

介孔二氧化硅基导电聚合物复合材料热导率的实验研究*

黄丛亮¹⁾ 冯妍卉^{1)†} 张欣欣¹⁾ 李威¹⁾ 杨穆²⁾ 李静¹⁾ 王戈²⁾

1) (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学材料学院, 北京 100083)

(2011年11月10日收到; 2012年1月9日收到修改稿)

本文首先制备并表征了介孔二氧化硅 SBA-15、填充导电聚合物的复合材料 PANI/SBA-15 和复合材料 PPy/SBA-15, 并建立双流计实验台开展了材料压片情况下的热导率研究. 在测量得到复合材料热导率的基础上, 引入当量孔径, 结合测量孔径对 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料热导率随填充量的变化进行了定性分析. 分析表明: PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料的热导率比基材 SBA-15 的热导率大得多; 在相同的测量孔径和当量孔径情况下, PANI/SBA-15 复合材料的热导率比 PPy/SBA-15 复合材料的热导率大; 导电聚合物填充到复合材料孔道内和孔道外都有助于热导率的提高, 填充到孔道内比填充到孔道外对热导率提高的贡献更大.

关键词: 介孔二氧化硅复合材料, 热导率, 聚苯胺, 聚吡咯

PACS: 44.30.+v, 44.35.+c, 61.41.+e, 61.43.Gt

1 引言

自 1977 年导电聚合物被报道^[1]以来, 由于其在能源、光电子器件、环境治理以及生命科学等领域所具有的诱人应用前景, 导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔等)已经成为国际上一个十分活跃的研究领域. 在众多的导电聚合物中, 聚苯胺(PANI)具有易制备、良好的空气稳定性、较高的电导率、独特的电化学性能及光学性能等, 被认为是最有希望得到广泛应用的导电聚合物材料^[2-6]; 聚吡咯(PPy)由于其易于合成, 同样具有良好的电导性、环境稳定性和电化学活性等优点在国内外得到广泛关注^[7-13]. 而以无机介孔材料为基材的聚合物复合材料与聚合物相比, 既避免了聚合物因链相互交联引起的电干扰, 改善了其稳定性^[4], 同时导电聚合物的独特电学性质使此类复合材料显示出许多特殊的性能. 因此以有序介孔材料

为基体, 利用其孔道的有序性, 在孔道内生成具有规则结构的聚合物已被广泛研究^[14-21]. 尽管已经有学者对介孔二氧化硅基材进行理论研究^[22,23], 但对于导电聚合物复合材料热导率的研究鲜有报道. 本文对以介孔二氧化硅(SBA-15)为基材负载聚苯胺和聚吡咯导电聚合物的复合材料的热导率开展实验研究, 以期为该材料的相关研究提供一定的指导.

本文首先对二氧化硅基材 SBA-15、复合材料 PANI/SBA-15 和复合材料 PPy/SBA-15 的制备和表征进行了介绍; 然后描述了测量复合材料热导率的实验设备和原理; 最后对复合材料热导率随填充量的变化进行了分析.

2 材料制备与表征

采用双亲性聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50836001)和霍英东教育基金资助的课题.

† E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

嵌段共聚物 Pluronic P123 (PEO20-PPO70-PEO20, $M_w = 58000$) 为模板, 正硅酸乙酯为前驱体, 在溶液中组装、水解、缩聚形成白色产物, 烧结去除有机模板后, 得到六方有序介孔二氧化硅 SBA-15^[24].

其介孔孔道具有六方截面结构和一维线性特征, 且呈规则阵列排列, 见图 1, 黑色条纹为孔道, 亮色为孔道壁. 通过改变陈化温度, 可得到不同孔径的 SBA-15^[25]. 相关结构参数见表 1.

