

有序介孔炭的制备、改性及其应用研究进展

杨 丽, 王佳君, 王 霞, 郑华艳, 李 忠*

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:介绍了硬模板和软模板法制备有序介孔炭的过程和结构性质, 综述了有序介孔炭杂原子掺杂改性, 表面氧化改性和金属负载改性等方面的研究进展, 总结了有序介孔炭在催化领域、吸附领域及电化学领域的应用研究和发展趋势。

关键词:有序介孔炭; 制备; 改性; 应用

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0056-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.013

Progress in preparation, modification and application of ordered mesoporous carbon

YANG Li, WANG Jia-jun, WANG Xia, ZHENG Hua-yan, LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The process and structure properties of ordered mesoporous carbon synthesized by hard-template synthesis and soft-template are introduced. The recent progress of modification of mesoporous carbon is reviewed from the following three aspects: heteroatom doped method, surface oxidation method and metal supported method. The applications of ordered mesoporous carbon materials in catalysts, sorption and electrochemistry field are also summarized.

Key words: ordered mesoporous carbon; preparation method; modification; application

有序介孔炭具有高比表面积和孔容、较窄的孔径分布、表面化学惰性以及良好的机械稳定性, 是一种新型纳米炭材料。与传统介孔硅基材料相比, 介孔炭在水相中具有更好的结构稳定性, 与其他多孔炭(活性炭、炭黑、活性炭纤维等)相比, 又具有孔道均匀有序、较高的比表面和孔体积等优点。自其成功合成以来, 一直是新型炭材料研究热点, 其制备方法、表面改性技术以及在吸附、催化、储能和电化学等方面应用得到了迅猛发展。本文中对有序介孔炭的制备、表面改性及其应用进行了总结和分析。

1 有序介孔炭的合成

有序介孔炭的合成关键在于介孔结构的有效组建。目前有效组建有序介孔炭结构有2种方法, 一种是采用具有有序介孔结构的氧化硅材料作为模板剂, 将碳源填入介孔中, 再通过碳化脱硅形成, 也称为硬模板法; 另一种是采用具有特定结构的有机大分子如表面活性剂或嵌段聚合物, 通过形成的胶束将嵌段聚合物组建成介孔物质, 然后碳化成为介孔

炭材料, 也称为软模板法。

1.1 硬模板法

硬模板法合成机理如图1所示, 以有序介孔硅材料为硬模板, 通过纳米浇铸的方法向硅介孔孔道灌入碳源, 再经高温碳化后脱除模板, 就得到了有序介观结构的介孔材料。

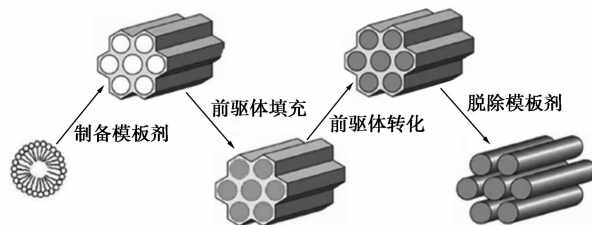


图1 硬模板法合成介孔炭示意图

1999年, 韩国科学家 Ryoo^[1]首次以 $Ia3d$ 对称性的 MCM-48 为硬模板, 在其孔道内填充蔗糖, 经浓硫酸催化和高温碳化后, 最后通过 HF 或 NaOH 除去氧化硅模板, 得到空间群为 $I4_132$ 的介孔炭材料 CMK-1。第一次利用硬模板法完全复制氧化硅

收稿日期: 2015-04-15; 修回日期: 2015-08-09

基金项目: 国家自然科学基金(21276169); 山西省科技攻关项目(20120321003-03)

作者简介: 杨丽(1991-), 女, 硕士生; 李忠(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事催化和一碳化学研究, 通讯联系人, 0351-6018526, lizhong@tyut.edu.cn。

模板介观结构的介孔炭是 CMK-3^[2]。其原因在于 SBA-15 的孔壁上存在大量微孔,经过碳源填充高温碳化后,不同孔道之间通过微孔相互支撑形成原来的介观结构。

