

# 一种新型的具有修复机制铅离子选择电极的研制

叶 健<sup>1</sup>, 李学良<sup>2</sup>, 赵建军<sup>1</sup>, 梅雪兰<sup>1</sup>, 李 倩<sup>1</sup>

(1. 蚌埠学院化学与环境工程系, 安徽蚌埠 233030;

2. 合肥工业大学化学与化工学院应用化学系, 安徽合肥 230009)

**摘要:** 构建了新型的以硫化铅纳米空球包埋膜组分为载体的聚氯乙烯膜铅离子选择电极. 电极对铅离子的响应在  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内有线性关系, 斜率为  $26 \text{ mV/pC}$ , 检测下限为  $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 膜厚约  $0.3 \text{ mm}$  的聚氯乙烯膜铅离子选择电极在  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  及  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的铅离子溶液中, 其响应时间分别为  $9 \sim 15$ ,  $20 \sim 45$  和  $55 \sim 70 \text{ s}$ . 在  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铅离子溶液中电极电位稳定的 pH 范围为  $3 \sim 7$ , 银离子对电极的测量有一定的干扰.

**关键词:** 硫化铅; 纳米空心球; 缓释; 聚氯乙烯; 离子选择电极

**中图分类号:** O657      **文献标识码:** A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2016.08.007

**引用格式:** YE Jian, LI Xueliang, ZHAO Jianjun, et al. Preparation of a new lead(II)-selective electrode with repair mechanism[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2016, 46(8):665-670.

叶健, 李学良, 赵建军, 等. 一种新型的具有修复机制铅离子选择电极的研制[J]. 中国科学技术大学学报, 2016, 46(8):665-670.

## Preparation of a new lead(II)-selective electrode with repair mechanism

YE Jian<sup>1</sup>, LI Xueliang<sup>2</sup>, ZHAO Jianjun<sup>1</sup>, MEI Xuelan<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Bengbu College, Bengbu 233030, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** A novel type PbS hollow nano-sphere bag buried in membrane fractions was designed and manufactured as carrier of lead ions on the PVC membrane ion selective electrode. The response of the electrode was linear relationship to the lead ion with concentration between the range of  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , with the slope of  $26 \text{ mV/pC}$  and the lower detected limit of  $7.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . PVC membrane of about  $0.3 \text{ mm}$  thickness was put in the lead ion solution with concentration of  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$  and  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the response time was  $9 \sim 15$ ,  $20 \sim 45$  and  $55 \sim 70 \text{ s}$  respectively. In the  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  lead ion solution, the range of pH was  $3 \sim 7$  while electrode potential was stable and the silver ion had a certain interference on electrode.

**Key words:** PbS; hollow nano-sphere; release; PVC; ion selective electrode

## 0 引言

铅含量是环境质量评价中的重要指标之一,铅在水体、土壤等环境中主要以铅(II)形式存在.环境体系中铅含量的测定,对控制铅污染意义重大.研制聚氯乙烯(PVC)膜铅离子选择电极测定铅的工作从未间断,PVC膜铅离子选择电极中最关键的部分是活性载体,其制备与选用受到了很多研究者的关注,已研制出数量可观的有机化合物作为铅离子选择电极的载体<sup>[1-5]</sup>.纳米材料应用于PVC膜铅离子选择电极领域后,提升了电极的性能和灵敏度,现已有纳米硫化铅颗粒<sup>[6]</sup>、纳米氧化铅颗粒<sup>[7]</sup>以及导电聚合物颗粒<sup>[8]</sup>被用作铅离子选择电极载体的研究被报道.纳米空心球具有很大的内部空间及厚度在纳米尺度范围内的壳层<sup>[9]</sup>,在光电材料、催化、太阳能电池、生物标记、医学、药物传输、控制释放和纳米反应器等诸多领域具有广泛的应用<sup>[10-15]</sup>.硫化铅纳米空心球的制备已有报道,采用水相中的醋酸铅与从硫代乙酰胺嵌段共聚物微乳液滴中缓慢释放的硫作用,在微乳液滴表面沉淀一层硫化铅,除去嵌段共聚物核制备了硫化铅纳米空心球<sup>[16]</sup>.本文采用模板法制备硫化铅纳米空心球,将硫化铅纳米空心球具有

的包埋客体分子及缓释性能应用于离子选择电极领域,构建了新型的以硫化铅纳米空球包埋膜组分为载体的具有自修复机制的PVC膜铅离子选择电极,克服由增塑的PVC膜构建的离子选择电极测量中膜组分渗漏的缺陷,为电化学传感器采用新技术、新材料和新的构建方法奠定良好的科学基础.

