

以嵌段共聚物為模板製備奈米中孔洞材料

李正光 郭紹偉*

國立中山大學 材料與光電科學學系

摘要：過去幾年中，我們發展出利用一系列以聚氧乙烯 (PEO) 為作為親水基團之嵌段共聚物作為模板，如聚乙炔-block-聚乙氧烯 (Polyethylene-*b*-poly(ethylene oxide), PE-PEO)、聚氧乙炔-block-聚己內酯 (Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ϵ -caprolactone), PEO-PCL)、及聚乙炔-block-聚乙氧烯-block-聚己內酯 (Polyethylene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ϵ -caprolactone), PE-PEO-PCL) 等特有之雙嵌段或三嵌段兩性共聚物，用以製備中孔洞二氧化矽 (mesoporous silica)、中孔洞酚醛樹脂 (mesoporous phenolic resin) 及中孔洞碳材 (mesoporous carbon) 等具備有特殊結構之中孔洞材料。首先我們使用了 PE-PEO 作為模板，並在揮發導致自組裝 (Evaporation induced self-assembly, EISA) 的過程中改變鹽酸或矽源四乙氧基矽烷 (tetraethyl orthosilicate) 之含量並嘗試以動力學及熱力學之角度出發觀察其中孔結構之變化。後續我們使用了開環聚合 (ring-opening polymerization) 合成了許多不同分子量比例之雙嵌段共聚物 (PEO-PCL) 並以小角度 X 光散射 (SAXS, small angle X-ray scattering) 以及穿透式電子顯微鏡 (TEM, transmission electron microscopy) 等儀器觀察其結構隨著親疏水區塊體積分率而變之現象，最後，合成了一系列三嵌段共聚物作為模板以製備具有雙孔徑分布之多層次中孔洞二氧化矽 (Hierarchical mesoporous silica) 並鑑定出其多層次結構，在此相關研究中我們可改變酸量、矽源含量、嵌段共聚物之種類以及分子量等實驗條件，藉以調控中孔材料之中間相，以期開拓中孔洞材料的應用層面。

關鍵詞：嵌段共聚物、中孔洞、揮發導致自組裝、二氧化矽、酚醛。

前言

傳統的孔洞材料常用的為天然沸石 (zeolite)，具備有不規則的微孔，一開始孔洞材料是作為分子篩 (molecular sieve)¹⁻³ 或是層析分離 (chromatography)⁴⁻⁶ 使用，為了增加其應用性，美孚石油公司 (Exxon Mobil Corporation) 的科學家 1992 年首先在 Nature 期刊上發表了人造中孔洞分子篩 MCM 系列 (Mobil Composition of Matter) 的合成，使用溴化十六烷基三甲基銨 (Cetyltrimethylammonium bromide) 作為液晶模板 (Liquid crystal template) 合成一系列的中孔洞矽鋁酸鹽類^{7,8}。1998 年 Zhao 等人在 Science 期刊上發表了利用三嵌段共聚物 (triblock copolymer) PEO-PPO-PEO 合成了 SBA

系列的中孔洞材料^{9,10}，這是第一次使用高分子作模板合成中孔洞材料，使得結構及孔洞大小的可調控性更增加。在此中孔洞材料領域迅速的變成熱門的領域，包含探討不同製備條件對其結構的影響，並由於中孔洞材料具備高比表面積、高孔洞體積，結構多樣化，承載及吸附等功能，因此廣泛的應用在催化 (catalysis)^{11,12}、吸附 (adsorption)¹³、藥物儲存及釋放 (drug delivery)¹⁴⁻¹⁶，低折射率材料 (low-n materials)^{17,18}、低介電常數材料 (low-k materials)^{19,20}、多孔性電極 (porous electrode)^{21,22} 及感測器 (sensor)^{23,24} 等等。

嵌段共聚物使用共價鍵連結不同鏈段或稱區塊 (block) 的同質性高分子 (homopolymer)，若是使用不互溶之高分子鏈段形成之嵌段共聚物則稱為兩性嵌段

共聚物，由於其不互溶的特性且高分子鏈段又以共價鍵綁住會產生微相分離的現象，微相分離受到了兩段高分子鏈的 χ 值 (Flory-Huggins interaction parameter)、重複單元數 N 、體積分率 f 、不互溶度 χN (Degree of incompatibility) 等因素影響而產生了各種不同的形貌 (morphology)²⁵。因此，我們可以不同種類，及不同長短比之高分子鏈段去調控嵌段共聚物內的各區塊之不互溶度及體積分率，藉此合成出不同之微相分離結構。

揮發誘導自組裝 (Evaporation induced self-assembly, EISA) 方法早在十九世紀就被提出來²⁶，早期使用之目的是為了製備中孔洞薄膜；而中孔洞材料的主軸還是由小分子量之介面活性劑 (surfactant) 作為模板經由液晶模板過程來製備^{27,28}，而形成此液晶模板之介面活性劑需要為水溶性，因此分子量有其限制，間接也影響了孔道大小及結構之可調控性。EISA 的原理即藉由溶劑的揮發導致介面活性劑之濃度漸漸提高，為了維持其熱力學穩定的狀態，親水端 (hydrophilic part) 彼此之間以及疏水端 (hydrophobic part) 彼此之間會互相靠近，逐漸自組裝成規則之結構。兩性嵌段共聚物 (amphiphilic block copolymer) 有類似介面活性劑之性質，同時具親水及疏水鏈段，溶於溶劑之後慢慢揮發，會產生自組裝現象。由於許多高分子水溶性不佳，因此在水溶的系統中，難以作為液晶模板來製備中孔洞材料，而近年來 EISA 方法廣泛應用在兩性嵌段共聚物上²⁹⁻³¹，可用作為模板使矽源 (silica source) 或是酚醛依附其親水端並且共同自組裝形成各種樣貌之規則中孔洞材料，大大的增加了中孔材料之可調控性及應用性。

