

(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
2021 年 3 月 25 日 (25.03.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/052257 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/31 (2006.01) **C01B 32/40** (2017.01)
B01J 37/34 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/114816

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 11 日 (11.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910876678.9 2019年9月17日 (17.09.2019) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 许晖 (XU, Hui); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。朱兴旺 (ZHU, Xingwang); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。莫翌 (MO, Zhao); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号,

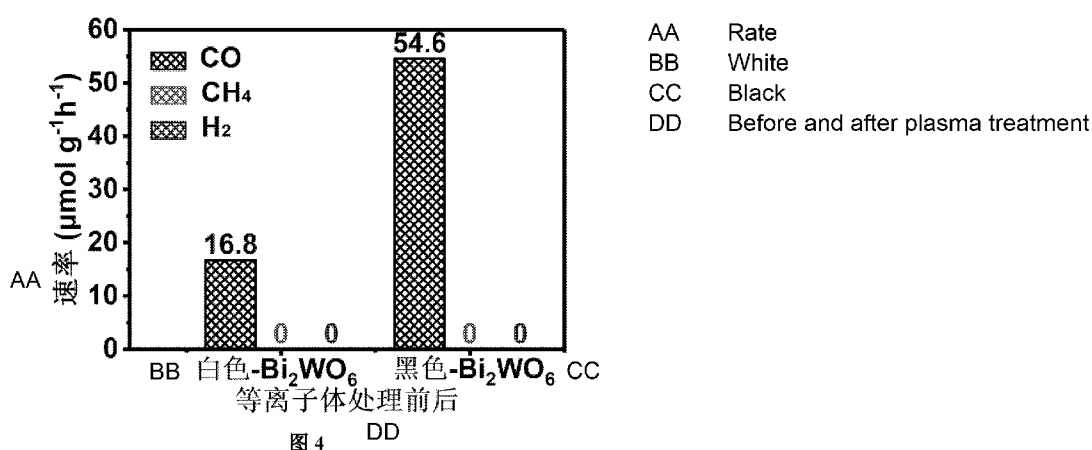
Jiangsu 212013 (CN)。李启笛 (LI, Qidi); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。杨金曼 (YANG, Jinman); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。李华明 (LI, Huaming); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING IPZHI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路 18 号 4 幢 1202 室, Jiangsu 211100 (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, IT, JO, 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,

(54) Title: BLACK BISMUTH TUNGSTATE PHOTOCATALYST, PREPARATION METHOD, AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种黑色钨酸铋光催化剂及制备方法和应用



(57) Abstract: A preparation method for a black bismuth tungstate photocatalyst. Dielectric barrier discharge is used to generate plasma under different atmospheres so as to treat white bismuth tungstate to obtain a black bismuth tungstate photocatalyst. A bismuth elementary substance is obtained by means of reduction on the surface of bismuth tungstate by means of plasma treatment. Separation between photo-generated holes and electrons is promoted; furthermore, the light absorption range is widened and the photocatalytic CO₂ reduction capability is improved.

(57) 摘要: 一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法, 利用介质阻挡放电, 在不同气氛下产生等离子体, 对白色钨酸铋进行处理, 得到黑色钨酸铋光催化剂, 等离子体处理使得钨酸铋表面还原出铋单质, 促进了光生空穴和电子的分离, 同时拓宽了光吸收范围, 提高了光催化CO₂还原能力。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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))。

一种黑色钨酸铋光催化剂及制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法,属于光催化材料的制备方法技术领域,具体应用方向为光催化 CO₂ 还原。

背景技术

钨酸铋 (Bi₂WO₆) 作为一种具有一定可见光响应的光催化剂在有机污染物降解以及 CO₂ 还原等方面得到广泛的研究和应用。但是由于传统的钨酸铋催化剂的载流子复合速率高而影响其光催化效率。因此,对于传统钨酸铋催化剂的改性来提高其光催化效率变得越来越重要。现有的光催化剂改性方法主要有形貌调控、贵金属沉积、半导体复合和缺陷调控等。近年来出现的利用等离子体对光催化剂进行表面改性可以大大提高催化性能。