## 1 实验

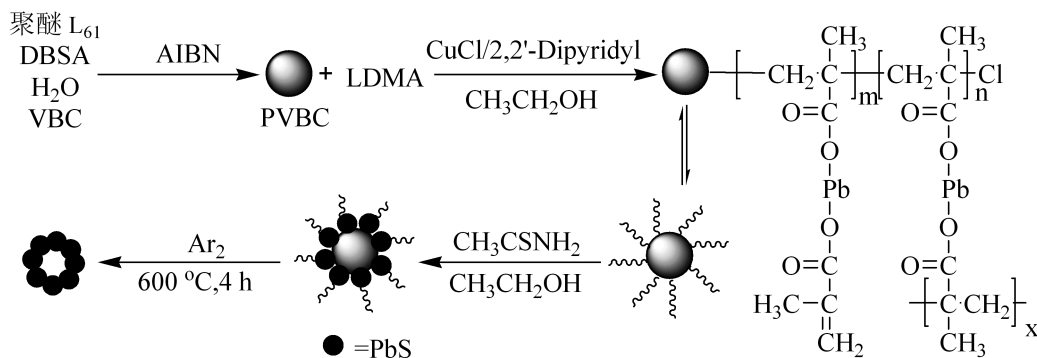
### 1.1 主要仪器与试剂

PHS-2C 数字酸度计(杭州东星仪器有限公司);218型Ag/AgCl电极;217型双液接饱和甘汞电极(上海雷磁仪器厂);D/Max-B X射线衍射仪(日本理学公司);SU8020型扫描电子显微镜(日本日立公司);Nicolet iS5 傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默飞).

聚醚 L61(化学成分:聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物,平均分子量 2000);所有试剂均为分析纯试剂购自上海化学试剂公司.甲基丙烯酸铅(自制);聚氯乙烯管(公元管业);聚氯乙烯粉,平均聚合度  $700 \pm 50$ (天津大沽化工股份有限公司).

### 1.2 硫化铅纳米空心球的制备

硫化铅纳米空心球的制备路线如下所示:



将乙烯基苄基氯 21.40 g,聚醚 4.00 g,十二烷基苯磺酸钠 0.50 g,去离子水 74.00 g 加入 250 mL 三口瓶中,加上回流装置通氮气 15 min,加入偶氮二异丁腈 0.065 g,密封体系,油浴温度 65 °C,搅拌速度 100 r/min.反应 10 h 后将产物转移到 500 mL 烧杯中,用无水乙醇破乳,过滤产物,用无水乙醇洗涤,80 °C 下真空干燥 12 h,产率为 87%.

氮气气氛在 250 mL 二口瓶中加入 0.030 0 g 聚乙烯基苄基氯聚合物纳米粒,2.40 g 甲基丙烯酸铅,0.019 g 2'-联吡啶,0.062 g 氯化亚铜和无水乙醇 20 mL,加上回流装置,密封体系,搅拌速度 100

r/min,油浴温度 70 °C,反应 24 h 后产物离心洗涤 5 次后,40 °C 下真空干燥 24 h.

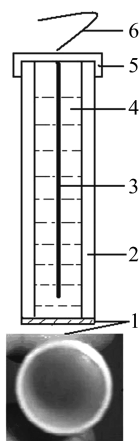
将表面接枝甲基丙烯酸铅的聚乙烯基苄基氯纳米粒分散在盛有 10 mL 无水乙醇的 100 mL 圆底反应瓶中,磁力搅拌,配制浓度为 3 mol/L 硫代乙酰胺乙醇溶液 10 mL 并以 1 滴/分钟的速度滴加,搅拌混合液 12 h,静止分层后产物离心洗涤 5 次,40 °C 下真空干燥 24 h.

