

多孔结构 Bi_2WO_6 光催化剂的制备及其模拟燃油 催化氧化脱硫活性

王丹军^{1,2}, 岳林林¹, 郭 莉¹, 付 峰¹, 薛岗林²

(1. 延安大学 化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000; 2. 西北大学 化学与材料科学学院, 西安 710069)

摘 要: 采用水热法合成了多孔结构 Bi_2WO_6 光催化剂, 借助 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能量色散谱(EDS)、紫外-可见漫反射(UV-Vis-DRS)、 N_2 吸附/脱附等测试手段对样品的物相组成、形貌、比表面-孔径分布和光吸收特性等进行了表征。考察了水热温度、水热反应时间对 Bi_2WO_6 的形貌、比表面-孔径分布和光吸收特性影响, 并探讨了 Bi_2WO_6 光催化剂对模拟燃油的脱硫活性。结果表明, 在强酸性条件下水热温度和水热时间对 Bi_2WO_6 的形貌、比表面积和催化活性影响显著, 190°C 水热反应 2 h 所得 Bi_2WO_6 为新颖的鸟巢状微晶, 且鸟巢状 Bi_2WO_6 由片层状二级结构组装而成。XRD 和 EDS 表明, 鸟巢状结构的 Bi_2WO_6 为正交晶系, 纯度较高。 N_2 吸附-脱附测试结果表明, 鸟巢状 Bi_2WO_6 具有多孔结构, 孔主要分布在 10 nm, 比表面积大约为 $17.49 \text{ m}^2/\text{g}$ 。催化活性测试结果表明, 三维介孔结构 Bi_2WO_6 具有较好的模拟燃油脱硫效果, 在空气流量为 100 mL/min , 催化剂加入量为 1.2 g/L , 可见光照射 180 min, 模拟汽油脱硫率高达 91.2%, 且催化剂的稳定性能较好。

关 键 词: 水热法; 三维多孔 Bi_2WO_6 ; 光催化氧化; 模拟燃油脱硫

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of Porous- Bi_2WO_6 and Its Photocatalytic Oxidative Desulfurization (Photo-ODS) Activity of Simulation Fuel

WANG Dan-Jun^{1,2}, YUE Lin-Lin¹, GUO Li¹, FU Feng¹, XUE Gang-Lin²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China; 2. College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Porous- Bi_2WO_6 was synthesized by a hydrothermal process. The phase composition, morphology, surface area/pore size distribution and optical properties of as-synthesized Bi_2WO_6 sample were investigated by X-ray diffraction (XRD), field-scanning electron microscope (FE-SEM), transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectrometer (EDS), UV-Vis absorption spectrum (UV-Vis-DRS), and low-temperature N_2 adsorption/desorption techniques. Furthermore, the photocatalytic oxidative desulfurization (Photo-ODS) activity of as-synthesized Bi_2WO_6 samples was also investigated. The experimental results reveal that reaction temperature and reaction time have a significant effect on the morphology and structure of Bi_2WO_6 under the strong acidic medium. After 2 h of reaction at 190°C , the as-obtained sample exhibits a novel nest-like 3D Bi_2WO_6 microcrystal with scales of 3–4 μm . HR-SEM reveals that the 3D nest-like Bi_2WO_6 microcrystal composes of many small secondary nanoplates. XRD and EDS re-

收稿日期: 2013-01-17; 收到修改稿日期: 2013-03-03

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20973133); 陕西省教育厅自然科学基金(12JK0597); 陕西省科技厅工业攻关项目(2013k11-08); 延安市工业攻关项目(2011kg-13)

National Natural Science Foundation of China (20973133); Natural Science Program of Education Department of Shaanxi Province (12JK0597); Science and Technology Department of Shaanxi Province (2013k11-08); Key Industry Plan of Yan'an City(2011kg-13)

作者简介: 王丹军(1976–), 男, 副教授. E-mail: wangdj761118@163.com

sults confirm that the as-synthesized D nest-like Bi_2WO_6 microcrystal is orthorhombic pure- Bi_2WO_6 . N_2 adsorption/desorption isotherms and the pore distribution result show that nest-like 3D Bi_2WO_6 microcrystal has pores in the size of 6–8 nm and the BET surface area is calculated to be as much as $17.49 \text{ m}^2/\text{g}$. The photocatalytic experimental result illustrates that as-synthesized 3D nest-like porous Bi_2WO_6 microcrystals exhibit an excellent photocatalytic performance to photocatalytic oxidative desulfurization for simulated fuel oil under sun-like light irradiation. Under the conditions of 100 mL/min air flow, 1.2 g/L photocatalyst amount, and visible-light irradiation for 180 min, the desulfurization rate of simulated fuel oil reaches 91.2%, and the stability of photocatalyst is also good.

Key words: hydrothermal three-dimensional porous Bi_2WO_6 ; photocatalytic oxidation; desulfurization of simulated fuel oil

钨酸铋(Bi_2WO_6)是一种结构最为简单的 Aurivillius 型氧化物,具有典型的层状结构,可以吸收可见光而被激发,具有较高的光催化活性。因此, Bi_2WO_6 光催化材料的研究和开发将为提高太阳光的利用率提供新的思路,在环境净化和新能源开发领域具有潜在的应用价值,成为目前广泛研究的光催化剂之一^[1-7]。