同软模板法相比,硬模板法的显著优点在于避开使用有机模板剂以及前驱体的水解和共缩聚过程。其缺点在于模板介孔氧化硅的使用使得合成过程复杂、耗时以及不适于大规模的生产和工业应用,而软模板法的步骤相对简单且过程容易控制,成本更低,环境污染也相对较小。基于这些考虑,研究者们开始探索利用软模板法直接合成介孔炭材料。

1.2 软模板法

近几年来,软模板合成介孔炭的方法也获得了巨大成功。1999年,Isamu等^[3]利用酚醛树脂与阳离子表面活性剂的相互作用合成了层状和无序的介孔聚合物。但是该介观结构不稳定,脱除表面活性剂的同时,有序介观结构也随之坍塌。

受嵌段聚合物与硅酸盐自组装合成有序介孔氧化硅的启发,Dai课题组^[4]首次报道了软模板法制备的有序介孔炭,他们发现,吡啶基团与间二苯酚之间的强氢键作用可有效驱动高度有序介孔炭的组装。以 PS-P4VP 为模板剂,RF 为碳源前驱体,采用溶剂蒸发诱导自组装(EISA)方法,合成出具有垂直于基底,定向排列柱状孔道的介孔炭膜(图2)。

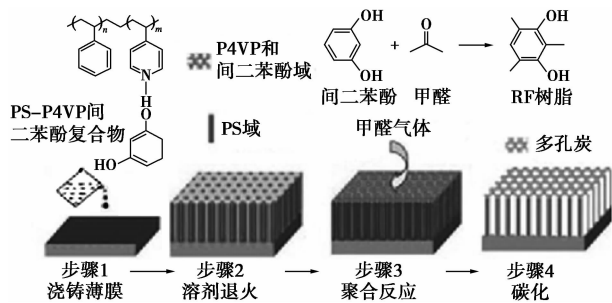


图2 利用间二苯酚-甲醛树脂与两嵌段聚合物 P4VP-PS 有机-有机自组装获得有序介孔炭示意图

在介孔氧化硅合成的启发下,Zhao 课题组发展了一种有机-有机自组装技术,获得了一系列不同介观结构的酚醛树脂高分子^[5-7]。以三嵌段聚合物 PEO-PPO-PEO 为结构导向剂,低相对分子质量酚醛树脂为碳源,由于 PEO 嵌段与酚醛树脂上的羟基存在较强的氢键作用,在乙醇挥发的诱导下,嵌段聚合物自组装为有序介观结构。在 100℃ 加热条件下,酚醛树脂发生热聚,使酚醛树脂/三嵌段共聚物以有序介观结构固定下来。由于嵌段聚合物与酚醛

树脂之间的玻璃化转化温度以及化学稳定性不同,通过 350~450℃ 较低的温度下焙烧或采用硫酸溶液萃取,除去三嵌段聚合物模板剂,获得具有有序孔道的介孔酚醛树脂聚合物。提高热聚温度(超过 600℃),聚合物骨架可以转化为介孔炭骨架。通过调节树脂与嵌段共聚物比例或嵌段共聚物中 PEO 含量,都可以改变亲水嵌段体积比,因此调节 PEO/PPO 界面的表面曲率,从而导致发生介观相转变,从层状转变成立方双连续 Ia3d,到柱状 p6mm,最后到球状 Im3m 介观相。

2 有序介孔炭改性原理及改性方法

介孔炭在高温碳化过程中功能化分子容易流失,键能弱的 C-X 键高温碳化过程中容易断键,表面只有少量的 C-H 基团,属于超疏水性表面。为了进一步提高介孔炭的应用范围及性能,对介孔炭进行改性显得十分必要。介孔炭大体有 2 种改性方法,第一种是“直接合成法”,将掺杂物直接作为碳源或者混入碳源,通过高温碳化后留在骨架中,第二种方法是“后处理法”,即先合成介孔炭,然后与改性物作用,在其表面形成功能化基团。按照改性形式的不同,本文中对杂原子掺杂改性、表面氧化改性和金属负载改性 3 种常用的改性方法进行了阐述。