等离子体指部分或完全电离的气体,且自由电子和离子所带正、负电荷的总和完全抵消,宏观上呈现电中性。根据等离子体的温度可以划分成高温等离子体(热核聚变等离子体)和低温等离子体。低温等离子体又包括热等离子体(等离子体弧、等离子体炬等)和冷等离子体(低气压交直流、射频、微波等离子体以及高气压介质阻挡放电、电晕放电、RF 放电等)。低温冷等离子体中存在着大量的活性粒子,能够和所接触的材料表面发生反应,因此它们被用来对材料表面进行改性处理。

介质阻挡放电 (DBD) 是有绝缘介质插入放电空间的一种非平衡态气体放电又称介质阻挡电晕放电或无声放电。介质阻挡放电能够在高气压和很宽的频率范围内工作,通常能够在常压下产生等离子体,电源频率可从 50 Hz 至 1M Hz。介质阻挡放电等离子体处理光催化剂具有处理条件温和、反应时间短、能耗低等特点。

发明内容

本发明的目的是针对传统钨酸铋光催化材料可见光利用率低的缺点,利用介质阻挡放电,在不同气氛下产生等离子体,对白色钨酸铋进行处理,得到黑色钨酸铋光催化剂,等离子体处理使得钨酸铋表面还原出铋单质,促进了光生空穴和电子的分离,同时拓宽了光吸收范围,提高了光催化 CO₂ 还原能力。

为实现上述发明目的,主要采用以下技术方案:

一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 称取白色钨酸铋和无水乙醇经超声分散，形成均匀混合物，将混合物均匀涂敷在石英片上，然后进行烘干；

(2) 将烘干的带有白色钨酸铋的石英片放置于介质阻挡放电反应器中，以一定的功率和时间进行等离子体放电处理，处理过程中匀速通入反应气体；

(3) 将第一次等离子体处理过后的钨酸铋收集起来用无水乙醇重新超声分散，形成均匀混合物，将混合物均匀涂敷在石英片上，然后进行烘干；

(4) 将完全烘干的带有钨酸铋的石英片放置于介质阻挡放电反应器中进行二次处理，处理过程中匀速通入反应气体，处理结束最终得到黑色钨酸铋光催化材料。

上述制备方法中：步骤(1)中，所述的白色钨酸铋用量为 5-20 mg；无水乙醇用量为 2-4 mL；超声功率为 100-150 W，超声时间为 5-10 min；所用石英片厚度为 0.5 mm。

上述制备方法中：步骤(2)中，所述的介质阻挡放电功率为 50-100 W；反应气体为氩气、氨气或氢气，处理时间为 1-5 min，气体流量为 100-200 mL/min。

上述制备方法中：步骤(3)中，所述的无水乙醇用量为 1-2 mL；超声功率为 50-100 W，超声时间为 3-5 min；所用石英片厚度为 0.5 mm。

上述制备方法中：步骤(4)中，改变介质阻挡放电功率、处理时间和气体流量，所述的介质阻挡放电功率为 100-150 W；反应气体为氩气、氨气或氢气，处理时间为 5-15 min，气体流量为 200-300 mL/min。