从上世纪 90 年代以来,人们对 Bi_2WO_6 光催化材料的制备技术进行了系统研究^[8-12]。固相法是传统的制备方法,但这种方法合成的产物粒径大、颗粒分布不均匀、团聚现象严重。为了克服上述缺点,人们探索了一些软化学法合成 Bi_2WO_6 ,如溶胶-凝胶法^[8]、超声法^[9]、微波法^[10-11]、水热法^[12]等,其中,水热法在晶粒尺寸和形貌控制方面有优势,成为普遍采用的合成方法。近来,人们通过添加形貌控制剂等方法制备了三维 Bi_2WO_6 光催化剂,发现在表面活性剂作用下,片状结构的 Bi_2WO_6 组装成球形结构的 Bi_2WO_6 ^[13-15],并发现球形结构的特殊表面结构易于吸附污染物。

近年来,汽车尾气排放对环境的污染日益严重。欧美诸国陆续规定含硫量排放由原来的 $1000 \mu\text{g/g}$ 降低到 $30 \mu\text{g/g}$ 。目前,在我国所使用的催化裂化汽油(简称 FCC 汽油)中含硫量在 $500\sim 1600 \mu\text{g/g}$ 之间,其中含硫化合物主要有噻吩、烷基取代噻吩和苯并噻吩等^[16-17]。传统以 FCC 汽油为原料精制低含硫汽油的工艺是通过催化加氢脱硫(简写 HDS),该工艺具有适合大规模生产、脱硫效果较好等优点,得到广泛应用和推广^[18-19]。近年来,随着科技的迅速发展,人们开发出多种脱硫技术,如生物脱硫^[20]、萃取脱硫^[21-22]、吸附脱硫^[23-25]和氧化脱硫等^[26-28],其中催化氧化脱硫(Cat-ODS)是一种最有希望代替传统加氢脱硫的新型脱硫技术^[27-30]。与传统的脱硫工艺相比较,氧化脱硫具有下列优势:首先,Cat-ODS 工艺易于在低温、低压下进行,适宜于液

相催化反应;第二,燃油中大部分含硫化合物对加氢脱硫工艺活性不高,但对催化氧化脱硫工艺则具有较高的活性;第三,Cat-ODS 工艺过程不消耗氢气,易于实施;第四,在 Cat-ODS 工艺过程中,含非极性的硫化物被氧化为相应的极性硫氧化物如亚砷和砷,氧化产物易于通过溶剂萃取和吸附脱硫的方法从燃油中脱除^[30-34]。另外,Cat-ODS 工艺可通过改变催化剂的种类来获得具有选择性氧化活性的催化剂。因此,设计合成具有高活性的催化剂是开发新的 Cat-ODS 工艺的关键。

基于上述背景,本工作制备了三维鸟巢状介孔 Bi_2WO_6 光催化剂,并初步探索了 Bi_2WO_6 对模拟 FCC 汽油的脱硫活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取 0.98 g 分析纯的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末,将其溶于配制好的 20 mL 0.4 mol/L 的 HNO_3 溶液,在 40°C 的温度下搅拌至固体 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解,接着加入 10 mL 浓度为 0.02 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液置于磁力搅拌器搅拌 2 h。停止搅拌后,将此混合溶液转入密封的水热罐后放入电热恒温鼓风干燥箱中在 190°C 下加热 4 h。然后,取出水热罐冷却 3 h 后,用高速医用离心机离心洗涤(用蒸馏水),洗涤完毕后放入干燥箱内干燥。最后将干燥好的固态 Bi_2WO_6 用玛瑙研钵研磨成粉末状的纳米 Bi_2WO_6 。作为对比,按照文献方法制备 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ^[35]。

1.2 光催化剂的表征

样品的物相结构采用日本岛津公司 XRD-7000 型全自动 X 射线粉末衍射仪(XRD)鉴定, $\text{CuK}\alpha$ (Ni 滤波片滤波, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长 0.02° , 扫描范围 2θ : $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$; 样品的形貌在日本电子 JEOL-6701 型场

发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上观察; 样品的高分辨透射电镜(HR-TEM)和选区电子衍射(SAED)图谱在日本电子 JEM-2100 型透射电镜上测试, 加速电压 200 kV; 样品的比表面积和孔径测试在北京金埃谱的 V-Sorb2800P 全自动比表面-孔径测试仪上进行; 粉体 UV-Vis 吸收光谱采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定, 扫描范围 200~800 nm, 标准 BaSO_4 参比。

1.3 样品的光催化活性测定

光催化脱硫实验: 将一定体积的噻吩溶解于正辛烷中, 配制含硫量为 500 $\mu\text{g/g}$ 的模拟汽油^[35]。将模拟汽油溶液置于光催化降解装置中进行(实验光源为氙灯), 将 20 mg 催化剂样品加入 20 mL 模拟汽油中, 不断磁搅拌 30 min 以建立吸附-脱附平衡。在实验过程中通过压缩机鼓空气, 流速为 100 mL/min。在光照过程中按一定间隔时间取样测试, 每次吸取 5 mL 溶液以甲醇作为萃取剂, 于磁力搅拌器上搅拌 5 min, 吸取正辛烷相分析检测硫含量。

含硫量的测定: 含硫量的测定在 WK-2D 型库仑分析仪上进行, 汽化室温度为 680 $^{\circ}\text{C}$, 燃烧室温度为 850 $^{\circ}\text{C}$, 以氮气作为载气, 氧气为燃烧气, 碘电极为参比电极, 铂电极为测量电极。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构、组成和形貌分析

图 1(a)是水热法所得 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱, 从图谱可以看出, 各衍射峰的位置和对应晶面的 d 值和标准卡(JCPDS 39-0256)一致, 可确认样品为正交晶系的 Bi_2WO_6 , 在样品的 XRD 图谱中没有杂峰出现, 表明样品的纯度较高。多个衍射峰的强度较高,

