

(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
2024 年 7 月 18 日 (18.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/148593 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 67/00 (2006.01) **H01L 27/15** (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) **B01D 61/28** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/072027
- (22) 国际申请日: 2023 年 1 月 13 日 (13.01.2023)
- (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]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 孙猛 (SUN, Meng); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 肖彭誉 (XIAO, Pengyu); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 曲久辉 (QU, Jiuhui); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司等 (BEIJING EAST IP LTD. et al.); 中国北京市东城区东长安街 1 号东方广场东方经贸城东 2 座 1601 室, Beijing 100738 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** SINGLE-SIDED BIPOLAR ELECTROCHEMICAL MEMBRANE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 单面双极的电化学膜及其制备方法和应用

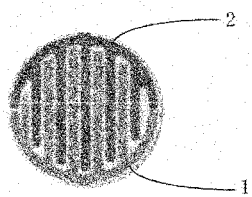


图 6

(57) **Abstract:** The present application relates to a single-sided bipolar electrochemical membrane, a preparation method therefor and a use thereof. The preparation method for the electrochemical membrane comprises the following steps: a) providing a base membrane; b) attaching, to the surface of one side of the base membrane, a mold prepared according to complementary patterns of an anode and a cathode; and c) respectively loading an anode material and a cathode material on the surface of the same side of the base membrane by means of the mold, so as to obtain an electrode layer formed by the anode and the cathode. According to the electrochemical membrane of the present application, there is no need to provide a counter electrode additionally, the finished membrane is simple to replace, and the distance between the cathode and the anode is small, so that current density higher than that of a conventional double-sided bipolar electrochemical membrane can be obtained at the same voltage without affecting the basic function of membrane filtration, the energy consumption required by reaction is reduced, the reaction rate is increased, and the electrochemical filtration-based water purification and anti-pollution effects are improved.

(57) **摘要:** 本申请涉及一种单面双极的电化学膜及其制备方法和应用。电化学膜的制备方法包括以下步骤: a) 提供基底膜; b) 将依据阳极和阴极互补图案制备的模具贴合在基底膜的一侧表面; c) 通过模具分别将阳极材料和阴极材料负载于基底膜的同一侧表面, 得到由阳极和阴极形成的电极层。本申请电化学膜无需增设对电极, 成品膜更换简单, 且阴、阳两极间距近, 可在相同电压下获得比常规的双面双极电化学膜更高的电流密度, 不影响膜过滤基本功能, 降低反应所需能耗并加快反应速率, 提高电化学过滤净水和抗污染效果。

单面双极的电化学膜及其制备方法和应用

技术领域

本申请涉及膜技术领域，具体涉及一种单面双极的电化学膜及其制备方法和应用。

背景技术

电化学与膜分离耦合技术增强了非均相电化学反应传质效率和膜分离效率，大幅提升了电化学反应速率和膜分离性能。新兴的电化学膜可作为一种穿流式电极膜，在过滤过程中的膜表面原位引发电化学氧化还原反应。电化学膜还具有抗有机和生物污染及自净除污功能。在通电条件下，电化学膜可排斥水中带同种电荷的离子、分子和颗粒；可生成氧化性自由基用于去除沉积在膜表面有机污染物和微生物膜；可电解水产微气泡用于膜清洗和自净，有效延长膜使用寿命。

目前，电化学膜包括单面单极和双极双面两类电化学膜：单面单极的电化学膜需要额外增设对电极，提高了膜组件设计难度，也没有充分发挥对电极的功能，降低了电化学膜的实用性；双极双面电化学膜可在膜两侧分别进行氧化和还原反应，阴阳极协同作用可提高电化学氧化还原反应效率，甚至提高电化学反应产物的选择性。但双面双极电化学膜两极间还存在一定厚度的基底膜材料，这层材料往往导电性差，增大了电子在膜阴、阳两面间传输距离，降低电流传导效率，造成高能耗。

发明内容

本申请的目的是提供一种单面双极的电化学膜及其制备方法和应用，以解决电化学膜水处理能耗成本高的技术问题。

一方面，本申请实施例提出了一种单面双极的电化学膜的制备方法。单面双极的电化学膜的制备方法包括以下步骤：

a) 提供基底膜；
b) 将依据阳极和阴极互补图案制备的模具贴合在基底膜的一侧表面；
c) 通过模具分别将阳极材料和阴极材料负载于基底膜的同一侧表面，
得到由阳极和阴极形成的电极层。

根据本申请实施例的一个方面，基底膜为陶瓷膜、阳极氧化铝膜、聚四氟乙烯膜、聚酰胺膜或聚砜膜。

根据本申请实施例的一个方面，阳极材料和阴极材料分别包括过渡金属和非金属中的一种或两种。

根据本申请实施例的一个方面，电极层的厚度为 50~200 nm。

根据本申请实施例的一个方面，阳极材料和阴极材料分别通过物理气相沉积法、真空抽滤法负载于基底膜上。

根据本申请实施例的一个方面，物理气相沉积法采用磁控溅射，磁控溅射满足如下 (1) ~ (4) 中的一个或几个：

- (1) 磁控溅射的靶体与基底膜的角度呈 30~60 度，距离为 5~20cm；
- (2) 磁控溅射的溅射室压力 $\leq 10^{-7}$ Pa；
- (3) 磁控溅射的施加偏压为 40W~70W；
- (4) 磁控溅射的沉积速率为 1~10 nm/min。