本发明所述方法，制备得到了黑色钨酸铋光催化材料。

本发明有益效果在于：

本发明采用介质阻挡放电等离子体处理法，具有处理条件温和、反应时间短、能耗低、环境友好的特点，适用于大批量生产，有一定的应用前景。

本发明制备得到的黑色钨酸铋光催化剂表面含有铋单质，促进了光生空穴和电子的分离，同时有较高的可见光吸收，在光催化 CO_2 还原方面有一定的应用前景。

附图说明

图 1 为实施例 1 中等离子体处理前后钨酸铋的颜色对比图。

图 2 为实施例 1 中等离子体处理前后钨酸铋的 XRD 图谱。

图 3 为实施例 1 中等离子体处理前后钨酸铋的紫外-可见光漫反射图谱。

图 4 为实施例 1 中等离子体处理前后钨酸铋的 CO₂ 还原活性对比图。

具体实施方式

以下结合具体实施方式对本发明进行详细阐述，而不是限制本发明

下述实施例中使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。

下述实施例中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

实施例 1：称取 10 mg 白色钨酸铋加入 2 mL 无水乙醇中超声处理，超声功率为 150 W，超声时间 8 min。然后，将混合溶液均匀涂敷在厚度 0.5 mm 石英片上，在完全烘干后，放入介质阻挡反应器中进行第一次处理，反应器中匀速通入 150 mL/min 的氢气，放电功率为 80 W，处理时间为 5 min。将处理后钨酸铋重新收集用 2 mL 无水乙醇重新超声分散，超声功率为 100 W，超声时间 5 min，将混合液均匀涂敷在石英片上。将完全烘干的石英片，放入介质阻挡反应器中进行第二次处理，反应器中匀速通入 300 mL/min 的氢气，放电功率为 120 W，处理时间为 10 min，即得到黑色钨酸铋。

实施例 2：称取 5 mg 白色钨酸铋加入 2 mL 无水乙醇中超声处理，超声功率为 100 W，超声时间 5 min。然后，将混合溶液均匀涂敷在厚度 0.5 mm 石英片上，在完全烘干后，放入介质阻挡反应器中进行第一次处理，反应器中匀速通入 100 mL/min 的氩气，放电功率为 50 W，处理时间为 3 min。将处理后钨酸铋重新收集用 2 mL 无水乙醇重新超声分散，超声功率为 50 W，超声时间 3 min，将混合液均匀涂敷在石英片上。将完全烘干的石英片，放入介质阻挡反应器中进行第二次处理，反应器中匀速通入 300 mL/min 的氩气，放电功率为 100 W，处理时间为 5 min，即得到黑色钨酸铋。

实施例 3：称取 20 mg 白色钨酸铋加入 4 mL 无水乙醇中超声处理，超声功率为 150 W，超声时间 10 min。然后，将混合溶液均匀涂敷在厚度 0.5 mm 石英片上，在完全烘干后，放入介质阻挡反应器中进行第一次处理，反应器中匀速通入 200 mL/min 的氩气，放电功率为 100 W，处理时间为 5 min。将处理后钨酸铋重新收集用 2 mL 无水乙醇重新超声分散，超声功率为 100 W，超声时间 5 min，将混合液均匀涂敷在石英片上。将完全烘干的石英片，放入介质阻挡反应器中进行第二次处理，反应器中匀速通入 300 mL/min 的氩气，放电功率为 150 W，处理时间为 15 min，即得到黑色钨酸铋。

图 1 为实施例 1 中, 等离子体处理前后, 白色钨酸铼和黑色钨酸铼的颜色对比图, 我们可以看出处理后, 钨酸铼颜色由白色变为黑色。

制备的样品的结构测试是在德国 Bruker D8 型射线衍射仪(XRD)上进行的 (Cu-K α 射线, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 范围是 $10^\circ\text{--}80^\circ$), 扫描速率为 7°min^{-1} 。如图 2 所示, 实施例 1 中, 处理前后黑色钨酸铼与白色钨酸铼相比, 除了钨酸铼对应峰外, 出现的其他峰均指向铼单质所属峰, 表明经等离子体处理铼单质被还原出来。

图 3 为实施例 1 中, 等离子体处理前后, 白色钨酸铼和黑色钨酸铼的紫外-可见漫反射光谱, 我们可以看出, 黑色钨酸铼的吸光范围明显扩展。

实施例 4: 称取 10mg 实施例 1 所制备的催化剂, 通过超声 10 分钟溶于配好的溶液中 (6 mL 乙腈, 4 mL H₂O, 2 mL TEOA), 反应体系在温度为 10°C , 压强为 0.75 MPa, 300 W 氙灯 (PLS-SXE 300C (BF), Perfectlight) 下照射进行。用上海科创色谱仪器有限公司生产的 GC-2002 气相色谱系统和热导检测器进行气体产物分析。

光催化活性测试: 在 PerfectLight 公司生产的型号为 Labsolar-6A 的光催化 CO₂ 还原反应仪器中进行合成样品的光催化 CO₂ 还原性能测试。图 4 为光催化 CO₂ 还原生成 CO 速率对比图, 从图中可以看出制备的黑色钨酸铼和未经处理的白色钨酸铼相比, 黑色钨酸铼性能有很大的提升。

