

氮杂石墨烯/硫化铋近红外光催化降解氨氮

刘文晓, 刘守清*

(苏州科技大学 化学生物与材料工程学院, 江苏 苏州 215009; 江苏省环境功能材料重点实验室, 江苏 苏州 215009)

摘要: 采用水热法一步合成氮杂石墨烯/硫化铋(NG/Bi₂S₃)复合材料,以 X 射线粉末衍射、拉曼光谱、扫描电子显微镜、紫外可见近红外漫反射光谱等对催化剂进行了表征。以此复合材料为催化剂,在近红外光辐射下研究了氨氮催化降解。结果表明,当氨氮初始浓度为 100.0 mg·L⁻¹、溶液的 pH 值为 9.0、催化剂量为 0.050 g、NG 负载量为 3 wt%、近红外光照射 10 h 时,氨氮的降解率达到 91.4%。相同条件下,Bi₂S₃ 对氨氮的降解率只有 65.5%。动力学研究表明,氨氮降解遵循一级反应动力学规律,其表观速率常数为 0.124 0 h⁻¹。7 次循环氨氮的降解率仍然大于 85.5%,显示出 NG/Bi₂S₃ 复合催化剂非常稳定。

关键词: 氮杂石墨烯/硫化铋;近红外;光催化;氨氮;降解

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 2096-3289(2020)01-0046-06

氨氮(NH₄⁺/NH₃)已成为水体中的主要污染物。工业污水,垃圾渗滤液中含有大量的氨氮^[1-2]。当氨浓度过大时,会对水中的生物造成危害^[3]。世界卫生组织建议饮用水中氨氮的总量不超过 1.5 mg·L⁻¹^[4-5]。随着光催化技术的不断进步,利用近红外光催化降解氨氮已经成为一种可能。

硫化铋(Bi₂S₃)是一种具有近红外光响应的半导体催化剂,禁带宽度约为 1.3 eV;该催化剂在热电^[6]、光伏电池和柔性太阳能电池等方面具有良好的应用前景^[7]。Bi₂S₃ 晶格属于正交晶系,具有各向异性,在适宜的生长条件下易于形成高纵横比的晶体结构^[8]。其合成产物主要包括纳米线^[9]、纳米棒^[10]、纳米圆盘^[11]等。由于氮杂石墨烯(NG)与光催化剂复合后可以提高其催化活性^[12-16],所以在此先通过水热法合成 Bi₂S₃,然后将 NG 负载于 Bi₂S₃ 上,形成 NG/Bi₂S₃ 复合光催化剂,探究此光催化剂在近红外光的照射下降解氨氮的性能。

1 实验

1.1 药品

石墨粉购于上海胶体化学厂;Bi(NO₃)₃·5H₂O 购于国药化学试剂有限公司;NaOH、硫脲、KMnO₄ 均购于中国上海试剂总厂;NH₄Cl 购于沧州腾诚化工产品有限公司;H₂O₂ 购于无锡市展望化工有限公司;浓 H₂SO₄ 购于昆山市东梅化工有限公司。

1.2 氧化石墨烯的制备

实验采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO)^[17]。准确称量 3.0 g 石墨粉,使用 10%稀盐酸洗涤 2 次,再用去离子水洗至中性,60 °C 烘干 12 h。首先,准确称量 1.0 g 清洗好的石墨粉于 500 mL 烧杯中,置入水浴锅中,在低温(<5 °C)下持续搅拌。其次,准确量取浓硫酸 15.0 mL 缓慢滴加至石墨粉悬浊液中,磁力搅拌 30 min。准确称取高锰酸钾 3.0 g,缓慢加入上述混合液中,搅拌 30 min,控制温度不超过 20 °C。准确量取去离子水 45 mL,缓慢滴加入上述混合液,持续搅拌 30 min。最后,缓慢滴加过氧化氢溶液(10%,150 mL),

[收稿日期] 2019-01-04

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(21576175);江苏省产业前瞻项目(BE2015190);苏州科技大学研究生创新项目(SKCX17_037)

[作者简介] 刘文晓(1994—),男,江苏泰州人,硕士研究生,研究方向:环境功能材料。

*通信作者:刘守清(1962—),男,博士,教授,硕士生导师,E-mail:shouqing_liu@163.com。

室温下搅拌 24 h。静置,洗涤至中性,取下层混合液,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,即得 GO。

1.3 氮杂石墨烯的制备

准确称取 70 mg 的 GO,超声分散于 50 mL 去离子水中。准确称取 21.0 g 尿素加入到上述溶液,混合均匀后加水至 70 mL,超声溶解 60 min 移至高压水热反应釜中,在 170 °C 下密闭加热 12 h。待样品冷却到室温,用去离子水洗涤、过滤,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,即得 NG。

1.4 NG/Bi₂S₃ 的制备

准确称取 0.6 g Bi(NO₃)₃·5H₂O(1.24 mmol),超声分散于 20.0 mL 去离子水中。称量 15.9 mg NG(Bi₂S₃ 5 wt%)缓慢加入至上述溶液中超声分散 30 min。准确称量 0.188 g(2.48 mmol)硫脲溶于 20 mL 去离子水中,缓慢滴加到上述悬浮液中,持续搅拌 3 h。准确量取 10 mL NaOH(1 mol·L⁻¹),缓慢滴加至上述溶液中,持续搅拌 2 h。最终,溶液总体积控制在 60 mL 左右,将悬浮液转移到 100 mL 不锈钢高压反应釜中,置于烘箱升温至 150 °C 保持 14 h。自然冷却样品到室温,然后洗涤、过滤,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,即得 NG/Bi₂S₃ 杂化光催化剂。类似地,可制得 Bi₂S₃。

1.5 催化剂的表征

X-射线粉末衍射法(XRD,X-射线粉末衍射仪,型号:D8/DISCOVER 型,德国布鲁克公司)表征催化剂的晶相结构。X 射线源是 Cu-Kα,辐射波长为 0.154 nm,管电压和管电流分别为 40 kV、40 mA。扫描电子显微镜(SEM,扫描电子显微镜,型号:TecnaiG220 型,美国 FEI 公司)用于表征催化剂形貌和颗粒大小。紫外-可见漫反射光谱法(UV-Vis DRS,紫外-可见漫反射光谱仪,型号:岛津 UV 3600plus 型,日本岛津公司)测定样品的漫反射光谱。在 633 nm 激光激发下测定样品的拉曼光谱(拉曼光谱仪,型号:LabRam HR800 型,法国 HORIBA Jobin Yvon 公司)。

1.6 光催化降解实验

实验使用波长为 850 nm 的 LED 灯作为光源。氨氮的降解在一个 100 mL 的具有冷却装置的玻璃烧杯中进行,烧杯四周用锡纸包裹,光源与氨氮溶液之间的距离大约是 15 cm。氨氮的浓度为 100 mg·L⁻¹,体积为 50 mL,催化剂用量为 0.050 g,0.1 mol·L⁻¹ NaHCO₃-Na₂CO₃ 缓冲溶液控制反应液 pH 值。

在磁力搅拌下,将装有反应混合液的反应器放置于近红外光下。采用纳氏试剂法^[18]测定反应液中氨氮含量:每隔 1 h,取 1.0 mL 氨氮反应溶液,放入比色管中,加入去离子水至 48 mL,加入 1.0 mL 酒石酸钾钠,1.0 mL 纳氏试剂,混合振荡,静止 10 min,利用紫外可见分光光度计测定测定氨氮反应液的吸光度。

根据上述方法测得每小时氨氮反应溶液的最大的吸光度。参照朗伯比尔定律,在一定浓度的范围内,氨氮浓度与吸光度成正比例关系

$$\eta_{\text{氨氮降解率}} = (1 - C_i / C_0) \times 100\% = (1 - A_i / A_0) \times 100\%$$

其中, C_0 为氨氮的初始浓度, A_0 为初始溶液的吸光度, C_i 为剩余氨氮的浓度, A_i 为剩余氨氮的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 X-射线粉末衍射表征

图 1 为 NG、Bi₂S₃、NG/Bi₂S₃ 的 XRD 衍射图谱。各衍射峰所对应的衍射面见表 1,与标准卡 JCPDS 17-0320 的图谱一致。比较曲线图 1(b)和图 1(c)可以看出,NG/Bi₂S₃ 的衍射图谱与 Bi₂S₃ 基本一致,同时在 NG/Bi₂S₃ 衍射图中观察到在 26.2°处 NG 的(002)面衍射峰,表明 NG 与 Bi₂S₃ 生成了复合物。

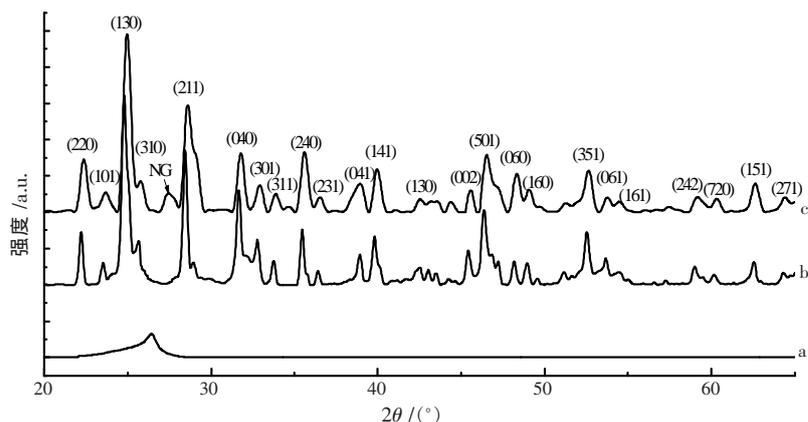


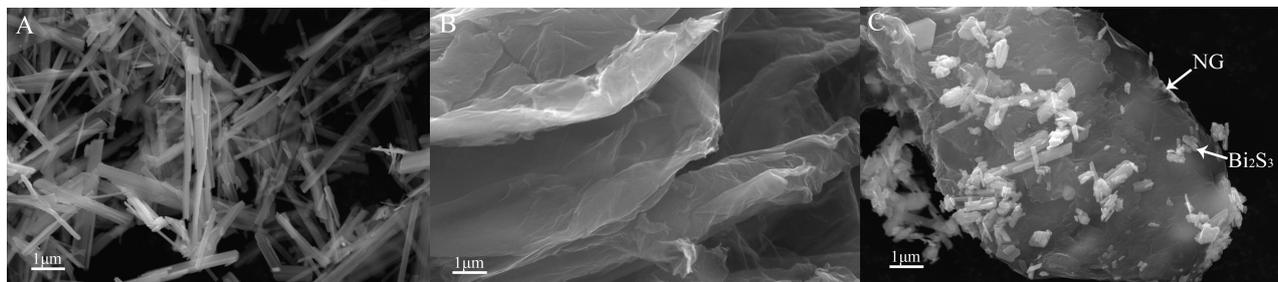
图 1 XRD 图谱(a.NG,b.Bi₂S₃,c.NG/Bi₂S₃)

表 1 Bi₂S₃ 样品 XRD 分析结果

2θ / (°)	(hkl)								
22.39	(220)	28.61	(211)	33.92	(311)	39.89	(411)	46.66	(501)
23.72	(101)	31.66	(040)	35.58	(240)	42.40	(241)	48.27	(060)
24.93	(130)	32.94	(301)	39.05	(041)	45.54	(002)	49.01	(160)
								52.62	(351)
								53.78	(061)
								59.09	(242)
								62.59	(171)
								64.42	(271)

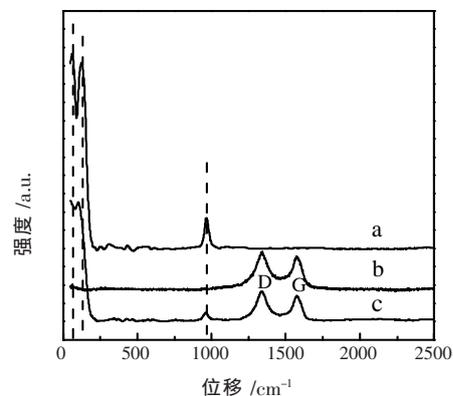
2.2 催化剂形貌表征

图 2 为 NG、Bi₂S₃、NG/Bi₂S₃ 样品的 SEM 图像,从图 2(A)可以看出 NG 为二维层状结构。图 2(B)中可以观察到 Bi₂S₃ 呈长度约为 3~5 μm、半径约为 20~30 nm 的棒状结构。图 2(C)则可以明显观察到 Bi₂S₃ 颗粒较好的分散在 NG 的表面,表明 Bi₂S₃ 与 NG 这两种材料很好的结合在一起。

图 2 SEM 图谱(A.NG, B.Bi₂S₃, C.NG/Bi₂S₃)

2.3 拉曼光谱表征

图 3 为 NG、Bi₂S₃ 和 NG/Bi₂S₃ 的拉曼光谱图。由图 3 可见,112.4、238.9 cm⁻¹ 处为 Bi₂S₃ 的两个特征峰^[19]。在 1 567 cm⁻¹ 和 1 334 cm⁻¹ 可以观察到两个特征峰分别表示石墨烯的 G 带和 D 带,其中 1567 cm⁻¹ (G 带)为石墨烯 E_{2g} 振动模式,而 1 334 cm⁻¹ (D 带)是由于石墨结构的缺陷以及不规则结构造成的^[20-21]。由图 3 可见,Bi₂S₃ 与 NG 的拉曼峰很好的结合在一起,进一步证实 Bi₂S₃ 复合催化剂中有 NG 的存在。

图 3 拉曼光谱(a.Bi₂S₃, b.NG, c.NG/Bi₂S₃)

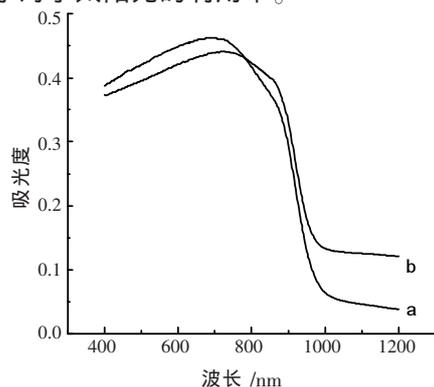
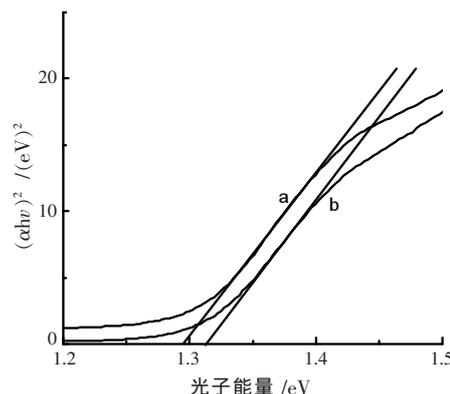
2.4 紫外可见近红外漫反射光谱

图 4 给出了 Bi₂S₃、NG/Bi₂S₃ 样品的紫外可见近红外漫反射光谱。由图 4 可以看出 Bi₂S₃ 在近红外区出现吸收增强的现象。比较图 4 中曲线(a)和曲线(b),可以发现 Bi₂S₃ 在掺杂了 NG 后发生了吸收红移的现象。基于 UV-VIS-INF-DRS 光谱图根据 Tauc^[22]方程,可以计算出 Bi₂S₃、NG/Bi₂S₃ 的直接带隙

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

其中,A 是半导体材料的常数,h 是普朗克常数,v 是光的频率,α 是吸光系数,E_g 是半导体的禁带宽度,n 为 2 时是直接带隙。

图 5 是根据图 4 数据计算得的两条 Tauc 曲线,Bi₂S₃、NG/Bi₂S₃ 的直接带隙值分别为 1.32 eV 和 1.29 eV。这意味着掺杂了 NG 之后,降低了 Bi₂S₃ 禁带宽度。因此,在加入 NG 后,可以有效地提高入射光的吸收效率从而提高了对于太阳光的利用率。

图 4 紫外-可见-近红外光漫反射图谱(a.Bi₂S₃, b.NG/Bi₂S₃)图 5 (αhν)² 与 hν 曲线图(a.Bi₂S₃, b.NG/Bi₂S₃)

2.5 光催化降解氨氮实验

2.5.1 近红外光下降解氨氮

将 Bi_2S_3 和 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 在不同的反应条件下分别开展了光催化活性研究。如图 6 所示,取 0.050 g $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 作为催化剂,配制初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 50 mL 的氨氮溶液,调节水体 pH 值为 9.0,10 h 后降解率可达到 91.4%。如图曲线(b)0.05 g Bi_2S_3 作为催化剂,在类似条件下,10 h 后降解率只达到 65.5%。这显示出 NG 的加入增强了 Bi_2S_3 的催化活性。曲线(c)显示无光照条件下,10 h 后氨氮脱去率仅 22.3%。曲线(d)显示无催化剂时,即使有近红外光照射时,氨氮的挥发率也只有 10%。综上所述, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 在近红外光辐射下,可以有效地降解氨氮。

2.5.2 pH 值对氨氮降解的影响

图 7 显示 pH 值对光催化降解氨氮的影响。考察了 pH 值从 7.0 至 10.5 氨氮的降解率。当溶液 $\text{pH}=7.0$ 时,反应 10 h 后降解氨氮率为 10.0%;当溶液 $\text{pH}=8.0$ 时,降解氨氮率增加到 22.4%;溶液的 pH 值继续增加到 9.0 时,降解氨氮效率到达了最高值 91.3%。之后随着溶液 pH 值的升高,氨氮的降解率反而稍微下降,分别为 81.0%、76.6%、72.4%。之所以如此,是因为随着 pH 升高, NH_4^+ 发生电离, NH_3 的浓度会随着 pH 值的升高而增加^[23],有利于 NH_3 在催化剂表面发生吸附。当溶液的 $\text{pH}>9.0$ 时,可能 OH^- 会发生竞争吸附,从而减少了氨氮在催化剂表面的吸附量,导致降解效率下降。

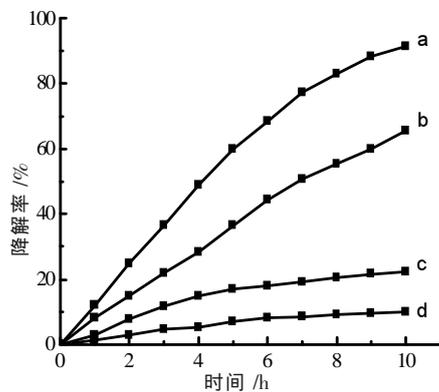


图 6 近红外光催化降解氨氮曲线

(降解条件:溶液体积 $V=50 \text{ mL}$,氨氮初始浓度 $C=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$ 。a.0.050 g $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ +近红外光;b.0.050 g Bi_2S_3 +近红外光;c.0.050 g $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 无光照;d.只有近红外光无催化剂)

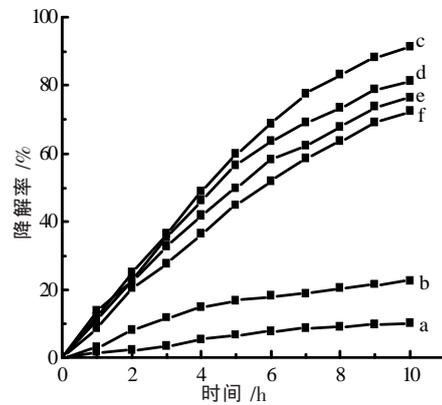


图 7 pH 值对于氨氮降解率的影响

(降解条件:近红外光下,溶液体积 $V=50 \text{ mL}$,氨氮初始浓度 $C=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 质量 $m=0.050 \text{ g}$ 。a. $\text{pH}=7.0$;b. $\text{pH}=8.0$;c. $\text{pH}=9.0$;d. $\text{pH}=9.5$;e. $\text{pH}=10.0$;f. $\text{pH}=10.5$)

2.5.3 催化剂用量对氨氮降解的影响

取一定量的 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 催化剂,在近红外光照射下降解初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨氮溶液如图 8 所示。从图中曲线可以看出,在催化剂用量为 0.050 g 时,降解氨氮率达到最佳值。当催化剂用量从 0.050 g 增加到 0.20 g 时,降解氨氮的效率逐渐降低。过多的催化剂可能导致分散不均匀,催化剂发生团聚,从而影响催化剂与溶液之间的接触,降低催化活性。

2.5.4 NG 掺杂量对于氨氮降解的影响

图 9 显示催化剂中 NG 含量对光催化降解氨氮的影响。NG 的百分含量从 0.0% 增加到 9.0%。在初期随着 NG 含量的增加,氨氮降解率不断增加,当 NG 增加到 3.0% 时,氨氮降解率达到最大值 91.4%。当 NG 的含量超过 3.0% 时,降解氨氮的效率反而在下降。

2.5.5 反应动力学研究

改变氨氮初始的浓度,氨氮的降解曲线如图 10 所示。分析表明, $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 呈线性关系如图 11 所示,因此,氨氮降解反应遵循一级反应动力学方程。其表观反应动力学速率常数 K_{app} 的平均值为 0.124 h^{-1} 。

$$\ln(C_0/C_t) = K_{\text{app}}t + b$$

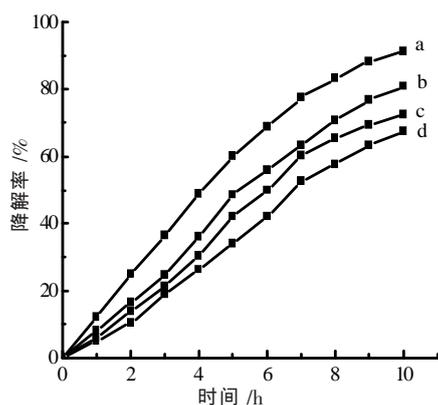


图8 催化剂用量对氨氮降解率的影响

(降解条件:近红外光下,溶液体积 $V=50$ mL,氨氮初始浓度 $C=100$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$ 。a.0.050 g; b.0.10 g;c.0.15 g;d.0.20 g)

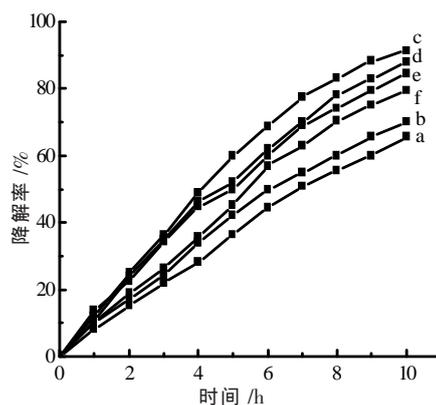


图9 NG含量对氨氮降解率的影响

(降解条件:近红外光下,溶液体积 $V=50$ mL,氨氮初始浓度 $C=100$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 质量为 0.050 g。a.0%;b.1.0%;c.3.0%;d.5.0%;e.7.0%;f. 9.0%)

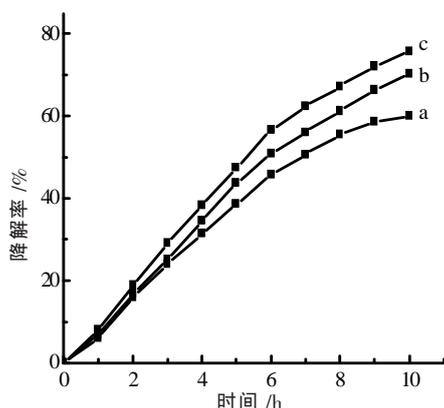
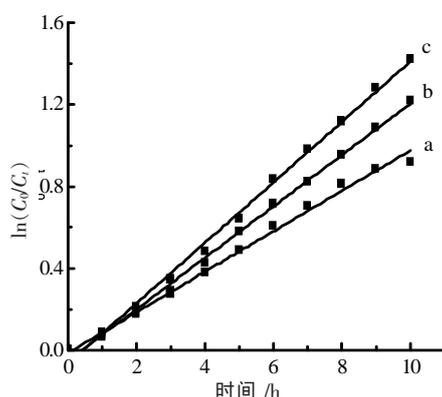


图10 氨氮浓度对于氨氮降解率的影响

(降解条件:近红外光下,溶液体积 $V=50$ mL, $\text{pH}=9.0$, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 质量为 0.050 g。a.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;b.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;c.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

图11 不同氨氮初始浓度下 $\ln(C_0/C_t)$ 和时间 t 的关系

(a.25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;b.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;c.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.5.6 催化剂的稳定性

为了评估催化剂的稳定性,对复合催化剂进行了循环催化实验。将 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 0.050 g 复合催化剂放置于氨氮初始浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 50 mL 溶液中,调节 $\text{pH}=9.0$,每隔 1 h 取样,测定溶液的吸光度。反应 10 h 后,离心分离回收催化剂,连续使用 7 次,其降解曲线如图 12 所示。在第 7 次时氨氮去除率仍在 85.5% 以上。这说明 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 催化剂十分稳定。气相色谱分析表明,氨氮降解的产物为氮气^[24-26]。

3 结语

通过水热法一步合成了 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合光催化剂。利用其禁带宽度较窄的特性,在近红外光下降解水体中的氨氮。实验结果表明,复合催化材料 $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 的光催化活性高于 Bi_2S_3 的光催化活性。当氨氮初始浓度为 100.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液的 pH 值为 9.0 、催化剂量为 0.050 g、 NG 负载量为 3 wt%、近红外光照射 10 h 时, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合材料降解氨氮的效率达到 91.4% 。动力学研究表明,氨氮降解遵循一级反应动力学规律,其表观速率常数的平均值为 0.124 0 h^{-1} 。

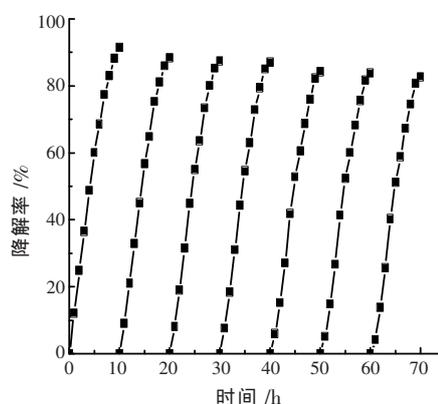


图12 催化剂循环利用及稳定性

(降解条件:近红外光下,溶液体积 $V=50$ mL,氨氮初始浓度 $C=100$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=9.0$, $\text{NG}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 质量为 0.050 g)

参考文献:

- [1] SIVIC A,ATANASOVA N,PUIG S,*et al.* Ammonium removal in landfill leachate using SBR technology :dispersed versus attached biomass[J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research ,2018,77(1/2):27.
- [2] ZHOU Y,XIAO B,LIU S Q,*et al.* Photo-Fenton degradation of ammonia via a manganese-iron double-active component catalyst of graphene-manganese ferrite under visible light[J]. Chemical Engineering Journal ,2016,283:266-275.
- [3] BENÁKOVÁ A,JOHANIDESOVÁ I,KELBICH P,*et al.* The increase of process stability in removing ammonia nitrogen from wastewater[J]. Water Science and Technology ,2018,77(9):135.
- [4] XIAO S,WAN D,ZHANG K,*et al.* Enhanced photoelectrocatalytic degradation of ammonia by in situ photoelectrogenerated active chlorine on TiO₂ nanotube electrodes[J]. 环境科学学报(英文版) ,2016,50(9):103-108.
- [5] 张梦娟,何世颖,唐婉莹. TiO₂/生物炭复合材料处理低浓度氨氮废水[J]. 环境科学研究,2017,30(9):1440-1447.
- [6] CHMIELOWSKI R,PERE D,BERA C. Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Bi₂S₃[J]. Journal of Applied Physics ,2015,117(12):125103.
- [7] FANG M Q,JIA H M,HE W W,*et al.* Construction of flexible photoelectrochemical solar cells based on ordered nanostructural BiOI/Bi₂S₃ hetero-junction films[J]. Physical Chemistry Chemical Physics ,2015,17:13531.
- [8] LI M,WANG J,ZHANG P,*et al.* Superior adsorption and photoinduced carries transfer behaviors of dandelion-shaped Bi₂S₃/MoS₂:experiments and theory[J]. Scientific Reports ,2017,7:42484.
- [9] 李艳平,方鑫,王逸伦,等. 水热法制备不同形貌的 Bi₂S₃ 微/纳米材料[J]. 实验技术与管理,2017,34(9):47-55.
- [10] ILANTHAMIZHAN C,MANIKANDAN A,ANTONY S A. Facile synthesis, structural, morphological and electrochemical properties of bismuth sulfide (Bi₂S₃) nanostructures[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology ,2017,17(2):1193-1197.
- [11] SHAMA S,KHARE N. Synthesis of bismuth sulfide nanostructures for photodegradation of organic dye[C]. Dae Solid State Physics Symposium. AIP Publishing LLC,2017.
- [12] CAI A,WANG Q,CHANG Y,*et al.* Graphitic carbon nitride decorated with S,N co-doped graphene quantum dots for enhanced visible-light-driven photocatalysis[J]. Journal of Alloys & Compounds ,2017,692:183-189.
- [13] PETER C N,ANKU W W,SHARMA R,*et al.* N-doped ZnO/graphene oxide:a photostable photocatalyst for improved mineralization and photodegradation of organic dye under visible light[J]. Ionics ,2019,25:327-339.
- [14] LIN L Y,NIE Y,KAVADIYA S,*et al.* N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO₂,as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO₂, photoreduction:Effect of N species[J]. Chemical Engineering Journal ,2017,316(Complete):449-460.
- [15] BU X,YANG S,BU Y,*et al.* Highly active black TiO₂ /N-doped graphene quantum dots nanocomposites for sunlight driven photocatalytic sewage treatment[J]. Chemistry Select ,2018,3(1):12260-12265.
- [16] ZHANG W Q,ZHANG X F,DONG X L,*et al.* Article:synthesis of N-doped graphene oxide quantum dots with the internal P-N heterojunction and its photocatalytic performance under visible light illumination[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies ,doi:10.26802/jaots.2017.0033.
- [17] LIU S Q,XIAO B,FENG L R,*et al.* Graphene oxide enhances the fenton-like photocatalytic activity of nickel ferrite for degradation of dyes under visible light irradiation[J]. Carbon ,2013,64(9):197-206.
- [18] 周波,沈阿丹. 纳氏试剂分光光度法测定水质氨氮分析[J]. 低碳世界,2017(8):4.
- [19] HUANG W,XING C,WANG Y,*et al.* Facile fabrication and characterizations of two-dimensional bismuth (III) sulfide nanosheets for high-performance photodetector applications under ambient conditions[J]. Nanoscale ,2018,14(2):1702082.
- [20] YANG C,LI Z,YU L,*et al.* Mesoporous zinc ferrite microsphere-decorated graphene oxide as a flame retardant additive :preparation, characterization, and flame retardance evaluation[J]. Ind Eng Chem Res ,2017,56(27):7720-7729.
- [21] HSIEH C C,LIU W R. Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene nanosheets/copper composite film for thermal dissipation[J]. Carbon ,2017,118:1-7.
- [22] BAISKYA K,RAY J S,DUTTA P,*et al.* Graphene-mediated band gap engineering of WO₃ nanoparticle and a relook at Tauc equation for band gap evaluation[J]. Applied Physics ,doi:10.1007/s00339-018-2097-0.
- [23] 杨宏,姚仁达. pH和硝化细菌浓度对氨氮氧化速率的影响[J]. 环境工程学报,2017,11(5):2660-2665.

(下转第 84 页)

Construction method of indoor plans based on light intensity

SHU Qindong, DAI Huan*, ZHOU Zelun, SHI Wenhua

(School of Electronic & Information Engineering, SUST, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to construct indoor plans quickly and conveniently, we proposed a construction method of indoor plans based on light intensity. In view of the "heading drift" problem in the Pedestrian Dead Reckoning (PDR) algorithm, we adopted the four-sample rotation vector algorithm to estimate the course direction, and corrected the path by self calibration algorithm for trajectory turning point. Then, the PDR trajectories of pedestrians in different regions were obtained through the fusion of trajectories and indoor light intensity information. Finally, an accurate indoor plan was constructed based on multiple PDR trajectories. The simulation results show that the similarity between the indoor plan and the actual plan is 98%.

Key words: indoor plan; pedestrian dead reckoning; four-sample rotation vector algorithm; self calibration algorithm for trajectory turning point; light intensity

责任编辑: 谢金春

(上接第 51 页)

[24] 周姗姗, 肖波, 刘成宝, 等. 氧化石墨烯-铁酸镍杂化催化剂可见光降解氨氮[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版), 2016, 33(2): 23-29.

[25] LIU S Q, ZHU X L, ZHOU Y, *et al.* Smart photocatalytic removal of ammonia through molecular recognition of zinc ferrite/reduced graphene oxide hybrid catalyst under visible-light irradiation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(15): 3210-3219.

[26] 薛婷婷, 张欢, 刘守清. 石墨烯-氧化铈杂化材料的合成及可见光催化降解氨氮[J]. *功能材料*, 2017, 48(3): 3218-3222.

Photocatalytic degradation of ammonia-nitrogen via N-doped graphene/bismuth sulfide catalyst under near-infrared light irradiation

LIU Wenxiao, LIU Shouqing*

(School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, SUST, Suzhou 215009, China; Jiangsu Key Laboratory of Environmental Functional Materials, Suzhou 215009, China)

Abstract: The N-doped graphene/bismuth sulfide (NG/Bi₂S₃) composite was synthesized by hydrothermal method. The structure and properties of the catalyst were characterized by X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and UV-visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. The degradation of ammonia-N was studied using 0.050 g NG/Bi₂S₃ as photocatalyst under near-infrared light irradiation. The results show that the degradation ratio of ammonia-N reaches 91.4% in 100.0 mg·L⁻¹ ammonia-N solution with pH 9.0 under near-infrared light irradiation for 10 h. Under similar conditions, the degradation ratio of ammonia-N is only 65.5% when pure Bi₂S₃ is used as the photocatalyst. Kinetic studies show that the ammonia-N degradation follows the first-order reaction kinetics, and the average value of the apparent rate constant is 0.124 0 h⁻¹. Catalyst stability studies show that the degradation ratio of ammonia nitrogen in 7 runs is still greater than 85.5%, which indicates that the NG/Bi₂S₃ composite catalyst is very stable.

Key words: NG/Bi₂S₃; near-infrared; photocatalysis; ammonia nitrogen; degradation

责任编辑: 李文杰