

(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
2016 年 12 月 29 日 (29.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/205972 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 5/22 (2006.01) *C08G 73/08* (2006.01)
C08L 79/06 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/000447
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 24 日 (24.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市 100084-82 信箱党小梅, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 谢晓峰 (XIE, Xiaofeng); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。 费哲君 (FEI, Zhejun); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。 王树博 (WANG, Shubo); 中国北京市清华大学核能与新能源技术研究院, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京众合诚成知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHCC INTELLECTUAL PROPERTY CO.,

LTD); 中国北京市西城区车公庄大街甲 4 号物华大厦 A1707, Beijing 100044 (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, 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, KN, KP, KR, 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)。

[见续页]

(54) Title: POLY(OXADIAZOLE ARYL ETHER-CO-BISPHENOL FLUORINE) PROTON EXCHANGE MEMBRANE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜及其制备方法

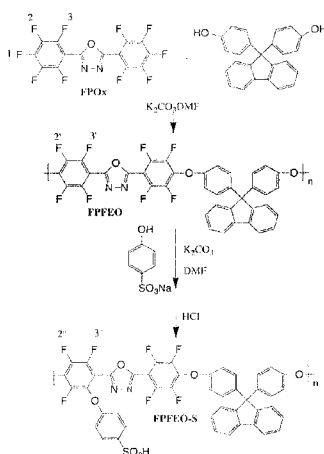


图 1

(57) Abstract: The present invention discloses a poly(oxadiazole aryl ether-co-bisphenol fluorine) proton exchange membrane and a preparation method thereof. The proton exchange membrane is obtained by one step; specifically: mixing and reacting a base polymer obtained from a decafluorobenzodiazole and bisphenol fluorine copolymer with a functionalized reagent and forming a membrane to obtain the proton exchange membrane. The reaction with the functionalized reagent is primarily realized via nucleophilic aromatic substitution. The proton exchange membrane obtained by the present invention has a high ion conductivity; at 30°C the conductivity is 58 mS·cm⁻¹, and at 70°C it reaches 137 mS·cm⁻¹. Further, the proton exchange membrane has strong mechanical properties and a low methanol permeability, the methanol permeability being less than half that of a Nafion® 117 membrane. Upon assembling the membrane in a direct methanol fuel cell and testing, results showed that at 90°C, the maximum power of the cell was 75 mW·cm⁻², and at 100°C, the maximum power reached 85 mW·cm⁻².

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/205972 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜及其制备方法。所述质子交换膜通过一步法制备得到，具体为：将十氟苯噁二唑和双酚茆共聚得到基础聚合物，再与功能化试剂混合反应，成膜，得到所述质子交换膜。其中与功能化试剂的反应主要是通过芳香亲核取代实现的。本发明得到的质子交换膜具有较高的离子传导率，在 30°C 时，其传导率为 $58\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而在 70°C 时，其传导率达到了 $137\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外，所述质子交换膜具有较强的机械性能以及较低的甲醇渗透率，其中甲醇渗透率小于 Nafion® 117 膜甲醇渗透率的一半。将膜组装于直接甲醇燃料电池中进行测试，结果显示，在 90°C 时，电池的最大功率为 $75\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，而在 100°C 时，其最大功率达到 $85\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜及其制备方法

技术领域

本发明属于燃料电池材料技术领域，具体涉及一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜及其制备方法。

背景技术

燃料电池因其洁净且能量转换率高的优点而备受人们关注。按照燃料、电解质及应用等因素，可将燃料电池分为质子交换膜燃料电池、高温燃料电池、固体氧化物燃料电池等。直接甲醇燃料电池为质子交换膜燃料电池的一种，因其理论能量密度较高而成为研究的热点。

