

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 7 月 26 日 (26.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/133197 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 11/04 (2006.01) **C25D 9/04** (2006.01)
C25B 11/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/077880
- (22) 国际申请日: 2017 年 3 月 23 日 (23.03.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710047245.3 2017年1月22日 (22.01.2017) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号 邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 邹吉军(ZOU, Jijun); 中国天津市南开区卫津路92号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。 武金梦(WU, Jinmeng); 中国天津市南开区卫津路92号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。 潘伦(PAN, Lun); 中国天津市南开区卫津路92号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。 张香文(ZHANG, Xiangwen); 中国天津市南开区卫津路92号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。 王莅(WANG, Li); 中国天津市南开区卫津路92号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有限公司 (BEIJING LINGZHUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海淀区花园东路 30 号花园饭店 5 号楼 5418 室杨兵, Beijing 100091 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: ELECTRODE HAVING MULTIPLE LAYERS OF BiVO_4 , MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND USES THEREOF IN PHOTOELECTROCATALYSIS

(54) 发明名称: 一种具有多层 BiVO_4 的电极、其制备方法及其在光电催化中的用途

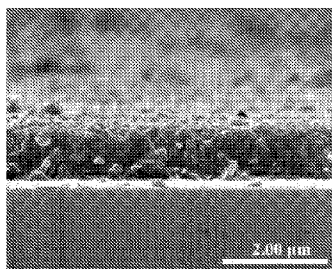


图 2

(57) Abstract: Disclosed is a multilayer BiVO_4 photoelectrode. A body of the electrode is an FTO electrically-conductive glass, deposited thereon are multiple layers of BiVO_4 , the multiple layers refer to three or more layers, and the thickness of each layer is respectively and independently 0.90-3.50 μm . Also disclosed are a manufacturing method for and uses of the multilayer BiVO_4 photoelectrode.

(57) 摘要: 本发明公开了一种多层 BiVO_4 光电电极, 所述电极本体为FTO导电玻璃, 其上沉积有多层 BiVO_4 , 所述多层为三层以上, 每层的厚度各自独立地为0.90~3.50 μm 。本发明还公开了所述多层 BiVO_4 光电电极的制备方法及用途。

WO 2018/133197 A1

一种具有多层 BiVO₄ 的电极、其制备方法及其在光电催化中的用途

技术领域

本发明属于催化剂领域，具体涉及一种具有多层 BiVO₄ 的电极、其制备方法及其在光电催化应用。

背景技术

研究光电阳极催化剂性能时，合成方法的确定以及合理的形貌调控对于评价材料性能起着重要作用。自 1998 年 Kudo 等人第一次报道 BiVO₄ 可以作为一种有效的光催化剂后，由于其具有无毒、高化学稳定性和原材料便宜易得等特征而被广泛研究。目前报道方法合成 BiVO₄ 的光电流为 1~2 mA/cm²，离其理论最大光电流 (7.6 mA/cm²) 相差较远。目前对 BiVO₄ 光电活性的研究主要集中在掺杂、构建异质结 (包括 Z-scheme 和 p-n 结等)，但即使如此，光电流密度也只在 2 mA/cm² 左右，相对理论值较低。

2014 年，Kim 和 Choi 利用电化学沉积法在 FTO 导电玻璃上原位生长 BiOI，在引入 V 源后高温煅烧得到 BiVO₄。在磷酸盐缓冲溶液中加入 Na₂SO₃ 作为电解液，测其光电流密度在 1.1 V(vs RHE) 处约为 4 mA/cm² (Kim T W, Choi K S. Science, 2014, 343(6174): 990-994.)。但是该方法在后续研究中重复性差异较大。例如，Gan 等人在 FTO 玻璃上利用同样的电化学沉积的方式原位生长 BiOI，引入 V 源后高温煅烧，但光电流密度在 1.0 V(vs RHE) 处仅有 2 mA/cm²，再利用 Au 进行修饰后光电流密度有一定增长，但 Au 作为贵金属之一，严重制约了其工业应用。(Gan J, et al. Nanotechnology, 2016, 27(23): 235401.)