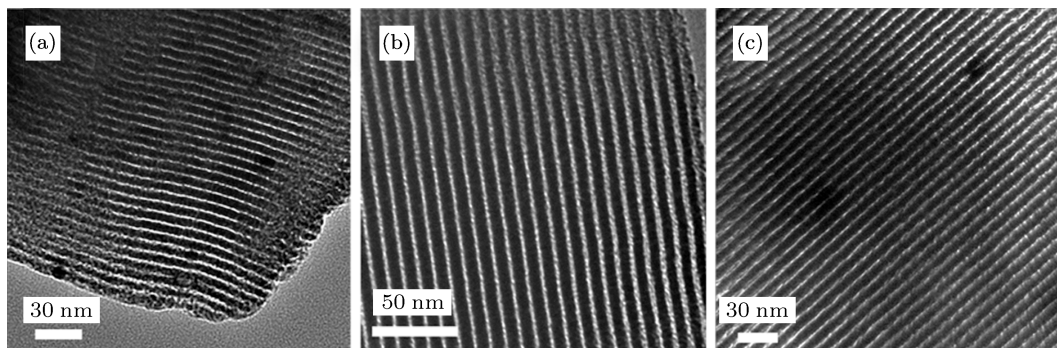


图 1 不同陈化温度下 SBA-15 的高分辨透射图片 (HRTEM) (a) SBA-15-40; (b) SBA-15-100; (c) SBA-15-130

表 1 不同陈化温度下 SBA-15 的结构参数

样品	比表面积 /(m ² /g)	孔体积 /(cm ³ /g)	孔径 /nm	壁厚 /nm
SBA-15-40	681.3	0.490	3.92	5.0
SBA-15-100	954.6	1.203	7.83	3.2
SBA-15-130	762.2	1.446	9.84	1.7

注: 40, 100 及 130 为制备过程中的陈化温度.

以 SBA-15-100 为载体, 通过分子的扩散运动, 将吡咯或苯胺单体复合到 SBA-15 的孔道内, 再加入盐酸溶液、氧化剂溶液, 采用化学氧化聚合方法可得到 SBA-15 负载 PANI 和 PPy 的复合材料. 通过控制吡咯或苯胺单体的量, 可以制备得到不同导电聚合物负载量的 PANI/SBA-15 复合材料^[26,27]. 本文所制备相关材料的结构参数见表 2, 括号中的数据代表 PANI 和 PPy 的使用量. 在一定范围内, 随着吡咯单体的增加, 填充到孔道内的 PPy 的量增大, 复合材料的比表面积、孔体积和孔径值也会随之减小. 但当吡咯单体过多时, 吸附在 SBA-15 外表面的吡咯单体增多, 聚合后在 SBA-15 表面的聚吡咯也随之增多. 而孔道外的聚吡咯为网状形貌, 所以样品#7 的比表面积及孔体积比样品#5 和#6 的大.

表 2 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料的结构参数^[27]

样品编号	样品名称	比表面积 /(m ² /g)	孔体积 /(cm ³ /g)	孔径 /nm
#1	SBA-15-100	954.6	1.203	7.83
#2	PANI(0.04)/SBA-15	828.3	1.063	6.60
#3	PANI(0.07)/SBA-15	729.6	0.915	6.54
#4	PANI(0.10)/SBA-15	640.4	0.693	6.55
#5	PPy(0.04)/SBA-15	491.4	0.507	6.56
#6	PPy(0.07)/SBA-15	431.1	0.395	6.61
#7	PPy(0.10)/SBA-15	534.0	0.628	6.69

注: 括号中 0.040, 0.07 及 0.10 为制备过程中填充物的使用量, 单位为 ml; 样品 #1 为基材, 其他为复合材料.

3 热导率的实验测量

制备出的 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料为粉体, 目前对于粉体材料热物性的测量方法主要有稳态法^[28]、瞬态热源法^[29]和 3ω 法^[30,31]等. 本文采用稳态法, 设计建立基于一维稳态导热的双流计法实验台, 对粉体材料的压片热导率进行测量.

3.1 实验装置和测量步骤

双流计法测导热系数实验系统如图 2 所示, 主要由压力采集控制系统、加热系统、温度采集器、真空泵、恒温槽、计算机和实验本体组成. 其中实验本体如图 3 所示. 主要由感压片、加热片、参考铜柱、辐射遮热罩、恒温水域和真空罩等组成. 上下两个参考铜柱和辐射遮热罩分别为同心的方柱体(截面尺度为 10 mm × 10 mm)和方套筒(截面尺度为 12mm × 12 mm). 真空泵可以提供的最低真空度为 1×10^{-3} Pa. 热流由功率可调的加热片来提供. 温度测量由埋入参考铜柱的四个热电偶实现, 热电偶采用铜-康铜热电偶(T 型热电偶), 分辨率为 0.01 °C. 测量时, 首先打开加热电源和恒温槽进行恒定功率加热, 并打开真空泵. 当真空度达到 1×10^{-2} Pa 以下, 且测量温度稳定时, 读取数据.