然而，直接甲醇燃料电池面临的一个问题便是其渗透，过量的甲醇渗透会导致电极极化、氧气损耗及其他问题，最终导致能量输出偏低。目前，Nafion[®]膜是燃料电池中最常用的离子交换膜，具有较好的机械稳定性、化学稳定性和较高的离子传导率，但是较高的甲醇渗透率及高昂的成本阻碍了其进一步应用发展。因此，研究者们一直致力于进行相关的研究，以期制备出一种新型的离子交换膜。Wang 等(Wang S, Lin H. Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) /polybenzimidazole blend nanofiber supported Nafion membranes for direct methanol fuel cells[J]. J. Power Sources, 2014,257: 254-263.)对 Nafion[®]膜进行了改性，制备出一种 Nafion[®]/PVFP-BI 复合膜，其中 PVFP 是偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物，PBI 是聚苯并咪唑。复合膜明显削弱了甲醇的渗透情况，当 PVFP 和 PBI 的质量分数为 9.5%和 0.5%时，甲醇燃料电池的最大能量密度达到 103 mW·cm⁻²。Molla 等(Molla S, Compan V. Polymer blends of SPEEK for DMFC application at intermediate temperatures[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39: 5121-5136.)制备出一种 SPEEK/PVB (聚乙烯醇缩丁醛) 共混膜，将甲醇渗透率减小了 10 倍。Seong 等(Seong Y, Won J, Kim S, Nam K, Kim S, Kim D. Synthesis and characterization of proton exchange membranes based on sulfonated poly(fluorenyl ether nitrile oxynaphthalate) for direct methanol fuel cells[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, 36: 8492-8498.)制备了一种磺化聚茆醚腈萘结构的质子交换膜，该膜显示出与 Nafion[®]膜相近的质子传导率，但甲醇渗透系数却明显降低，当将其组装在直接甲醇燃料电池上时，电池功率密度较高。Wang 等(Wang S, Li W, Xie X, lv Y. Synthesis and characterization of a fluorinated cross-linked anion exchange membrane[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2013, 38: 11045-11052.)报道了一种偏氟聚芳醚噁二唑结构的阴离子交换膜，该膜显示出较高的传导率和机械性能。

发明内容

含茆基的膜具有较高的离子传导率和稳定性，含氟的官能基团能够增强膜的机械稳定性

和化学稳定性。因此，本发明选择了将双酚芴和十氟苯噁二唑作为共聚单体，考察其对离子交换膜性质的影响。在十氟苯噁二唑中，除了含氟的苯环外，噁二唑基团作为一个强吸电子性的官能基团，对聚合物的结构也有所贡献，它活化了苯环上邻位和对位的 C-F 键，其中对位的 C-F 键具有更高的活性。因此本发明控制较为温和的反应条件，让双酚芴上的酚氧基进攻对位的 C-F 键，以实现线性基础聚合物的合成。之后强化反应条件，加入 4-羟基磺酸钠来进攻邻位的 C-F 键，以实现官能基团的引入。

本发明提供了一种聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜及其制备方法，具体技术方案如下：

一种聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜，所述聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜是通过单体共聚得到基础聚合物，然后再与功能化试剂进行反应所得到的；所述聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜在 70℃ 时的离子传导率大于 $130\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，甲醇渗透率小于 Nafion® 117 膜甲醇渗透率的一半。

进一步地，所述单体为十氟苯噁二唑和双酚芴；所述功能化试剂为苯酚磺酸盐及其衍生物，或羟基乙磺酸盐及其衍生物。

进一步地，所述苯酚磺酸盐及其衍生物为 4-羟基磺酸钠。

进一步地，所述十氟苯噁二唑，用以提高膜的机械稳定性和化学稳定性；所述双酚芴，用以提高膜的离子传导率和机械稳定性。

一种聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜的制备方法，具体步骤如下：

(1) 基础聚合物的制备：将十氟苯噁二唑和双酚芴混合溶于溶剂中，加入催化剂，然后在室温下反应 6-8 小时；将反应溶液倾倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出，洗涤、干燥，得到基础聚合物；其中所述十氟苯噁二唑、双酚芴和催化剂的摩尔比为十氟苯噁二唑：双酚芴：催化剂=1：1：(1.5~4)；