以 PE-PEO 作模板所合成之中孔洞二氧化矽

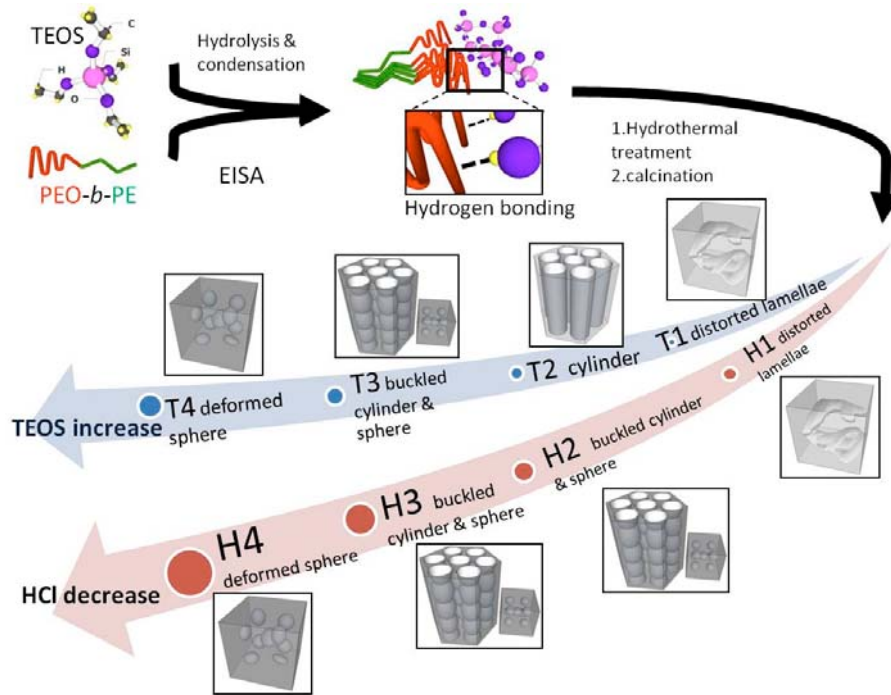
揮發誘導自組裝 (EISA) 方法過程中有三者作為主體交互作用著，分別是模板、無機物、及溶劑，模板及溶劑間的關係是，溶劑逐漸揮發時模板會自組裝排列成熱力學穩定的狀態。而無機物與模板間的關係是，模板的親水端與無機物有某種程度的作用力，導致無機物可依附著模板共同自組裝。而無機物與溶劑

之關係為，在溶液中無機物會水解聚合，即進行溶-凝膠過程 (Sol-Gel process)。這三者兩兩互相牽制作用，而在 EISA 過程中，我們使用 PE-*b*-PEO 作為目標模板並固定模板的含量，以矽源 TEOS 以及鹽酸 HCl_(aq) 含量作為變因，並探討其在 EISA 過程中熱力學上及動力學上之影響。

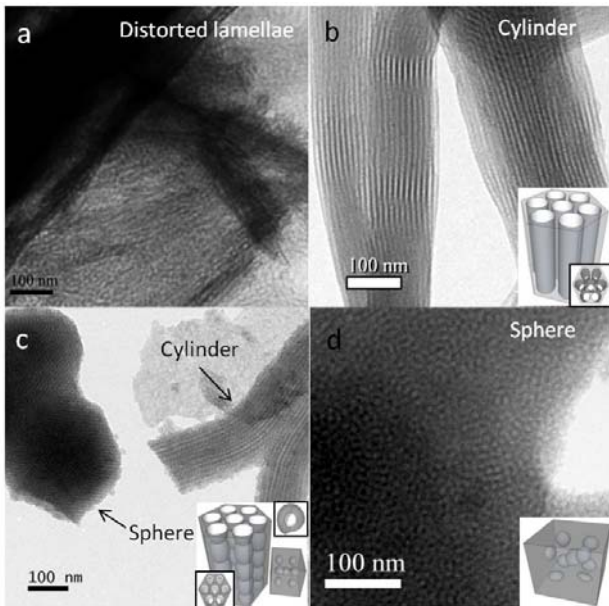
此研究以兩性雙嵌段共聚物 PE-PEO ($M_n = 1400$, $W\%_{PEO} = 50\%$) 作模板合成一系列中孔洞二氧化矽，EISA 過程中，矽源 TEOS 以及鹽酸含量非常重要，需特定條件才能製備出想要的中孔洞二氧化矽。因此我們控制此兩變因探討對結構之影響。如圖一及圖二所示³²，當 TEOS 量增多時，其結構會從六角管柱轉為球狀結構，而且我們也觀察到帶扣管柱 (buckled cylinder) 結構，以及管柱與球狀並存之非穩定態結構，其中間相 (mesophase) 在酸含量固定狀況下隨著 TEOS/PE-PEO 比例增高的變化分別為，扭曲的層狀結構 (distorted lamellae)、六角管柱 (cylinder)、帶扣管柱與球狀並存 (buckled cylinder and sphere)，最後轉為變形的球狀結構 (deformed sphere)，此結果與雙嵌段共聚物相圖的預測吻合。取其中一組帶扣管柱及球狀並存之 TEOS 條件 (即 TEOS/PEO-PE = 10)，改變鹽酸含量，如圖三之 TEM 圖³²，可發現鹽酸多時水解聚合速度過快無法形成規則結構，而當酸逐漸減少時為管柱與球狀並存之結構，酸含量最少時只見單一孔道分布，也就是單一結構，扭曲的球狀結構。此現象符合改變酸量的動力學控制。