表明样品的结晶度较高, 高结晶度的半导体表面含有较少的电子-空穴复合中心, 说明催化剂可能具有较高的光催化活性。图 1(b)是样品的 N_2 吸附-脱附曲线, 由图可以看出, 等温线属于典型的 IV 类型特征(脱附曲线具有明显的滞后), 说明样品属于介孔结构材料^[3, 36-37]。图 1(b)中插图为样品的孔径分布曲线, 可见大多数的孔尺寸在 10 nm 左右, 在 20~100 nm 之间也有孔的分布, 这种分布是由样品的特殊形貌决定的。图 2 是样品的 FE-SEM 照片。由图 2(a)~(b)可以看出, 样品呈三维球形介孔结构, 尺寸在 3 μm 左右。由图 2(c)~(d)可以看出, 三维球形 Bi_2WO_6 微球是由厚度 20~40 nm 的片层结构按照一定方向组装而成, 纳米片交错联结形成新颖的孔状结构, 形成大小不同的孔。图 2(e)~(f)是样品的 TEM 和 HR-TEM 照片, 由图可以清晰看出样品的轮廓为球形; 由高分辨透射电镜照片(HR-TEM)可以看出, 组成 Bi_2WO_6 微球的片层结构的晶面间距为 0.315 nm, 对应于(131)晶面的面间距, 这表明组成 Bi_2WO_6 微球的纳米片沿着(131)晶面定向生长。图 2(g)是样品的 EDS 图谱, 由图图谱可以看出, Bi_2WO_6 由 Bi、W、O 三种元素组成, 不含其它杂质元素, 进一步表明所得样品的纯度较高。

2.2 鸟巢状三维 Bi_2WO_6 微晶的生长机理

图 3 是不同温度下反应 2 h 所得样品的 XRD 图谱。由图 3 可见, 当水热温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品的衍射峰为弥散峰; 当水热温度 160 $^{\circ}\text{C}$, 开始出现 Bi_2WO_6 的(131)、(200)、(202)和(331)晶面的特征衍射峰; 当水热温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 时, 各衍射峰的强度继续增强, 并开始出现(400)、(103)和(204)晶面的特征衍射峰; 当水热温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物中除了 Bi_2WO_6 特征衍射峰外, 还出现一些杂质的特征衍

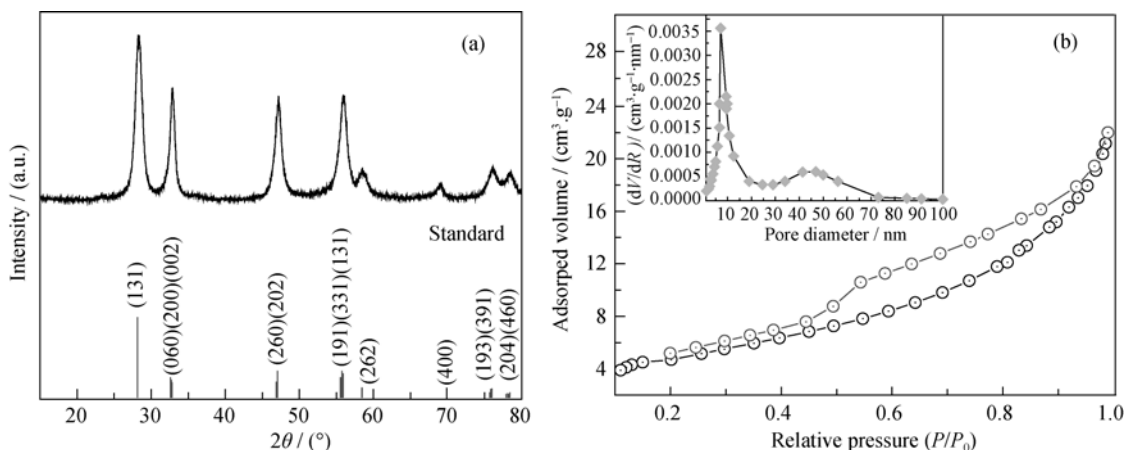


图 1 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱和 N_2 吸附-脱附曲线

Fig. 1 XRD pattern (a) and N_2 adsorption-desorption isotherm (b) of as-synthesized Bi_2WO_6