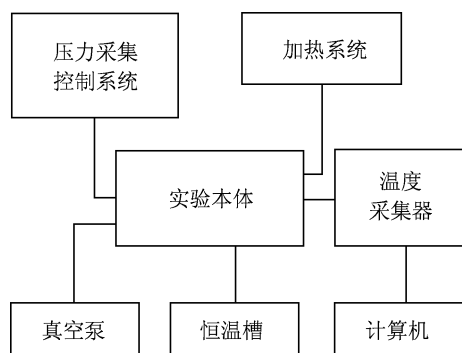


图 2 双流计法实验系统图

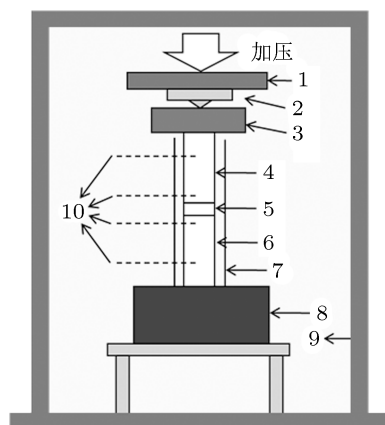


图 3 双流计法实验本体 (1 施压板; 2 感压片; 3 加热片; 4 上参考铜柱; 5 待测样品; 6 下参考铜柱; 7 辐射遮热罩; 8 恒温水域; 9 真空罩; 10 热电偶)

3.2 实验原理及误差分析

导热热阻可以表达为

$$R = \frac{L}{A \cdot k}, \quad (1)$$

其中 A (m^2) 为热流穿过的面积, k ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 为热导率, L (m) 为厚度. 实验中采用相同材料两种不同厚度的压片样品^[32], 厚度分别为 L 和 L' (下文中所有带有上标'的量表示与厚度为 L' 的样品相关的量). 接触热阻采用与文献[33]相同的假设: $R_{\text{interface}1} = R_{\text{interface}2}$, 即假设样品上下面的接触热阻相同, 并假设接触热阻与样品厚度无关^[34], 因此, 如图 4(b):

$$R = 2R_{\text{Cu}} + R_{\text{sample}} + 2R_{\text{interface}}, \quad (2)$$

$$R' = 2R_{\text{Cu}} + R'_{\text{sample}} + 2R_{\text{interface}}. \quad (3)$$

由 (2) 式减 (3) 式得

$$R - R' = R_{\text{sample}} - R'_{\text{sample}} = \frac{L}{A \cdot k} - \frac{L'}{A \cdot k}. \quad (4)$$

(4) 式可以整理为

$$k = \frac{\frac{L}{A} - \frac{L'}{A}}{R - R'}, \quad (5)$$

其中总热阻 R 由测量值计算得到,

$$R = \frac{T_1 - T_4}{Q} = \frac{T_1 - T_4}{\frac{1}{2} \left(\frac{T_1 - T_2}{R_{\text{Cu}1}} + \frac{T_3 - T_4}{R_{\text{Cu}2}} \right)}, \quad (6)$$

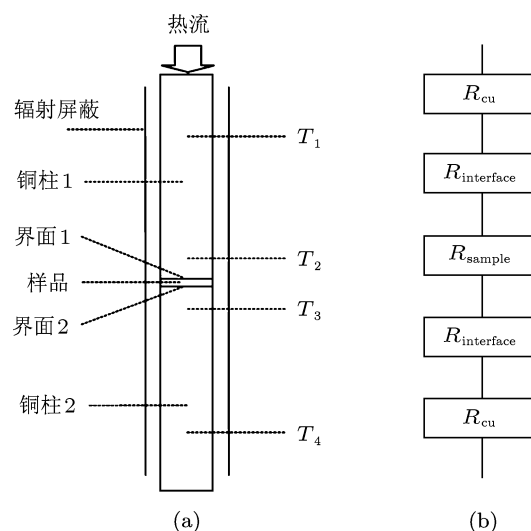


图 4 双流计法测导热率原理图 (a) 结构示意图; (b) 热阻分布

上式中 Q 为热流, 采用上下参考柱体热流的平

均值^[35]; 温度 T_1 , T_2 , T_3 和 T_4 的测量位置关于样品具有几何对称性, 见图 4(a). T_1 和 T_2 之间、 T_3 和 T_4 之间的相隔长度为 35 mm, 已