以 PEO-PCL 作模板所合成之中孔洞二氧化矽

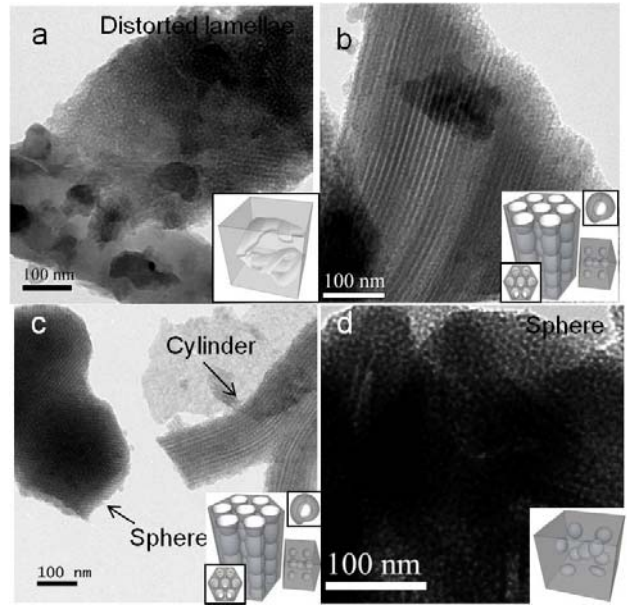
前述我們以 PE-PEO 作為模板以 EISA 方法合成一系列中孔洞二氧化矽，過程中我們改變了 TEOS 含量以及 HCl 含量以觀察其相轉換在熱力學穩定及動力學穩定下之產物，之後我們使用了聚乙二醇甲基醚 (Monomethoxy-poly(ethylene glycol), MPEG, 分子量 5000) 作為巨起始劑以開環聚合方法合成了不同 PCL 分子量大小之 PEO-PCL 雙嵌段共聚物，在此以四種不同比例之兩性嵌段共聚物 PEO-PCL 作模板合成一系列



圖一 以 PE-PEO 作模板製備中孔洞二氧化矽以及製備條件分別隨著 TEOS 增加、HCl 減少時之中間相轉換 (Mesophase transformation) 示意圖。



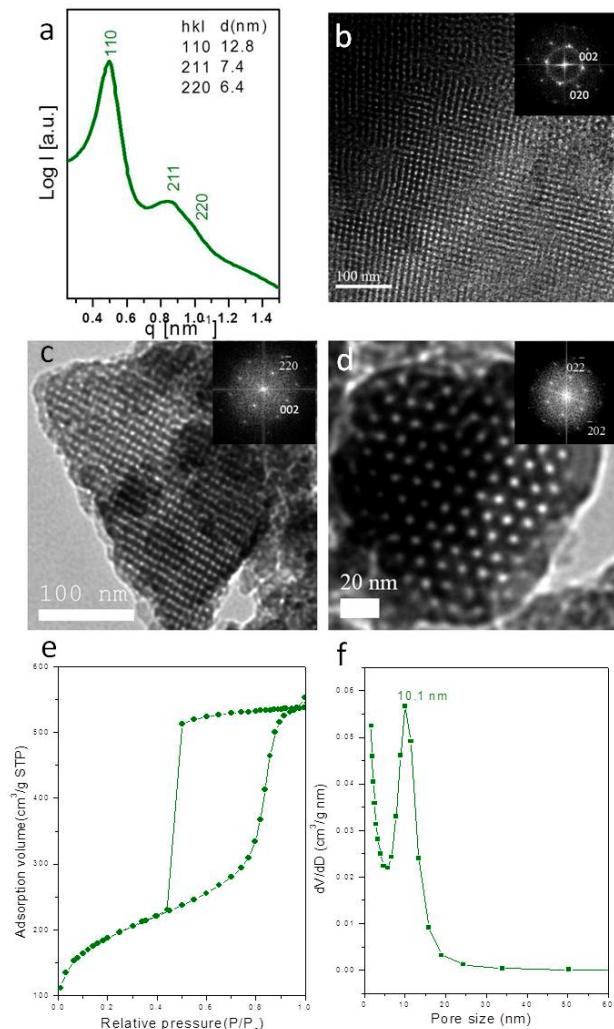
圖二 中孔洞二氧化矽的製備條件在 TEOS 比 PE-*b*-PEO 重量比分別為 (a) 3.4:1 ; (b) 5.6:1 ; (c) 10:1 and (d) 11:1 時的 TEM 圖。



圖三 中孔洞二氧化矽的製備條件在 HCl 比 PE-*b*-PEO 重量比分別為 (a) 0.8:1 ; (b) 0.16:1 ; (c) 0.12:1 and (d) 0.06:1 時的 TEM 圖。

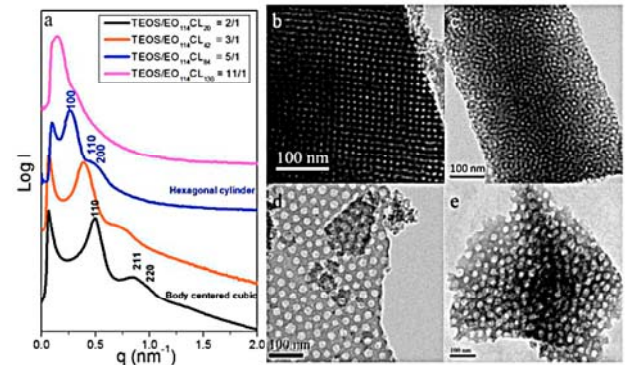
中孔洞二氧化矽，四種 PEO-PCL 分別為 EO₁₁₄CL₂₀ (M = 7280)、EO₁₁₄CL₄₂ (M = 9788)、EO₁₁₄CL₈₄ (M = 14576) 及 EO₁₁₄CL₁₃₀ (M = 19820)。