将聚乙烯基苄基氯表面通过化学键交联硫化铅的核/壳复合纳米微球装入石英皿,放入管式气氛炉中,密封管口,抽真空后通入氩气,600 °C 煅烧 6 h.

自然冷却后取出空心硫化铅纳米微球放入 100 mL 圆底反应瓶中,加入 50 mL 四氢呋喃浸泡,搅拌 12 h,过滤经无水乙醇离心洗涤 3 次,纯化后的硫化铅纳米空心球在 40 °C 下真空干燥 24 h 备用。

### 1.3 电极的制备

将 0.007 g NaTPB, 0.25 mL DBP, 0.006 g 硫化铅纳米空心球,置于 15 mL 丙酮液中,超声 5 min,静置 24 h,过滤后置于滤纸上待丙酮完全挥发后,放入 50 mL 的烧杯中,再依次加入 5 mL 四氢呋喃(THF),0.2 g PVC 粉,间歇超声 10 min,得到混合均匀的黏稠液体将其倾倒在玻璃板上,室温下 24 h 自然晾干,得到厚度约 0.3 mm 的柔韧且富有弹性的膜。用质量分数为 5% 的 PVC 粉 THF 溶液作为黏合剂,将制得的膜切成适当大小的圆片,黏于外径为 16 mm,内径为 14 mm,长为 12 cm 的 PVC 管的下端,黏结牢固晾干,充入  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液,插入 Ag/AgCl 电极作为内参比电极,盖上电极帽,引出引线制得电极,电极编号为 1,同时制得未装膜组分以硫化铅纳米空心球为载体的电极,电极编号为 2。电极的结构如下图所示:



1. PVC 敏感膜; 2. PVC 管; 3. 内参比电极;  
4. 内充液; 5. 电极帽; 6. 导线

图 1 电极结构示意图

Fig. 1 Structure of lead(II)-PVC membrane electrode

### 1.4 电位测量

电位测量系统为二电极体系,将制备的 PVC 膜铅离子选择电极与饱和甘汞电极(SCE)组成如下电池:PVC 膜铅离子选择电极 | 铅离子待测溶液 || SCE,将电池接向 PHS-2C 数字酸度计并按下 mV 键,测得铅离子待测溶液的电位,在一定的浓度范围内电位与铅离子浓度的对数呈线性关系。为保证在

零电流情况下得到较稳定的电位响应曲线,内充液中主离子浓度不能过低,一般保持最低浓度不低于  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  [17],制备的电极内充液铅离子浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,电极使用前用  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液活化 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备硫化铅纳米空心球过程中各阶段产物的红外光谱分析

红外光谱图(图 2)中,PVBC 是聚乙烯基苄基氯乳胶粒子的 IR 谱图,在  $1600 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  间出现苯环的泛频吸收峰及  $1610$  和  $1500 \text{ cm}^{-1}$  附近 2 处出现的吸收峰为苯环的特征吸收峰; $1380 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为 C—H 吸收峰(C 为叔碳);而在  $2860$  及  $2950 \text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  的吸收峰; $3100 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰为苯环上的 C—H 吸收峰; $800 \sim 860 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰说明有二取代苯环, $1265 \text{ cm}^{-1}$  处出现了与苯环相连的氯甲基特征吸收峰。通过上述分析,可确定聚合产物是聚乙烯基苄基氯。谱线  $\text{Pb}(\text{MA})_2$  是甲基丙烯酸铅的 IR 谱图,在  $1520 \text{ cm}^{-1}$  附近处出现了很强的羧酸盐吸收峰; $1515$  和  $1450 \text{ cm}^{-1}$  为羧酸盐的非对称振动峰; $1387 \text{ cm}^{-1}$  为羧酸盐的对称振动峰。谱线 g-PVBC 和 s-PVBC 分别是在聚乙烯基苄基氯乳胶粒子表面接枝聚合甲基丙烯酸铅和原位生成 PbS 的 IR 谱图,谱线 g-PVBC 中除  $1612$  和  $1511 \text{ cm}^{-1}$  处为聚乙烯基苄基