以上所揭露的仅为本发明较佳实例而已, 再不脱离本发明上述方法思想的情况下, 根据本领域普通技术知识和惯用手段进行替换和改进, 均应包含在本发明保护范围之内。

1.一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，其特征在于，利用介质阻挡放电，在不同气氛下产生等离子体，对白色钨酸铋进行处理，得到黑色钨酸铋光催化剂，等离子体处理使得钨酸铋表面还原出铋单质，促进了光生空穴和电子的分离，同时拓宽了光吸收范围，提高了光催化 CO_2 还原能力，具体步骤如下：

（1）称取白色钨酸铋和无水乙醇经超声分散，形成均匀混合物，将混合物均匀涂敷在石英片上，然后进行烘干；

（2）将烘干的带有白色钨酸铋的石英片放置于介质阻挡放电反应器中，以一定的功率和时间进行等离子体放电处理，处理过程中匀速通入反应气体；

（3）将第一次等离子体处理过后的钨酸铋收集起来用无水乙醇重新超声分散，形成均匀混合物，将混合物均匀涂敷在石英片上，然后进行烘干；

（4）将完全烘干的带有钨酸铋的石英片放置于介质阻挡放电反应器中进行二次处理，处理过程中匀速通入反应气体，处理结束最终得到黑色钨酸铋光催化材料。

2.如权利要求 1 所述的一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述的白色钨酸铋用量为 5-20 mg；无水乙醇用量为 2-4 mL；超声功率为 100-150 W，超声时间为 5-10 min；所用石英片厚度为 0.5 mm。

3.如权利要求 1 所述的一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，所述的介质阻挡放电功率为 50-100 W；反应气体为氩气、氨气或氢气，处理时间为 1-5 min，气体流量为 100-200 mL/min。

4.如权利要求 1 所述的一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，其特征在于，步骤（3）中，所述的无水乙醇用量为 1-2 mL；超声功率为 50-100 W，超声时间为 3-5 min；所用石英片厚度为 0.5 mm。

5.如权利要求 1 所述的一种黑色钨酸铋光催化剂的制备方法，其特征在于，步骤（4）中，改变介质阻挡放电功率、处理时间和气体流量，所述的介质阻挡放电功率为 100-150 W；反应气体为氩气、氨气或氢气，处理时间为 5-15 min，气体流量为 200-300 mL/min。