Lee 等人利用电化学沉积的方式合成 BiOI，再转化为 BiVO₄，在 1.1 V(vs RHE) 处光电流仅有 0.14 mA/cm²。利用合成 p-n 结对其进行改性，该文献报道了四种 p-n 结的形成及活性，包括 TiO₂-BiVO₄ 结、Fe₂O₃-BiVO₄ 结、SnO₂-BiVO₄ 结及 WO₃-BiVO₄ 结，其中 WO₃-BiVO₄ 性能最好，电流为 0.8 mA/cm²。(Lee M G, et al. Nano Energy, 2016, 28: 250-260.)

以上报道的研究内容均为探究合成 BiVO₄ 的常用方法，但是存在批次差异性大、活性低、光电流密度低，对于太阳光的利用效率不高等缺点。

发明内容

为克服上述缺点，本发明基于电化学沉积法合成了高活性多层 BiVO_4 光电电极。本发明利用电化学沉积的方式在 FTO 导电玻璃上原位生长一层 BiOI 后再通过简单煅烧方式合成一层高活性 BiVO_4 ；重复电化学沉积和煅烧步骤，即得到多层 BiVO_4 光电电极；其光电流在电压 1.1 V (vs RHE) 时可达 4.3 mA/cm^2 ，太阳能利用效率高达 56.6%，活性是其他文献报道的 2~3 倍以上。

本发明第一方面涉及一种多层 BiVO_4 光电电极，所述电极本体为 FTO 导电玻璃，其上沉积有多层 BiVO_4 ，所述多层为三层以上，每层的厚度各自独立地为 $0.90 \sim 3.50 \mu\text{m}$ 。

优选地，所述多层为六层，沿 FTO 导电玻璃向外的各层厚度分别为 $0.970 \mu\text{m}$ 、 $1.090 \mu\text{m}$ 、 $1.272 \mu\text{m}$ 、 $1.516 \mu\text{m}$ 、 $1.879 \mu\text{m}$ 、 $3.333 \mu\text{m}$ 。

本发明第二方面涉及所述的多层 BiVO_4 光电电极的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将碘盐溶于水中，用酸调节 pH 值至 1.2~2.0，加入铋盐使其溶解得到铋盐溶液；

(2) 将对苯醌溶于无水乙醇，然后加入步骤 (1) 的铋盐溶液，混合 20~40 分钟后得到混合溶液；

(3) 将步骤 (2) 的混合液放入电解池中，连接三电极体系，其中工作电极初始为 FTO 导电玻璃，对电极为铂电极，参比电极为银/氯化银电极，设置电压为 $-0.1 \sim -0.2 \text{ V}$ ，扫描速率为 $5 \sim 15 \text{ mV/min}$ ，时间为 1~11 min 后，FTO 导电玻璃上得到一层电化学沉积的 BiOI ；

(4) 将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砷中，然后滴在步骤 (3) 得到的电化学沉积的 BiOI 表面上，然后在 450°C 下煅烧 2~5 h；