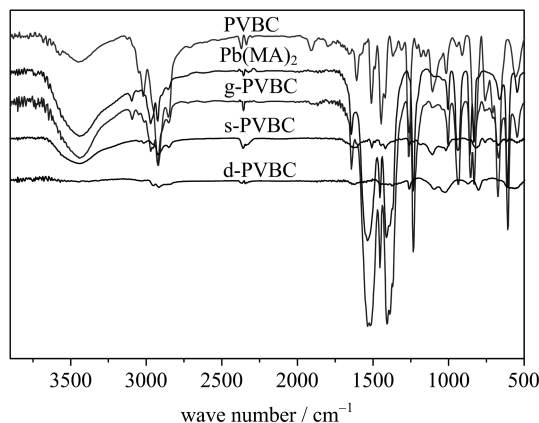


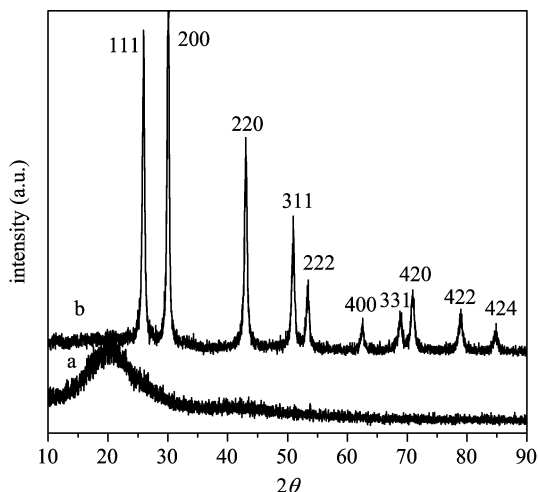
图 2 制备空心硫化铅纳米微球过程中各阶段产物的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (PVBC) latex particles PVBC;  $\text{Pb}(\text{MA})_2$  The spectrum of  $\text{Pb}(\text{MA})_2$  was show; (g-PVBC) The spectrum of latex particle PVBC surface graft polymerization  $\text{Pb}(\text{MA})_2$ ; (s-PVBC) In situ formation PbS and (d-PVBC) hollow PbS nanospheres

氯特征吸收峰还在  $1520\text{ cm}^{-1}$  附近处出现了很强的羧酸盐吸收峰,说明在聚乙烯基苄基氯乳胶粒子表面接枝聚合了甲基丙烯酸铅. 谱线 s-PVBC 中在  $1612$  和  $1511\text{ cm}^{-1}$  吸收峰出峰位置与谱线 g-PVBC 中一致,但  $1520\text{ cm}^{-1}$  附近多处的羧酸盐吸收峰明显减弱,这是由于羧酸盐中  $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  发生硫化反应形成  $\text{PbS}$  所致. 谱线 d-PVBC 是煅烧后空心硫化铅纳米微球的 IR 谱图,从谱图中看出通过热分解去除了聚乙烯基苄基氯乳胶核.

## 2.2 硫化铅纳米空心球 X 射线衍射谱图分析

图 3 中(a)是聚乙烯基苄基氯乳胶纳米粒试样的 XRD 谱图,(b)是硫化铅纳米空心球试样的 XRD 谱图. 对谱图进行分析可知聚乙烯基苄基氯乳胶纳米粒在  $2\theta = 20.0^\circ$  显示出宽阔的反射峰,说明聚乙烯基苄基氯乳胶纳米粒是无定形的. 硫化铅纳米空心球则表现出锐利的反射峰,说明产物的纯度较高,衍射峰形表明硫化铅纳米空心球结晶良好. 强衍射峰对应于硫化铅面心立方晶体的 (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) 晶面,与粉末衍射卡片 (PDF No. 5-0592) 一致.