我們以 EO₁₁₄CL₂₀ 作模板所合成之中孔洞二氧化矽經鑑定為規則的球型結構³³ (圖四)，屬體心立方堆積結構，與 SBA-16 類似，具有籠狀孔道，孔道大小為 10.1 奈米。其後分別以 EO₁₁₄CL₂₀、EO₁₁₄CL₄₂、EO₁₁₄CL₈₄ 及 EO₁₁₄CL₁₃₀ 作模板合成一系列中孔洞二氧

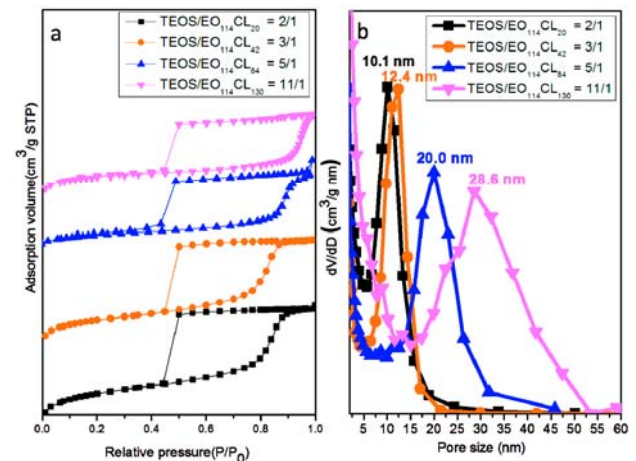


圖四 以 EO₁₁₄CL₂₀ 作為模板在 TEOS/EO₁₁₄CL₂₀ 重量比為 2:1 條件下合成之 BCC 結構中孔洞二氧化矽的 (a) SAXS 圖；(b-d) 沿著 [100]、[110] 及 [111] 方向之 TEM 圖 (小圖為相對應之 FFT)；(e) 等溫氮氣吸脫附曲線及 (f) 孔洞分布圖。

化矽³³ (圖五、圖六)，我們固定 PEO 那端的分子量為 5000，以三種不同長短的 PCL 鏈段作比較，如圖五所示，當我們使用不同 PCL 長短之 PEO-PCL 作為模板時，隨著 PCL 分子量的增加，其所需要使用來包覆並穩定結構之 TEOS 含量亦需增多，在中孔洞二氧化矽中，若模板的 PCL 鏈段越長則孔道大小也會越大，



圖五 以 EO₁₁₄CL_n 當模板在不同的 TEOS/EO₁₁₄CL_n 重量比下所合成之中孔洞二氧化矽的 (a) SAXS 圖；(b-e) TEM 圖，分別為 (b) TEOS/EO₁₁₄CL₂₀ = 2:1；(c) TEOS/EO₁₁₄CL₄₂ = 3:1；(d) TEOS/EO₁₁₄CL₈₄ = 5:1 and (e) TEOS/EO₁₁₄CL₁₃₀ = 11:1。



圖六 以 EO₁₁₄CL_n 作模板在不同 TEOS/EO₁₁₄CL_n 重量比下合成中孔洞二氧化矽之 (a) 等溫氮氣吸脫附曲線及 (b) 孔徑分布圖，TEOS/EO₁₁₄CL_n 重量比分別為 2:1 (n = 20)、3:1 (n = 42)、5:1 (n = 84) 及 11:1 (n = 130)。

如圖六(b) 所示其孔徑分布範圍可由 10 至 30 奈米間調控，說明了大部分的孔道為鍛燒後的 PCL 空間所貢獻，但隨著 PCL 的增長，中孔洞二氧化矽的結構也變得更加不規則，其原因是需要使用更多的 TEOS 來包覆其模板，由於 TEOS 水解聚合之中間物與嵌段共聚物模板的互溶性不佳，因此 PCL 鏈段多，所需使用之 TEOS 量多，則結構趨向不規則，此外，以不同分子量之模板合成中孔洞二氧化矽時其結構也有所變化，如圖五所示，分別是分別為體心立方結構 (BCC, TEOS/EO₁₁₄CL₂₀ = 2:1)，無序球狀 (disordered sphere, TEOS/EO₁₁₄CL₄₂ = 3:1)，六角管柱 (cylinder, TEOS/EO₁₁₄CL₈₄ = 5:1) 及無序球狀 (disordered sphere, TEOS/EO₁₁₄CL₁₃₀ = 11:1)。