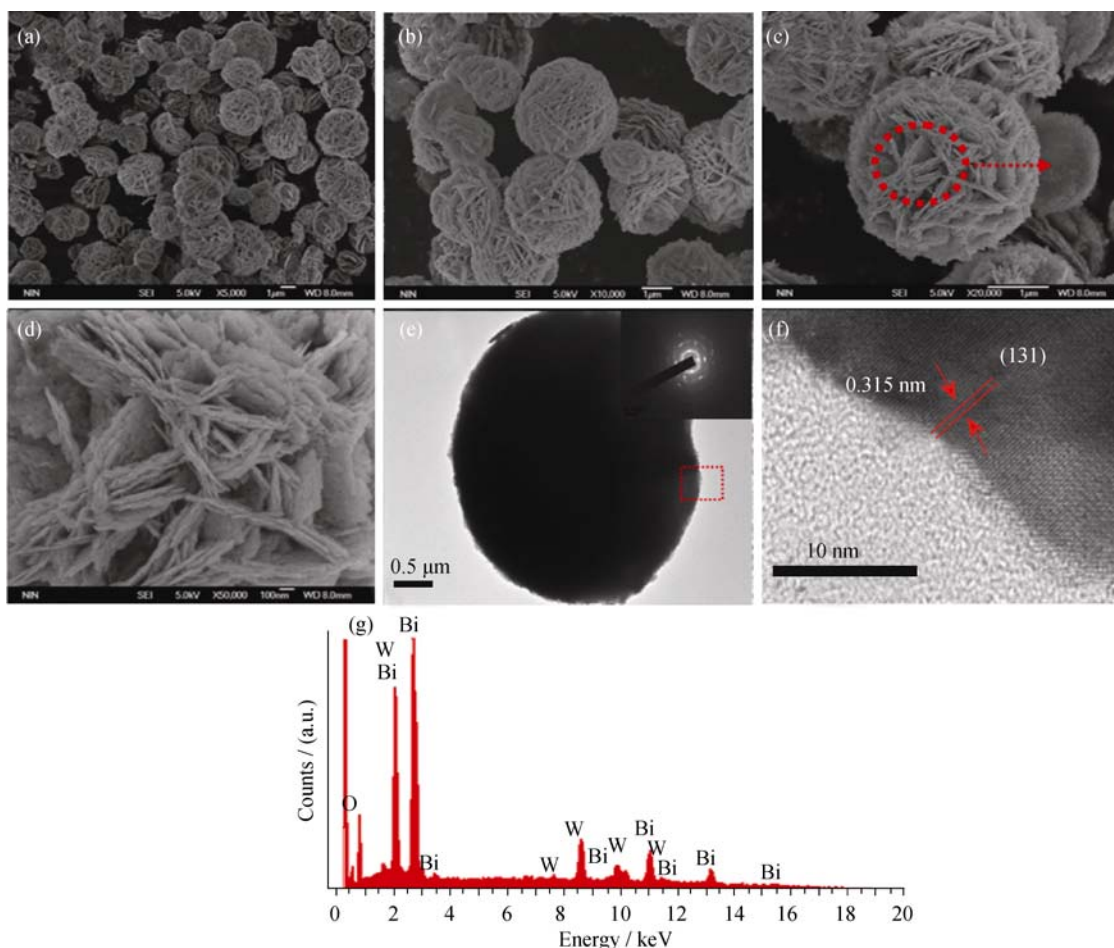


图 2 Bi_2WO_6 的 FE-SEM 和 HR-TEM 照片及其 EDS 图谱

Fig. 2 FE-SEM and HR-TEM images and EDS spectrum of Bi_2WO_6

(a–d) Low-and high-magnification FE-SEM images of the as-obtained 3D Bi_2WO_6 nanoarchitecture. (e) TEM image and its corresponding SAED of an individual Bi_2WO_6 nest-like nanoarchitecture. (f) HR-TEM image of a simple nanoplate showing its single-crystal nature and (g) EDS spectrum of Bi_2WO_6

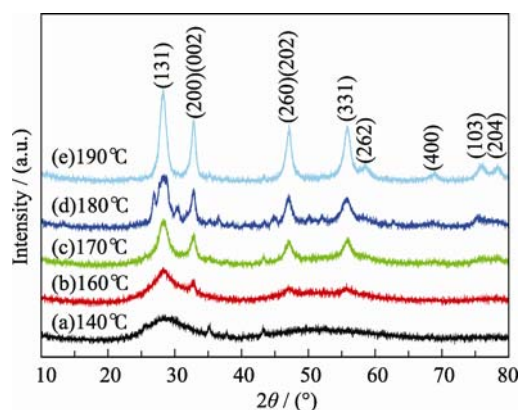


图 3 不同反应温度时间所得 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples prepared by hydrothermal process at (a) 140°C, (b) 160°C, (c) 170°C, (d) 180°C and (e) 190°C for different time

射峰; 而水热温度为 190°C 时, 反应 2 h, 各衍射峰的强度均较强, 且没有其它杂峰, 各衍射峰的位置与标准卡片(PDF 39-0256)完全吻合, 说明 190°C 水热反应 2 h 所得样品为纯的正交晶系的 Bi_2WO_6 。由

图 4 可以看出, 当水热温度小于 160°C 时, 产物为粒径约为 20~50 nm 的球形纳米粒子。当水热温度为 170°C, 产物中开始出现了片状结构, 表明 Bi_2WO_6 纳米粒子开始定向生长, 这与 XRD 结果一致。当水热温度升高至 190°C, 样品呈规则的多级鸟巢状纳米结构, 且这种多级结构是由厚度约 20 nm 的纳米片组装而成(图 4e–f), 这表明通过控制水热反应温度可以很好地调控 Bi_2WO_6 形貌。

控制水热反应温度为 190°C, 考察水热反应时间对产物的物相和形貌的影响, 结果见图 5~6。由图 5 可以看出, 反应时间小于 30 min 时, 衍射峰为宽化的弥散峰; 当反应时间延长至 60 min 时, 开始出现(131)、(200)、(202)和(331)晶面的特征衍射峰; 当水热时间延长至 2 h 时, 主要的特征衍射峰全部出现, 且各衍射峰位置与标准卡片(JCPDF 39-0256)完全吻合, 没有出现任何杂质相, 说明水热反应 2 h 时所合成的催化剂为纯的正交晶系的 Bi_2WO_6 ; 继续延长水热反应时间至 6 和 12 h, 衍射峰的强度继续增强, 表明样品的结晶度继续增大。由图 6 可以看出,