(a) 聚乙烯基苄基氯乳胶纳米粒; (b) 硫化铅纳米空心球

图 3 试样 X 射线衍射 (XRD) 谱图

Fig. 3 XRD spectra of samples

## 2.3 硫化铅纳米空心球扫描电子显微镜 (SEM) 图分析

硫化铅纳米空心球的空腔结构通过扫描电子显微镜验证,硫化铅纳米空心球的扫描电子显微镜照片如图 4 所示,可明显看到破碎的硫化铅空心纳米球,表明制备的硫化铅纳米球具有空心结构. 硫化铅空心纳米球的粒径分布在  $80 \sim 110\text{ nm}$  范围内,平

均粒径为  $100\text{ nm}$ ,平均壳厚约为  $20\text{ nm}$ .

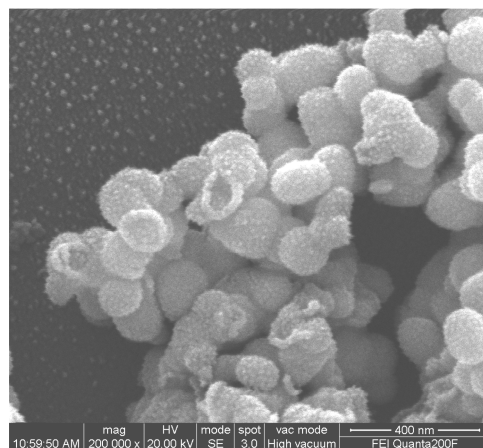


图 4 硫化铅空心纳米球 SEM 照片

Fig. 4 SEM photo of hollow nano-sphere of PbS

## 2.4 电极性能分析

### 2.4.1 电极的线性响应范围和斜率

电极对铅离子的响应在  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内有线性关系,斜率为  $26\text{ mV/pC}$ ,检测下限为  $7.1 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

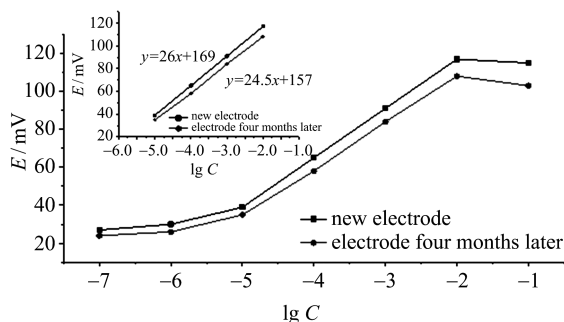


图 5 电极对  $\text{Pb}^{2+}$  响应的  $\lg C-E$  关系曲线

Fig. 5 Response curve of electrode

### 2.4.2 重现性、稳定性、使用寿命及自修复作用机制分析

**重现性:**将 1 号电极,2 号电极分别在浓度为  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的铅离子标准溶液中经由稀至浓的顺序连续交替测量 20 次,历时 3 h,2 支电极的电位漂移均小于  $\pm 1\text{ mV}$ .

**稳定性:**将 1 号电极,2 号电极分别在浓度为  $1 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铅离子标准溶液中每隔 0.5 h 测定 1 次,连续测定 5 h 后浸泡 5 h 再持续测量 3 h. 1 号电极,2 号电极分别在含 20% 乙醇 (V/V)  $1 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铅离子标准溶液中每隔 0.5 h 测定 1 次,连续测定 5 h 后浸泡 5 h 再持续测量 3 h,观察电极

的稳定性结果,如图6所示。

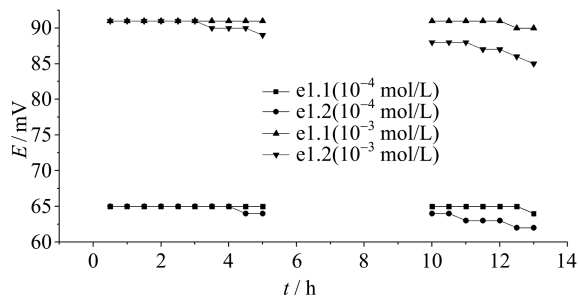


图6 电极在不同浓度测试液中电位随时间变化的关系曲线

Fig. 6 Time-varying relationship curve of electrode potential in different concentration solution