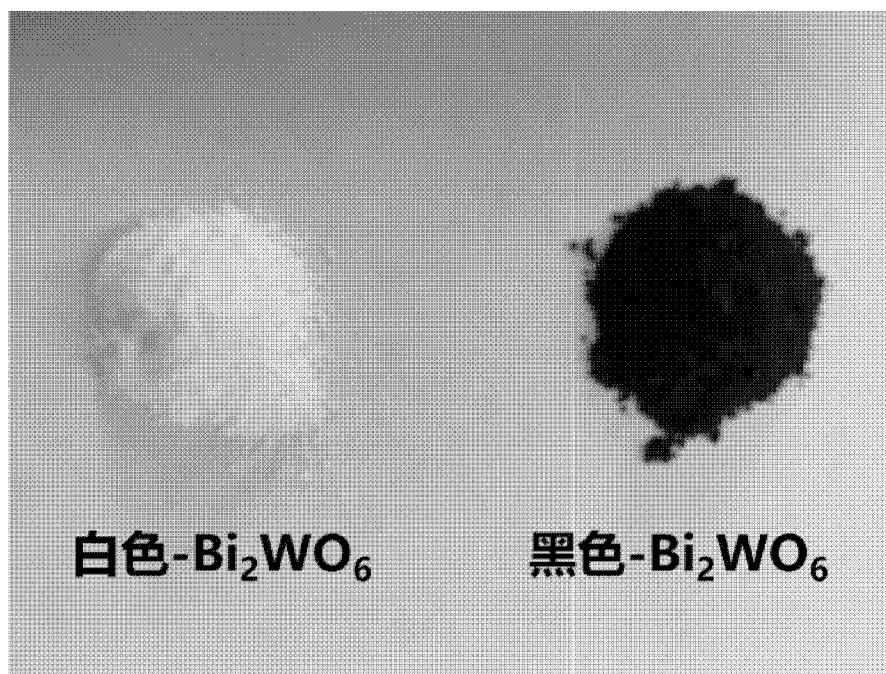


图 1

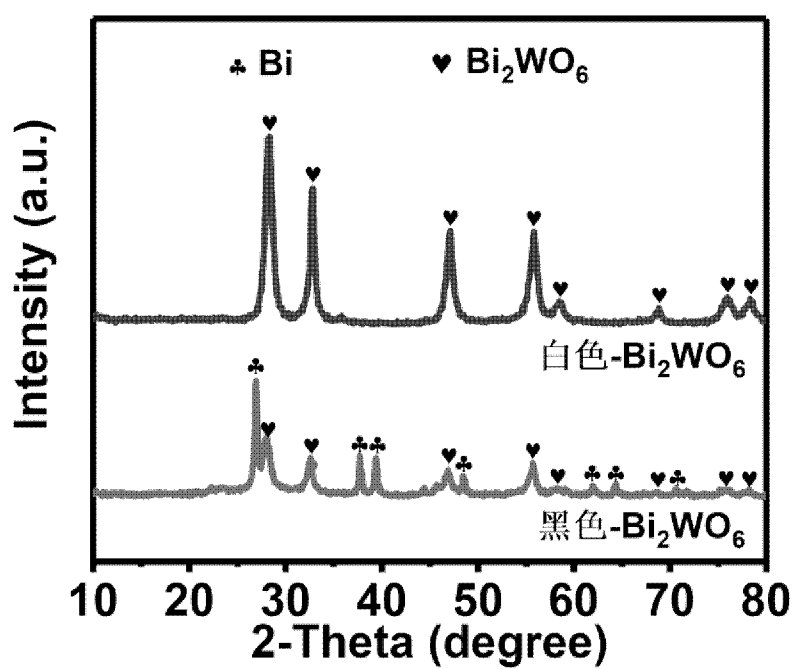


图 2

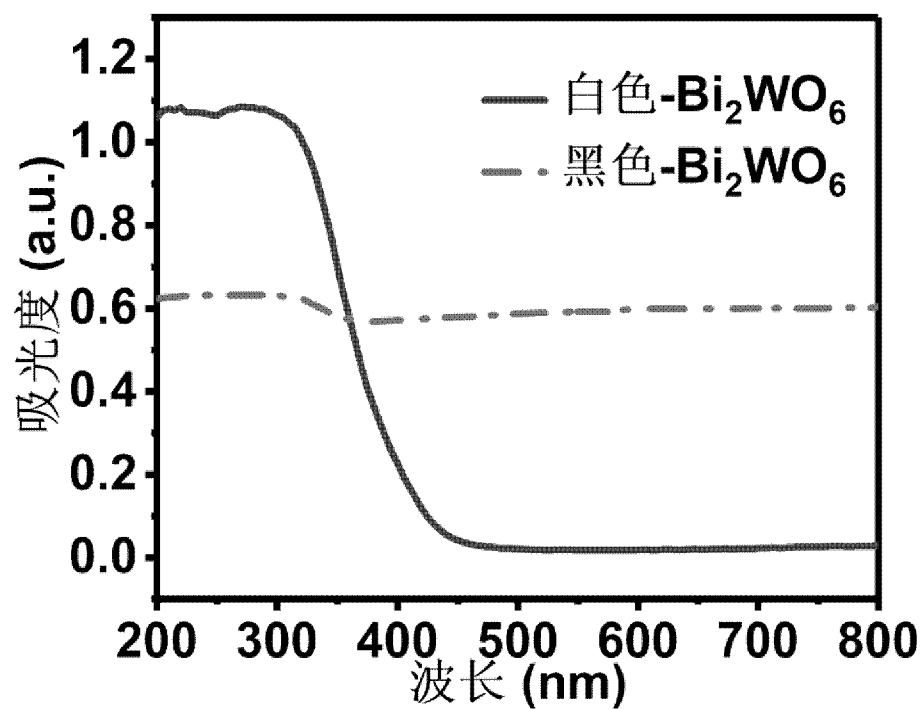


图 3

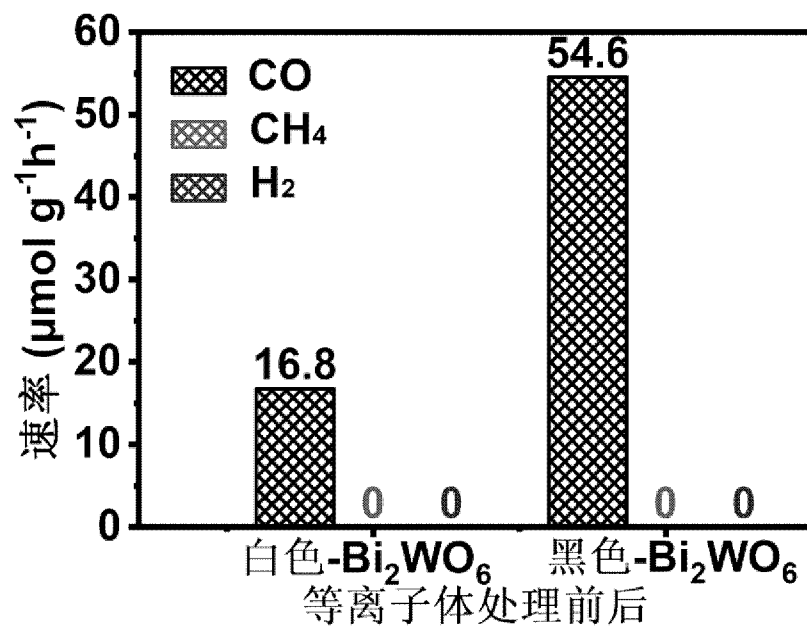


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/114816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/31(2006.01)i; B01J 37/34(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)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)

B01J; C01B

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, CNTXT, DWPI, SIPOABS, USTXT, EPTXT, WOTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science: 江苏大学, 许晖, 朱兴旺, 李启笛, 莫翌, 李华明, 杨金曼, 催化剂, 光催化, 光触媒, 钨酸铋, Bi₂WO₆, 等离子体, 合成, 介质阻挡放电, DBD, CO₂还原, 制备, bismuth tungstate, plasma, dielectric 1w barrier discharge, photocataly+, catalys+, bismuth, carbon dioxide, reduction, preparat+, synthe+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110624535 A (JIANGSU UNIVERSITY) 31 December 2019 (2019-12-31) claims 1-5	1-5
PX	LI, Qidi et al. "Plasma treated Bi ₂ WO ₆ ultrathin nanosheets with oxygen vacancies for improved photocatalytic CO ₂ reduction." <i>INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS</i> , Vol. 7, No. 3, 02 December 2019 (2019-12-02), ISSN: 2052-1553, page 597, right-hand column, line 2 from the bottom, page 598 left-hand column line 10, page 598, right-hand column, lines 15-30	1-5
A	CN 106807361 A (CHONGQING TECHNOLOGY AND BUSINESS UNIVERSITY) 09 June 2017 (2017-06-09) description, paragraphs 5-9, 19	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 November 2020