2.1 杂原子掺杂改性

杂化元素特有的性质可以使材料产生很多显著的性能,拓展其在不同应用领域中的功能。在杂化介孔炭合成中,采用具有掺杂元素的前驱体或多种前驱体,可以合成出具有轻元素掺杂的介孔炭材料。这种方法已经被采用合成含氮、磷、硼、硫和氟等元素掺杂的介孔炭。Ajayan 等^[8]利用乙二胺和四氯化碳在 SBA-15 模板孔道里的聚合反应制备出了具有很好有序性孔径均一的氯化碳材料。Wang 等^[9]以二苯基二硫和蔗糖为碳源,SBA-15 为模板,制备了硫掺杂的 OMC-S(图3),作为 ORR 反应催化剂表现出优异的电催化活性和稳定性,其中—C—S—C—键是催化该反应的关键因素。Song 等^[10]以 SBA-15 为模板,三苯基膦(TPP)和葡萄糖为碳源制



图3 OMC-S 制备及催化 ORR 反应示意图

备了磷掺杂的介孔炭 POMC, 进一步通过负载 Pt 用于直接甲醇燃料电池, 掺杂的 P 促进了 Pt 粒子的分散和炭载体表面含氧官能团的形成。

通过高温气体处理介孔炭表面也可以得到杂原子掺杂的介孔炭。Li 等^[11]利用氟气在高温下吹扫, 碳表面可以发生氟化反应, 生成 C—F 键, 获得了氟化的介孔炭 CF, 在电化学方面具有很大的应用潜力。Wang 等^[12]用氨气在高温处理介孔炭, 得到氮掺杂的介孔炭应用于氧还原反应, 表现出较好的活性和稳定性。

2.2 表面氧化改性

由于介孔炭表面是疏水的, 采用氧化剂氧化介孔炭材料可以在介孔炭表面引入羧基、羰基、羟基等含氧基团, 增加介孔炭表面的亲水性和润湿性。常用的氧化剂有硝酸、双氧水、臭氧、过硫酸盐、高锰酸盐等。Lang 等^[13]用硝酸水热处理 CMK-3 和 CMK-8, 发现硝酸处理后的介孔炭孔道表面增加了羧基和羰基官能团, 以及少量的含氮基团, 这些官能团直接影响介孔炭的电容性质。Sánchez 等^[14]、Paula 等^[15]通过采用不同的氧化剂双氧水和硝酸分别处理介孔炭表面, 通过改变氧化剂浓度和处理时间调节氧化程度, 通过改变氧化剂可以改变含氧基团的种类。硝酸处理后的介孔炭表面最多可引入 9% 的含氧基团, 多为羧基、苯酚和氢醌。而经过氧化氢在空气中处理后的介孔炭表面引入 3% 的含氧基团, 都以酚类和氢醌形式存在。

经表面氧化的介孔炭还可以通过共价键、静电作用及氢键作用为介孔炭表面进一步嫁接基团提供反应位点。Bazula 等^[16]通过不同浓度的硝酸改性 CMK-5 表面, 研究发现, 低浓度的硝酸处理可增加碳骨架表面含氧基团的含量, 随硝酸浓度增加, 介孔结构遭到一定损坏, CMK-5 的孔径和晶胞参数也相应减小。经修饰后的介孔炭进一步通过酯化反应可将有机基团嫁接到表面。Mansoor 等^[17]用过硫酸铵

和硫酸作为氧化剂制备了 CMK-3-COOH, 然后加入亚硫酰氯溶液中加热形成 CMK-3-COCl, 最后以 L-半胱氨酸甲酯盐酸盐为前驱体将 L-半胱氨酸嫁接到介孔炭表面(图 4)。

2.3 金属负载改性

有序介孔炭具有较高的孔隙率、大比表面积和较高的水热稳定性, 正好满足了催化剂载体的要求。一般可以在碳载体合成后或者合成过程中引入具有催化活性的金属或其氧化物以满足特殊催化的要求。

化学浸渍法是最常用的介孔炭上负载金属纳米粒子的方法。Moradi 等^[18]通过浸渍硝酸镍丙酮溶液, 经还原将镍纳米粒子负载到介孔炭上, 研究表明, 负载镍金属后, 介孔炭储氢能力明显增强, 并且随着镍浸渍时间增加, 储氢性能增强。这种方法的优点是成本较低且操作简单, 金属负载量和金属氧化物的结晶相可调。缺点是形成的金属粒子不稳定, 尺寸较大且分布不均匀, 高负载量时可能会堵塞孔道; 再者催化剂经过高温处理或反应后, 活性金属容易发生团聚或烧结, 使得催化剂失活。