知铜柱的热导率为 $390 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 可计算得到 $R_{\text{cu1}} = R_{\text{cu2}} = 0.8974 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$. 把 (6) 式代入 (5) 式, 得到样品的热导率为

$$k = \frac{\frac{L}{A} - \frac{L'}{A'}}{\frac{R}{R'} - \frac{L}{A} - \frac{L'}{A'}} = \frac{\frac{L}{A} - \frac{L'}{A'}}{\frac{T_1 - T_4}{\frac{1}{2}\left(\frac{T_1 - T_2}{R_{\text{cu1}}} + \frac{T_3 - T_4}{R_{\text{cu1}}}\right)} - \frac{T'_1 - T'_4}{\frac{1}{2}\left(\frac{T'_1 - T'_2}{R_{\text{cu1}}} + \frac{T'_3 - T'_4}{R_{\text{cu1}}}\right)}}. \quad (7)$$

由温度测量和样品厚度测量引起的间接误差, 可由误差传布原理得到. 忽略辐射等带来的能量散失, 则热导率的绝对误差为

$$\begin{aligned} \Delta k = & \frac{1}{R - R'} \left(\frac{\Delta L}{A} - \frac{\Delta L'}{A'} \right) + \frac{1}{R - R'} \\ & \times \left(\frac{L' \cdot \Delta A'}{A'^2} - \frac{L \cdot \Delta A}{A^2} \right) \\ & + \frac{\frac{L}{A} - \frac{L'}{A'}}{(R - R')^2} (\Delta R' - \Delta R), \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta R = & \{2[(T_1 - T_4)(T_1 - T_2 + T_3 - T_4)\Delta R_{\text{cu1}} \\ & - R_{\text{cu1}}(T_2 - T_3)\Delta T_1 + R_{\text{cu1}}(T_1 - T_4)\Delta T_2 \\ & - R_{\text{cu1}}(T_1 - T_4)\Delta T_3 + R_{\text{cu1}}(T_2 \\ & - T_3)\Delta T_4]\}/(T_1 - T_2 + T_3 - T_4)^2 \\ \Delta R' = & \{2[(T'_1 - T'_4)(T'_1 - T'_2 + T'_3 - T'_4)\Delta R_{\text{cu1}} \\ & - R_{\text{cu1}}(T'_2 - T'_3)\Delta T'_1 + R_{\text{cu1}}(T'_1 - T'_4)\Delta T'_2 \\ & - R_{\text{cu1}}(T'_1 - T'_4)\Delta T'_3 + R_{\text{cu1}}(T'_2 \\ & - T'_3)\Delta T'_4]\}/(T'_1 - T'_2 + T'_3 - T'_4)^2. \end{aligned}$$

当样品的厚度分别为 $L = 2 \text{ mm}$, $L' = 1 \text{ mm}$ 时, 由 (8) 式可得理论测量相对误差随被测物体热导率的变化, 见图 5. 由图 5 可知, 当材料的热导率在 $0.1\text{--}1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间时, 相对误差小于 5%. 为了校验本实验装置, 首先对某氯化聚丙烯塑料进行了实验研究, 实验测得 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, 其热导率为 $0.296 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 与航天材料工艺性能检测和失效分析中心使用 GB/T10295-1988 检测方法测得相同温度条件下该材料的热导率为 $0.31 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 接近, 相对误差为 4.5%.

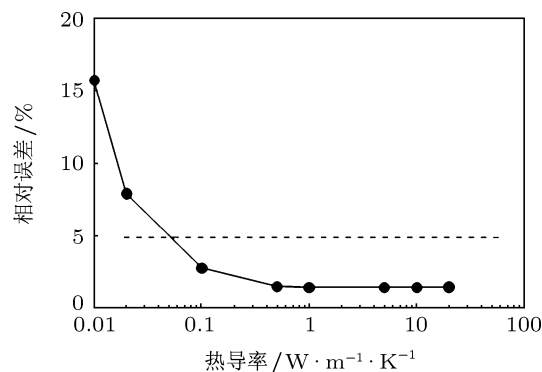


图 5 测量相对误差理论值随被测样品热导率的变化

4 实验结果与讨论

由于 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料为纳米粉末, 本文首先对粉末材料的压片热导率进行测量. 复合材料纳米粉末颗粒直径为 200 nm 左右, 而压片的厚度在 1 mm 左右, 可以认为压片中空隙分布均匀, 则复合材料压片热导率可由 Maxwell-Eucken 模型^[36] 计算得到

$$k = \frac{k_1(1 - \phi) + k_2\phi \frac{3k_1}{2k_1 + k_2}}{1 - \phi + \phi \frac{3k_1}{2k_1 + k_2}}, \quad (9)$$