(5) 用碱溶液洗去黑绿色 V_2O_5 ，即得到具有一层 BiVO_4 光电电极。

(6) 重复上述步骤 (1)~(5)，其中步骤 (3) 的工作电极为具有一层 BiVO_4 的光电电极，即得到具有两层 BiVO_4 光电电极；

重复上述步骤 (1)~(5) 三次以上，即得到具有多层 BiVO_4 光电电极。

在本发明第二方面的优选实施方案中，所述铋盐为硝酸铋、硫酸铋或氯化铋之一。

本发明第三方面涉及所述的一种多层 BiVO_4 光电电极用于在光电催化中提高光电流密度的用途。

本发明的有益效果：

1、本发明首次采用电化学沉积+高温焙烧的方法制备了多层（至少三层） BiVO_4 光电电极，三层的 BiVO_4 光电电极的光电流在电压 1.1 V (vs RHE) 时可达 4.3 mA/cm^2 ，太阳能利用效率高达 56.6%，活性是目前所报道的 2~3 倍以上。发明人意外地发现，沉积层数对光电流密度的提高起着至关重要的作用，例如：沉积 1 层时，在 1.1V(vs RHE)光电流仅 1 mA/cm^2 ；但沉积 3 层，相同电压下光电流可达 4.3 mA/cm^2 。

2、本发明的制备方法简单，原料来源丰富、成本较低，且制得的多层 BiVO_4 的具有很好的批次稳定性，适宜工业化生产。

附图说明

图 1 为本发明的具有不同沉积层数的 BiVO_4 电极的 X 射线衍射图；

图 2 为本发明的单层 BiVO_4 的 SEM 图；

图 3 为本发明的四层 BiVO_4 的 SEM 图；

图 4 为本发明的具有不同沉积层数的 BiVO_4 电极的拉曼光谱图。

具体实施方式

实例 1

将 2.82 g 碘盐溶于 50 mL 超纯水中，用浓盐酸将 pH 调到 1.2，搅拌后加入 0.9702 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解；称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中，溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min；利用丙酮、无水乙醇和水洗 FTO 玻璃，置于空气中晾干，连接好三电极体系，其中工作电极为 FTO 导电玻璃，对电极为铂电极，参比电极为银/氯化银电极，设置电化学沉积参数电压为 -0.1 V，扫描速率 10 mV/min，扫描时间 60 s，得到具有一层电化学沉积的 BiOI ；将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砜中，然后滴在得到的一层电化学沉积的 BiOI 表面上，然后在 450 °C 下煅烧 2h；用 1 M KOH 洗去黑绿色 V_2O_5 ，即得到所述的一层 BiVO_4 光电电极。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度为 1 mA/cm^2 。批次稳定性好 (>90%)。

实例 2

将 3.02 g 碘盐溶于 50 mL 超纯水中，用浓盐酸将 pH 调到 1.4，搅拌后加入 0.9702 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 充分溶解；称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中，溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min；连接好三电极体系，其中工作电极

为实施例 1 得到的具有一层 BiVO_4 光电电极, 对电极为铂电极, 参比电极为银/氯化银电极, 设置参数电压为 -0.1 V , 扫描速率 10 mV/min , 扫描时间 180 s ; 将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砜中, 然后滴在得到的电化学沉积的 BiOI 表面上, 然后在 450°C 下煅烧 2h ; 用 1 M KOH 洗去黑绿色 V_2O_5 , 即得到所述的第二层 BiVO_4 光电电极。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度为 1.23 mA/cm^2 。批次稳定性好 ($>92\%$)。

实例 3

将 3.12 g 碘盐溶于 50mL 超纯水中, 用浓硝酸将 pH 调到 1.6 , 搅拌后加入 0.9702 g 硫酸铋充分溶解; 称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中, 溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min ; 连接好三电极体系, 其中工作电极为实施例 2 得到的具有两层 BiVO_4 光电电极, 对电极为铂电极, 参比电极为银/氯化银电极, 设置参数电压为 -0.1 V , 扫描速率 10 mV/min , 扫描时间 300 s ; 将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砜中, 然后滴在得到的电化学沉积的 BiOI 表面上, 然后在 450°C 下煅烧 2h ; 用碱溶液洗去黑绿色 V_2O_5 , 即得到所述的三层 BiVO_4 光电电极。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度可达 4.30 mA/cm^2 。批次稳定性好 ($>91\%$)。