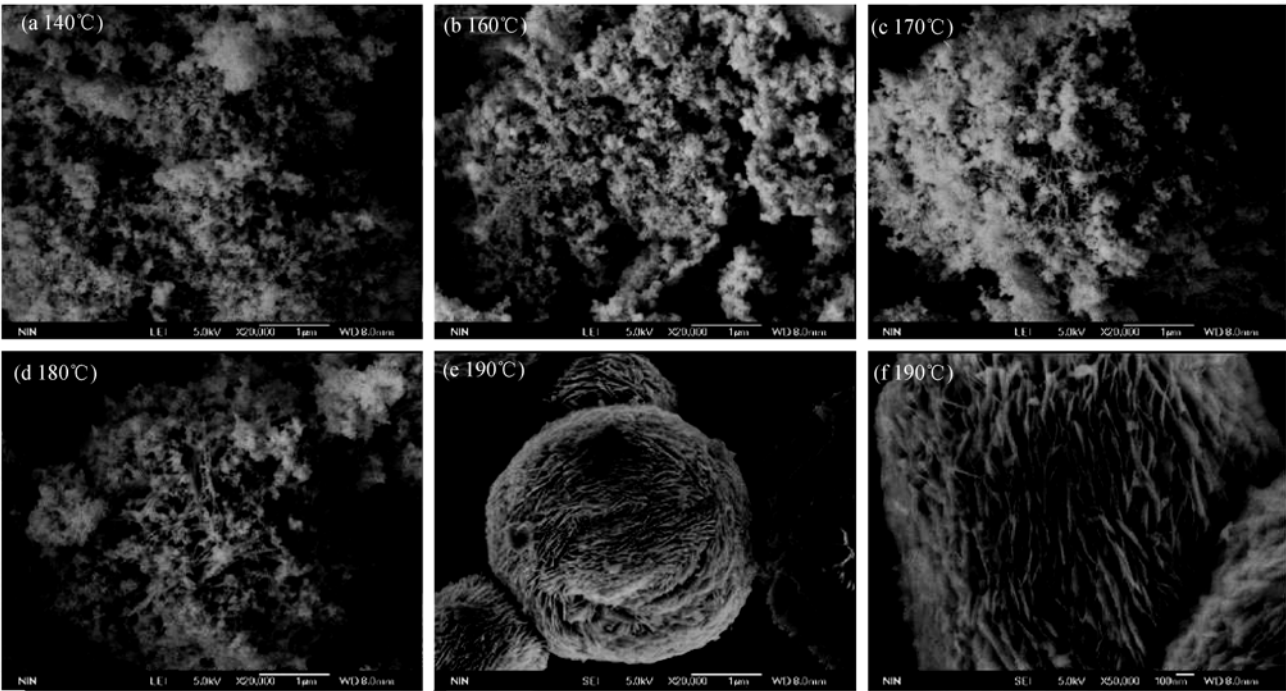


图 4 不同温度下反应 2 h 所得 Bi_2WO_6 的 FE-SEM 照片

Fig. 4 FE-SEM images of the Bi_2WO_6 samples prepared by hydrothermal process at different temperatures for 2 h

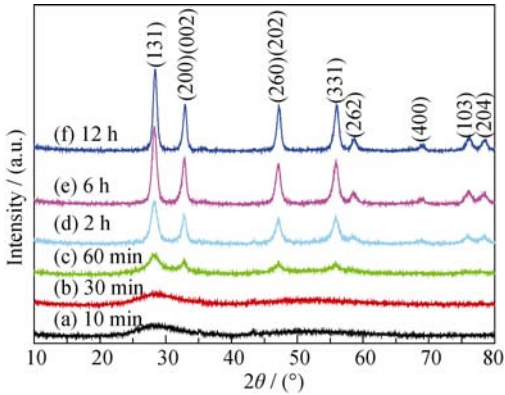


图 5 190℃不同水热反应时间所得 Bi_2WO_6 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of as-prepared Bi_2WO_6 nanoarchitectures by hydrothermal process at 190℃ for different time

190℃水热反应 30 min 时, Bi_2WO_6 纳米粒子开始定向生长, 有大量纳米片生成, 反应时间延长至 2 h 时, 产物即为规整的三维鸟巢状纳米结构体系; 继续延长水热反应时间, 所得样品的整体变化不大, 但尺寸明显增大。

Bi_2WO_6 是一种典型的层状结构, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 平面层和八面体结构的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层交替出现, $[\text{WO}_4]^{2-}$ 八面体之间有一定的排斥力, 同样 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层之间也存在一定的斥力, Bi_2WO_6 的这一结构特点决定了其在反应过程中容易形成片层状结构。根据 Bi_2WO_6 的形貌随时间的进化过程, 可以推测 Bi_2WO_6 纳米体系的形成机理如下: 水热反应的初期, 体系中形成大量

Bi_2WO_6 晶粒, 这一阶段的反应速率与起始反应物浓度密切相关, 即反应受动力学控制。当水热反应时间延长至 1 h 时, 反应初期生成的 Bi_2WO_6 晶粒经熟化过程逐渐生长成片状结构。随着反应时间的延长, 由于 Bi_2WO_6 晶体特殊结构, 外露的 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和八面体结构的 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 层所带电荷不同, 导致了片状结构之间相互作用、定向组装。当水热反应时间达到 2 h 时, 所得 Bi_2WO_6 形貌规整的三维鸟巢状介孔微晶。当反应时间继续延长至 6 h 和 12 h 时, 片状 Bi_2WO_6 微晶的表面片层间的距离变小, 与自组装过程相伴发生“Ostwald 熟化”过程导致比表面积下降(见表 1)。

2.3 Bi_2WO_6 微晶的催化活性

图 7 是以钨酸铵和硝酸铋为起始反应物, 190℃水热反应不同时间所得样品的 UV-Vis-DRS 图谱, 根据公式 $ah\nu=A(h\nu-E_g)^{2[38]}$ 作图(图 7 中插图)可得, 当水热时间分别为 2、6、12 和 24 h 时, 所得 Bi_2WO_6 的

表 1 样品的比表面积
Table 1 Specific surface area of the samples

Sample	BET surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Bi_2WO_6 -30min	25.93
Bi_2WO_6 -1h	25.52
Bi_2WO_6 -2h	17.49
Bi_2WO_6 -6h	15.73