其中 ϕ 为压片空隙率, k_1 为复合材料热导率, k_2 为复合材料压片空隙中空气热导率. 由于空气热导率比复合材料热导率小得多, (9) 式可近似写为

$$k = \left(\frac{2 - 2\phi}{2 + \phi} \right) k_1 + \left(\frac{3\phi}{2 + \phi} \right) k_2. \quad (10)$$

由于压片过程中采用相同的压力, 可以认为不同复合材料压片空隙率 ϕ 相同, 因此 (10) 式可以进一步写为 $k = ak_1 + bk_2$, 其中 a 和 b 为常数. 空气热导率 k_2 可以认为是常数, 因此复合材料压片热导率与复合材料热导率间满足线性

关系. 本文通过对复合材料压片热导率的分析来定性研究不同填充状态对复合材料热导率的影响.

在讨论填充物对 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料热导率的影响之前, 首先对填充物填充在孔道内和孔道外的量进行探索. 对于表 2 中数据, 仅能根据孔径判断填充到孔道内填充物的多少, 并未对负载到 SBA-15 孔道外填充物的量进行描述. 为了描述填充到孔道外填充物的量, 本文定义当量孔径 $d_e = mV/S$, 其中 V 和 S 分别为测量所得孔体积和比表面积, m 为待定常数. 由于填充物

填充在孔道外比填充到孔道内分散的多, 如图 6(a) 和 (c) 所示, 在填充物体积相同的基础上, 填充到孔道外时比填充到孔道内时的比表面积大得多. 如果令填充物填充到孔道内时 (如图 6(c) 所示), 当量孔径等于测量孔径 (d_s) 即 $d_e = d_s$, 则相同量的填充物填充到孔外 (如图 6(a) 所示) 时, $d_e < d_s$. 由于复合材料填充物是否完全填充到孔道内难以直接获知, 本文使用基材的当量孔径等于测量孔径, 得到 $m = 6$. 实际上, 当 $m = 6$ 时, 基材 SBA-15 的测量孔径和当量孔径能够很好地符合, 差别小于 10%, 如图 7 所示.

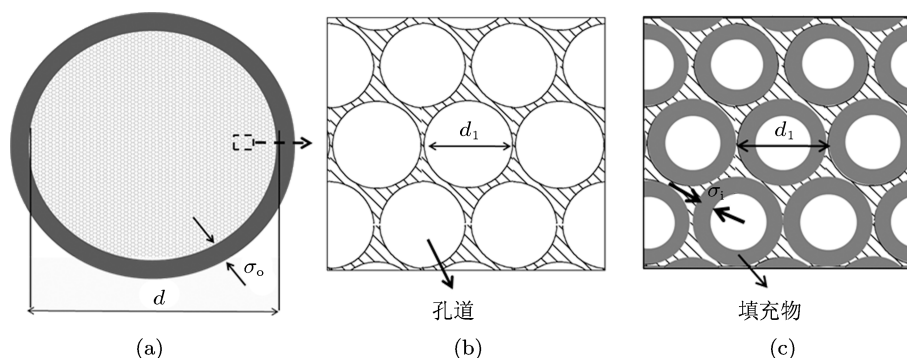


图 6 填充物在孔道内外示意图 (a) 填充物填充在孔道外 (填充物包裹颗粒); (b) 填充物填充到孔道外时, 孔道截面示意图; (c) 填充物填充在孔道内 (d 为基材颗粒直径, d_1 基材孔径, δ_0 为填充物填充在孔道外厚度, δ_1 为填充物填充在孔道内的厚度)