Date of mailing of the international search report

30 November 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/114816

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	张瑶 (ZHANG, Yao). "介质阻挡放电等离子体制备镍、铁催化剂的研究 (Preparation of Nickel and Iron Based Catalysts Using Dielectric Barrier Discharge Plasma)" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (China Doctoral Dissertations Full-Text Database, Engineering Science & Technology I), No. 08, 15 August 2018 (2018-08-15), ISSN: 1674-022X, page 84, paragraphs 1-3	1-5
A	CN 104874811 A (WUHAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 02 September 2015 (2015-09-02) description, paragraphs 6-19	1-5
A	CN 109569684 A (ZHEJIANG GONGSHANG UNIVERSITY) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 6-46	1-5
A	CN 106890565 A (GUANGXI UNIVERSITY) 27 June 2017 (2017-06-27) description, paragraphs 4-17	1-5
A	US 9630162 B1 (UNIV. LOUISVILLE RES. FOUND. INC.) 25 April 2017 (2017-04-25) entire description	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/114816

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110624535	A	31 December 2019	None	
CN	106807361	A	09 June 2017	CN 106807361	B 15 February 2019
CN	104874811	A	02 September 2015	CN 104874811	B 14 November 2017
CN	109569684	A	05 April 2019	None	
CN	106890565	A	27 June 2017	CN 106890565	B 13 March 2020
US	9630162	B1	25 April 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/114816

A. 主题的分类 B01J 23/31(2006.01)i; B01J 37/34(2006.01)i; C01B 32/40(2017.01)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) B01J; C01B 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, CNTXT, DWPI, SIPOABS, USTXT, EPTXT, WOTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science: 江苏大学, 许晖, 朱兴旺, 李启笛, 莫翌, 李华明, 杨金曼, 催化剂, 光催化, 光触媒, 钨酸铋, Bi2WO6, 等离子体, 合成, 介质阻挡放电, DBD, CO2还原, 制备, bismuth tungstate, plasma, dielectric lw barrier discharge, photocataly+, catalys+, bismuth, carbon dioxide, reduction, preparat+, synthe+																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110624535 A (江苏大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 权利要求1-5</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>LI, Qidi et al. "Plasma treated Bi2WO6 ultrathin nanosheets with oxygen vacancies for improved photocatalytic CO2 reduction." INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS., 第7卷, 第3期, 2019年 12月 2日 (2019 - 12 - 02), ISSN: 2052-1553, 第597页右栏倒数第2行-第598页左栏第10行, 第598页右栏第15-30行</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106807361 A (重庆工商大学) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 说明书第5-9, 19段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>张瑶. "介质阻挡放电等离子体制备镍、铁催化剂的研究." 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑., 第08期, 2018年 8月 15日 (2018 - 08 - 15), ISSN: 1674-022X, 第84页第1-3段</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110624535 A (江苏大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 权利要求1-5	1-5	PX	LI, Qidi et al. "Plasma treated Bi2WO6 ultrathin nanosheets with oxygen vacancies for improved photocatalytic CO2 reduction." INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS., 第7卷, 第3期, 2019年 12月 2日 (2019 - 12 - 02), ISSN: 2052-1553, 第597页右栏倒数第2行-第598页左栏第10行, 第598页右栏第15-30行	1-5	A	CN 106807361 A (重庆工商大学) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 说明书第5-9, 19段	1-5	A	张瑶. "介质阻挡放电等离子体制备镍、铁催化剂的研究." 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑., 第08期, 2018年 8月 15日 (2018 - 08 - 15), ISSN: 1674-022X, 第84页第1-3段	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 110624535 A (江苏大学) 2019年 12月 31日 (2019 - 12 - 31) 权利要求1-5	1-5															
PX	LI, Qidi et al. "Plasma treated Bi2WO6 ultrathin nanosheets with oxygen vacancies for improved photocatalytic CO2 reduction." INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS., 第7卷, 第3期, 2019年 12月 2日 (2019 - 12 - 02), ISSN: 2052-1553, 第597页右栏倒数第2行-第598页左栏第10行, 第598页右栏第15-30行	1-5															
A	CN 106807361 A (重庆工商大学) 2017年 6月 9日 (2017 - 06 - 09) 说明书第5-9, 19段	1-5															
A	张瑶. "介质阻挡放电等离子体制备镍、铁催化剂的研究." 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑., 第08期, 2018年 8月 15日 (2018 - 08 - 15), ISSN: 1674-022X, 第84页第1-3段	1-5															
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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													
* 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															
2020年 11月 9日		2020年 11月 30日															
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员															
中国国家知识产权局(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		李文娟 电话号码 (86-10)53962727															

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
A	CN 104874811 A (武汉工程大学) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02) 说明书第6-19段	1-5
A	CN 109569684 A (浙江工商大学) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第6-46段	1-5
A	CN 106890565 A (广西大学) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第4-17段	1-5
A	US 9630162 B1 (UNIV. LOUISVILLE RES. FOUND. INC.) 2017年 4月 25日 (2017 - 04 - 25) 说明书全文	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/114816

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)
CN	110624535	A	2019年 12月 31日	无	
CN	106807361	A	2017年 6月 9日	CN 106807361	B 2019年 2月 15日
CN	104874811	A	2015年 9月 2日	CN 104874811	B 2017年 11月 14日
CN	109569684	A	2019年 4月 5日	无	
CN	106890565	A	2017年 6月 27日	CN 106890565	B 2020年 3月 13日
US	9630162	B1	2017年 4月 25日	无	