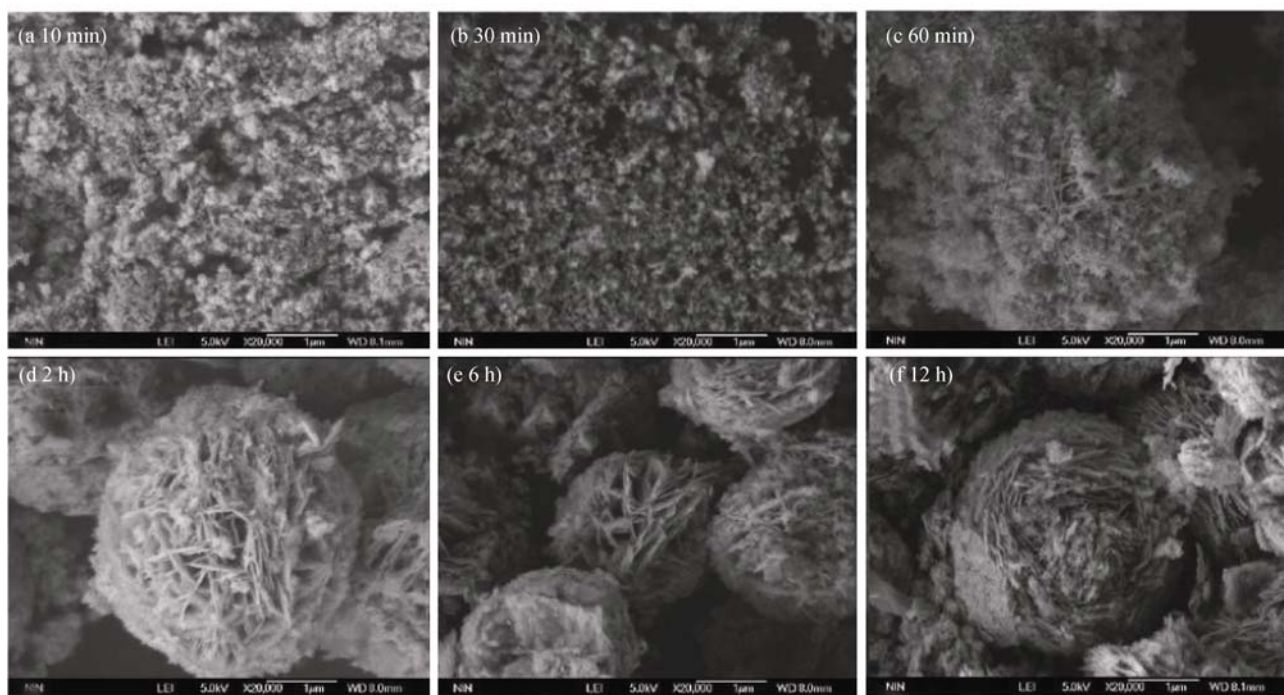


图6 不同反应时间所得 Bi_2WO_6 的 FE-SEM 照片

Fig. 6 FE-SEM images of Bi_2WO_6 samples prepared by hydrothermal process at 190°C for different time

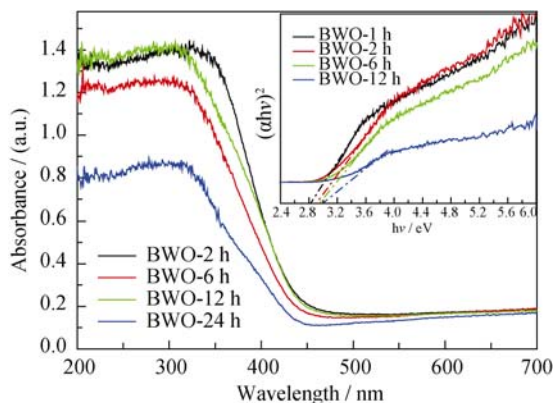


图7 Bi_2WO_6 的紫外-可见漫反射光谱.

Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of Bi_2WO_6 samples under different hydrothermal time

The inset shows the relationship between $(ahv)^2$ and photon energy

带隙分别为2.8、2.96、2.98和3.0 eV。为了探索纳米 Bi_2WO_6 的应用,实验将一定量的噻吩溶解于正辛烷中形成一定硫含量的模拟燃油,以 Bi_2WO_6 作为光催化剂可见光光源探讨其催化活性,结果见图8。空白试验表明,催化剂和光照是噻吩降解必不可少的两个条件,以 Bi_2WO_6 -2h (3D nest-like) 为光催化剂,光照180 min,模拟汽油脱硫率高达91.2%,硫含量由起始的500 $\mu\text{g/g}$ 下降到44 $\mu\text{g/g}$; 而样品 Bi_2WO_6 -12 h、 Bi_2WO_6 -6 h 和 Bi_2WO_6 -1.0 h 的脱硫率分别为73.5%、81.0% 和59.4%(图8a)。图8(b)为样品光催化脱硫的动力学拟合,可见噻吩的脱硫满足一级动力学方程,