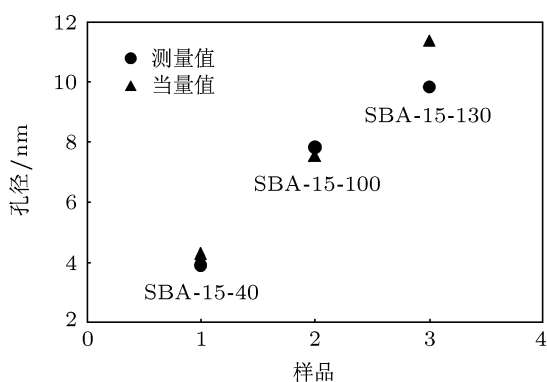


图 7 介孔二氧化硅 (SBA-15) 当量孔径与测量孔径的关系

为了研究不同填充状态对热导率的影响, 针对使用同一种 SBA-15 基材 (孔径相同) 制备得到的不同填充状态的复合材料, 此处将下文将使用到的规律整理如下: 1) 测量孔径越大代表填充物填充在孔道内的量越少, 测量孔径越小代表填充物填充在孔道内的量越多; 2) 填充到孔道内的量相同时 (表现

为复合材料测量孔径 (d_c) 相同时), 当量孔径越小, 表明填充到孔道外的量越多.

为了便于分析, 本文把表 2 中的测量孔径、计算得到的当量孔径以及压片热导率整理为表 3.

表 3 中, 复合材料样品#4 与样品#3 相比, 测量孔径相当, 当量孔径减小, 由规律 2) 可知, 样品#4 比样品#3 填充到孔道外的量多. 由它们的热导率比较可知, 填充到孔道外的量越多, 热导率越大. 样品#5 与样品#6 相比得到了同样的结果, 进一步验证了该结论.

样品#2 与样品#4 测量孔径基本相同, 当量孔径之差为 1.2 nm, 热导率之差 $\Delta k_1 = 0.013 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 反映了聚合物填充到孔道外时, 所引起的热导率差异. 样品#4 相当于在样品#2 的基础上, 继续在孔道外填充厚度为 1.2 nm 的聚合物得到, 可以用图 6(a) 中 δ_0 所示部分描述填充厚度, 此时 $\delta_0 = 1.2 \text{ nm}$. 而复合材料样品#2 与

基材(未填充)样品#1 测量孔径之差为 1.2 nm, 热导率之差 $\Delta k_2 = 0.073 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 反映了聚合物填充到孔道内对热导率的贡献, 如图 6(c) 中 δ_i 所示部分, $\delta_i = 1.2 \text{ nm}$. 由 $\delta_i = \delta_o$, 可知填充到孔道外的聚合物的量大于填充到孔道内的量, 而此时填充到孔道内的聚合物反而带来的热导率提升更大. 显然, 相同量的聚合物填充到孔道

外将比填充到孔道内对热导率提高的贡献小得多. 这是由于填充到孔道内更有益于孔隙率的减小.

样品#7 的测量孔径比样品#5 的测量孔径大, 同时样品#5 的热导率比样品#7 的热导率大, 忽略孔道外填充物的影响, 说明填充到孔道内的量越多, 热导率越大.

表 3 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料的物性

样品编号	样品	$d_{s,1}/\text{nm}$	$d_{s,c}/\text{nm}$	$d_{e,c}/\text{nm}$	压片热导率 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
#1	SBA-15-100	7.83	7.83	7.56	0.164
#2	PANI(0.04)/SBA-15	7.83	6.60	7.70	0.237
#3	PANI(0.07)/SBA-15	7.83	6.54	7.52	0.241
#4	PANI(0.10)/SBA-15	7.83	6.55	6.49	0.250
#5	PPy(0.04)/SBA-15	7.83	6.56	6.19	0.195
#6	PPy(0.07)/SBA-15	7.83	6.61	5.50	0.212
#7	PPy(0.10)/SBA-15	7.83	6.69	7.06	0.187