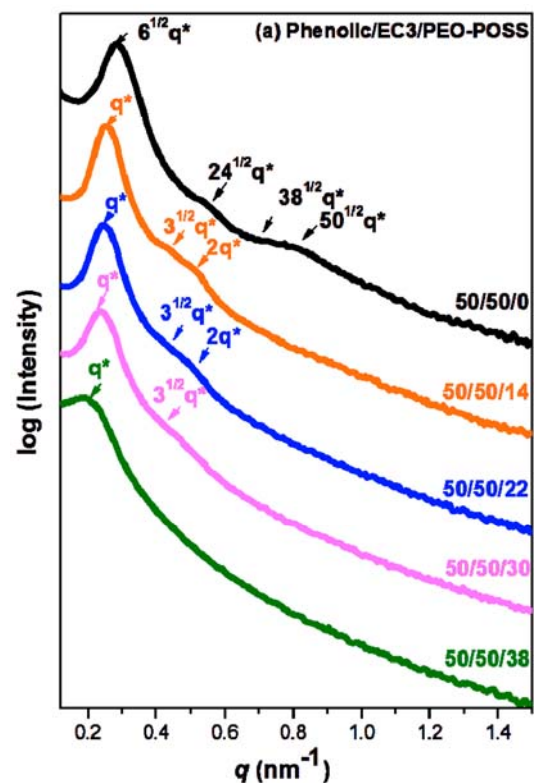
以 PEO-PCL 作模板所合成之中孔洞酚醛樹脂及碳材

取代二氧化矽，我們嘗試以 PEO-PCL (EO₁₁₄CL₈₄, EC3) 作模板合成一系列中孔洞酚醛樹脂，在製備過程中，使用了酸性條件下合成之酚醛樹脂 (Novolac phenolic resin) 作為酚醛樹脂及碳材的來源，使用了六亞甲基四胺 (Hexamethylenetetramine, HMTA) 作為交聯劑 (cross-linking agent)，並在 EISA 過程中導入星狀八角聚乙氧基多面體聚矽氧烷 (star PEO octa-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PEO-POSS)) 作為其相轉換試劑 (mesophase transformation agent)。圖七為中孔洞酚醛樹脂之小角度 X 光散射 (SAXS) 圖³⁴，在製備過程中未混摻 PEO-POSS 時之結構為雙連續相 (gyroid)，其散射峰 q 值比例為 $6^{1/2}:24^{1/2}:38^{1/2}:50^{1/2}$ 。而在 Phenolic/PEO-PCL/PEO-POSS 為 50/50/22 時其散射峰轉為 $q^*:3^{1/2}q^*:2q^*$ 為典型之六角管柱結構 (hexagonal cylinder)，其結果與 TEM 的觀察結果吻合 (圖八)³⁴，可知在混摻 PEO-POSS 時起到了增加親水端體積之功用，進而改變了其中間相，由 Gyroid 相轉為 Hexagonal cylinder。此後我們取 gyroid 及六角管柱結構之中孔洞通氮氣高溫碳化，並以 TEM 及 SEM 觀察其樣貌，可知以酚醛為碳源高溫碳化後依舊可以維持高規則度之結構形成中孔洞碳材，其六角管柱碳材之

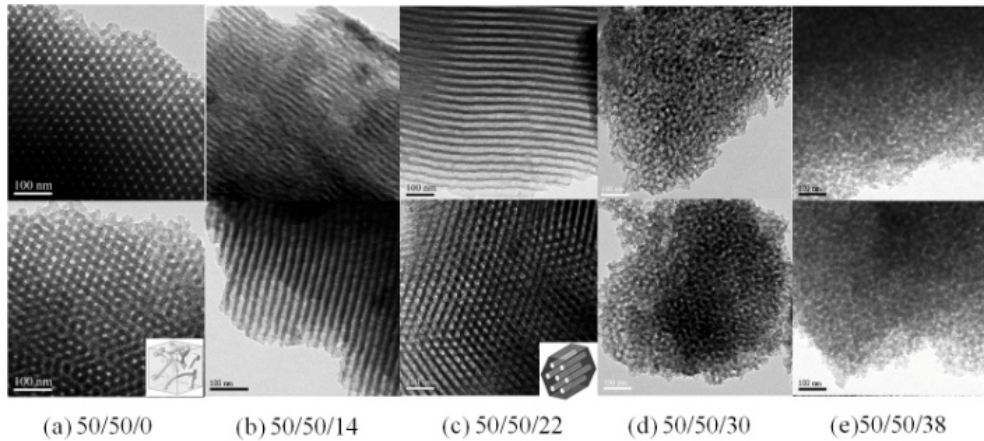
SEM 圖³⁴ (圖九 e、f)，通過使用 PEO-POSS 可輕易的調控並製備不同結構之中孔洞酚醛樹脂，提升中孔材料的發展性，我們相信在不久的將來可普遍的應用在各項應用上。

以 PE-PEO-PCL 作模板所合成之多層次中孔洞二氧化矽

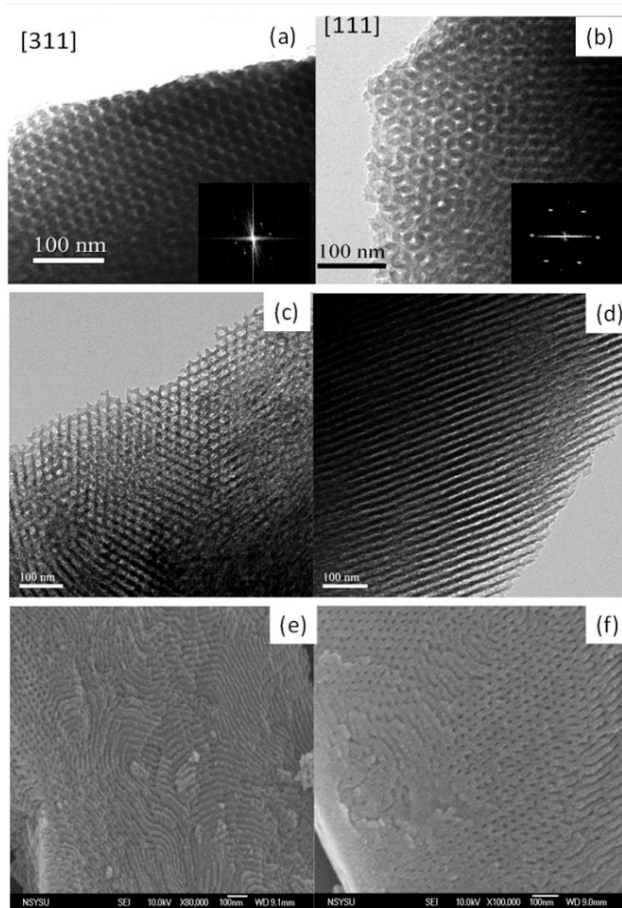
在此部分我們使用具有獨特組成之 ABC 型三嵌段共聚物 PE-PEO-PCL，由於此嵌段共聚物之親水段 (PEO) 位於兩疏水段之中央 (PE 及 PCL)，在自組裝的過程中，我們知道 TEOS 水解時會依附著 PEO 縮合聚合成二氧化矽，而 PE 及 PCL 作為疏水高分子鏈段，成為了鍛燒後的主要孔洞來源，由於疏水段分別位於親水段的兩側，代表的是 PE 或 PCL 鏈段可獨自自組



