银线-石墨烯复合物可以明显的改善导电胶的导电性,且不会减弱其热稳定性。不同原料配比及复合物含量对导电胶的导电性会有一些影响,当硝酸银与氧化石墨烯的质量比是 1:0.15 时,导电胶的体积电阻率达到最低值。随着复合物质量分数的增加,导电胶的电阻率先降低后升高,当添加 $w(\text{AG2})=0.9\%$ 时,导电胶的体积电阻率达到最低值 $4.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,与空白样相比降低了 79%;然而单独添加质量分数为 0.9% 的纳米银线或石墨烯,电阻率的最低值分别

为 6.58×10^{-4} 和 $8.53 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,分别比空白样的电阻率降低了 68% 和 58%,说明该复合物对导电胶的导电性具有协同增强的作用。添加该复合物后,导电胶的热分解温度变化不明显,大约保持在 350 °C。因此,该纳米银线-石墨烯复合物在导电胶中具有巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Li Y, Wong C P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications[J]. *Mater Sci Eng*, 2006, 51(1/2/3): 1-35.
- [2] Yim M J, Li Y, Moon K, *et al.* Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2008, 22(14): 1593-1630.
- [3] Cui H W, Fan Q, Li D S. Novel flexible electrically conductive adhesives from functional epoxy, flexibilizers, micro-silver flakes and nano-silver spheres for electronic packaging[J]. *Polym Int*, 2013, 62(11): 1644-1651.
- [4] He Yingcui(何影翠). The study and development of electrically conductive adhesive[J]. *Chem Adhesion(化学与粘合)*, 2008, 30(1): 47-52.
- [5] Chen D P, Qiao X L, Qiu X L, *et al.* Effect of silver nanostructures on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2010, 21(5): 486-490.
- [6] Gao H, Liu L, Luo Y F, *et al.* In-situ preparation of epoxy/silver nanocomposites by thermal decomposition of silver-imidazole complex[J]. *Mater Lett*, 2011, 65(23): 3529-3532.
- [7] Yang X J, He W, Wang S X, *et al.* Preparation and properties of a novel electrically conductive adhesive using a composite of silver nanorods, silver nanoparticles, and modified epoxy resin[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2012, 23(1): 108-114.

- [8] Espinosa N, Søndergaard R R, Jørgensen M, *et al.* Flow synthesis of silver nanowires for semitransparent solar cell electrodes: a life cycle perspective[J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9(8): 893-899.
- [9] Wu H B, Zhang G Q, Yu L, *et al.* One-dimensional metal oxide-carbon hybrid nanostructures for electrochemical energy storage[J]. *Nanoscale Horiz*, 2016, 1(1): 27-40.
- [10] Lu Y X, Du S F, Robert S W. One-dimensional nanostructured electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells-A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 199(15): 292-314.
- [11] Xie H, Xiong N N, Wang Y H, *et al.* Sintering behavior and effect of silver nanowires on the electrical conductivity of electrically conductive adhesives[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2016, 16(1): 1125-1137.
- [12] Wang Y H, Huang A, Xie H, *et al.* Isotropical conductive adhesives with very-long silver nanowires as conductive fillers[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(1): 10-17.
- [13] Zhang Z X, Chen X Y, Xiao F. The sintering behavior of electrically conductive adhesives filled with surface modified silver nanowires[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2011, 25(13): 1465-1480.
- [14] Lee H J, Hwang J H, Choi K B, *et al.* Effective indium-doped zinc oxide buffer layer on silver nanowires for electrically highly stable, flexible, transparent, and conductive composite electrodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(21): 10397-10403.
- [15] Kholmanov I N, Domingues S H, Chou H, *et al.* Reduced graphene oxide/copper nanowire hybrid films as high-performance transparent electrodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1811-1816.
- [16] Luan V H, Tien H N, Cuong T V, *et al.* Novel conductive epoxy composites composed of 2-D chemically reduced graphene and 1-D silver nanowire hybrid fillers[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8649-8653.
- [17] Liu K H, Chen S L, Luo Y F, *et al.* Hybrid of silver nanowire and pristine-graphene by liquid-phase exfoliation for synergetic effects on electrical conductive composites[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(79): 41876-41885.
- [18] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improve synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [19] Zeng J F, Tian X, Song J S, *et al.* Green synthesis of AgNPs/reduced graphene oxide nanocomposites and effect on the electrical performance of electrically conductive adhesives[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2016, 27(4): 3540-3548.
- [20] Liu Konghua(刘孔华), Liu Lan(刘岚), Gao Hong(高宏), *et al.* In situ preparation of epoxy-based conductive nanocomposites containing nanosilver-decorated carbon nanotubes[J]. *Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报)*, 2012, 28(3): 711-719.
- [21] Chen J, Yao B W, Li C, *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64(11): 225-229.
- [22] Yuan W H, Gu Y J, Li L. Green synthesis of graphene/Ag nanocomposites[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 261(1): 753-758.
- [23] Wang Z H, Liu J W, Chen X Y, *et al.* A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires[J]. *Chem Eur J*, 2005, 11(1): 160-163.
- [24] Amoli B M, Hu A, Zhou N Y, *et al.* Recent progresses on hybrid micro-nano filler systems for electrically conductive adhesives (ECAs) applications[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2015, 26(7): 4730-4745.

