

# 氧化石墨烯掺杂对氧化锌气敏性能的影响

李 客<sup>1</sup>, 李林萍<sup>1</sup>, 曹治中<sup>2</sup>, 刘延辉<sup>1\*</sup>

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海谷田自动化仪表有限公司, 上海 201620)

**摘要:**通过水热法和 Hummers 法分别制备纳米氧化锌和氧化石墨烯(GO),采用物理球磨法进行掺杂实现对纳米氧化锌改性,并对掺杂氧化锌的气敏性能进行测试。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对样品进行结构和形貌表征,考察 GO 质量分数对氧化锌形貌和气敏性能的影响。结果表明,掺杂质量分数为 3% GO 的氧化锌对体积分数为 100  $\mu\text{L/L}$  乙醇的响应值( $S=R_a/R_g$ )达到 153.504,是掺杂前的 4 倍。GO 掺杂纳米 ZnO 可作为检测乙醇气体的新型传感材料。

**关键词:**氧化锌;氧化石墨烯;掺杂;气敏

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0215-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.043

## Effect of graphene oxide doping on gas-sensing properties of zinc oxide

LI Ke<sup>1</sup>, LI Lin-ping<sup>1</sup>, CAO Zhi-zhong<sup>2</sup>, LIU Yan-hui<sup>1\*</sup>

(1.School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2.Shanghai Gutian Automation Instrument Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Nano zinc oxide and graphene oxide (GO) are prepared by hydrothermal method and Hummers method, respectively. The prepared nano zinc oxide is doped and modified by GO through physical ball milling method, and the gas-sensing performance of doped nano zinc oxide is tested. The structure and morphology of the doped nano zinc oxide samples are characterized by mean of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), and the influence of GO doping amount on the morphology and gas sensitivity of zinc oxide is explored. The gas sensitivity test results show that the response value ( $S=R_a/R_g$ ) of zinc oxide doped with 3wt% GO to ethanol at a concentration of 100 ppm reaches 153.504, which is four times that before doping. GO-doped nano-ZnO can be used as a new sensor material for detecting ethanol gas.

**Key words:** zinc oxide; graphene oxide; doping; gas sensitive

21 世纪初人们首次认识到石墨烯的存在<sup>[1]</sup>。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的重要衍生物与前驱体,具有含氧官能团丰富、表面特性可调、分散性好等优点<sup>[2-6]</sup>。氧化石墨烯作为石墨烯的衍生物,在氧化过程中失去了高度共轭结构,但是保留了整体的层状结构,同时官能团的引入使得石墨烯具有复杂的表面性能,改善了其在复合材料中的分散性,使其可以制作优良传感器<sup>[7-9]</sup>。Lang 等<sup>[10]</sup>制得的氧化锌/石墨烯(ZnO/G)复合材料比 ZnO 对乙醇气体有更高的响应灵敏度和较好的选择性;Wu 等<sup>[11]</sup>合成了氧化石墨烯/氧化锌(GO/ZnO)复合材料,在工作温度为 60℃ 时,GO/ZnO (ZnO 质量分数为 15%)具有乙醇最佳气敏响应,显示了良好的气体敏感性。

ZnO 是重要的金属半导体气敏材料,广泛应用于可燃性气体的检测,与 SnO<sub>2</sub> 气敏材料相比,ZnO 的工作温度偏高<sup>[12-14]</sup>。目前对 ZnO 的研究主要集中在提高灵敏度和降低工作温度等方面,可以通过掺杂改性等方法解决。Zhang 等<sup>[15]</sup>合成了铬掺杂

单晶氧化锌纳米棒,对检测丙酮具有高效的选择性;Yin 等<sup>[16]</sup>制备了花状 ZnO 纳米棒,与商用 ZnO 相比工作温度显著减小,对甲醇、乙醇显示了良好的气敏性能。

通过水热法、Hummers 法分别制备了纳米 ZnO 和氧化石墨烯,以球磨法混合形成 GO-ZnO 复合材料。将改性的氧化锌制作气体传感器,以期对乙醇的高效检测和降低气敏元件的工作温度。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