圖七 使用 EO₁₁₄CL₈₄ 作模板混摻 PEO-POSS 製備中孔洞酚醛樹脂之 SAXS 圖，Phenolic/PEO-PCL/PEO-POSS 的比例分別為 50/50/0、50/50/14、50/50/22、50/50/30 及 50/50/38。

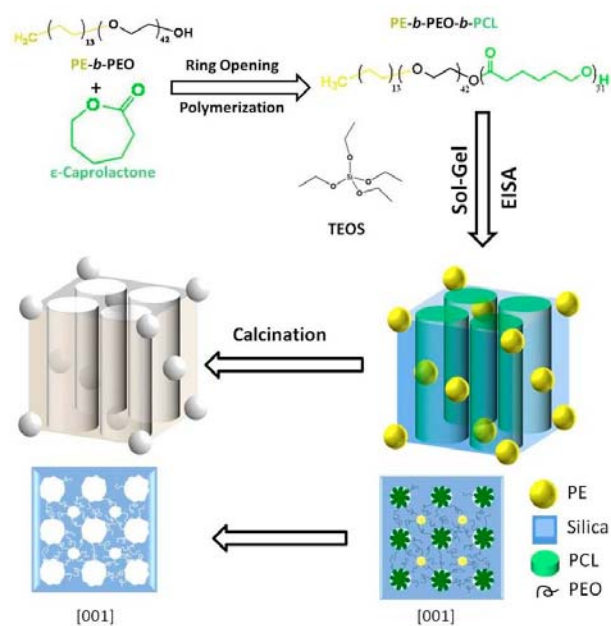


圖八 使用 $EO_{114}CL_{84}$ 作模板混摻 PEO-POSS 製備中孔洞酚醛樹脂之 TEM 圖，Phenolic/PEO-PCL/PEO-POSS 的比例分別為 50/50/0、50/50/14、50/50/22、50/50/30 及 50/50/38。



圖九 (a, b) 由 phenolic/EC3 = 50/50 系統所製備雙連續相中孔洞碳材之 TEM 圖；(c, d) 由 phenolic/EC3/PEO-POSS = 50/50/22 系統所製備六角管柱中孔洞碳材之 TEM 圖以及場發式 SEM 圖 (e, f)。

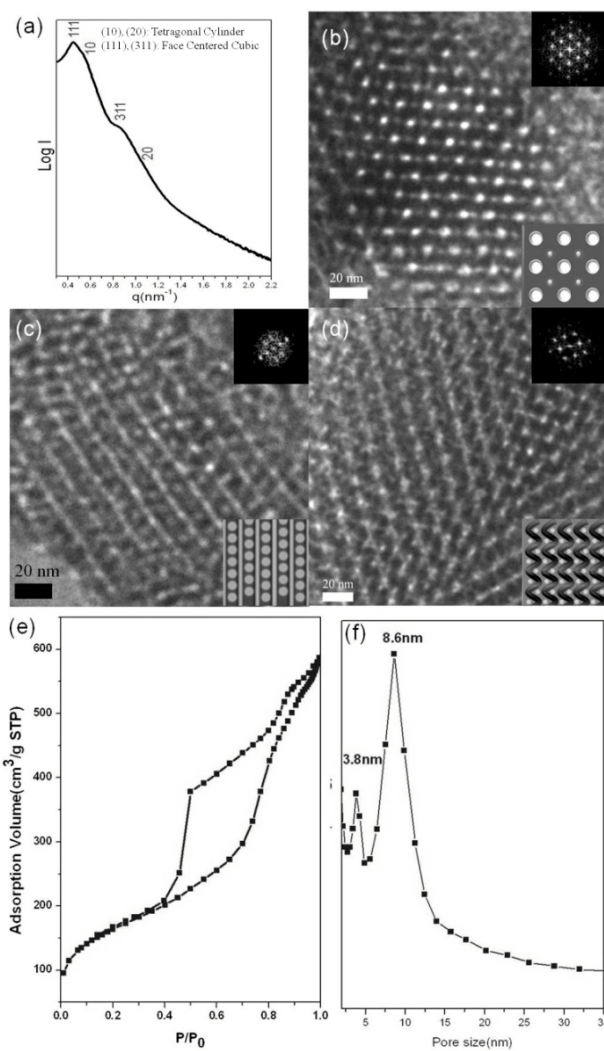
裝成微胞而非互相交錯或是連通，由具備此特性三嵌段共聚物作為模板，可分別形成兩組不同的孔道，分別來自於 PE 及 PEO 之貢獻，呈現了十分特殊之多層次中孔道結構。其製備之流程如圖十所示³⁵，首先使用商業化之 PE-PEO ($E_{13}EO_{42}$, $M = 2250$) 作為巨起始劑，以開環聚合方法將 PCL 單體聚合上去形成第三鏈段，而後使用 PE-PEO-PCL 作為模板經過揮發導致自組裝方法合成多層次中孔洞二氧化矽，如圖十一所示³⁵，此多層次中孔洞二氧化矽之結構經鑑定後可知為一“面心立方內的四角柱”特殊結構 (Tetragonal cylinder in FCC)，其中小球的部分為 PE 鍛燒後留下來的球狀孔洞，而四角柱的部分為 PCL 之柱狀微胞經鍛燒移除後之柱狀孔道，圖十一(a) 為其 SAXS 圖，呈現了分屬於 FCC 結構 [111] [311] 方向之散射峰以及四角柱結構 [10] [20] 方向之散射峰。圖十一(b-d) 為沿著 [001]、[10]、[11] 方向拍攝之多層次中孔洞 TEM 圖，從圖十一(b) 中可以看到四角柱及體心立方結構有著四角交錯的排列，而圖十一(c) 中可看到四角柱的側面管壁上分布著有由 PE 貢獻的球型孔洞。圖十一(e-f) 分別為等溫氮氣吸脫附曲線及孔徑分布圖，可看到此材料有典型之第 IV 型遲滯曲線 (hysteresis loop)，並具備有兩梯次之毛細吸附上升曲線，說明了此材料具備有高規則度之兩種孔徑的孔道，在孔洞分布圖中可以很清楚的看到有 3.8 奈米以及 8.6 奈米兩種孔徑分布，說明了分屬於小球的孔徑以及四角柱之管徑。



圖十 使用 EISA 方法製備多層次中孔洞二氧化矽。

結 論

在此篇論文回顧中我們討論了使用 PE-PEO、PEO-PCL 以及 PE-PEO-PCL 作為模板合成一系列之中孔洞材料，在第一個部分，以 PE-PEO ($M = 1400$) 作為指標性的兩性嵌段共聚物，在 EISA 的過程中探討改變鹽酸含量或是 TEOS 含量時，對於結構的影響，當固定酸量並逐漸增加矽源含量時，由於矽源相當於會增加親水段之體積分率，可看到其產物會為當下狀況之熱力學產物，即由不規則層狀，發展至六角管柱，而後為帶扣管柱及規則球狀結構共存，最後為單一不規則球狀結構；而改變酸量時，在此過程轉為動力學調控之產物，我們發現調控中孔洞二氧化矽之中間相結構牽涉至兩個競爭性的過程，其一為模板的微相分離及有序化，其二為無機物之水解聚合，當酸量較高時由於矽源水解聚合之速度較快，給予此自組裝系統（包含有溶劑、嵌段共聚物、矽源及酸）之自組裝時間過短，導致了在還未形成規則結構即完成了整個溶凝膠 (Sol-gel) 的過程，由我們的實驗結果可看到，當酸量過多時由於自組裝的時間不足因此呈現了較不規則之結構，而後降低酸量製適合的量後，呈現



圖十一 以 $PE_{15}-b-PEO_{42}-b-PCL_{31}$ 作模板所合成之多層次中孔洞二氧化矽的 (a) SAXS 圖；(b) 沿著 [001] 方向；(c) [10]；(d) [11] 方向之 TEM 圖 (小圖為相對應之 FFT)；(e) 等溫氮氣吸脫附曲線及 (f) 孔徑分布圖。

出規則之帶扣管柱或規則球狀結構。

其後我們第一次使用了 PEO-PCL 作為模板合成了一系列的中孔洞二氧化矽，我們使用分子量 5000 之 MPEG 作為起始劑以開環聚合方法合成了一系列 PEO-PCL ($EO_{114}CL_{20}$ 、 $EO_{114}CL_{42}$ 、 $EO_{114}CL_{84}$ 及 $EO_{114}CL_{130}$)，我們可以藉由 PCL 段的分子量調控中孔洞二氧化矽之結構並改變其孔徑之大小，當 PCL 分子量較小時由於其疏水段之體積分率較小，故可形成穩定且規則之球

狀結構，在我們的例子中，以 $\text{EO}_{114}\text{CL}_{20}$ 為例，所製備之中孔洞二氧化矽可為極為規則之體心立方球型結構，而後再增加 PCL 比例時由於疏水端比例的增加，代表孔洞體積的增加，在等溫氮氣吸脫附的實驗中可以很清楚的看到孔徑分布圖中，其孔徑分部隨著 PCL 分子量增加可由 10.1 奈米擴張至 28.6 奈米，表示我們可輕易的調控中孔洞二氧化矽的孔徑經由改變不同長短的 PCL 鏈段，也證明了矽源 TEOS 水解聚合時並不會依附在較為疏水的 PCL 端，因而成為了鍛燒後孔洞體積的主要貢獻來源。

使用 EISA 方法製備中孔洞材料的好處除了可使用非水溶性之嵌段共聚物為模板外，亦可使用有機-有機交互作用力進行自組裝 (organic-organic self-assembly)，亦即使用兩性雙嵌段共聚物 PEO-PCL 作模板，製備一系列之中孔洞酚醛樹脂 (Phenolic resin)，在過去的研究中，我們亦是第一個使用 PEO-PCL 合成出中孔洞酚醛樹脂的團隊，除了可藉由開環聚合的合成方法改變 PCL 段之體積分率外，我們亦發展出使用 PEO-POSS 作為相轉換試劑，在我們的研究中，我們取了分子量為 14580 的 $\text{EO}_{114}\text{CL}_{84}$ 作為目標模板，首先以 Phenolic/PEO-PCL 重量比為 50/50 條件所合成出之中孔洞酚醛樹脂為雙連續相結構 (gyroid)，在此導入 PEO-POSS 以調控親水區塊之體積分率，在 Phenolic/PEO-PCL/PEO-POSS 重量比為 50/50/22 時其結構轉為極為規則之六角管柱結構，在此我們可輕易的應用混摻 PEO-POSS 的方法改變中孔洞酚醛樹脂之結構，此外亦可將中孔洞酚醛樹脂作為碳源通氮氣高溫碳化，形成各不同結構及形貌之中孔洞碳材。

最後我們使用 PE-PEO ($M = 2250$) 作為巨起始劑使用開環聚合製備第三段高分子鏈 PCL，以不互溶之三嵌段共聚物 $\text{PE}_{13}\text{-}b\text{-PEO}_{42}\text{-}b\text{-PCL}_{31}$ 作為模板，就像我們已知的其組成特異的疏水段分別位於親水鏈段 PEO 之兩側，因此造就了分屬於 FCC 小球 (由 PE 所貢獻) 及四角管柱 (由 PCL 所貢獻) 所並存之多層次中孔道結構。

參考文獻

1. Davis, M. E.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756.
2. Estermann, M.; McCusker, L. B.; Baerlocher, C.; Merrouche, A.; Kessler, H. *Nature* **1991**, *352*, 320.
3. Saito, A.; Foley, H. C. *AIChE J.* **1991**, *37*, 429.
4. Ma, Z.; Whitley, R. D.; Wang, N. H. L. *AIChE J.* **1996**, *42*, 1244.
5. Yaghi, O. M.; Davis, C. E.; Li, G. M.; Li, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861.
6. Denayer, J. F.; Baron, G. V.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3077.
7. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
8. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710.
9. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.
10. Zhao, D. Y.; Huo, Q. S.; Feng, J. L.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
11. De Vos, D. E.; Dams, M.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615.
12. Taguchi, A.; Schuth, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
13. Hartmann, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577.
14. Slowing, I. I.; Vivero-Escoto, J. L.; Wu, C. W.; Lin, V. S. Y. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1278.
15. Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225.
16. Vallet-Regi, M.; Balas, F.; Arcos, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548.
17. Rouse, J. H.; Ferguson, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15529.
18. Falcaro, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Giannini, G.; Falqui, A.; Casula, M. F.; Amenitsch, H.; Marmiroli, B.; Greci, G.; Innocenzi, P. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2055.
19. Hatton, B. D.; Landskron, K.; Whitnall, W.; Perovic, D. D.; Ozin, G. A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 823.

20. de Theije, F. K.; Balkenende, A. R.; Verheijen, M. A.; Baklanov, M. R.; Mogilnikov, K. P.; Furukawa, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4280.
21. Wang, K. X.; Wei, M. D.; Morris, M. A.; Zhou, H. S.; Holmes, J. D. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3016.
22. Fan, S. Q.; Fang, B.; Kim, J. H.; Kim, J. J.; Yu, J. S.; Ko, J. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 063501.
23. Jiang, H. L.; Tatsu, Y.; Lu, Z. H.; Xu, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 653.
24. Jiang, H. L.; Tatsu, Y.; Lu, Z. H.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5586.
25. Masten, M. W.; Bate, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091.
26. Brinker, C. J.; Lu, Y. F.; Sellinger, A.; Fan, H. Y. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
27. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
28. Yu, C. Z.; Fan, J.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 889.
29. Zhang, J. Y.; Deng, Y. H.; Wei, J.; Sun, Z. K.; Gu, D.; Bongard, H.; Liu, C.; Wu, H. H.; Tu, B.; Schuth, F.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3996.
30. Wei, J.; Deng, Y. H.; Zhang, J. Y.; Sun, Z. K.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Solid-State Sci.* **2011**, *13*, 784.
31. Li, J. G.; Kuo, S. W. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1822.
32. Li, J. G.; Chen, W. C.; Kuo, S. W. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *163*, 34.
33. Li, J. G.; Chang, Y. H.; Lin, Y. S.; Kuo, S. W. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12973.
34. Li, J. G.; Chung, C. Y.; Kuo, S. W. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18583.
35. Li, J. G.; Lin, R. B.; Kuo, S. W., *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 678.

Mesoporous Materials Templated by Block Copolymers

Jheng-Guang Li and Shiao-Wei Kuo*

Department of Materials and Optoelectronic Science, Nation Sun Yat-Sen University,
Kaohsiung, Taiwan

ABSTRACT

Recently, we have utilized several unique amphiphilic block copolymers as templates, such as PE-PEO, PEO-PCL, and PE-PEO-PCL, to successfully fabricate a series of mesoporous materials, for example, mesoporous silicas, mesoporous phenolic resins and mesoporous carbons by a convenient EISA method. Firstly, we took PE-PEO as model block copolymer to study the TEOS-to-template or HCl-to-template weight ratio effect during the EISA process, view from the thermal dynamic point and kinetic reason, respectively. In addition, we expended the research method to the other block copolymer systems, especially for the unusual ABC type triblock copolymers, we obtained the hierarchical mesostructure by single template. These specific mesostructures could be observed easily by small angle X-ray scattering (SAXS), transmission electron microscopy (TEM) and isotherm N₂ experiment. Moreover, blending technique could also be used in the templating process during EISA, the clear method could easily control the morphology and pore size of the mesoporous materials. In the near future, we expect to obtain great results due to the large surface area of the mesoporous materials with various mesostructures.

Key words: Block copolymer; Mesoporous materials; Evaporation induced self-assembly; Silica; Phenolic resin.