(上接第 1456 页)

- [23] Zheng H D, Zhang J, Yan J, *et al.* Investigations on the effect of carriers on meta-aramid fabric dyeing properties in supercritical carbon dioxide[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 3470-3479.
- [24] Zheng H D, Zhang J, Du B, *et al.* Effect of treatment pressure on structures and properties of PMIA fiber in supercritical carbon dioxide fluid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 41756.
- [25] Zheng H D, Zhang J, Zheng L J. Optimization of an ecofriendly dyeing process in an industrialized supercritical carbon dioxide unit for acrylic fibers[J]. *Textile Research Journal*, 2016, 87(15): 1818-1828.
- [26] Elmaaty T A, El-Aziz E A, Ma J, *et al.* Eco-Friendly disperse dyeing and functional finishing of nylon 6 using supercritical carbon dioxide[J]. *Fibers*, 2015, 3(3): 309-322.
- [27] Liao S K, Chang P S, Lin Y C. Analysis on the dyeing of polypropylene fibers in supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Polymer Research*, 2000, 7(3): 155-159.
- [28] Zheng H D, Zhang J, Du B, *et al.* An investigation for the performance of meta-aramid fiber blends treated in supercritical carbon dioxide fluid[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(5): 1134-1141.
- [29] Schmidt A, Bach E, Schollmeyer E. The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 56(1): 27-35.
- [30] Scheibli P, Schlenker W. The latest dyeing process for Terasil dyes[J]. *Dyeing & Finishing (印染)*, 1995, (7): 42-43.
- [31] Huang G, Dai J J, Dong F C, *et al.* Compatibility of a disperse dye mixture in supercritical carbon dioxide dyeing[J]. *Coloration Technology*, 2013, 129(4): 305-311.
- [32] Zheng H D, Xu Y Y, Zhang J, *et al.* An ecofriendly dyeing of wool with supercritical carbon dioxide fluid[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143: 269-277.
- [33] Zhang J, Zheng L J, Su Y H, *et al.* Dyeing behavior prediction of cotton fabrics in supercritical CO₂[J]. *Thermal Science*, 2017, 21(4): 1739-1744.
- [34] Özcan A S, Clifford A A, Bartle K D, *et al.* Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide[J]. *Dyes and Pigments*, 1998, 36(2): 103-110.
- [35] Liu Z T, Zhang L L, Liu Z W, *et al.* Supercritical CO₂ dyeing of ramie fiber with disperse dye[J]. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 8932-8938.
- [36] Sawada K, Takagi T, Jun J H, *et al.* Dyeing natural fibres in supercritical carbon dioxide using a nonionic surfactant reverse micellar system[J]. *Coloration Technology*, 2002, 118: 233-237.
- [37] Zhang J, Zheng H D, Zheng L J. Optimization of eco-friendly reactive dyeing of cellulose fabrics using supercritical carbon dioxide fluid with different humidity[J]. *Journal of Natural Fibers*, 2018, 15(1): 1-10.
- [38] Sabat P B, Magdum P K. Supercritical carbon dioxide dyeing[J]. *Colourage*, 2012, 59(6): 41-47.
- [39] Gao D, Yang D F, Cui H S, *et al.* Supercritical carbon dioxide dyeing for PET and cotton fabric with synthesized dyes by a modified apparatus[J]. *ACS Sustainable Chemistry. Engineering*, 2015, 3(4): 668-674.
- [40] Zheng L J, Guo J L, Qian Y F, *et al.* Water in supercritical carbon dioxide dyeing[J]. *Thermal Science*, 2015, 19(4): 1301-1304.
- [41] Cid M V F, Spronsen J V, Kraan M V D, *et al.* Excellent dye fixation on cotton dyed in supercritical carbon dioxide using fluorotriazine reactive dyes[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7: 609-616.
- [42] Zheng H D, Zhang J, Liu M, *et al.* CO₂ Utilization for the dyeing of yak hair: Fracture behavior in supercritical state[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 18: 117-124.
- [43] Kraan M V D, Cid M V F, Woerlee G F, *et al.* Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 40: 470-476.
- [44] Zhang Juan(张娟), Zheng Laijiu(郑来久), Yan Jun(闫俊), *et al.* Mechanical properties of wool fibers in engineering anhydrous dyeing using supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2017, 38(2): 53-59.
- [45] Maeda S, Kunitou K, Hihara T, *et al.* One-bath dyeing of polyester/cotton blends with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide[J]. *Textile Research Journal*, 2004, 74(11): 989-994.