从图6可看出1号电极的电位漂移值为-1 mV,表现出显著的稳定性,对其稳定性的机制进行分析可知,在聚氯乙烯敏感膜中加入的增塑剂和阴离子阻抗剂,与聚氯乙烯是以分子作用力和聚合力相结合,在膜与待测试液不断的接触中增塑剂与阴离子阻抗剂会逐渐地从膜相中渗漏出来.在分子层面上,膜组分中的增塑剂和阴离子阻抗剂在聚氯乙烯基膜中随机扩散和迁移泄漏,是一个逐渐的细微过程,会在膜中留下泄漏痕迹通道,如在泄漏痕迹通道附近存在膜组分的供给源,由于存在浓差,膜组分分子供给源会对迁移泄漏的膜组分进行补偿.在聚氯乙烯基膜中构造的由硫化铅纳米空心球包埋膜组分进行逐渐缓释的微细调节系统能对膜进行修复,其作用机制如图7所示。

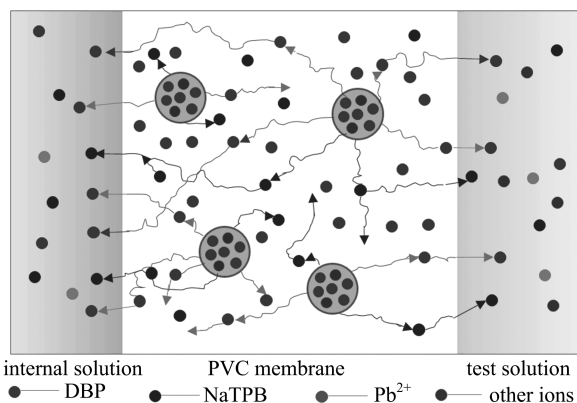


图7 硫化铅纳米空心球包埋膜组分构建的微细调节系统对膜修复作用机制示意图

Fig. 7 Sketch of self-repairing

使用寿命:电极使用4个月后,重新检测其Nernst响应线性范围及斜率,结果见图5,实验表明

其线性范围及斜率无明显变化,该电极使用寿命大于4个月。

#### 2.4.3 响应时间

厚度约0.3 mm的聚氯乙烯膜铅离子选择电极在 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,响应时间9~15 s, $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,响应时间20~45 s, $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,响应时间55~70 s。

#### 2.4.4 选择性

用分别溶液等活度法测定了电极对一些常见阳离子的选择性系数 $K_{ij}$ ,表1列出了测定结果。

表1 选择性系数测定结果

Tab. 1 Measure result of selectivity coefficient

干扰离子 ( $\text{Mn}^+$ )	选择性系数 ( $K_{ij}$ )	干扰离子 ( $\text{Mn}^+$ )	选择性系数 ( $K_{ij}$ )
$\text{K}^+$	$6.1 \times 10^{-4}$	$\text{Hg}^{2+}$	$1.6 \times 10^{-2}$
$\text{Na}^+$	$8.3 \times 10^{-4}$	$\text{Co}^{2+}$	$3.9 \times 10^{-4}$
$\text{Ag}^+$	1.3	$\text{Ni}^{2+}$	$1.7 \times 10^{-4}$
$\text{Ca}^{2+}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$\text{Mn}^{2+}$	$6.3 \times 10^{-4}$
$\text{Mg}^{2+}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$\text{Fe}^{3+}$	$7.5 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}^{2+}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$\text{Al}^{3+}$	$2.8 \times 10^{-5}$

从表1列出的电极对各种常见阳离子的选择系数可以看出, $\text{Ag}^+$ 对电极干扰较大, $\text{Hg}^{2+}$ 也存在一定的干扰.其他离子对测量不造成干扰,电极表现出了较好的抗干扰能力。

#### 2.4.5 pH的影响

配制pH值为2~9的 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅离子标准溶液,分别测定电位值,电极电位稳定的pH范围为3~7。

## 3 结论

本实验方法制备的铅离子选择电极对铅离子的响应在 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内有线性关系,斜率为26 mV/pC.这项研究工作表明由硫化铅纳米空心球包埋膜组分构建的新型载体其微细调节系统能够缓释膜组分对电极在测量中渗漏的膜组分进行补偿,明显改善了常规聚氯乙烯膜离子选择电极在测量中膜组分渗漏这一缺陷,在较长时间的常规测量和对含低浓度有机物测试液的测量中该电极表现出显著的稳定性,重现性好,延长了电极的使用寿命。