(2) 聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜的制备：将所述基础聚合物和 4-羟基磺酸钠溶于溶剂中，再加入催化剂，在 60℃ 下反应 2 天；将反应溶液倾倒入乙酸乙酯中进行析出，洗涤，在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中浸泡，洗涤干燥；将所得反应物溶于溶剂中，倾倒入玻璃板上，并置于 70℃ 烘箱中让溶剂挥发，即得聚噁二唑芳醚共双酚芴质子交换膜；其中所述 4-羟基磺酸钠、基础聚合物中重复单元和催化剂的摩尔比为 4-羟基磺酸钠：基础聚合物中重复单元：催化剂=2：1：6。

进一步地，所述催化剂为氟化钾或碳酸钾。

进一步地，所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺。

本发明的有益效果为：本发明制备得到的质子交换膜具有较高的离子传导率，在 30℃ 时，

其传导率为 $58 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，而在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，其传导率达到了 $137 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外，所述质子交换膜具有较强的机械性能以及较低的甲醇渗透率，其甲醇渗透率小于 Nafion® 117 膜甲醇渗透率的一半。将膜组装于直接甲醇燃料电池中进行测试，结果显示，在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，电池的最大功率为 $75 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，而在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，其最大功率达到 $85 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本发明所采用的制备方法，实验步骤简单，原料方便易得。

附图说明

图 1 为聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的制备流程示意图。

图 2 为本发明实施例 1 中聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的质子传导率曲线图。

图 3 为本发明实施例 1 所得质子交换膜组装于甲醇燃料电池后，进行单电池测试时，甲醇燃料电池的功率密度曲线图。

具体实施方式

本发明提供了一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜及其制备方法，下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

实施例 1

质子交换膜的制备

将 20.226 g 五氟苯甲酸和 7.455 g 硫酸肼加入到四口圆底烧瓶中，后加入至少 160 g 多聚磷酸作为溶剂和催化剂。将烧瓶与冷凝管、氮气通气管、机械搅拌桨和温度计相连。向圆底烧瓶中通入 0.5 小时氮气后开始加热并开启搅拌，让溶液在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 小时，之后继续升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 小时，直至没有气泡冒出。将反应溶液倒入至去离子水中，反复洗涤和纯化后，干燥得到单体十氟苯噁二唑 (FPO_x)。

将 1.2081 g 十氟苯噁二唑与 1.0512 g 双酚茆投入到圆底烧瓶中，加入 25 mL DMF 作为溶剂。当单体完全溶解后，再加入 1.24 g 过量的碳酸钾作为催化剂。将溶液在室温下搅拌 7 小时，再将其倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出，反复洗涤后干燥，得到基础聚合物 FPFEO。

在圆底烧瓶中加入 1.5 g FPFEO 和 1 g 4-羟基磺酸钠后，加入 25 mL DMF 进行溶解，加入过量碳酸钾作为催化剂，让溶液在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 2 天时间。将溶液倒入乙酸乙酯中进行析出，反复洗涤后，将产物置于 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中进行质子化，最后洗涤干燥，得到官能化聚合物 FPFEO-S。

将 FPFEO-S 溶于适量 DMF 中，并将溶液倾倒在光滑的玻璃板上，在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中将溶剂烘干，得到质子交换膜。其制备流程如图 1 所示。

膜电极的制备

事先将官能化聚合物 FPFE0-S 溶于 DMF 中，制备质量分数为 5% 的铸膜液。称量 0.07 g PtRu/C (40:40%, Johnson Mathhey) 置于 2 mL DMF 中，搅拌 3 小时后，加入 0.247 g 铸膜液，超声搅拌 2 小时，用喷枪将混合溶液喷在碳纸上，在烘箱中干燥 12 小时即得正极材料。