实例 4

将 3.22 g 碘盐溶于 50 mL 超纯水中, 用浓硝酸将 pH 调到 1.7 , 搅拌后加入 0.9702 g 氯化铋充分溶解; 称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中, 溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min ; 连接三电极体系, 其中工作电极为实施例 3 得到的具有三层 BiVO_4 光电电极, 对电极为铂电极, 参比电极为银/氯化银电极, 设置参数电压为 -0.1 V , 扫描速率 10 mV/min , 扫描时间 420 s ; 将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砜中, 然后滴在得到的电化学沉积的 BiOI 表面上, 然后在 450°C 下煅烧 2h ; 用 1 M KOH 洗去黑绿色 V_2O_5 , 即得到所述的四层 BiVO_4 光电电极。。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度为 3.38 mA/cm^2 。批次稳定性好 ($>89\%$)。

实例 5

将 3.32 g 碘盐溶于 50mL 超纯水中，用浓硫酸将 pH 调到 1.8，搅拌后加入 0.9702 g 氯化铋充分溶解；称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中，溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min；连接三电极体系，其中工作电极为实施例 4 得到的具有四层 BiVO_4 光电电极，对电极为铂电极，参比电极为银/氯化银电极，设置参数电压为 -0.1 V，扫描速率 10 mV/min，扫描时间 540 s；将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砷中，然后滴在得到的电化学沉积的 BiOI 表面上，然后在 450 °C 下煅烧 2h；用 1 M KOH 洗去黑绿色 V_2O_5 ，即得到所述的五层 BiVO_4 光电电极。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度为 2.70 mA/cm^2 。批次稳定性好 (>86%)。

实例 6

将 3.42 g 碘盐溶于 50 mL 超纯水中，用浓硫酸将 pH 调到 2.0，搅拌后加入 0.9702 g 氯化铋充分溶解；称取 0.4968 g 对苯醌溶于 20 mL 无水乙醇中，溶解后将上述两种溶液混合剧烈搅拌 30 min；连接三电极体系，其中工作电极为实施例 5 得到的具有五层 BiVO_4 光电电极，对电极为铂电极，参比电极为银/氯化银电极，设置参数电压为 -0.1 V，扫描速率为 10 mV/min，扫描时间 660s；将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砷中，然后滴在得到的电化学沉积的 BiOI 表面上，然后在 450 °C 下煅烧 2h；用 1 M KOH 洗去黑绿色 V_2O_5 ，即得到所述的六层 BiVO_4 光电电极。

在电压 1.1 V (vs RHE) 时光电流密度为 1.43 mA/cm^2 。批次稳定性好 (>80%)。

1、一种多层 BiVO_4 光电电极，其特征在于，所述电极本体为 FTO 导电玻璃，其上沉积有多层 BiVO_4 ，所述多层为三层以上，每层的厚度各自独立地为 $0.90\sim 3.50\ \mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的多层 BiVO_4 光电电极，其特征在于，所述多层为六层，沿 FTO 导电玻璃向外的各层厚度分别为 $0.970\mu\text{m}$ 、 $1.090\mu\text{m}$ 、 $1.272\mu\text{m}$ 、 $1.516\mu\text{m}$ 、 $1.879\mu\text{m}$ 、 $3.333\ \mu\text{m}$ 。

3、一种根据权利要求 1 所述的多层 BiVO_4 光电电极的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将碘盐溶于水中，用酸调节 pH 值至 $1.2\sim 2.0$ ，加入铋盐使其溶解得到铋盐溶液；

(2) 将对苯醌溶于无水乙醇，然后加入步骤 (1) 的铋盐溶液，混合 $20\sim 40$ 分钟后得到混合溶液；

(3) 将步骤 (2) 的混合液放入电解池中，连接三电极体系，其中工作电极初始为 FTO 导电玻璃，对电极为铂电极，参比电极为银/氯化银电极，设置电压为 $-0.1\sim -0.2\ \text{V}$ ，扫描速率为 $5\sim 15\ \text{mV/min}$ ，时间为 $1\sim 11\ \text{min}$ 后，FTO 导电玻璃上得到一层电化学沉积的 BiOI ；