#### 参考文献(References)

[1] HUANG Meirong, MA Xiaoli, LI Xingui. Macrocyclic

- compound as ionophores in lead (II) ion-selective electrodes with excellent response characteristics[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(21): 3 255-3 266.
- [2] JEONG T, LEE H K, JEONG D C, et al. A lead (II)-selective PVC membrane based on a Schiff base complex of *N, N'*-bis ( salicylidene )-2, 6-pyridinediamine[J]. Talanta, 2005, 65: 543-548.
- [3] JAIN A K, GUPTA V K, SINGH L P, et al. A comparative study of  $Pb^{2+}$  selective sensors based on derivatized tetrapyrazole and calix[4]arene receptors [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2 547-2 553.
- [4] Lee H K, Song K, Seo H R, et al. Lead(II)-selective electrodes based on tetrakis ( 2-hydroxy-1-naphthyl ) porphyrins: The effect of atropisomers [J]. Sensors and Actuators B, 2004, 99: 323-329.
- [5] HUANG Meirong, RAO Xuewu, LI Xingui. Nitrogen-bearing organic compounds as carriers in lead ion-selective electrodes with excellent response [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(12): 1 735-1 741.  
黄美荣, 饶学武, 李新贵. 用于高性能铅离子选择电极的含氮有机物载体 [J]. 分析化学, 2008, 36(12): 1 735-1 741.
- [6] SONG W, WU C, YIN H, et al. Preparation of PbS nanoparticles by phase-transfer method and application to  $Pb^{2+}$ -selective electrode based on PVC membrane [J]. Analytical Letters, 2008, 41(15): 2 844-2 859.
- [7] LI S, YANG W, CHEN M, et al. Preparation of PbO nanoparticles by microwave irradiation and their application to Pb (II)-selective electrode based on cellulose acetate[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90: 262-269.
- [8] LI X G, MA X L, HUANG M R. Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity[J]. Talanta, 2009, 78: 498-505.
- [9] LIU W, DENG T, FENGL, et al. Designed synthesis and formation mechanism of  $CeO_2$  hollow nanospheres and their facile functionalization with Au nanoparticles [J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17(26): 4 850-4 858.
- [10] GENG H, CAO X, ZHANG Y, et al. Hollow nanospheres composed of titanium dioxide nanocrystals modified with carbon and gold for high performance lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 294: 465-472.
- [11] XU Y, BIAN W, WU J, et al. Preparation and electrocatalytic activity of 3D hierarchical porous spinel  $CoFe_2O_4$  hollow nanospheres as efficient catalyst for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction [J]. Electrochimica Acta, 2015, 151: 276-283.
- [12] GAO J S, ZHANG X Y, LUY, et al. Selective functionalization of hollow nanospheres with acid and base groups for cascade reactions [J]. Chemistry: A European Journal, 2015, 21(20): 7 403-7 407.
- [13] SASIDHARAN M, LUITEL H N, GUNAWARDHANA N, et al. Synthesis of magnetic  $\alpha-Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  hollow nanospheres for sustained release of ibuprofen [J]. Materials Letters, 2012, 73: 4-7.
- [14] YOU J, ZHANG R, ZHANG G D. Photothermal-chemotherapy with doxorubicin-loaded hollow gold nanospheres: A platform for near-infrared light-triggered drug release [J]. Journal of Controlled Release, 2012, 156(2): 319-328.
- [15] WANG W, JIANG X P, CHEN K Z.  $CePO_4$ : Tb, Gd hollow nanospheres as peroxidase mimic and magnetic-fluorescent imaging agent [J]. Chemical Communications, 2012, 48: 6 839-6 841.
- [16] DING Y, LIU X, GUO R. Synthesis of hollow PbS nanospheres in pluronic F127/cyclohexane/ $H_2O$  microemulsions [J]. Colloids and Surfaces, 2007, 296: 8-18.
- [17] WANG C Y, HU X Y, LENG Z Z, et al. Nanomolar detection of amitriptyline by potentiometry with ion exchanger based PVC membrane ISEs [J]. Electroanal, 2003, 15(8): 709-714.