FA2004 电子天平、H1850 离心机、SK3300H 超声波清洗器、真空干燥箱、烧杯、试管。

硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、溴化十六烷基三甲基胺(CTAB)、氢氧化钠(NaOH)、石墨粉等;实验室用水均为去离子水。

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 纳米氧化锌的制备

取 0.6 g 六水合硝酸锌和适量溴化十六烷基三

收稿日期:2021-03-08;修回日期:2021-12-21

作者简介:李客(1993-),男,硕士研究生,研究方向为半导体材料气敏性能研究,912390189@qq.com;刘延辉(1974-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为材料表面工程,通讯联系人,scopey@163.com。

甲胺(CTAB)置于烧杯中,加入 30 mL 去离子水溶解,磁力搅拌 3 h。然后把 0.6 mol/L 的 NaOH 逐滴加入烧杯中,直至溶液 pH 达到 10,继续搅拌 0.5 h 后将所得溶液转移到反应釜并放入烘箱中,在 160℃ 下加热 16 h 后自然冷却到室温。通过离心分离得到白色沉淀物,用去离子水和乙醇反复冲洗数次后于 60℃ 干燥 24 h,得到纳米 ZnO。

### 1.2.2 氧化石墨烯的制备

在冰水浴条件下,在 250 mL 反应瓶中加入适量浓硫酸,搅拌下加入 2 g 石墨粉和 1 g 硝酸钠固体混合物,再分次加入 6 g 高锰酸钾,控制反应温度不超过 20℃。搅拌一段时间再加入一定量的去离子水,继续搅拌 20 min,并加入适量过氧化氢还原残留的氧化剂,使溶液变为亮黄色,趁热过滤,并用 5% HCl 溶液和去离子水洗涤直到滤液中无硫酸根被检测到为止,最后将滤饼置于 60℃ 真空干燥箱中充分干燥,保留用<sup>[17]</sup>。

### 1.2.3 氧化锌-氧化石墨烯气敏传感器制备

分别称取 2 g 制备的纳米 ZnO 和 100 mg 氧化石墨烯置于烧杯中,通过球磨法混合研磨 30 min,制得样品 X-ZnO (X 为 GO 掺杂质量分数,分别为 0%、1%、3%、5%)。

### 1.3 GO-ZnO 复合材料的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, X Perp PRO 型)和扫描电子显微镜(SEM, 日本 S-3400N 型)分析样品的成分和微观结构;利用气敏元件测试仪(WS-30A 型)对样品进行气敏性能测试。

### 1.4 气敏元件的制备及气敏性能测试

#### 1.4.1 气敏元件的制备

取适量 X-ZnO 置于烧杯中,加入少量去离子水形成稠状液体,均匀涂覆到由 4 根铂引线形成的外径 1 mm、内径 0.8 mm、长度 3 mm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管上,自然晾干。然后,将 Ni-Cr 电阻丝插入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管中,再将 4 根铂引线和电阻丝的两极焊接在六角架上,完成气敏元件的组装。最后,将气敏元件安装在气敏测试平台老化 240 h,为气敏性能测试做准备<sup>[18-21]</sup>。

#### 1.4.2 气敏性能测试

采用静态配气法并利用 WS-30A 型气敏测试仪进行气敏性能测试,实验中测试的乙醇响应值为:

$$S = R_a/R_g$$

式中:R<sub>a</sub> 为气敏元件在空气氛围中测得的电阻;R<sub>g</sub> 是气敏元件在乙醇氛围中测得的电阻<sup>[22]</sup>。

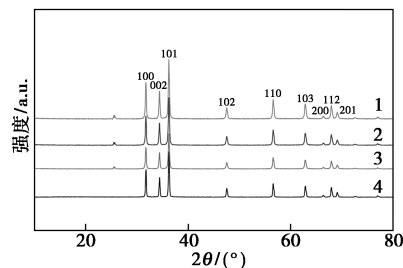
分别从温度特性、浓度特性、响应恢复时间曲

线、稳定性和重复性等方面对 GO-ZnO 气敏传感器的特性进行研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

纳米氧化锌及 GO 掺杂质量分数分别为 1%、3%、5% 的氧化锌 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,各样品的谱线平顺、峰形锐利,没有其他衍射杂质峰出现,表明制备的样品晶粒发育完整、结晶性能好。各个样品的衍射峰对应的角度为 31.8、34.5、36.2、47.6、56.7° 和 62.9°,与标准纤锌矿结构的标准卡片(JCPDS card No. 36-1451)的(100)、(002)、(101)、(102)、(200)、(112)和(201)晶面对应。而 GO-ZnO 中不仅可以非常清晰地观察到 ZnO 的特征衍射峰,而且在 26° 附近有一处极其微弱的特征峰,这个特征峰和 GO 的特征峰相同,表明 GO 掺杂良好。

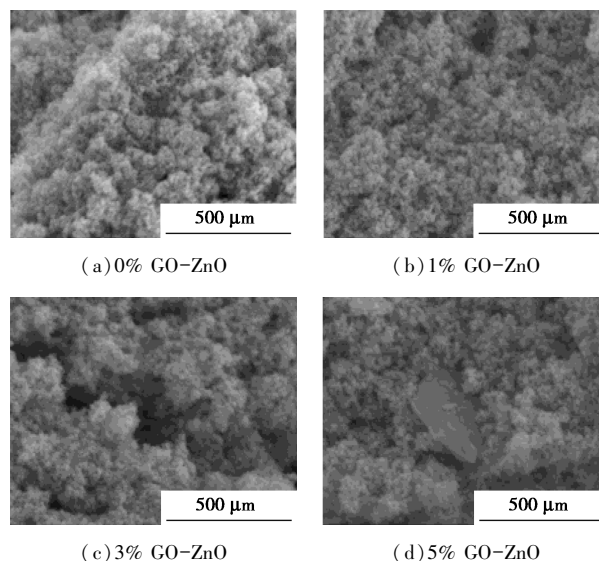


1—未掺杂 ZnO; 2—1% GO-ZnO; 3—2% GO-ZnO;  
4—3% GO-ZnO

图 1 GO 掺杂纳米氧化锌的 XRD 图谱

### 2.2 SEM 分析

GO-ZnO 的 SEM 图如图 2 所示。



(a) 0% GO-ZnO (b) 1% GO-ZnO  
(c) 3% GO-ZnO (d) 5% GO-ZnO

图 2 GO-ZnO 的 SEM 图

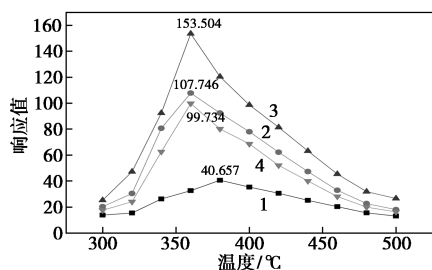
从图2中可以看出,样品均为蓬松颗粒状结构,随着GO的掺入,材料表面明显变得粗糙,且生成多孔的结构。掺杂1%的GO-ZnO样品颗粒分布较均匀、分散;而掺杂3%的GO-ZnO和掺杂5%的GO-ZnO样品都出现了不同程度的团聚。此外,GO-ZnO的晶粒尺寸明显小于ZnO的晶粒尺寸,表明GO的掺入会抑制更大ZnO颗粒的生成,与其XRD分析结果相一致,这有利于材料比表面积增加,有利于气敏特性增强。

### 2.3 GO-ZnO 气体传感器性能分析

基于GO-ZnO气敏材料制备气体传感器,并通过WS-30A平台对 $C_2H_5OH$ 气体进行测试。从温度特性、浓度特性、响应恢复时间曲线、稳定性和重复性等方面对GO-ZnO气敏传感器的特性进行研究<sup>[23-27]</sup>。

#### 2.3.1 GO-ZnO 气体传感器的温度特性

不同ZnO测试质量分数对 $100\ \mu\text{L/L}$ 乙醇气体的响应值与工作温度曲线如图3所示。从图3中可以看出,纳米氧化锌最佳工作温度为 $380^\circ\text{C}$ ,对乙醇的响应值为40.657。掺杂GO后的ZnO气敏元件的最佳工作温度降低,在 $360^\circ\text{C}$ 附近达到灵敏度最大值,掺杂质量分数由低到高的响应值分别为107.746、153.504、99.734。灵敏度较未掺杂的ZnO元件在整个测试温度范围内都有不同程度的提高,3%掺杂质量分数的ZnO元件的灵敏度最高。GO改善ZnO气敏性能原因是GO和ZnO间形成p-n结,可大幅度提升GO的电子迁移率,提高气固界面的反应强度及反应速率,有利于对气体的吸附,进而提高灵敏度。

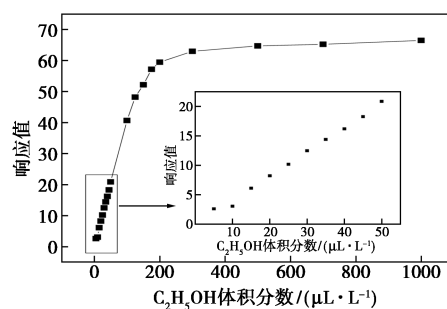


1—ZnO; 2—1% GO-ZnO; 3—3% GO-ZnO; 4—5% GO-ZnO

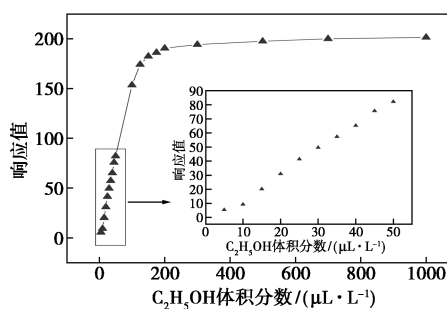
图3 不同氧化锌气敏元件对 $100\ \mu\text{L/L}$   $C_2H_5OH$  气体的温度曲线

#### 2.3.2 GO-ZnO 传感器的浓度特性

在各自最佳工作温度下,测试了气敏元件对 $1\sim 1000\ \mu\text{L/L}$   $C_2H_5OH$  气体的灵敏度,结果如图4所示。



(a) 纯氧化锌



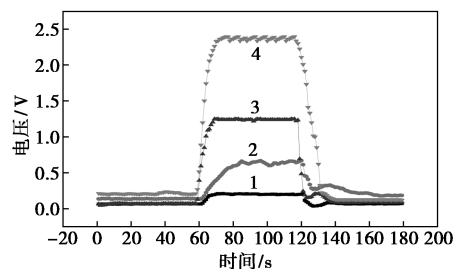
(b) 3% GO-ZnO

图4 纯氧化锌和3% GO-ZnO 气敏元件对 $C_2H_5OH$  气体的体积分数曲线

由图4中可以看出,掺杂氧化石墨烯后气敏元件在测试区间内响应值都高于未掺杂的ZnO。在 $1\sim 50\ \mu\text{L/L}$  范围内,4种元件灵敏度迅速上升,并且体积分数和灵敏度能保持很好的线性关系,如图4中插图所示,说明GO-ZnO气敏元件能测试连续变化的低体积分数 $C_2H_5OH$  气体。随着 $C_2H_5OH$  气体体积分数的继续增加,气敏元件的响应程度上升的趋势减缓并在 $1000\ \mu\text{L/L}$  附近逐步趋于饱和。纯纳米氧化锌气敏元件达到饱和时的灵敏度约为67;3%氧化石墨烯掺杂ZnO气敏元件在饱和时的灵敏度约为201,达到掺杂比例的峰值。

#### 2.3.3 GO-ZnO 传感器的响应-恢复特性

在最佳工作温度下,气敏元件对 $100\ \mu\text{L/L}$   $C_2H_5OH$  气体的响应-恢复曲线如图5所示。



1—ZnO; 2—1% GO-ZnO; 3—3% GO-ZnO; 4—5% GO-ZnO

图5 气敏元件对乙醇气体的响应-恢复曲线

从图5中可以看出,当密闭气室中注入

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体后,元件的响应程度迅速升高并在最高响应值达到稳定。掺杂不同质量分数氧化石墨烯的 ZnO 气敏元件响应恢复速度相近,响应时间为 11~13 s,恢复时间为 13~14 s,均比纯 ZnO 气敏元件的响应恢复速度快。

#### 2.3.4 GO-ZnO 传感器的重复性和稳定性

在工作温度为 360℃ 下,GO 掺杂质量分数为 3% ZnO 气敏元件对体积分数为 5 μL/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的稳定性如图 6 所示,测试周期为 30 d。由图 6 中可以看出,传感器的响应值虽然在整个周期内灵敏度有所波动,但波动范围微弱,且都保持在某个灵敏度值附近,证明传感器稳定性良好。

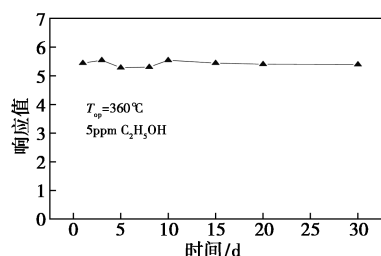


图 6 3% GO-ZnO 对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的响应稳定性

在 900 s 内连续测试 5 次 3% GO-ZnO 气敏元件对 50 μL/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的响应-恢复时间,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,5 次重复性测试表明,前后 2 次注射 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的气敏元件电压值变化微弱,都恢复到初始值,说明该气敏元件保持较好的重复性,可以重复利用。

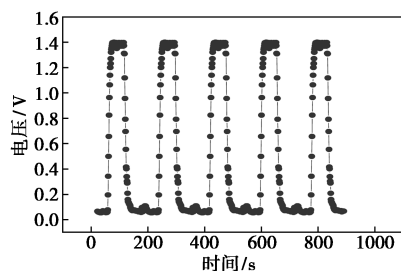


图 7 3% GO-ZnO 对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的重复性

### 3 结论

采用水热法和 Hummers 法分别制备纳米氧化锌和氧化石墨烯,并进行不同质量分数(1%、3%、5%)GO 掺杂,对气敏材料分别进行 XRD 和 SEM 测试分析。以合成的 GO-ZnO 气敏材料制作了气敏传感器,分别测试了其对于 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的温度特性、浓度特性、响应-恢复特性,并系统地分析了 GO 掺

杂 ZnO 气敏传感器对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的检测特性。结论如下:

(1) 经 XRD 分析,所有不同质量分数掺杂的 ZnO-GO 分散性好、颗粒大小均匀,出现轻微团聚。SEM 测试结果表明,掺杂前后形貌未发生改变,粒子大小也基本相同,掺杂保持了 ZnO 原本的形貌和分散性。

(2) 制作了 GO-ZnO 气敏传感器并测试其对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的气敏性能。GO 掺杂后最佳工作温度由 380℃ 下降为 360℃,纯纳米 ZnO 和 1%、3%、5% GO 掺杂在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体体积分数为 100 μL/L 时的灵敏度分别为 40.657、107.746、153.504、99.734。在浓度特性测试中,ZnO 传感器在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体体积分数为 50 μL/L 以下均表现出很好的线性,说明制备的 ZnO 气体传感器能有效地检测连续变化的低体积分数 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体。纯 ZnO 元件的响应时间和恢复时间分别为 23、28 s。掺杂 1%、3%和 5% GO 的 ZnO 气敏元件响应恢复速度相似,响应时间为 11~13 s,恢复时间为 13~14 s,均比纯 ZnO 响应恢复速度更快。因此,GO 的掺杂改善了 ZnO 气敏元件对 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 气体的气敏性能。

#### 参考文献

- [1] 王博,王瑞,徐磊.氧等离子体改性碳纳米管负载 SnO<sub>2</sub> 的气敏性能研究[J].材料导报,2014,28(12):46-50.
- [2] 夏志美,刘竹林.氧化锌掺杂改性研究进展[J].材料导报,2014,28(21):47-52.
- [3] 郭岩宝,刘承诚,王德国,等.甲烷传感器气敏材料的研究现状与进展[J].科学通报,2019,64(14):1456-1470.
- [4] Ma H,Zhou W,Yuan W, et al. The gas sensing mechanism of the low-dimension carbon composites with metal oxide quantum dots [J].Phys Physics Procedia,2012,32(1):31-38.
- [5] 唐伟.基于碳纳米材料的柔性气体传感器的研究进展[J].硅酸盐通报,2019,38(2):398-409.
- [6] 杨建召,孙红娟,彭同江,等.不同氧化程度氧化石墨烯氨气敏感性能及机理[J].精细化工,2019,36(3):380-386.
- [7] Han M,Liu W,Qu Y, et al. Graphene oxide-SnO<sub>2</sub> nanocomposite: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing properties [J].Journal of Materials Science Materials in Electronics,2017,28(22):1-8.
- [8] Luo L,Peng T,Yuan M, et al. Preparation of graphite oxide containing different oxygen-containing functional groups and the study of ammonia gas sensitivity[J].Sensors,2018,18(11):3745-3745.
- [9] Ali A A Mohammed,AB Suriani,Akram R Jabur.The enhancement of UV sensor response by zinc oxide nanorods/reduced graphene oxide bilayer nanocomposites film [J]. Journal of Physics: Conference Series,2018,1003(1):012070-012070.
- [10] 吴岩,赵国刚,张素爽.基于氧化石墨烯/氧化锌复合材料的乙

- 醇气体传感器[J].炭素,2016,(3):17-21.
- [11] 郎大宁,李怡招,曹亚丽,等.氧化锌/石墨烯复合物的固相制备及气敏、光催化应用[J].现代化工,2019,39(12):130-134.
- [12] 杨芳,余堃,齐天骄,等.可控合成铂功能化还原氧化石墨烯及其氢敏性能[J].电子元件与材料,2017,36(8):69-74.
- [13] Guo J, Liu X, Wang H, *et al.* Synthesis of hollow tubular reduced graphene oxide/SnO<sub>2</sub> composites and their gas sensing properties [J]. *Materials Letters*, 2017, 209(1):102-105.
- [14] 孙宇峰,刘少波,李会华,等.氧化石墨烯的制备及其对NH<sub>3</sub>的敏感特性研究[J].功能材料,2012,43(6):712-714.
- [15] Zhang G H, Deng X Y, Wang P Y, *et al.* Morphology controlled syntheses of Cr doped ZnO single-crystal nanorods for acetone gas sensor[J]. *Materials Letters*, 2016, 165(Feb.15):83-86.
- [16] Zhang Lexi, Yin Y. Large-scale synthesis of flower-like ZnO nanorods via a wet-chemical route and the defect-enhanced ethanol-sensing properties[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 183(18):110-116.
- [17] Hu L, Jia F, Wang S, *et al.* The nano-composite of Co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ZnO sensors for the rapid detection of BTEX gases: Stability studies and gas sensing mechanism [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56(prepublish):1-12.
- [18] Hu K, Wang F, Shen Z, *et al.* Ternary heterojunctions synthesis and sensing mechanism of Pd/ZnO-SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers with enhanced H<sub>2</sub> gas sensing properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850(62):5342-5342.
- [19] Yousefi H R, Hashemi B, Mirzaei A, *et al.* Effect of Ag on the ZnO nanoparticles properties as an ethanol vapor sensor [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 1179(52):105172-105172.
- [20] Xu X H, Ma S Y, Xu X L, *et al.* Ultra-sensitive glycol sensing performance with rapid-recovery based on heterostructured ZnO-SnO<sub>2</sub> hollow nanotube[J]. *Materials Letters*, 2020, 273(C):327-328.
- [21] 赵长辉,牛高强,龚慧敏,等.电化学与半导体SO<sub>2</sub>气体传感器的研究进展[J].功能材料与器件学报,2020,26(3):143-159.
- [22] Ni Z, Bao S, Gong X Q. A DFT study of the CO adsorption and oxidation at ZnO surfaces and its implication for CO detection[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(6):1674-1679.
- [23] Fan C, Sun F, Wang X, *et al.* Enhanced H<sub>2</sub>S gas sensing properties by the optimization of p-CuO/n-ZnO composite nanofibers[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(10):7702-7714.
- [24] Hong Y, Wu M, Bae J H, *et al.* A new sensing mechanism of Si FET-based gas sensor using pre-bias [J]. *Sensors and Actuators*, 2020, 302:127147.1-127147.9.
- [25] Duy L V, Hanh N H, Son D N, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of two-dimensional porous ZnO nanosheets for highly sensitive ethanol sensor[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019(5):1-7.
- [26] Singh G, Singh R C. Highly sensitive and selective liquefied petroleum gas sensor based on novel ZnO-NiO heterostructures[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2019, 30(22):20010-20018.
- [27] Quang, Trung, Tran, *et al.* Synthesis and application of graphene-silver nanowires composite for ammonia gas sensing [J]. *Advances in Natural Sciences Nanoscience & Nanotechnology*, 2013, 4(4):045012-045012. ■

## (上接第214页)

- [2] Zhou Z, Liu X, Hu Y, *et al.* Investigation on synergistic oxidation behavior of NO and Hg<sup>0</sup> during the newly designed fast SCR process [J]. *Fuel*, 2018, 225:134-139.
- [3] He S, Zhou J, Zhu Y, *et al.* Mercury oxidation over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1):253-259.
- [4] Krishnakumar B, Helble J J. Determination of transition state theory rate constants to describe mercury oxidation in combustion systems mediated by Cl, Cl<sub>2</sub>, HCl and HOCl [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 94(1):1-9.
- [5] Brogren C, Karlsson H T. The impact of the electrical potential gradient on limestone dissolution under wet flue gas desulfurization conditions [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(18):3101-3106.
- [6] 钱凯凯. 电化学处理脱硫废水协同去除燃煤烟气零价汞的研究 [D]. 武汉:武汉大学, 2020.
- [7] 杨博. 电解—电渗析法处理湿法烟气脱硫废水中氯离子的试验研究 [D]. 济南:山东大学, 2017.
- [8] 梅玉倩. 电解法处理脱硫废水中氯离子的实验研究 [D]. 北京:华北电力大学, 2018.
- [9] 张师愚. 物理化学 [M]. 北京:中国医药科技出版社, 2014.
- [10] 国家环境保护总局. 水质 氯化物的测定 硝酸汞滴定法; HJ/T 343—2007 [S]. 北京:中国环境科学出版社, 2007.
- [11] 王舂,方赤光,董青,等. 五步碘量法测定二氧化氯的含量 [J]. *中国公共卫生*, 2003, 19(1):113-114.
- [12] 王相凤,邓双,刘宇,等. 燃煤烟气安大略汞测试方法的实验研究 [J]. *环境工程*, 2013, 31(2):126-131.
- [13] 李荻. 电化学原理 [M]. 第三版. 北京:北京航空航天大学出版社, 2008.
- [14] Cui L, Li G, Li Y, *et al.* Electrolysis-electrodialysis process for removing chloride ion in wet flue gas desulfurization wastewater (DW): Influencing factors and energy consumption analysis [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123:240-247.
- [15] 李富玺. 离子膜电解法处理船舶压载水的研究 [D]. 大连:大连海事大学, 2012.
- [16] Gjelstad A, Rasmussen K E, Pedersen B S. Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst-Planck equation [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1174(1):104-111.
- [17] Ma J, Liu Z, Liu Q, *et al.* SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC at lower temperatures-role of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on SO<sub>2</sub> removal [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(3):242-248.
- [18] Chi G, Shen B, Yu R, *et al.* Simultaneous removal of NO and Hg<sup>0</sup> over Ce-Cu modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> based commercial SCR catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 330:83-92. ■