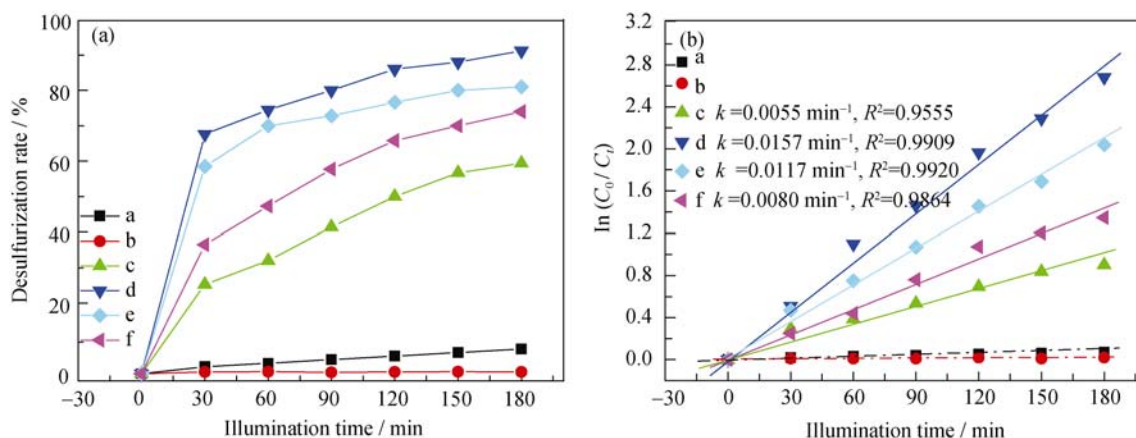
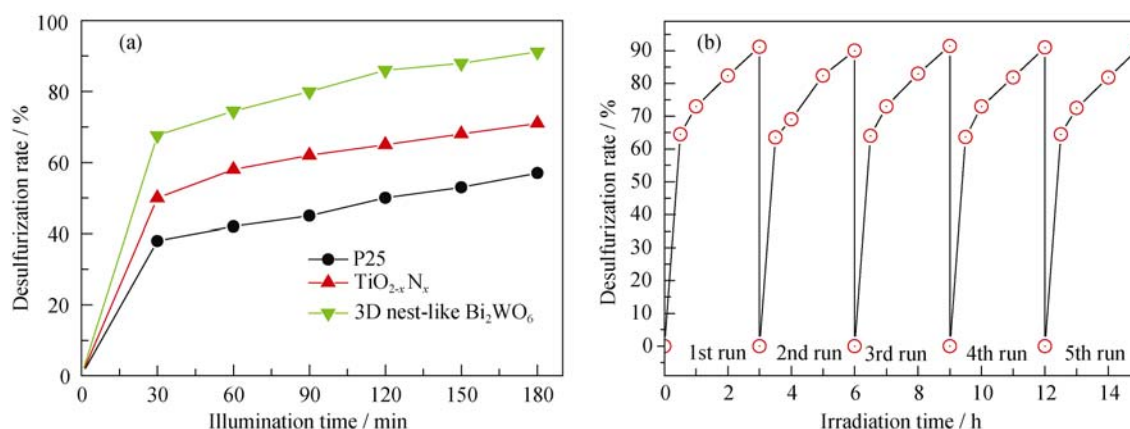
样品 Bi_2WO_6 -2 h、 Bi_2WO_6 -6 h、 Bi_2WO_6 -12 h 和 Bi_2WO_6 -1 h 光催化降解噻吩的速率常数分别为0.0157、0.0117、0.0080和0.0055 min^{-1} 。从图9(a)可以看出, Bi_2WO_6 -2 h 的脱硫活性明显比 P25 和 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 要高,且重复使用5次,活性没有明显下降(图9b),表明多孔鸟巢状 Bi_2WO_6 -2 h 具有较好的稳定性。此外,各样品在光照30 min 以前催化活性较高,这可能是由于吸附作用所致。

3 结论

1) 实验制备鸟巢状三维介孔光催化剂 Bi_2WO_6 为纯的正交晶系,水热温度、水热时间均对样品的形貌、比表面积和催化活性产生极大影响。对比实验结果表明, 190°C 水热反应2 h 所得 Bi_2WO_6 为规则的多级三维鸟巢状三维介孔结构,高分辨 FE-SEM 测试表明,三维结构的 Bi_2WO_6 由更小的片层状二级结构组装而成。

2) 样品的 N_2 吸附-脱附实验结果表明, 190°C 水热反应2 h 所得 Bi_2WO_6 具有介孔结构,样品的比表面积(S_{BET})通过 N_2 吸附等温线(-196.68°C)计算,大约为17.49 m^2/g 。

3) 光催化实验结果表明,三维鸟巢状结构的 Bi_2WO_6 具有较好的模拟燃油脱硫效果,且对催化剂的性能稳定,循环使用5次,活性下降不明显。

图 8 系列 Bi_2WO_6 纳米结构体系的脱硫活性Fig. 8 Photocatalytic desulfurization activity of series Bi_2WO_6 photocatalyst(a) without irradiation and Bi_2WO_6 ; (b) irradiation without Bi_2WO_6 ; (c) Bi_2WO_6 -1h; (d) Bi_2WO_6 -2h; (e) Bi_2WO_6 -6h; (f) Bi_2WO_6 -12h图 9 Bi_2WO_6 纳米结构体的活性(a)及其稳定性(b)Fig. 9 Photocatalytic activity (a) and stability (b) of Bi_2WO_6 nanoarchitecture

参考文献:

- [1] Zhu S B, Xu T G, Fu H B, *et al.* Synergetic effect of Bi_2WO_6 photocatalyst with C_{60} and enhanced photoactivity under visible irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(17): 6234–6239.
- [2] Zhang L S, Wang W Z, Chen Z G, *et al.* Fabrication of flower-like Bi_2WO_6 superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(24): 2526–2532.
- [3] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, *et al.* Hydrothermal synthesis of Bi_2WO_6 uniform hierarchical microspheres. *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**(7): 1350–1355.
- [4] Liu S W, Yu J G. Cooperative self-construction and enhanced optical absorption of nanoplates-assembled hierarchical Bi_2WO_6 flowers. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(5): 1048–1055.
- [5] Shi R, Huang G L, Lin J, *et al.* Photocatalytic activity enhancement for Bi_2WO_6 by fluorine substitution. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(45): 19633–19638.
- [6] Li Y, Huang X, Liu J, *et al.* Self-assembly of Bi_2WO_6 square nanoplates into hierarchical structure. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**(2): 1530–1534.
- [7] Shang M, Wang W Z, Xu H L. New Bi_2WO_6 nanocages with high visible-light-driven photocatalytic activities prepared in refluxing EG. *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**(2): 991–996.
- [8] Zhang G K, Lü F, Li M, *et al.* Synthesis of nanometer Bi_2WO_6 synthesized by Sol-Gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010, **71**(4): 579–582.
- [9] Huang Y, Ai Z H, Ho W K, *et al.* Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi_2WO_6 microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(14): 6342–6349.
- [10] Wu L, Bi J H, Li Z H, *et al.* Rapid preparation of Bi_2WO_6 photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Catalysis Today*, 2008, **131**(1-4): 15–20.
- [11] Xie H D, Shen D Z, Wang X Q, *et al.* Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 nanoplates. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **103**(2/3): 334–339.
- [12] Zhang C, Zhu Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13): 3537–3543.
- [13] Liu S W, Yu J G. Cooperative self-construction and enhanced optical absorption of nanoplates-assembled hierarchical Bi_2WO_6 flowers. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(5): 1048–1055.
- [14] Yu J G, Xiong J F, Cheng B, *et al.* Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**(6): 1968–1972.
- [15] Fu H B, Yao W Q, Zhang L W, *et al.* The enhanced photoactivity of nanosized Bi_2WO_6 catalyst for the degradation of 4-chlorophenol. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(10): 2617–2625.

- [16] Tailleux R G, Ravigli J, Quenza S, *et al.* Catalytic for ultra-low sulfur and aromatic diesel. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **282(1/2)**: 227–235.
- [17] Stumpf A, Tolfaj K, Juhasa M. Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography-atonic emission detection using group-selective chemical treatment. *J. Chroma. A*, 1998, **819(1/2)**: 67–74.
- [18] Hatanaka S. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline-inhibiting effects of olefins on HDS of alkyl(benzo) thiophene contained in catalytic cracked gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36(3)**: 1519–1523.
- [19] Nocca J L, Cosyns j, Debuisschert Q, *et al.* The Domino Interaction of Refinery Processes for Gasoline Quality Attainment. NRPRRA Annual Meeting, Texas, 2000, AM-00-61.
- [20] Gyanesh P. Desulfurization with Zinc Titanate Sorbents. US. patent 6338794, 2002.
- [21] Shiraiishi Y, Hirai T, Komasaawa I. Photochemical desulfurization of light oils using oil/hydrogen peroxide aqueous solution extraction system: application for high sulfur content straight-run light gas oil and aromatic rich light cycle oil. *J. Chem. Eng. Japan*, 1999, **32(1)**: 158–161.
- [22] Hirai T, Shirai T, Ogawa K, *et al.* Effect of photosensitizer and hydrogen peroxide on desulfurization of light oil by photochemical and liquid-liquid extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **32(1)**: 158–161.
- [23] Donald R. Sorbent Composition US patent: 6350422, 2002–2–26.
- [24] Khare G. P. Desulfurization Process and Novel Bimetallic Sorbents systems for Same US patent: 6274533, 2001–08–14.
- [25] Haji S, Erkey C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell application. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42(26)**: 6933–6937.
- [26] Sami H A, Dina M H, Bader H A, *et al.* Removal of dibenzothiophenes from fuel by oxy-desulfurization. *Energy Fuels*, 2009, **23(12)**: 5986–5994.
- [27] Sampanthar J T, Huang X, Jian D, *et al.* A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, **63(1/2)**: 85–93.
- [28] Campos-Martin J M, Capel-Sanchez M C, Fierro J L G. Highly efficient deep desulfurization of fuels by chemical oxidation. *Green Chem.*, 2004, **6(11)**: 557–562.
- [29] Ali M F, Al-Malki A, El-Ali B, *et al.* Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, 2006, **85(8)**: 1354–1363.
- [30] Song C S, Ma X L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization. *Appl. Catal. B*, 2003, **41(1/2)**: 207–238.
- [31] Te M, Fairbridge C, Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂. *Appl. Catal. A*, 2001, **219(1/2)**: 267–280.
- [32] Chica A, Gatti G, Moden B, *et al.* Selective catalytic oxidation of organosulfur compounds tert-butyl hydroperoxide. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12(7)**: 1960–1967.
- [33] Prasad V V D N, Jeong K E, Chae H J, *et al.* Oxidative desulfurization of 4, 6-dimethyl dibenzothiophene and light cycle oil over supported molybdenum oxide catalysts. *Catal. Commun.*, 2008, **9(10)**: 1966–1969.
- [34] Li H M, Jiang X, Zhu W S, *et al.* Deep oxidative desulfurization of fuel oils catalyzed by decatungstates in the ionic liquid of [Bmin]PF₆. *Ind. Eng. Chem.*, 2009, **48(19)**: 9034–9039.
- [35] Chen X, Lou Y B, Samia A C S, *et al.* Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15(1)**: 41–49.
- [36] Wang C Y, Zhang H, Li F, *et al.* Degradation and mineralization of Bisphenol A by mesoporous Bi₂WO₆ under simulated solar light irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44(17)**: 6843–6848.
- [37] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57(4)**: 603–619.
- [38] Ren J, Wang W Z, Sun S M, *et al.* Enhance photocatalytic activity of Bi₂WO₆ loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **92(1/2)**: 50–55.