同样地，称量 0.07g Pt/C (60%, Johnson Mathhey) 并置于 2 mL DMF 中，后加入 0.35 g 铸膜液，搅拌 4 小时后，将溶液均匀喷在碳纸上，干燥后即得负极材料。

通过 ^{19}F 谱图对聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的结构进行了确证。

十氟苯噁二唑 (FPOx) 的谱图测试结果与文献值相符，证明了 FPOx 的成功合成。在基础聚合物 FPFE0 的谱图中，对位的单峰消失了，证明所有对位的 F 原子都被双酚茆成功取代；邻位 F 原子的化学位移有明显变化，但其积分值与间位 F 原子所对应单峰的积分值仍为 1:1，说明在聚合步骤，邻位和间位 F 原子没有参与反应。在 FPFE0-S 的谱图中，单峰全部裂成了多峰，这是因为 Ox 邻位的四个氟原子被成功取代的机会均等，因此每个重复单位内部的结构都有所不同，聚合物结构呈现不对称性。此外，邻位 F 原子所对应峰面积远小于间位 F 原子对应的峰面积，再结合 Zhao 等(Zhao Z, Ma Z, Zhang A, Song H. A unique stepped multifunctionality of perfluorinated aryl compound and its versatile use in synthesizing grafted polymers with controlled structures and topologies[J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2011, 49:2423–2433.) 对于 FPOx 上不同位置 F 原子活性的判断，可知 Ox 邻位的 F 原子被成功取代，证明制备 FPFE0-S 的流程切实可行。

通过溶胀性、吸水性和离子交换容量 (IEC) 的测试，聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的吸水率大于 Nafion[®] 117 膜，但溶胀率较小，IEC 也大于 Nafion[®] 117 膜，说明聚合物上已经引入足量的官能基团。

通过质子传导性能的测试，聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的质子传导率随温度的上升而升高。当温度在 30 °C 时，其传导率为 $58 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而当温度上升到 70 °C 时，其传导率也随之升高到 $137 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

通过机械性能的测试，聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的拉伸强度与 Nafion[®] 117 膜近似，而杨氏模量远大于 Nafion[®] 117 膜。良好的机械性能得益于基础聚合物的结构，也为实际应用打下了良好的基础。

通过甲醇渗透性能的测试，聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的甲醇渗透系数小于 Nafion[®] 117 膜甲醇渗透系数的一半。较小的甲醇渗透系数是甲醇燃料电池功率密度的保证。

将聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜组装于直接甲醇燃料电池中，进行单电池测试。电池的功率密度随着温度的上升而增大，当温度为 90 °C 时，其功率密度达到近 $75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，

而当温度为 100 °C 时，其功率密度达到近 $85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

以上所述，仅为本发明的具体可操作实施方式，本发明的保护范围以权利要求书为准。

1. 一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜，其特征在于，所述聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜是通过单体共聚得到基础聚合物，然后再与功能化试剂进行反应所得到的；所述聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜在 70℃时的离子传导率大于 $130\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，甲醇渗透率小于 Nafion® 117 膜甲醇渗透率的一半。

2. 根据权利要求 1 所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜，其特征在于，所述单体为十氟苯噁二唑和双酚茆；所述功能化试剂为苯酚磺酸盐及其衍生物，或羟基乙磺酸盐及其衍生物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜，其特征在于，所述苯酚磺酸盐及其衍生物为 4-羟基磺酸钠。

4. 根据权利要求 1 所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜，其特征在于，所述十氟苯噁二唑，用以提高膜的机械稳定性和化学稳定性；所述双酚茆，用以提高膜的离子传导率和机械稳定性。

5. 根据权利要求 1-4 任意一项权利要求所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的制备方法，其特征在于，具体步骤如下：

(1) 基础聚合物的制备：将十氟苯噁二唑和双酚茆混合溶于溶剂中，加入催化剂，然后在室温下反应 6-8 小时；将反应溶液倾倒入甲醇与水的混合溶液中进行析出，洗涤、干燥，得到基础聚合物；其中所述十氟苯噁二唑、双酚茆和催化剂的摩尔比为十氟苯噁二唑：双酚茆：催化剂=1：1：(1.5~4)；