(4) 将乙酰丙酮氧钒溶于二甲基亚砷中，然后滴在步骤 (3) 得到的电化学沉积的 BiOI 表面上，然后在 $450\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2\sim 5\ \text{h}$ ；

(5) 用碱溶液洗去黑绿色 V_2O_5 ，即得到具有一层 BiVO_4 光电电极。

(6) 重复上述步骤 (1) $\sim$ (5)，其中步骤 (3) 的工作电极为具有一层 BiVO_4 的光电电极，即得到具有两层 BiVO_4 光电电极；

重复上述步骤 (1) $\sim$ (5) 三次以上，即得到具有多层 BiVO_4 光电电极。

4、根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述铋盐为硝酸铋、硫酸铋或氯化铋之一。

5、根据权利要求 1 所述的一种多层 BiVO_4 光电电极用于在光电催化中提高光电流密度的用途。

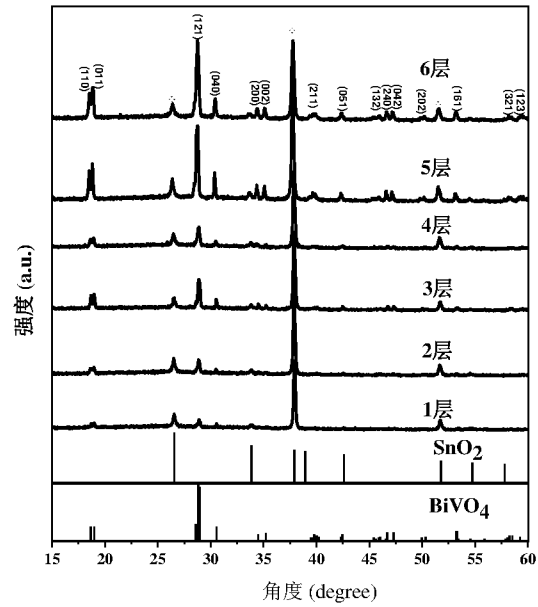


图 1

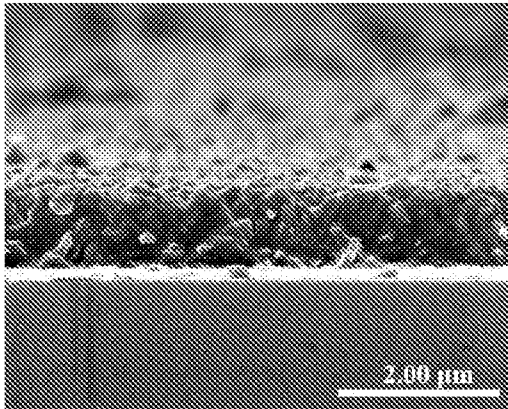


图 2

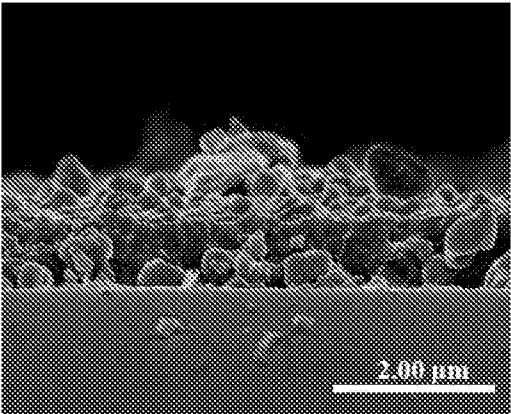


图 3

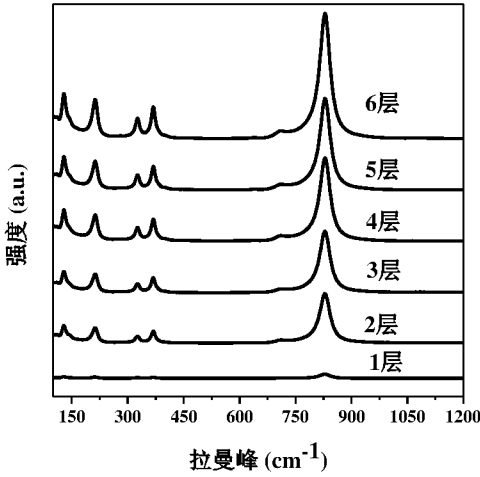


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/077880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/04 (2006.01) i; C25B 11/06 (2006.01) i; C25D 9/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B; C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI, 钒酸铋, BiVO₄, FTO, 碘氧化铋, BiOI, 电沉积, 电化学沉积, bismuth vanadate, bismuth oxyiodide, electrodeposit+, deposit+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TW 201504156 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION et al.) 01 February 2015 (01.02.2015), description, paragraphs [0018], [0033] and [0034], and figure 18	1, 2, 5
Y	TW 201504156 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION et al.) 01 February 2015 (01.02.2015), description, paragraphs [0018], [0033] and [0034], and figure 18	3, 4
Y	Tae Woo Kim et al. Supplementary Material for Nanoporous BiVO ₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. Science Express. 13 February 2014 (13.02.2014), section 1 and section 2	3, 4
A	CN 105040025 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 11 November 2015 (11.11.2015), entire document	1-5
A	US 2015361566 A1 (WISCONSIN ALUMNI RESEARCH FOUNDATION) 17 December 2015 (17.12.2015), entire document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 June 2017	Date of mailing of the international search report 11 July 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHU, Feng Telephone No. (86-10) 62084540