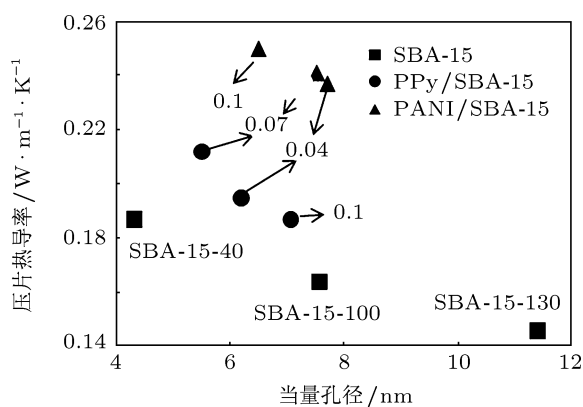


图 8 压片热导率随当量孔径的变化

图 8 为复合材料压片热导率随当量孔径的变化. 由图 8 可见, 以样品#1 为基体的复合材料热导率随孔隙当量孔径减小而增大. 相同当量孔径情况下, PANI/SBA-15 复合材料的热导率比 PPy(0.07)/SBA-15 复合材料的热导率大 18% 左右, 这是由于 PANI 比 PPy 的热导率高 (PANI 和 PPy 的热导率分别为 $3.54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [37] 和 $0.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [38]). 同时, PANI/SBA-15 复合材料和 PPy/SBA-15 复合材料的热导率比无填

充 SBA-15 多孔基材的热导率要大, 这是由于填充后的聚合物密度增大, 孔隙减小, 固相导热增强.

5 结论

本文对以介孔二氧化硅 SBA-15 为基材填充导电聚合物得到的 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料的热导率进行实验研究, 以为该类材料的相关研究提供一定的指导. 在制备得到 SBA-15, PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 的基础上, 通过引入当量孔径并结合测量孔径, 对导电聚合物在复合材料中的填充状态进行了表征, 并搭建双流计法实验台对材料的压片热导率进行了测量, 分析了影响 PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 热导率的因素. 主要结论如下:

1. 通过控制陈化温度可以调节 SBA-15 的比表面积、孔体积和结构参数.
2. 由于 PANI 和 PPy 具有较高的热导率, 且填充后孔隙率减小, PANI/SBA-15 和 PPy/SBA-15 复合材料的热导率比基材 SBA-15-100 的热导率大得多; 同时, 由于 PANI 比 PPy 热导率大, 在相同的测