(2) 聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的制备：将所述基础聚合物和 4-羟基磺酸钠溶于溶剂中，再加入催化剂，在 60℃下反应 2 天；将反应溶液倾倒入乙酸乙酯中进行析出，洗涤，在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中浸泡，洗涤干燥；将所得反应物溶于溶剂中，倾倒入玻璃板上，并置于 70℃烘箱中让溶剂挥发，即得聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜；其中所述 4-羟基磺酸钠、基础聚合物中重复单元和催化剂的摩尔比为 4-羟基磺酸钠：基础聚合物中重复单元：催化剂=2：1：6。

6. 根据权利要求 5 所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的制备方法，其特征在于，所述催化剂为氟化钾或碳酸钾。

7. 根据权利要求 5 所述的一种聚噁二唑芳醚共双酚茆质子交换膜的制备方法，其特征在于，所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺。

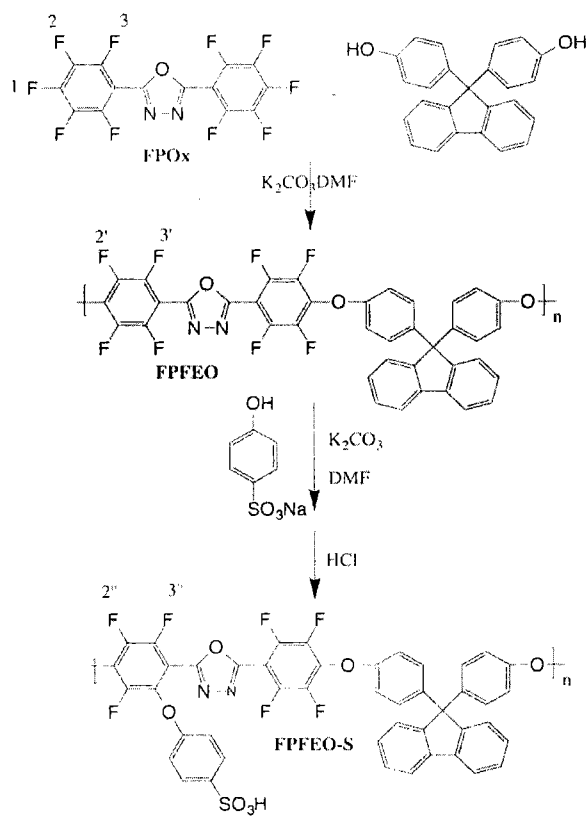


图 1

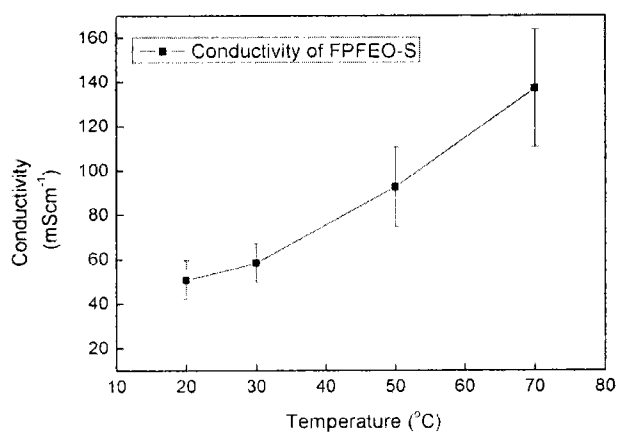


图 2

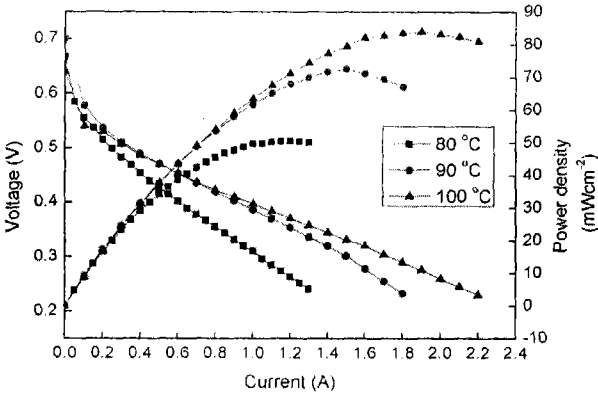


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/000447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/22 (2006.01) i; C08L 79/06 (2006.01) i; C08G 73/08 (2006.01) i; H01M 8/02 (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)

H01M 8/-; C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/-

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)

CPRSABS; DWPI; CNKI: amphiprotic, ten fluorobenzene oxadiazole, vinylidene fluoride fluorene polyarylether oxadiazole, ion exchange film, fluorenyl oxadiazole, fluorophenyl oxadiazole, benzene oxadiazole, bisphenolfluorene, fluorenylidene diphenol, hydroxyphenyl fluorene, phenol sulfonate, isethionate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
, A	CN 104250383 A (UNIV TSINGHUA), 31 December 2014 (31.12.2014), the whole document	1-7
A	JP 2014500567 A (BASF CHINA CO., LTD. et al.), 09 January 2014 (09.01.2014), the whole document	1-7
A	WO 2011151775 A1 (BASF SE et al.), 08 December 2011 (08.12.2011), the whole document	1-7
A	CN 103242552 A (UNIV BEIJING), 14 August 2013 (14.08.2013), the whole document	1-7

☐ 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 30 November 2015 (30.11.2015)	Date of mailing of the international search report 07 January 2016 (07.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 CHEN, Xi Telephone No.: (86-10) 62084459