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/077880

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
TW 201504156 A	01 February 2015	EP 2966042 A1	13 January 2016
		EP 2966042 A4	28 December 2016
		US 2016028092 A1	28 January 2016
		JP 6021086 B2	02 November 2016
		JP WO2014136783 A1	16 February 2017
		WO 2014136783 A1	12 September 2014
CN 105040025 A	11 November 2015	None	
US 2015361566 A1	17 December 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/077880

A. 主题的分类 C25B 11/04(2006.01)i; C25B 11/06(2006.01)i; C25D 9/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C25B, C25D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI, 钒酸铋, BiVO ₄ , FTO, 碘氧化铋, BiOI, 电沉积, 电化学沉积, bismuth vanadate, bismuth oxyiodide, electrodeposit+, deposit+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	TW 201504156 A (UNIV TOKYO SCIENCE FOUNDATION等) 2015年 2月 1日 (2015 - 02 - 01) 说明书第[0018], [0033], [0034]段, 图18	1, 2, 5
Y	TW 201504156 A (UNIV TOKYO SCIENCE FOUNDATION等) 2015年 2月 1日 (2015 - 02 - 01) 说明书第[0018], [0033], [0034]段, 图18	3, 4
Y	Tae Woo Kim et al. "Supplementary Material for Nanoporous BiVO ₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting" Science Express, 2014年 2月 13日 (2014 - 02 - 13), 第1节和第2节	3, 4
A	CN 105040025 A (北京化工大学) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-5
A	US 2015361566 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND) 2015年 12月 17日 (2015 - 12 - 17) 全文	1-5
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2017年 6月 22日		2017年 7月 11日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		朱峰 电话号码 (86-10)010-62084540

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/077880

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
TW	201504156	A	2015年 2月 1日	EP	2966042	A1	2016年 1月 13日
				EP	2966042	A4	2016年 12月 28日
				US	2016028092	A1	2016年 1月 28日
				JP	6021086	B2	2016年 11月 2日
				JP	W02014136783	A1	2017年 2月 16日
				WO	2014136783	A1	2014年 9月 12日
CN	105040025	A	2015年 11月 11日	无			
US	2015361566	A1	2015年 12月 17日	无			