催化剂的活性金属粒子与碳载体之间的相互作用对催化活性有着很大的影响, 碳的惰性表面使得其与活性金属的作用力很弱, 导致了金属不能均匀地分散在载体表面; 一般解决的办法是在沉积金属粒子前, 将碳载体进行处理使其表面功能化。Sun 等^[19]通过微波-浸渍联合改性的方法制备了 Pd-OMC-O-x, 先将介孔炭在硝酸溶液中进行表面氧化, 然后在浸渍 PdCl₂ 溶液中加入对苯乙烯基磺酸钠(PSS), PSS 的存在不仅增加了碳载体的亲水性使其利用率提高, 而且 PSS 上的 SO₃⁻ 为介孔炭孔壁吸附 Pd²⁺ 提供更多的活性位点。

软模板法制备介孔炭过程中可直接引入活性金属, 在酸性或碱性条件下, 金属前驱体和碳源在非离子表面活性剂周围进行自组装, 在惰性气氛下高温碳化直接得到金属和介孔炭的复合物。Yao 等^[20]采用软模板法, 以 F127 为结构导向剂, 间二苯酚-甲醛为碳源, 加入硝酸镍为金属氧化物前驱体, NaOH 为催化剂, 经溶剂蒸发自组装、热聚合、碳化后得到 Ni/OMC。这种方法操作简单, 适合大规模工业化生产, 但是使用软模板法必须选择能与表面活性剂进行配位金属前驱体, 同时注意控制煅烧温度和煅烧时间, 避免金属颗粒长大。

3 有序介孔炭的应用

3.1 催化领域

炭材料作为多相催化剂载体已经成为一种商用

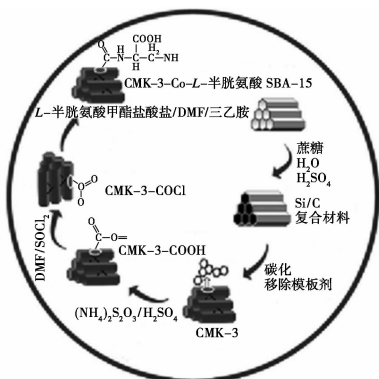


图 4 CMK-3-L-Cysteine 制备过程示意图

材料,尤其是作为有机反应的贵金属催化剂载体,其中包括加氢反应、脱氢反应、氧化反应、加氢脱硫反应、加氢脱氮、加氢脱氧以及电催化反应等。介孔炭材料具有表面化学惰性、良好的稳定性和机械强度,其高比表面积和均一的孔道还可以为反应物和产物提供充裕的反应场所。Michorczyk 等^[21]以介孔炭 CMK-3 为催化剂用于丙烷氧化脱氢为丙烯的反应,表现了很高的催化活性、选择性和稳定性。其中介孔炭表面的羧基和羟基在反应过程中起到了关键性作用。

对于金属负载型催化剂,金属纳米粒子的尺寸大小与分散情况与催化活性密切相关,通过改性碳载体增加表面官能团,从而增加金属纳米粒子的分散度。Yan 等^[22]将硝酸处理后的介孔炭负载 Wake 型催化剂用于催化氧化羰基化反应,并与活性炭载体进行对比,在介孔炭载体上的活性组分尺寸较小而且分散度更高,活性炭微孔较多在负载金属后容易堵塞孔道,而介孔炭不仅对大分子反应没有限制而且负载的催化剂活性物种不会堵塞其开放的孔道。

3.2 吸附领域

有序介孔炭由于大比表面积和孔容、化学惰性以及机械强度,使其在气-固相和液-固相吸附领域都有广阔的应用前景。多孔炭材料已经成为工业废水处理的重要材料,其中介孔炭的优势更明显,尤其是对大分子的吸附。无论是介孔炭本身还是功能化的介孔炭都可以作为优良的吸附剂。一般通过掺杂轻元素或表面修饰的方法有效提高介孔炭的吸附性能。Peng 等^[23]分别以 CMK-3 和氨气高温处理后的介孔炭吸附水溶液中的酸性黑(AB1)染料,研究表明,在介孔炭表面引入含氮基团显著地提高了 AB1 的吸附能力和吸附效率。He 等^[24]研究了不同 pH 下辛基修饰的介孔炭 C_8 -CMK-3 对苯酚的吸附能力,发现嫁接烷基链后介孔炭的吸附能力大幅增加, C_x -CMK-3 将来有望应用于吸附废水中有害大分子。

3.3 电化学领域

介孔炭材料具有可调的织构性质、良好的导电性、稳定性和低密度等特点,在电化学领域人们将其应用在传感器、锂电池、超级电容器、燃料电池和储氢材料等,并通过表面改性、负载金属、复合等功能化方法进一步提高其电化学性能。

近年来介孔炭可通过修饰电极作为生物传感器和电化学传感器来检测待检测物质的浓度。Yang

等^[25]用 CMK-3 修饰玻碳电极(GCE)制备了一种 3D 分子印迹电化学传感器,用于检测超灵敏定量检测速灭威,比传统的高效液相色谱法灵敏度高,同时也为环境治理和食品安全中检测无电化学活性的物质提供了可能。

作为双电层电容器的电极,介孔炭为电荷聚集提供了较高的比表面积,其相互连通的孔道结构十分有利于电极润湿和离子的扩散,与传统电容器相比介孔炭基电容器双电层更薄(纳米尺度)。Takahito 等^[26]发现以软模板法制备的介孔炭 COU-3 减小了多孔电极中的离子扩散阻力而能够保持较高的电容量。

炭材料尤其是石墨材料作为锂离子电池的负极材料的研究已有很多年。介孔炭骨架具有石墨结构,与其他炭材料相比有更高的储锂量。Wu 等^[27]研究了 Fe_3O_4 @CMK-3 作为锂电池负极材料的电化学性能,其中高度分散的 Fe_3O_4 纳米粒子和介孔炭的二维有序孔道结构对其高储锂量起到关键作用。

4 结论与展望

有序介孔炭合成中,硬模板法以 SBA-15、KIT-6 和 MCM-48 等介孔氧化硅为模板合成出具有高比表面积、结构规整的介孔炭,其优势在于原理简单且复制模板结构的保真度高,但由于需要牺牲模板剂而不适合大规模生产。近年来发展起来的软模板法克服了硬模板法的缺点,合成过程受热力学控制可操作性较强,可以合成出不同介观结构的介孔炭。为了改善介孔炭本身存在的表面憎水和不易负载金属等缺点,可通过杂原子掺杂、增加表面含氧基团及引入活性金属来满足特定领域的需求,从而拓展其在催化领域、吸附领域和电化学领域的应用。

与传统炭材料相比,介孔炭在能源领域、生物领域、传感器和精细化工等高价应用领域的优势十分明显。但是在大规模应用领域如工业废水处理,仍然难以与低成本的活性炭相竞争。因此降低成本以及实现更好地控制其稳定性、改性强度和表面基团的引入位置,将成为今后介孔炭的研究热点。

参考文献

- [1] Ryong Ryoo, Sang Hoon Joo, Shinae Jun. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103 (37): 7743-7746.
- [2] Shinae Jun, Sang Hoon Joo, Ryong Ryoo, et al. Synthesis of new,

- nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122 (43): 10712 – 10713.
- [3] Isamu Moriguchi, Akemi Ozono, Kumiko Mikuriya, *et al.* Micelle-templated mesophases of phenol-formaldehyde polymer [J]. *Chemistry Letters*, 1999, (11): 1171 – 1172.
- [4] Liang Chengdu, Hong Kunlun, Georges A Guiochon, *et al.* Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2004, 43 (43): 5785 – 5789.
- [5] Meng Yan, Gu Dong, Zhang Fuqiang, *et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117 (43): 7215 – 7221.
- [6] Meng Yan, Gu Dong, Zhang Fuqiang, *et al.* A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, (18): 4447 – 446.
- [7] Huang Yan, Cai Huaqiang, Yu Ting, *et al.* Formation of mesoporous carbon with a face-centered-cubic Fd(3) over-barm structure and bimodal architectural pores from the reverse amphiphilic triblock copolymer PPO-PEO-PPO [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46 (7): 1089 – 1093.
- [8] Ajayan Vinu, Katsuhiko Ariga, Toshiyuki Mori, *et al.* Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride [J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1648 – 1652.
- [9] Wang Huan, Bo Xiangjie, Zhang Yufan, *et al.* Sulfur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 404 – 411.
- [10] Song Pei, Zhu Liande, Bo Xiangjie, *et al.* Pt nanoparticles incorporated into phosphorus-doped ordered mesoporous carbons: Enhanced catalytic activity for methanol electrooxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 307 – 314.
- [11] Li Zuojiang, Guillermo D Del Cul, Yan Wenfu, *et al.* Fluorinated carbon with ordered mesoporous structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126 (40): 12782 – 12783.
- [12] Wang Xiqing, Lee Je Seung, Zhu Qing, *et al.* Ammonia-treated ordered mesoporous carbons as catalytic materials for oxygen reduction reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (7): 2178 – 2180.
- [13] Lang Junwei, Yan Xingbin, Liu Wenwen, *et al.* Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 220 – 229.
- [14] Sánchez-Sánchez A, Suárez-García F, Martínez-Alonso A, *et al.* Surface modification of nanocast ordered mesoporous carbons through a wet oxidation method [J]. *Carbon*, 2013, 62: 193 – 203.
- [15] Paula Janus, Rafał Janus, Piotr Kuśtrowski, *et al.* Chemically activated poly (furfuryl alcohol)-derived CMK-3 carbon catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene [J]. *Catalysis Today*, 2014, 235: 201 – 209.
- [16] Bazała Piotr A, Lu AnHui, Nitz Jörg-Joachim, *et al.* Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 108 (1/2/3): 266 – 275.
- [17] Mansoor Anbia, Ali Habibi Davijani. Synthesis of *L*-cysteine grafted nanoporous carbon (CMK-3) and its use as a new cadmium sorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 899 – 907.
- [18] Moradi S E, Amirmahmoodi S, Baniamerian M J. Hydrogen adsorption in metal-doped highly ordered mesoporous carbon molecular sieve [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 498 (2): 168 – 171.
- [19] Sun Zhipeng, Zhang Xiaogang, Tong Hao, *et al.* Poly (sodium-*p*-styrenesulfonate) assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pd nanoparticles for formic acid electro-oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256 (1): 33 – 38.
- [20] Yao Jingyuan, Li Lixia, Song Huaife, *et al.* Synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbons from F127/[Ni(H₂O)₆](NO₃)₂/resorcinol-formaldehyde composites [J]. *Carbon*, 2009, 47 (2): 436 – 444.
- [21] Michorczyk Piotr, Kuśtrowski Piotr, Niebrzydowska Paula, *et al.* Catalytic performance of sucrose-derived CMK-3 in oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 445/446: 321 – 328.
- [22] Yan Bing, Huang Shouying, Meng Qingsen, *et al.* Ordered mesoporous carbons supported wacker-type catalyst for catalytic oxidative carbonylation [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59 (10): 3797 – 3805.
- [23] Peng Xiaoming, Hu Xijun, Fu Dafang, *et al.* Adsorption removal of acid black 1 from aqueous solution using ordered mesoporous carbon [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 294: 71 – 80.
- [24] He Jianguo, Ma Kun, Jin Jun, *et al.* Preparation and characterization of octyl-modified ordered mesoporous carbon CMK-3 for phenol adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121 (1/2/3): 173 – 177.
- [25] Yang Yukun, Cao Yaoyu, Wang Xiaomin, *et al.* Prussian blue mediated amplification combined with signal enhancement of ordered mesoporous carbon for ultrasensitive and specific quantification of metolcarb by a three-dimensional molecularly imprinted electrochemical sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64: 247 – 254.
- [26] Takahito Mitome, Yoshiaki Uchida, Yasuyuki Egashira, *et al.* Synthesis of ordered mesoporous carbon films with a 3D pore structure and the electrochemical performance of electrochemical double layer capacitors [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 449: 51 – 56.
- [27] Wu Feng, Huang Rong, Mu Daobin, *et al.* A novel composite with highly dispersed Fe₃O₄ nanocrystals on ordered mesoporous carbon as an anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 783 – 789. ■