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/000447

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104250383 A	31 December 2014	None	
JP 2014500567 A	09 January 2014	KR 20130129328 A	28 November 2013
		CN 104080842 A	01 October 2014
WO 2011151775 A1	08 December 2011	EP 2576670 A4	18 December 2013
		EP 2576670 A1	10 April 2013
CN 103242552 A	14 August 2013	CN 103242552 B	11 February 2015

A. 主题的分类 C08J 5/22(2006.01)i; C08L 79/06(2006.01)i; C08G 73/08(2006.01)i; H01M 8/02(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) H01M 8/-; C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/- 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)) CPRSABS; DWPI; CNKI:离子交换膜, 两性, 十氟苯噁二唑, 双酚茛, 偏氟聚芳茛醚噁二唑, 苯酚磺酸盐, 羟基乙磺酸盐, ion exchange film, fluorophenyl oxadiazole, fluorophenyl oxadiazole, benzene oxadiazole, bisphenolfluorene, fluorenylidene diphenol, hydroxyphenyl fluorene, phenol sulfonate, isethionate		
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 104250383 A (UNIV TSINGHUA) 2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31) 全文	1-7
A	JP 2014500567 A (BASF CHINA CO LTD等) 2014年 1月 9日 (2014 - 01 - 09) 全文	1-7
A	WO 2011151775 A1 (BASF SE等) 2011年 12月 8日 (2011 - 12 - 08) 全文	1-7
A	CN 103242552 A (UNIV BEIJING) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 全文	1-7
☐ 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 2015年 11月 30日		国际检索报告邮寄日期 2016年 1月 7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		授权官员 陈曦 电话号码 (86-10)62084459

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/000447

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	104250383	A	2014年 12月 31日	无	
JP	2014500567	A	2014年 1月 9日	KR 20130129328	A 2013年 11月 28日
				CN 104080842	A 2014年 10月 1日
WO	2011151775	A1	2011年 12月 8日	EP 2576670	A4 2013年 12月 18日
				EP 2576670	A1 2013年 4月 10日
CN	103242552	A	2013年 8月 14日	CN 103242552	B 2015年 2月 11日