量孔径和当量孔径情况下, PANI/SBA-15 复合材料的热导率比 PPy/SBA-15 复合材料的热导率大。

3. 聚合物填充到孔道内和孔道外都有助于提

高热导率, 由于填充到孔道内更有益于孔隙率的减小, 填充到孔道内比填充到孔道外对热导率提高的贡献更大。

- [1] Shirakawa H, Louis E L, MacDiarmid A G 1977 *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **16** 578
- [2] Liu H, Hu X, Wang J, Boughton R 2002 *Macromolecule* **35** 9414
- [3] Park J, Park S, Koukitu A, Hatozaki O, Oyama N 2004 *Synth. Met.* **141** 265
- [4] Cardin D J 2002 *Adv. Mater.* **14** 553
- [5] Ma L, Tang Q 2002 *J. Chongqing Univ.* **25** 124 (in Chinese) [马利, 汤琪 2002 重庆大学学报 **25** 124]
- [6] Liu D D, Nin P, Xia L 2004 *Synthetic Materials Aging and Application* **33** 43 (in Chinese) [刘丹丹, 宁平, 夏林 2004 合成材料老化与应用 **33** 43]
- [7] Li Y F, Qian R Y 1993 *J. Elec. Chem.* **362** 267
- [8] Li Y F, Qian R Y 1989 *Synth. Met.* **28** 127
- [9] Li Y F, Qian R Y 1994 *Synth. Met.* **64** 241
- [10] Li Y F, Ouyang J Y 2000 *Synth. Met.* **113** 23
- [11] Li Y F, Ouyang J Y 1997 *Polymer* **38** 3997
- [12] Li Y F, Deng B H, He G F, Wang R Q, Yang C H 2001 *J. Appl. Polym. Sci.* **79** 350
- [13] Li S, Qiu Y B, Guo X P 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 601 (in Chinese) [李胜, 邱于兵, 郭兴蓬 2010 物理化学学报 **26** 601]
- [14] Guo R R, Li G T, Zhang W X, Shen G Q, Shen D Z 2005 *Chem. Phys. Chem.* **6** 2025
- [15] Li G T, Bhosale S, Wang T Y, Zhang Y, Zhu H S, Fuhrhop K H 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 3818
- [16] Wu C G, Bein T 1994 *Science* **264** 1757
- [17] Cho M S, Choi H J, Ahn W S 2004 *Langmuir* **20** 202
- [18] Li N, Li X T, Qiu S L 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **93** 1597
- [19] Takei T, Yoshimura K, Yonesaki Y, Kumada N, Kinomura N 2005 *J. Porous Mater.* **12** 337
- [20] Coutinho D, Yang Z, Ferraris J P, Balkus K J J 2005 *Micropor. Mesopor. Mat.* **81** 321
- [21] Yu G H, Wang S L, Bai N 2006 *New Chem. Mater.* **34** 42 (in Chinese) [孟桂花, 王水利, 白妮 2006 化工新型材料 **34** 42]
- [22] Coquil T, Fang J, Pilon L 2011 *Int. J. Heat Mass Tran.* **54** 4540
- [23] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Wang G, Li J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 114401 (in Chinese) [黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 王戈, 李静 2011 物理学报 **60** 114401]
- [24] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, Melosh N, Fredrickson G H, Chmelka B F, Stucky G D 1998 *Science* **279** 548
- [25] Wang Y, Noguchi M, Takahashi Y, Ohtsuka Y 2001 *Catal. Today* **68** 3
- [26] Weng S H, Lin Z H, Zhang Y, Chen L X, Zhou J Z 2009 *Reac. Func. Polym.* **69** 130
- [27] Wang G, Huang X B, Yang M, Zhang X X, Feng Y H, Huang C L 2010 *Ninth Asian Thermophysical Properties Conference*, Beijing, 2010. 10. 19–22, Invited keynote lecture
- [28] Sheng J J, Shan C X, Fan H G, Zhu Z P 2006 *J. Xihua Uni.* **26** 45 (in Chinese) [盛建军, 单春贤, 樊红岗, 朱志萍 2006 西华大学学报 (自然科学版) **26** 45]
- [29] Kubicar L 1990 *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XII, *Thermal Analysis*, Part E, (Ed. Svehla G, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier) p350
- [30] Cahill D G, Pohl R O 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4067
- [31] Cahill D G 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 802
- [32] Khandelwal M, Mench M M 2006 *J. Power Sources* **161** 1106
- [33] Yeh C L, Wen C Y, Chen Y F, Yeh S H, Wu C H 2001 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **25** 349
- [34] Chiu C P, Solbrekken G L, Chung Y D <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=566783> [2011.10]
- [35] Xu R P, Xu L 2005 *Cryogenics* **45** 694
- [36] Eucken A 1940 *Forsh. Ing. Wes - Eng. Res.* **11** 6
- [37] Liu J, He L, Zhang L M 2003 *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Nature Science Edition)* **31** 73 (in Chinese) [刘军, 何莉, 张联盟 2003 华中科技大学学报 (自然科学版) **31** 73]
- [38] Chen X B 1993 *Mater. Sci. & Eng.* **11** 53 (in Chinese) [陈祥宝 1993 材料科学与工程 **11** 53]

Thermal conductivity measurements on PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15*

Huang Cong-Liang¹⁾ Feng Yan-Hui^{1)†} Zhang Xin-Xin¹⁾ Li Wei¹⁾
Yang Mu²⁾ Li Jing¹⁾ Wang Ge²⁾

1) (*School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 10 November 2011; revised manuscript received 9 January 2012)

Abstract

Conductive polymers polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) loaded mesoporous silica (SBA-15) composites are prepared and characterized. The one-dimensional reference bar method and the relevant devices to measure the thermal conductivity are introduced and established. The equivalent pore diameter is proposed to characterize the mesostructures of conductive polymers polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) in PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15 composites. The effects of the equivalent and the measurement pore diameters on thermal conductivities of PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15 composites are analyzed. The result shows that thermal conductivities of PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15 are higher than that of the substrate SBA-15; the thermal conductivity of PANI/SBA-15 is higher than that of PPy/SBA-15; loading of PANI and PPy in pores of PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15 composites is more effective than loading outside of pores for improving the thermal conductivities of PANI/SBA-15 and PPy/SBA-15 composites.

Keywords: silica mesoporous composite, thermal conductivity, polyaniline, polypyrrole

PACS: 44.30.+v, 44.35.+c, 61.41.+e, 61.43.Gt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50836001), and the Fok Ying Tong Education Foundation.

† E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn