

(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
2020 年 10 月 1 日 (01.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/192575 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 69/02 (2006.01) **B01D 71/06** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/080374
- (22) 国际申请日: 2020 年 3 月 20 日 (20.03.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910221565.5 2019年3月22日 (22.03.2019) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路
422号, Fujian 361005 (CN)。
- (72) 发明人: 曹留烜 (CAO, Liuxuan); 中国福建省厦
门市思明区思明南路422号, Fujian 361005 (CN)。
郑志锋 (ZHENG, Zhifeng); 中国福建省厦门市思
明区思明南路422号, Fujian 361005 (CN)。 李

宁 (LI, Ning); 中国福建省厦门市思明区思明
南路422号, Fujian 361005 (CN)。

(74) 代理人: 北京布瑞知识产权代理有限公司
(BEIJING BRIGHT IP AGENCY CO., LTD.); 中国
北京市朝阳区广顺北大街5号院内32号
B228, Beijing 100102 (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,
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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: POROUS MEMBRANE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 多孔膜及其制备方法、使用方法

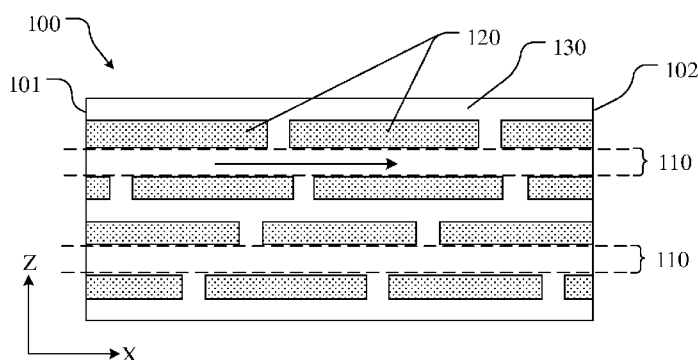


图 1A

(57) Abstract: A porous membrane, and a preparation method therefor and a use method thereof. The porous membrane (100) comprises a plurality of straight channels (110); the plurality of straight channels (110) are configured to have the same extending direction; the porous membrane (100) comprises two opposite ends where a substance about to penetrate can enter and penetrate out; the straight channels (110) are arranged in parallel along a direction perpendicular to the direction from one of the two ends to the other. The porous membrane (100) has high throughput.

(57) 摘要: 一种多孔膜及其制备方法、使用方法, 该多孔膜(100)包括多个直通道(110), 该多个直通道(110)设置为具有同一延伸方向, 多孔膜(100)包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端, 直通道(110)沿与该两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布。该多孔膜(100)具有高通量。

(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))。

多孔膜及其制备方法、使用方法

本申请要求于 2019 年 3 月 22 日递交的中国专利申请第 201910221565.5 号的优先权，在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一部分。

5 技术领域

本公开至少一个实施例涉及一种多孔膜及其制备方法、使用方法。

背景技术

从水净化到石油精炼、化学品生产和碳捕获等应用领域都存在对高效分离的需求。膜结构和材料是膜技术的关键，高性能膜结构和材料的关键技术突破将直接影响膜技术在实际应用中的推广。这促使人们对新型高性能分离膜的大力探索。膜性能的核心指标是选择性和通量，是许多化工过程中的关键共性问题，它们与膜的分离效果和运行成本密切相关。但是，选择性和渗透性（通量）是两个相互制约的因素，该问题限制了对膜的性能的进一步提高。

15 发明内容

本公开至少一个实施例提供一种多孔膜，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向；多孔膜包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布。

20 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端。

例如，将该两个相对的两端之一设为入液面，另一设为出液面，直通道贯穿多孔膜以使得入液面和出液面连通。

25 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道的内径尺寸设置为小于待阻隔物质的尺寸且大于或等于待透过物质的尺寸。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道的延伸方向与从所述两端之一（例如入液面）至另一（例如出液面）的跨膜方向的夹角小于 90° 。

30 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道的延伸方向与跨膜方向平行。

例如，本公开至少一个实施例提供的多孔膜中还包括导流结构，导流结构设置为限定出直通道的边界。

例如，本公开至少一个实施例提供的多孔膜中还包括基质膜，导流结构

嵌入在该基质膜中。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，导流结构包括多个管状结构，管状结构的内部的管道和相邻的管状结构之间的间隔空间用于构成直通道。

5 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，至少两个管状结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个直通道。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，管状结构的材料包括碳纳米管、氮化硼管和碳纤维中的一种或组合。

10 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，管状结构的直径为 0.1 nm~10 μ m，长度为 1 nm~10 mm。例如，相邻管状结构之间的间隔距离不大于 2 nm。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，导流结构包括多个片层结构，相邻的片层结构之间的间隔空间构成直通道。

15 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，至少两个片层结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个直通道。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，片层结构的材料包括墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼、黑磷、氮化硼、硅烯和锗烯中的一种或组合。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，片层结构的长、宽尺寸为 10 nm~1 mm，层间距为 0.1 nm~10 μ m。

20 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，入液面和出液面的间距为 5nm~10 mm。

本公开至少一个实施例提供一种根据多孔膜的制备方法，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向；多孔膜包括用于待透
25 过物质进入和透出的两个相对的两端，直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布，该制备方法包括：形成堆叠的薄膜；提供封装材料以对薄膜进行封装和固化处理；切割并研磨封装材料以暴露薄膜的两个相对的表面；以及从两个相对的对薄膜执行减薄工艺，以获得多孔膜；其中，两个相对的表面分别对应于上述相对的两端（入液面和出液面）。例如，在该多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端。

30 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，形成堆叠的薄膜包括：提供底膜并将其平铺到润湿的流动相过滤器的珐琅滤芯上并夹紧；注入分散液以进行抽真空过滤；以及将抽滤形成的膜放入 50 $^{\circ}$ C烘箱内使其进一步脱水，分散液脱水后形成薄膜。

35 例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，分散液包括氧化石墨烯。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，封装材料包括环氧树脂。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，减薄工艺包括机械研磨和离子减薄的一种或组合。

本公开至少一个实施例提供一种多孔膜的使用方法，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向；多孔膜包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端，直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布，该使用方法包括：将多孔膜置于包括正电荷和负电荷的离子的溶液槽中，在溶液的作用下，多孔膜发生电离，以使得直通道的表面带有电荷；多孔膜将溶液槽中的与直通道的电荷电性相同且尺寸小于直通道的内径的离子从两端之一（入液面）导入直通道，并使得进入直通道的离子从两端之另一（出液面）离开；多孔膜阻挡溶液槽中的与直通道的电荷电性相异且尺寸大于或等于直通道的内径的离子进入直通道。例如，在该多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的使用方法中，使得直通道的表面带有电荷的方法包括利用表面化学基团在溶液中电离产生电荷、通过化学修饰形成电荷或者通过辐照处理之后形成电荷。

附图说明

通过结合附图对本申请实施例进行更详细的描述，本申请的上述以及其他目的、特征和优势将变得更加明显。附图用来提供对本申请实施例的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请实施例一起用于解释本申请，并不构成对本申请的限制。在附图中，相同的参考标号通常代表相同部件或步骤。

图 1A 为本公开一些实施例提供的一种多孔膜的局部截面图；
图 1B 为本公开一些实施例提供的另一种多孔膜的局部截面图；
图 1C 为本公开一些实施例提供的另一种多孔膜的局部截面图；
图 1D 为本公开一些实施例提供的多孔膜的工作原理的示意图；
图 2 是一种多孔膜的结构及其工作原理的示意图；
图 3 是本公开一些实施例提供的多孔膜的截面 SEM 照片；
图 4 为本公开一些实施例提供的一种多孔膜的制备方法的过程图；
图 5 为本公开一些实施例提供的一种多孔膜的使用方法的过程图；
图 6 是本公开一些实施例提供的包括多孔膜的盐差能转化装置的结构示意图；

图 7 是图 6 所示实施例中的盐差能转化装置的输出功率图；
图 8 是本公开一些实施例提供的包括多孔膜的抽滤装置的结构示意图；
以及

图 9 是本公开一些实施例提供的包括多孔膜的离子截留装置的结构示意图。

具体实施方式

为使本公开实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本公开

实施例的附图，对本公开实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本公开的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本公开的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本公开保护的范围。

5 在纳米多孔膜中，选择性和渗透性（通量）是两个相互制约的因素，而且通过当前的新材料来制造膜的话，膜的选择性和渗透性的上限变化也并不大。

本公开至少一个实施例提供一种多孔膜及其制备方法、使用方法，至少可以解决上述技术问题。本公开的实施例提供的多孔膜包括多个直通道，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向；多孔膜包括用于
10 待透过物质进入和透出的两个相对的两端，直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布。在该多孔膜中，对待透过的物质而言，直通道的排布方式提供了极低的跨膜流阻，在物质（例如离子）透过多孔膜的过程中，会呈现短路径和低摩擦，从而使得多孔膜在具有较高的选择性的同时，还可以有较高的渗透性（通量）。

15 在本公开的实施例中，多孔膜的待透过物质、待阻隔物质可以包括原子、分子、离子、颗粒等的一种或组合。

例如，该相对的两端之一为多孔膜的入液面，该相对的两端之另一为多孔膜的出液面。直通道沿与从入液面至出液面的方向垂直的方向并列排布，直通道贯穿多孔膜以使得入液面和出液面连通。

20 在本公开至少一个实施例中，直通道贯穿多孔膜的两端。在该情况下，待透过的物质在入液面处即直接进入对应的直通道，且沿着该直通道穿过多孔膜，会呈现更短的路径和更低的摩擦，具有更高的渗透性（通量）。

下面，以直通道贯穿多孔膜的两端为例，结合附图对根据本公开至少一个实施例中的多孔膜及其制备方法、使用方法进行说明。

25 在本公开至少一个实施例中，如图 1A 所示，多孔膜 100 包括多个直通道 110，多个直通道 110 设置为具有同一延伸方向，以呈现有序排布。例如，多个直通道 110 排布为大致彼此平行。多孔膜 100 包括相对的入液面 101 和出液面 102，直通道 110 沿与从入液面 101 至出液面 102 的方向垂直的方向并列排布，直通道 110 贯穿多孔膜 100 以使得入液面 101 和出液面 102 连通。如此，在使
30 用多孔膜 100 时，物质（例如离子）可以从入液面 101 进入直通道 110，然后沿着直通道 110 移动至出液面 102，然后从出液面 102 离开多孔膜 100，由于直通道的形状大致为直线形，在该过程中，进入一个直通道 110 的物质会沿着同一个直通道 110 移动，不会出现因无序运动造成的阻力（摩擦）增大和移动距离增加的现象，即，多孔膜 100 对该物质呈现高的渗透性。

35 需要说明的是，在本公开的实施例中，物质能否通过多孔膜还需要考虑直通道的尺寸，直通道的内径尺寸设置为小于待阻隔物质的尺寸且大于或等于待透过物质的尺寸。如此，可以使得待透过的物质（例如离子）进入直通道。直通道的内径与多孔膜中用于形成直通道的具体结构（例如下述实施例中的管状结构、片层结构）有关，可以参见下述实施例中的相关说明，再次不做赘述。

在本公开的实施例中，建立空间直角坐标系以对各个结构的位置及方向进行说明。示例性的，如图 1A 所示，在该空间直角坐标系中，X 轴与多孔膜的跨膜方向平行，Y（未示出）轴和 Z 轴与入液面 101 和出液面 102 平行。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道的延伸方向与沿入液面至出液面的跨膜方向的夹角小于 90° 。示例性的，如图 1B 所示，多孔膜 100a 中的直通道 110a 的延伸方向（图中的箭头“→”）与跨膜方向（X 轴）的夹角为锐角，在该情况下，有利于物质（例如离子）主要在同一个直通道 110a 内移动。例如，该锐角越小，物质移动的距离越小，多孔膜 100a 的渗透性越高。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，直通道的延伸方向与跨膜方向平行。示例性的，如图 1A 所示，多孔膜 100 中的直通道 110 的延伸方向（图中的箭头“→”）与跨膜方向（X 轴）平行，在该情况下，从入液面 101a 至出液面 102a，物质（例如离子）基本会在同一个直通道 110 内移动，物质移动的距离与多孔膜 100 沿跨膜方向的尺寸相等，在尺寸固定的情况下，多孔膜 100 的渗透性会更高。

例如，本公开至少一个实施例提供的多孔膜中还包括导流结构，导流结构设置为限定出直通道的边界。示例性的，如图 1A 和图 1B，导流结构 120、120a 用于限定出直通道 110、110a，从而限定出物质（例如离子）移动的边界。

在本公开的实施例中，对导流结构的具体形状不做限制，可以根据需要进行设计。例如，在一些实施例中，导流结构可以设置为包括多个管状结构，通过管状限定物质的流动边界，从而限定出直通道。例如，在本公开另一些实施例中，导流结构可以设置为包括多个片层结构，通过片层隔离物质的流动边界，从而限定出直通道。下面，针对导流结构分别包括管状结构和片层结构的情况，对多孔膜的结构进行说明。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，导流结构包括多个片层结构，相邻的片层结构之间的间隔空间构成直通道。示例性的，如图 1A 所示，导流结构 120 由多个片层结构构成，直通道 110 位于相邻的片层结构之间。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，至少两个片层结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个直通道。示例性的，如图 1A 所示，沿 X 轴方向，多个片层结构排布在一条线上，如此，沿 Z 轴方向相邻的片层结构限定的间隔空间可以构成直通道 110。

需要说明的是，如果片层结构的尺寸足够大，或者多孔膜足够薄（沿着跨膜方向），一个片层结构即可以从入液面延伸至出液面，从而不需要将多个片层结构依次相连。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，片层结构的材料包括墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼、黑磷、氮化硼、硅烯和锗烯中的一种或组合，也可以为其它适用的材料，本公开的实施例对此不做限制。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，片层结构的长、宽尺寸为 $10\text{ nm} \sim 1\text{ mm}$ ，例如进一步为 100 nm 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 等，层间距为 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，例如进一步为 1 nm 、 10 nm 、 100 nm 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 等。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，导流结构包括多个管状结构，管状结构的内部的管道和相邻的管状结构之间的间隔空间构成直通道。示例性的，如图 1C 所示，多孔膜 100b 中的导流结构 120b 由多个管状结构构成，相邻的管状结构之间的间隔空间构成直通道 100b，管状结构的内部的管道构成直通道 100c。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，至少两个管状结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个直通道。示例性的，如图 1C 所示，管状结构的长度小于入液面 101b 至出液面 102b 的间距，多个管状结构排布在一条线上且前后相连，如此，该多个管状结构的内部管道也会彼此相连以形成直通道 100c。

需要说明的是，如果管状结构的长度足够大，或者多孔膜足够薄（沿着跨膜方向），一个管状结构即可以从入液面延伸至出液面，从而不需要将多个管状结构依次相连。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，管状结构的材料包括碳纳米管、氮化硼管和碳纤维中的一种或组合，也可以为其它适用的材料。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，管状结构的直径为 0.1 nm~10 μ m，例如进一步为 1 nm、10 nm、100 nm、1 μ m 等，长度为 1 nm~10 mm，例如进一步为 10 nm、100 nm、1 μ m、10 μ m、100 μ m、1 mm 等，相邻管状结构之间的间隔距离不大于 2 nm。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜中，入液面和出液面的间距为 5 nm~10 mm，例如进一步为 10 nm、100 nm、1 μ m、10 μ m、100 μ m、1 mm 等。

在本公开至少一个实施例中，多孔膜还包括基质膜，导流结构嵌入在该基质膜中。基质膜可以作为多孔膜的支撑材料，并可以将导流结构结合以固定在一起。示例性的，如图 1A 所示，多孔膜 100 包括基质膜 130，导流结构 120（例如片层结构）嵌入在该基质膜 130 的内部。该基质膜的材料可以为环氧树脂等。

图 1D 和图 2 示出了两种多孔膜的工作原理示意图，其中，图 1D 使用本公开的图 1A 所示实施例中的多孔膜，图 2 示出的多孔膜未完全使用本公开的技术方案进行设计，该两个多孔膜的导流结构都有片层结构（图中的带电荷片层）构成。在实际工艺中，不同层的片层结构之间的间隔（直通道的内径）可以进行设计，而同层的相邻片层之间的间隔距离难以调控。由图 1D 可以看出，带电荷片层之间形成直通道，而且该直通道用于使得物质（离子）流过，因此，通过工艺设置，很容易设计直通道的直径，使得直径小于直通道的内径的离子或者颗粒才能够进入直通道，在配合片层的电荷的情况下，可以使得所有直径小于直通道的内径且电性与片层的电荷相反的离子进入直通道，因此多孔膜的选择性非常高。由图 2 可以看出，离子需要通过同层的带电荷片层之间的间隙进入多孔膜，而该间隙的尺寸难以确定，如此，难以对适合尺寸的离子进行筛选，相比图 1D 所示的多孔膜，其选择性低。此外，与图 1D 所示的离子可以在多孔膜的直通道内单向移动相比，图 2 中的离子需要在多个片层的多个间隙之

间移动才能够贯穿多孔膜，无法做到单向移动且路径过长，图 1D 所示的多孔膜的渗透性会远高于图 2 所示的多孔膜的渗透性。

需要说明的是，在本公开上述示例中的附图示出的多孔膜为示意图，其真实结构可以参照图 3 所示的扫描电子显微镜（Scanning electron microscope，简称“SEM”）的照片可以如图 3 所示。在图 3 中，多孔膜的导流结构有片层结构构成。

本公开至少一个实施例提供一种根据多孔膜的制备方法，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向。多孔膜包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端，直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布。例如，在该多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端。该两个相对的两端之一为入液面，另一为出液面，直通道沿与从入液面至出液面的方向垂直的方向并列排布，直通道贯穿多孔膜以使得入液面和出液面连通。多孔膜的结构可以参见前述实施例中的相关说明，再次不做赘述。如图 4 所示，该制备方法包括：形成堆叠的薄膜；提供封装物质以对单个或者多个薄膜阵列进行封装和固化处理；切割并研磨封装材料以暴露薄膜的两个相对的表面；以及从两个相对的对薄膜执行减薄工艺，以获得多孔膜；其中，两个相对的表面对于入液面和出液面。在通过上述制备方法获得的多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端，提供了极低的跨膜流阻，在物质（例如离子）透过多孔膜的过程中，会呈现短路径和低摩擦，从而使得多孔膜在具有较高的选择性的同时，还可以有较高的渗透性（通量）。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，形成堆叠的薄膜包括：提供底膜并将其平铺到润湿的流动相过滤器的珐琅滤芯上并夹紧；注入分散液以进行抽真空过滤；以及将抽滤形成的膜放入 50 °C 烘箱内使其进一步脱水，分散液脱水后形成薄膜。示例性的，通过真空抽滤法制备由水平堆叠的氧化石墨烯（Graphene Oxide，简称“GO”）片层构成的薄膜：将底膜（例如，混合纤维素酯膜或聚碳酸酯膜等）平铺到润湿的流动相过滤器的珐琅滤芯上，然后盖好上层配套装置并用夹子（或其其它固定装置）夹紧。再注入合适量的 GO 分散液进行抽真空过滤，并将抽滤形成的膜放入 50 °C 烘箱内使其进一步脱水，形成排列致密的材料。例如，在本公开的实施例中，GO 分散液中的 GO 含量可以为 0.01 mg/ml-50 mg/ml，例如进一步为 0.1 mg/ml、1 mg/ml、10 mg/ml、20 mg/ml、30 mg/ml、40 mg/ml 等。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，分散液包括氧化石墨烯或其它合适的材料。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，封装材料包括环氧树脂或其它合适的材料。示例性的，在利用环氧树脂封装处理中，将制备好的材料裁剪成合适宽度（1 mm 到 4 mm）的长条状，借助亚克力板使裁剪好的片层垂直竖立在环氧树脂胶中，在紫外线灯下照射 5 min 便可固化。例如，该封装材料用于形成多孔膜的基质膜（可参见图 1A 中的基质膜 130）。

示例性的，在切割与研磨处理中，切割材料的多余部分，用砂纸湿法打磨

这个封装体，并使其两端暴露到空气中。这时便制备成 GO 片层垂直排列的高通量氧化石墨烯膜。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的制备方法中，减薄工艺可以包括机械研磨、离子减薄或其它合适的减薄方法。使用离子减薄仪进一步削

5 减薄膜（多孔膜）的厚度，可以增大其通量。

需要说明的是，在本公开的实施例中，通过上述制备方法获得的高通量多孔膜的孔隙率可达 20%~90%，例如进一步为。需要说明的是，在本公开的实施例中，可以在保持多孔膜的高通量的同时降低了对孔隙率的要求。在本公开的实施例中，物质主要

10 物质主要是在多孔膜的直通道内移动，从理想状态而言，物质可以不需要在不同的直通道之间移动，因此即便多孔膜的孔隙度不高，与当前的多孔膜相比，也会呈现更高通量的性能。

本公开至少一个实施例提供一种多孔膜的使用方法，该多孔膜包括多个直通道，该多个直通道设置为具有同一延伸方向。多孔膜包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端，直通道沿与两端之一至另一的方向垂直的方向并

15 列排布。例如，在该多孔膜中，直通道贯穿多孔膜的两端。该两个相对的两端之一为入液面，另一为出液面，直通道沿与从入液面至出液面的方向垂直的方向并列排布，直通道贯穿多孔膜以使得入液面和出液面连通。多孔膜的结构可以参见前述实施例中的相关说明，再次不做赘述。如图 5 所示，该使用方法包括：

20 将多孔膜置于包括正电荷和负电荷的离子的溶液槽中，在溶液的作用下，多孔膜发生电离，以使得直通道的表面带有电荷；多孔膜将溶液槽中的与直通道的电荷电性相同且尺寸小于直通道的内径的离子从入液面导入直通道，并使得进入直通道的离子从出液面离开；多孔膜阻挡溶液槽中的与直通道的电荷电性相异且尺寸大于或等于直通道的内径的离子进入直通道。在该多孔膜的使用方法中，因为直通道贯穿多孔膜的两端，提供了极低的跨膜流阻，在物质（例

25 如离子）透过多孔膜的过程中，会呈现短路径和低摩擦，从而使得多孔膜在具有较高的选择性的同时，还可以有较高的渗透性（通量）。

例如，在本公开至少一个实施例提供的多孔膜的使用方法中，使得直通道的表面带有电荷的方法包括利用表面化学基团在溶液中电离产生电荷、通过化学修饰形成电荷或者通过辐照处理之后形成电荷。

本公开至少一个实施例提供一种高通量的多孔膜设计方法，该方法的具体步骤可以如下：

由管状结构或片层结构组成多孔膜结构，管状结构或片层结构沿跨膜方向定向排布，构成贯穿多孔膜两端的直通道，直通道提供流体跨膜输运路径和跨膜流阻，同时管状结构或片层结构原子级别的平整界面（多孔膜为纳米多孔膜，

35 直通道使得流体有序移动而呈现高的平滑性能）和高孔隙率（20%~90%）为流体输运提供高流阻；直通道可采用最短（参考前述实施例中的相关说明，例如为入液面至出液面的距离）的流体跨膜输运路径；流体在孔道内（例如管状结构的管道）或层间传输（相邻管状结构或者相邻片层结构的间隙）的方向与跨膜方向一致，直通道的延伸方向与跨膜的方向小于 90°，单个直通道可以不需

要完全穿透多孔膜的两端，可由多个直通道前后相连形成跨膜的输运通道。片层结构采用二维片层结构，管状结构采用一维管状结构，一维管状结构组成多孔膜，流体在管道内部或管道之间传输，流体在空间的三个维度上，是一个二维受限空间内的一维传输，由二维片层结构组成多孔膜，流体在片层（片层结构）与片层之间输运或流动，流体在一维受限空间内传输；贯穿多孔膜两端的直通道由一维管状结构或二维片层结构组成，构成贯穿多孔膜两端的直通道。

例如，一维管状结构的直径为 $0.1\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，长度为 $1\text{ nm}\sim 10\text{ mm}$ ；二维片层结构的片径为 $10\text{ nm}\sim 1\text{ mm}$ ，层间距为 $0.1\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。贯穿多孔膜两端的直通道的厚度为 $5\text{ nm}\sim 10\text{ mm}$ 。一维管状结构包括但不限于碳纳米管、氮化硼管、碳纤维等；二维片层结构包括但不限于石墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼、黑磷、氮化硼、硅烯和锗烯等。

例如，在本公开的实施例中，一维管状结构和二维片层结构的制备方法包括但不限于物理剥离、静电自组装、片层堆叠、化学自组装、界面与多相自组装、旋涂法、真空抽滤、喷墨与喷雾法、溶胶-凝胶法、气相-溶液-固相法、声波降解法、溶剂热法、模板法、化学气相沉积法等中的一种。跨膜的内壁带电直通道结构的离子选择方式，包括阴离子选择性和阳离子选择性，选择性包括对离子、分子、颗粒等多种成分。

将多孔膜置于溶液槽中，在水溶液的作用下，多孔膜发生电离，使孔道表面带有电荷。发生电离后的纳米通道对携带同种电荷的离子产生排斥作用，从而阻碍离子进入孔道；极窄（例如不大于 2 nm ）的层间距对大于层间距尺寸的水合离子（以溶液的溶剂是水为例）产生空间尺寸上的限制作用，从而限制其通过，水溶液中的溶剂分子、离子和微粒在驱动力（例如异性电荷之间的引力、电场影响下的作用力或其它）的作用下，沿贯穿的直通道从多孔膜的一侧（例如入液面）到达另一侧（例如出液面）时，通过有限空间上的距离完成流体的输运。纳米通道（例如直通道）内表面携带的电荷，可以是材料表面自身携带的电荷，也可以是通过化学修饰或辐照处理之后形成的电荷，所携带的电荷可为正电荷也可以为负电荷。

高通量多孔膜的孔隙率可为 $20\%\sim 90\%$ 。

本公开的实施例中的高通量多孔膜都具有高离子选择性。将多孔膜置于特定溶液槽（根据具体的实施例决定溶液槽的类型）中，在水溶液的作用下，多孔膜会发生电离使孔道（孔隙，包括直通道）的表面带有电荷。根据库伦效应可知，发生电离后的纳米通道（直通道）会对携带同种电荷的离子产生排斥作用从而阻碍离子进入孔道；极窄（例如不大于 2 nm ）的层间距能对大于层间距尺寸的水合离子产生空间尺寸上的限制作用，从而限制其通过。溶液中的溶剂分子、离子和微粒在驱动力（例如异性电荷之间的引力、电场影响下的作用力或其它）的作用下，沿贯穿的直通道从膜的一侧（例如入液面）到达另一侧（例如出液面）时，仅需通过有限空间上的距离就可完成，大大提高了流体的输运速度。参见图 1D 和图 2，示出了二维片层沿跨膜方向定向排布的纳米多孔膜，图 2 示出了二维片层与跨膜方向垂直排布的纳米多孔膜，可以看出图 1D 的结

构更有利于流体的输运。

本发明利用二维材料片层或者一维管道，制备二维片层或者一维管道沿跨膜方向定向排布的纳米多孔膜。这样的纳米结构具有均一的层间距以及丰富的表面电荷（大于 0.1 mC m^{-2} ）提供了高离子选择性，同时二维片层原子级别的平整界面、贯穿的直孔道和高孔隙率为流体输运提供了极低的流阻，有望突破现有材料中渗透性-选择性的限制，其选择性来源于孔径或者层间距的空间位阻和物理尺寸效应、表面电荷效应、化学相互作用（包括氢键、形成新的化学配位键等）等。

本发明提供了一种高通量的多孔膜结构，该多孔膜由管状结构或片层结构组成，构成贯穿膜两端的直通道，提供了极低的跨膜流阻；这些直通道具有非常窄的孔径或层间距分布，提供了多孔膜的高选择性；该多孔膜还具有非常高的孔隙率提供了高通量。该高通量的多孔膜结构可广泛应用于正渗透过程、反渗透过程、渗透汽化过程、电渗析过程，还可以用于气体、液体、固体的过滤、分离、检测、盐差能转化、电池隔膜、质子交换膜、电渗析、膜吸收、膜萃取、膜蒸馏、膜反应器等体系中；其所具有的高通量性质在上述领域中有着重要意义。

本公开至少一个实施例提供一种装置，该装置包括上述实施例中的多孔膜。本公开的实施例对该装置的具体应用不做限制，可以根据需要进行设计，下面，在几个示例中，对装置的几种类型进行说明。

例如，在本公开的一个示例中，装置可以为盐差能-电能转化装置。

例如，该盐差能-电能转化装置中的多孔膜为二硫化钼高通量选择性膜，其材料可以为二硫化钼。二硫化钼高通量选择性膜的制备可以包括：利用超声细胞粉碎机制备片径均匀的二硫化钼分散液，采用真空抽滤二硫化钼分散液的方法，在纤维素膜或者核孔膜上形成所需的二维层状薄膜。由于二硫化钼片层所带的负电荷，在沉积过程中，二硫化钼片层在静电斥力的作用下自组装成层间距介于 $0.8 \sim 1.1 \text{ nm}$ 的多孔膜材料。经过进一步的高温热处理，制得核孔膜-二硫化钼复合材料。之后将样品用环氧树脂进行包埋，通过切片的方法将包埋过的单个二硫化钼纳米多孔材料加工成合适的尺寸，并组装成大面积的样品，最后通过对膜表面的研磨和减薄制得需要面积和厚度的样品（多孔膜）。

如图 6 所示，将二硫化钼高通量膜封装到溶液槽，在左侧溶液槽加入 500 mM NaCl 溶液，在右侧溶液槽加入 10 mM NaCl 溶液；在离子浓度梯度的驱动下，离子形成跨膜的净扩散导致净电流和电动势，并能够向外电路输出电能。需要说明的是，左、右侧的溶液槽中的溶液不限于 NaCl 溶液，而且该两个溶液槽中的溶液的类型也可以不同，本公开的实施例对此不做限制。

根据公式 $P_{\text{out}} = I^2 R$ ，可计算出该系统（装置）的输出功率。其中 P_{out} 为该系统的输出功率， I 为系统中的电流， R 为外电路中的负载电阻。

在保证溶液槽两端浓度不变的时候，通过调节外电路中负载电阻大小的方式可获得该系统中的最大输出功率，结果如图 7 所示。图 6 中，所用二硫化钼混合膜的厚度（沿垂直于纸面的方向）为 $250 \mu\text{m}$ ，有效膜面积（沿平行于纸面

的截面的面积)为 $1\text{ mm} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ 。示例性的,在图7中,通过调节外部电阻,输出功率最高可达 6.03 W m^{-2} 。

例如,在本公开的一个示例中,装置可以为海水淡化装置。

例如,该海水淡化装置中的多孔膜为氧化石墨烯高通量选择性膜。氧化石墨烯高通量选择性膜的制备可以包括:用旋涂法将氧化石墨烯的悬浊液均匀地涂抹在纤维素膜上,经过热处理后得到氧化石墨烯的多孔膜结构。制备好的氧化石墨烯膜的横截面透射电镜照片如图3所示。之后将样品用有机玻璃进行包埋,通过切片的方法将包埋好的单个纳米多孔材料加工成合适的尺寸,并组装成大面积的样品,最后通过对表面的研磨和减薄制得需要面积和厚度的样品;减薄后氧化石墨烯高通量膜的暴露端呈现出图3中的片层结构。

如图8所示,将氧化石墨烯多孔膜封装到抽滤槽中,在槽的入口室中添加不同盐度的NaCl溶液(盐溶液),并在抽滤端口处进行抽真空(如图中所示,通过抽气改变气压条件)。在外界大气压的作用下,水分子通过氧化石墨烯膜到达膜的另一侧,形成例如图8中所示的液态水,而 Na^+ 和 Cl^- 等水合离子由于氧化石墨烯层间距的空间限制作用,被阻隔在多孔膜外。该测试过程中,氧化石墨烯膜的有效面积为 4 cm^2 。当NaCl的浓度分别为0.8 wt%、3.5 wt%、4wt%和10wt%时,其所对应的截留率分别为99.3%、98%、97.5%和96%。

例如,在本公开的一个示例中,装置可以为分子筛装置,具有对不同离子的筛分作用。

例如,该分子筛装置中的多孔膜为高通量氧化石墨烯膜。如图9所示,将高通量氧化石墨烯膜置于两个溶液槽之间,氧化石墨烯膜的横截面透射电镜照片如图3所示。在左侧(进料端)的溶液槽装入30 mM的NaCl和 MgCl_2 混合液,在右侧(筛分端)的溶液槽装上纯水。氧化石墨烯膜的有效面积为 1 mm^2 。通过电压源对氧化石墨烯膜施加在0.01 V的跨膜电压,同时在膜两端施加1个大气压的压强差(压力施加的位置可如图9所示)。2小时后,右侧溶液槽里能够测得 Mg^{2+} 的浓度为1 mM,而 Na^+ 的浓度为0.01mM,说明氧化石墨烯膜在电场辅助下可以实现对不同离子的筛分。

以上所述仅为本公开的较佳实施例而已,并不用以限制本公开,凡在本公开的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换等,均应包含在本公开的保护范围之内。

权利要求书

1、一种多孔膜，包括：

多个直通道，设置为具有同一延伸方向；

其中，所述多孔膜包括用于待透过物质进入和透出的两个相对的两端，
5 所述直通道沿与所述两端之一至另一的方向垂直的方向并列排布。

2、根据权利要求 1 所述的多孔膜，其中，
所述直通道贯穿所述多孔膜的两端。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的多孔膜，其中，
所述直通道的内径尺寸设置为小于待阻隔物质的尺寸且大于或等于所
10 述待透过物质的尺寸。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的多孔膜，其中，
所述直通道的延伸方向与从所述两端之一至另一的跨膜方向的夹角小
于 90° 。

5、根据权利要求 4 所述的多孔膜，其中，
15 所述直通道的延伸方向与所述跨膜方向平行。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的多孔膜，还包括导流结构，其中，
所述导流结构设置为限定出所述直通道的边界。

7、根据权利要求 6 所述的多孔膜，还包括基质膜，其中，
所述导流结构嵌入在所述基质膜中。

8、根据权利要求 5 或 6 所述的多孔膜，其中，
20 所述导流结构包括多个管状结构，所述管状结构的内部的管道和相邻的
所述管状结构之间的间隔空间用于构成所述直通道。

9、根据权利要求 8 所述的多孔膜，其中，
至少两个所述管状结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个所述直
25 通道。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的多孔膜，其中，
所述管状结构的材料包括碳纳米管、氮化硼管和碳纤维中的一种或组合。

11、根据权利要求 8-10 中任一项所述的多孔膜，其中，
所述管状结构的直径为 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，长度为 $1\text{ nm} \sim 10\text{ mm}$ ，以及相
30 邻所述管状结构之间的间隔距离不大于 2 nm 。

12、根据权利要求 5 或 6 所述的多孔膜，其中，
所述导流结构包括多个片层结构，相邻的所述片层结构之间的间隔空间
构成所述直通道。

13、根据权利要求 12 所述的多孔膜，其中，
35 至少两个所述片层结构依次相连，以使得其中的管道连接为一个所述直
通道。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的多孔膜，其中，
所述片层结构的材料包括墨烯、氧化石墨烯、二硫化钼、黑磷、氮化硼、

硅烯和锗烯中的一种或组合。

15、根据权利要求 12-14 中任一项所述的多孔膜，其中，
所述片层结构的长、宽尺寸为 10 nm ~ 1 mm，层间距为 0.1 nm ~ 10 μm。

16、根据权利要求 15 所述的多孔膜，其中，

5 所述两端的间距为 5 nm ~ 10 mm。

17、一种根据权利要求 1-16 中任一项所述的多孔膜的制备方法，包括：
形成堆叠的薄膜；

提供封装材料以对所述薄膜进行封装和固化处理；

10 切割并研磨所述封装材料以暴露所述薄膜的两个相对的表面；以及
从所述两个相对的对面对所述薄膜执行减薄工艺，以获得所述多孔膜；
其中，所述两个相对的表面分别对应于所述相对的两端。

18、根据权利要求 17 所述的制备方法，其中，所述形成堆叠的薄膜包
括：

提供底膜并将其平铺到润湿的流动相过滤器的珐琅滤芯上并夹紧；

15 注入分散液以进行抽真空过滤；以及

将抽滤形成的膜放入 50°C 烘箱内使其进一步脱水，所述分散液脱水后
形成所述薄膜。

19、根据权利要求 18 所述的制备方法，其中，
所述分散液包括氧化石墨烯。

20 20、根据权利要求 17-19 中任一项所述的制备方法，其中，
所述封装材料包括环氧树脂。

21、根据权利要求 17-20 中任一项所述的制备方法，其中，
所述减薄工艺为机械研磨和离子减薄的一种或组合。

22、一种根据权利要求 1-16 中任一项所述的多孔膜的使用方法，包括：

25 将所述多孔膜置于包括正电荷和负电荷的离子的溶液槽中，在溶液的作用
下，所述多孔膜发生电离，以使得所述直通道的表面带有电荷；

所述多孔膜将所述溶液槽中的与所述直通道的电荷电性相同且尺寸小
于所述直通道的内径的所述离子从所述两端之一导入所述直通道，并使得进
入所述直通道的所述离子从所述两端之另一离开；以及

30 所述多孔膜阻挡所述溶液槽中的与所述直通道的电荷电性相异且尺寸
大于或等于所述直通道的内径的所述离子进入所述直通道。

22、根据权利要求 21 所述的使用方法，其中，

所述使得所述直通道的表面带有电荷的方法包括利用表面化学基团在
溶液中电离产生电荷、通过化学修饰形成电荷或者通过辐照处理之后形成电
35 荷。

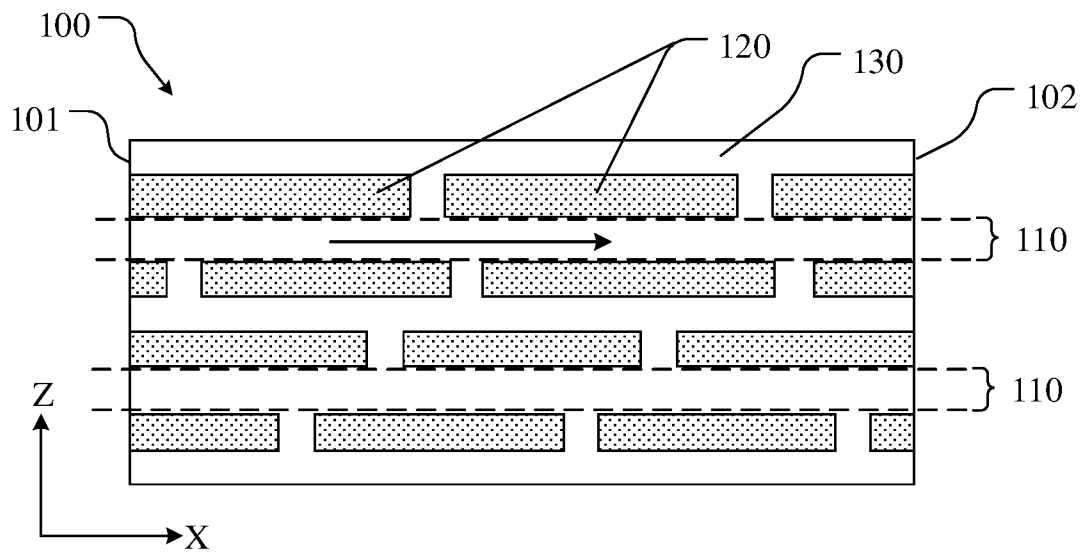


图 1A

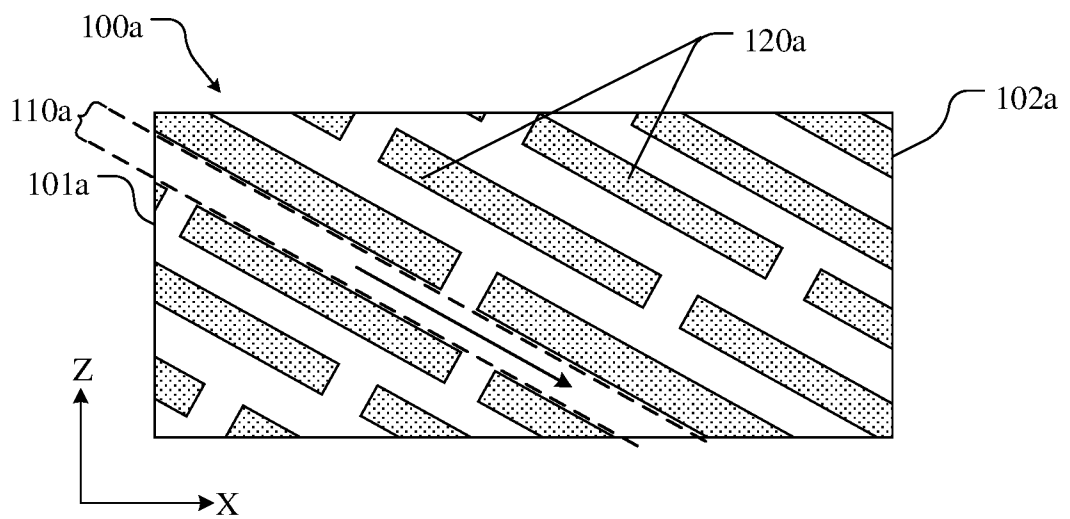


图 1B

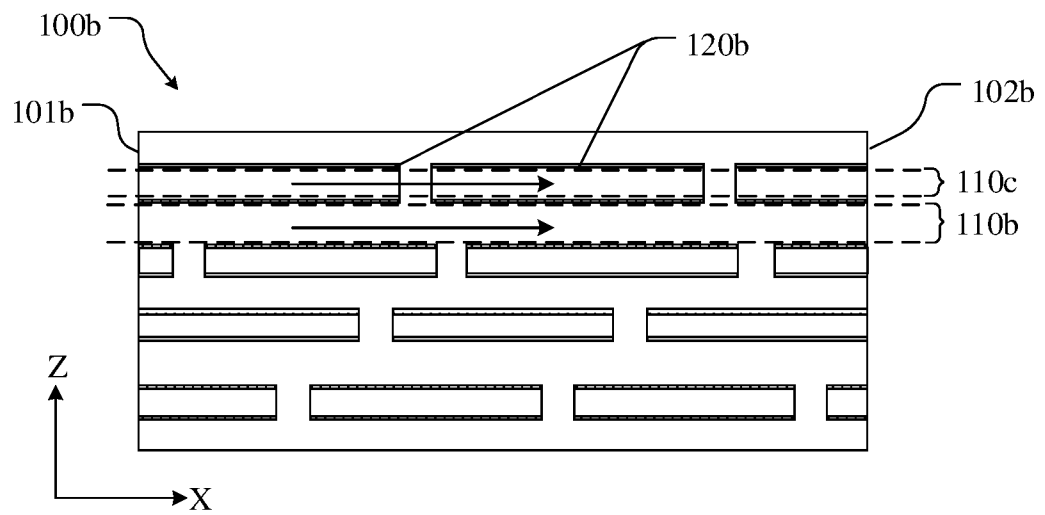


图 1C

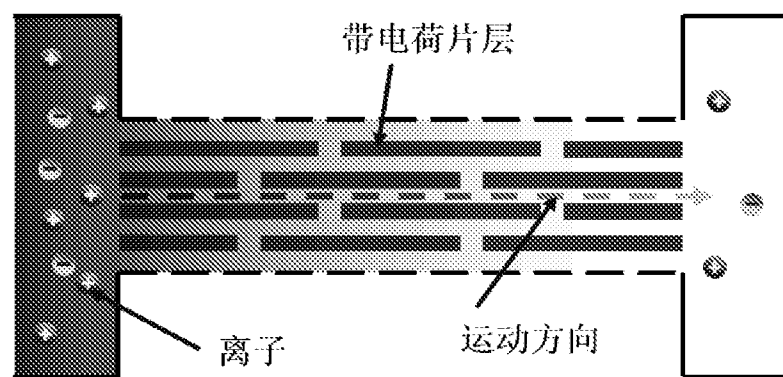


图 1D

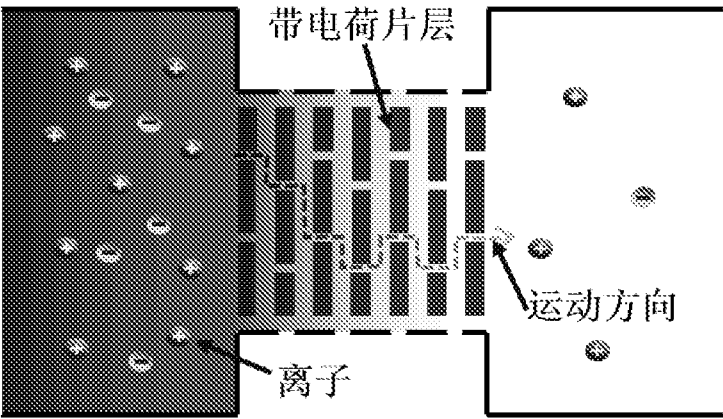


图 2

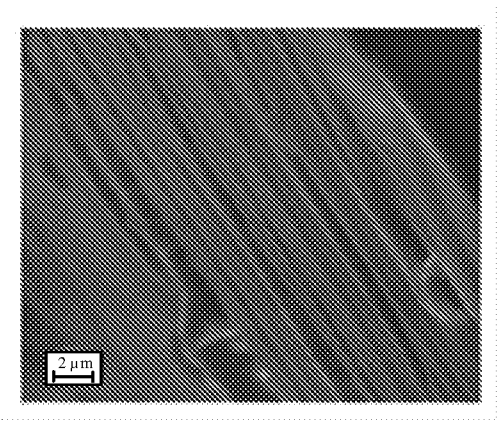


图 3

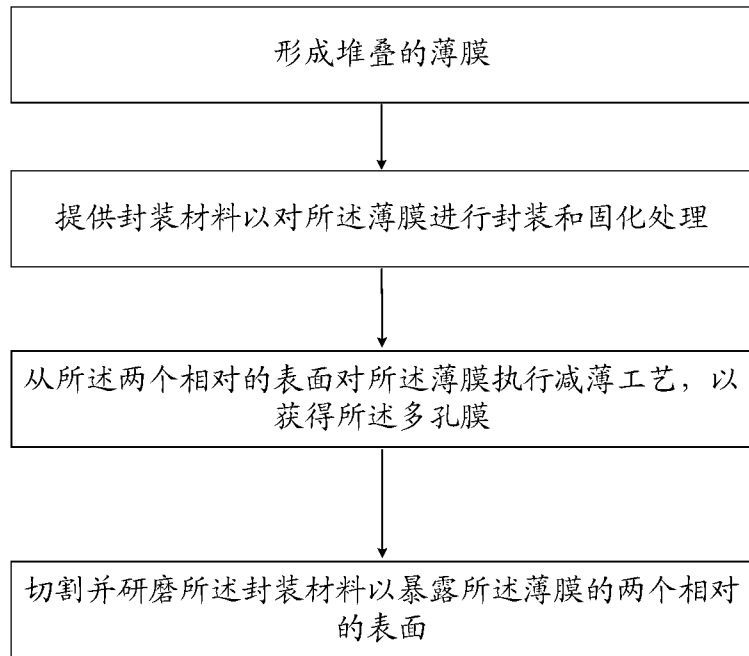


图 4

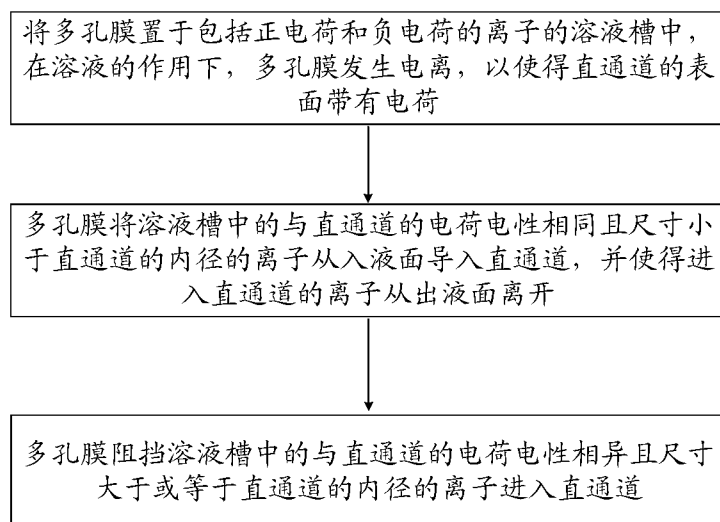


图 5

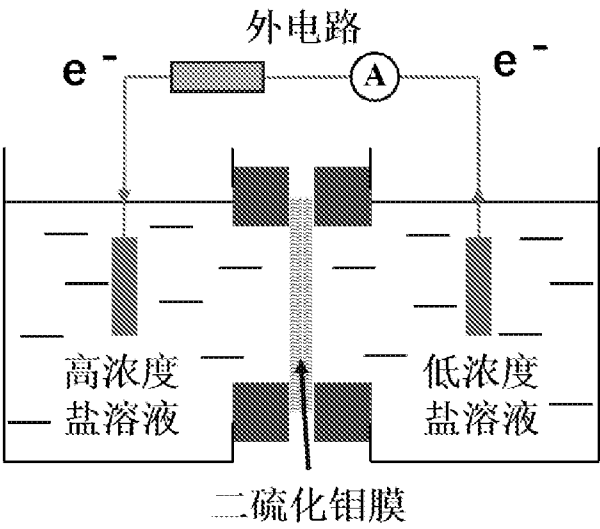


图 6

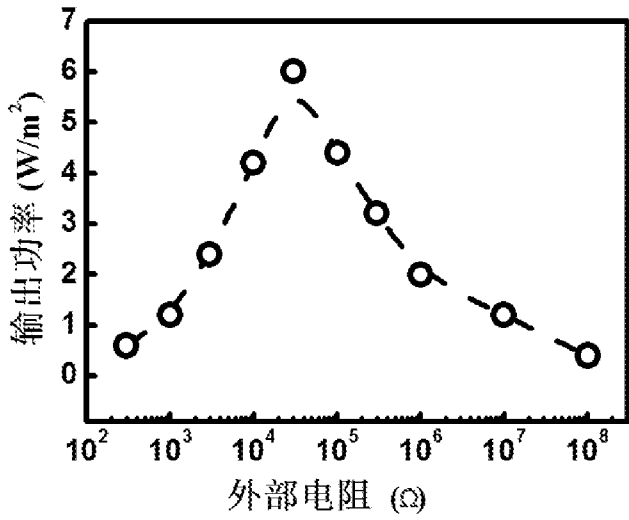


图 7

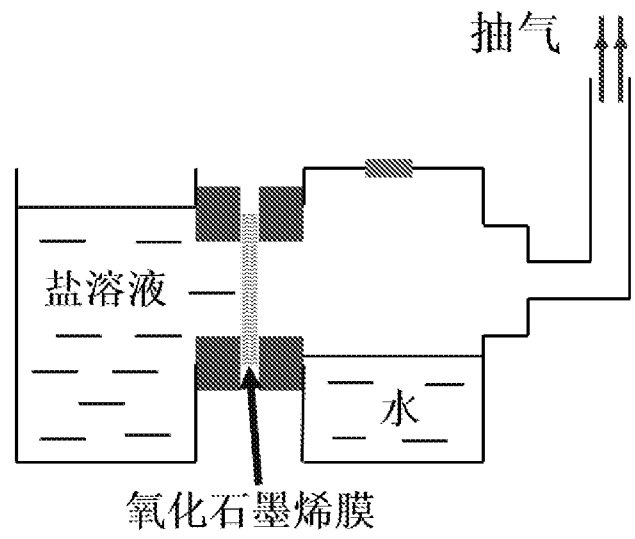


图 8

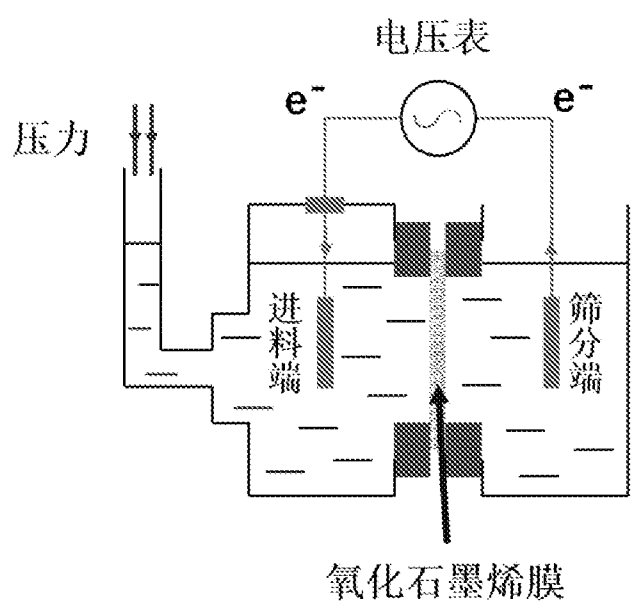


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/080374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/02(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/06(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)

B01D

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)

CNTEXT; VEN; CNABS; CNKI; Web of Science: 多孔膜, 通道, 通孔, 孔道, 膜, 碳纳米管, CNTs氮化硼管, 碳纤维, 石墨烯, 氧化石墨烯, 二硫化钼, 黑磷, 氮化硼, 硅烯, 锗烯, 堆叠, 层状, 片层, 片状, 膜, porous membrane, porous film, channel, passage, carbon nanotubes, BN nanotubes, boron nanotubes, boron tube?, carbon fiber, carbon fibre, graphene, graphene oxide, molybdenum disulfide, phosphorene, boron nitride, silicene, germanene, pile, pack, stack+, sheet, layer, laminar, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109772176 A (XIAMEN UNIVERSITY) 21 May 2019 (2019-05-21) description, paragraphs [0006-[0038], and figures 1-7	1-23
X	MAINAK, M. et al. "Mass Transport through Carbon Nanotube Membranes in Three Different Regimes: Ionic Diffusion and Gas and Liquid Flow" ACS Nano, Vol. 5, No. 5, 31 December 2011 (2011-12-31), page 3867, left column, paragraph 2 to page 3870, right column, paragraph 2, and figure 1	1, 2, 4, 5, 22, 23
X	《化工百科全书》编辑委员会 (Non-official translation: Editorial Committee of Chemical Encyclopedia). "膜 2.无机分离膜 (Non-official translation: Membrane 2. Inorganic Separation Membrane)" 化工百科全书 (Non-official translation: Chemical Encyclopedia), Vol. 11, 31 December 1996 (1996-12-31), p. 846, left column	1-5
A	CN 1774289 A (SOPHION BIOSCIENCE AS) 17 May 2006 (2006-05-17) entire document	1-22



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

11 May 2020

Date of mailing of the international search report

19 May 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/CN2020/080374**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106390748 A (TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-23
A	CN 104607069 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document	1-23
A	KR 20160076182 A (INHA-INDUSTRY PARTNERSHIP INSTITUTE) 30 June 2016 (2016-06-30) entire document	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/080374

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109772176	A	21 May 2019	None			
CN	1774289	A	17 May 2006	CN	100360217	C	09 January 2008
				WO	2004073822	A3	07 October 2004
				WO	2004073822	A2	02 September 2004
				GB	0303934	D0	26 March 2003
				US	2008073213	A1	27 March 2008
				EP	1601434	A2	07 December 2005
CN	106390748	A	15 February 2017	CN	106390748	B	19 March 2019
CN	104607069	A	13 May 2015	CN	104607069	B	28 September 2016
KR	20160076182	A	30 June 2016	KR	101670260	B1	28 October 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/080374

A. 主题的分类 B01D 69/02(2006.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; B01D 71/06(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) B01D 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)) CNTXT;VEN;CNABS;CNKI;Web of Science:多孔膜, 通道, 通孔, 孔道, 膜, 碳纳米管, CNTs氮化硼管, 碳纤维, 石墨烯, 氧化石墨烯, 二硫化钼, 黑磷, 氮化硼, 硅烯, 锗烯, 堆叠, 层状, 片层, 片状, 膜, porous membrane, porous film, channel, passage, carbon nanotubes, BN nanotubes, boron nanotubes, boron tube?, carbon fiber, carbon fibre, grphene, graphene oxide, molybdenum disulfide, phosphorene, boron nitride, silene, germanene, pile, pack, stack+, sheet, layer, laminar, membrane																				
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 109772176 A (厦门大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 说明书第[0006-[0038]段以及图1-7</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Mainak Majumder 等. "Mass Transport through Carbon Nanotube Membranes in Three Different Regimes: Ionic Diffusion and Gas and Liquid Flow" ACS nano, 第5卷, 第5期, 2011年 12月 31日 (2011 - 12 - 31), 3867页左栏第2段至3870页右栏第2段以及图1</td> <td>1-2, 4-5, 22-23</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>《化工百科全书》编辑委员会. "膜 2. 无机分离膜" 化工百科全书, 第11卷, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第846页左栏</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1774289 A (索菲昂生物科学有限公司) 2006年 5月 17日 (2006 - 05 - 17) 全文</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106390748 A (天津工业大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-23</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 109772176 A (厦门大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 说明书第[0006-[0038]段以及图1-7	1-23	X	Mainak Majumder 等. "Mass Transport through Carbon Nanotube Membranes in Three Different Regimes: Ionic Diffusion and Gas and Liquid Flow" ACS nano, 第5卷, 第5期, 2011年 12月 31日 (2011 - 12 - 31), 3867页左栏第2段至3870页右栏第2段以及图1	1-2, 4-5, 22-23	X	《化工百科全书》编辑委员会. "膜 2. 无机分离膜" 化工百科全书, 第11卷, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第846页左栏	1-5	A	CN 1774289 A (索菲昂生物科学有限公司) 2006年 5月 17日 (2006 - 05 - 17) 全文	1-22	A	CN 106390748 A (天津工业大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-23
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 109772176 A (厦门大学) 2019年 5月 21日 (2019 - 05 - 21) 说明书第[0006-[0038]段以及图1-7	1-23																		
X	Mainak Majumder 等. "Mass Transport through Carbon Nanotube Membranes in Three Different Regimes: Ionic Diffusion and Gas and Liquid Flow" ACS nano, 第5卷, 第5期, 2011年 12月 31日 (2011 - 12 - 31), 3867页左栏第2段至3870页右栏第2段以及图1	1-2, 4-5, 22-23																		
X	《化工百科全书》编辑委员会. "膜 2. 无机分离膜" 化工百科全书, 第11卷, 1996年 12月 31日 (1996 - 12 - 31), 第846页左栏	1-5																		
A	CN 1774289 A (索菲昂生物科学有限公司) 2006年 5月 17日 (2006 - 05 - 17) 全文	1-22																		
A	CN 106390748 A (天津工业大学) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-23																		
☒ 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 2020年 5月 11日		国际检索报告邮寄日期 2020年 5月 19日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		受权官员 雷军 电话号码 62084747																		

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 104607069 A (清华大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-23
A	KR 20160076182 A (INHA IND PARTNERSHIP INST) 2016年 6月 30日 (2016 - 06 - 30) 全文	1-23

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/080374

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	109772176	A	2019年 5月 21日	无	
CN	1774289	A	2006年 5月 17日	CN	100360217 C 2008年 1月 9日
				WO	2004073822 A3 2004年 10月 7日
				WO	2004073822 A2 2004年 9月 2日
				GB	0303934 D0 2003年 3月 26日
				US	2008073213 A1 2008年 3月 27日
				EP	1601434 A2 2005年 12月 7日
CN	106390748	A	2017年 2月 15日	CN	106390748 B 2019年 3月 19日
CN	104607069	A	2015年 5月 13日	CN	104607069 B 2016年 9月 28日
KR	20160076182	A	2016年 6月 30日	KR	101670260 B1 2016年 10月 28日