根据本申请实施例的一个方面，步骤 c) 包括：

将碳纳米管分散于溶剂中，制备得到纳米碳管悬浮液；

将纳米碳管悬浮液通过真空过滤复合于基底膜的阳极区域或阴极区域；

通过真空过滤洗去膜表面的溶剂；

干燥得到阳极或阴极。

根据本申请实施例的一个方面，纳米碳管悬浮液满足如下 (1) ~ (3) 中的一个或几个：

- (1) 纳米碳管的外径为 13~18 nm，长度为 1~12 μm ；
- (2) 纳米碳管悬浮液的浓度为 0.4~1mg/mL；
- (3) 纳米碳管悬浮液经过 10~20 min 超声处理得到。

另一方面，本申请实施例还提供了一种电化学膜。电化学膜包括基底膜和电极层，基底膜包括相背对设置的第一表面和第二表面；电极层包括

间隔形成的阳极和阴极，且阳极和阴极均设置于基底膜的第一表面。

本申请实施例第三方面提供一种电化学膜在废水处理或饮用水净化中的应用，电化学膜为如前述任一制备方法得到的电化学膜或前述电化学膜。

本申请实施例提供的一种单面双极的电化学膜及其制备方法和应用，通过将依据阳极和阴极互补图案制备的模具贴合在基底膜的一侧表面，采用该模具将阳极材料和阴极材料分别负载于基底膜的同一侧表面，制备得到单面双极电化学膜。单面双极电化学膜无需增设对电极，成品膜更换简单，且阴、阳两极间距近，可在相同电压下获得比常规的双面双极电化学膜更高的电流密度，降低反应所需能耗并加快反应速率。

附图说明

从下面结合附图对本申请的具体实施方式的描述中可以更好地理解本申请，其中，通过阅读以下参照附图对非限制性实施例所作的详细描述，本申请的其它特征、目的和优点将会变得更明显，相同或相似的附图标记表示相同或相似的特征。

图1为本申请实施例1提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图2为本申请实施例1提供的电化学膜未喷涂区域（阳极和阴极之间的间隙）的扫描电镜图；

图3为本申请实施例1提供的电化学膜喷涂区域（阴、阳极）的扫描电镜图；

图4为本申请实施例1提供的电化学膜不同分区的电阻率测试图；

图5为本申请实施例1提供的电化学膜电过滤下对微污染物的降解效率图；

图6为本申请实施例2提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图7为本申请实施例3提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图8为本申请实施例4提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式

示意图；

图 9 为本申请实施例 5 提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图 10 为本申请实施例 6 提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图 11 为本申请实施例 7 提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图 12 为本申请实施例 8 提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图；

图 13 为本申请实施例 9 提供的电化学膜表面的阴、阳极涂层布置样式示意图。

附图标记说明：阳极 1，阴极 2。

具体实施方式

下面将详细描述本申请的各个方面的特征和示例性实施例。下面的详细描述中公开了许多具体细节，以便全面理解本申请。但是，对于本领域技术人员来说，很明显的是，本申请可以在不需要这些具体细节中的一些细节的情况下实施。下面对实施例的描述仅仅是为了通过示出本申请的示例来提供对本申请的更好的理解。本申请决不限于下面所提出的任何具体配置和算法，而是在不脱离本申请的精神的前提下覆盖了元素、部件和算法的任何修改、替换和改进。在附图和下面的描述中，没有示出公知的结构和技术，以便避免对本申请造成不必要的模糊。

为了更好地理解本申请，下面结合图 1 至图 13 对本申请实施例提供的单面双极的电化学膜及其制备方法和应用进行详细描述。

本申请第一方面的实施方式提供一种单面双极的电化学膜的制备方法，包括以下步骤：

- a) 提供基底膜；
- b) 将依据阳极和阴极互补图案制备的模具贴合在基底膜的一侧表面；
- c) 通过模具分别将阳极材料和阴极材料负载于基底膜的同一侧表面，

得到由阳极和阴极形成的电极层。

本申请实施例通过在基底膜的同一侧表面制备阳极和阴极，得到单面双极电化学膜，可用于水质净化和膜污染的控制。与常规的单面单极和双面双极电化学膜相比，单面双极电化学膜无需设置对电极，成品膜更换简单，实用性高，且相比双面双极电化学膜，阴、阳两极间距近，可在相同外加电压条件下产生更高的电流密度，不影响膜过滤基本功能，降低反应所需能耗并加快反应速率，提高电化学过滤净水和抗污染效果。本申请实施例的电化学膜不限于处理工业企业污废水，还可用于净化对水质要求高的饮用水。

根据不同的功能需求，可将基底膜设计为微滤、超滤、纳滤或反渗透膜。在步骤 a) 中，可对基底膜进行预处理，包括以下步骤：采用去离子水对基底膜清洗 1~10 次以上，然后在去离子水中浸泡 2~24 小时以上，对于无机的基底膜，取出基底膜后经干燥处理；对于有机的基底膜，将基底膜持续浸泡在去离子水中并置于 1~4℃ 下储存。基底膜的预处理去除了基底膜表面的杂质，避免影响电化学膜的性能。

在步骤 b) 中，依据电化学反应原理设计膜表面的阴、阳极分布，例如若进行电化学氧化反应，制备的电化学膜阳极占比应高于阴极，若进行阴、阳极协同的电化学催化反应，制备的电化学膜阴、阳极各占总电极面积的二分之一。依据阴、阳极互补图案制备模具，该模具可采用不锈钢材质模具，将制备的模具紧密贴合在基底膜的一侧表面。

在一些实施例中，基底膜采用陶瓷膜或阳极氧化铝膜，陶瓷膜和阳极氧化铝膜为无机膜，具有一定机械强度和绝缘特性，能够提高电化学膜的抗冲击能力，且有效防止阴阳两极连通短路。在一些实施例中，采用非对称多孔结构的陶瓷膜或阳极氧化铝膜，可有效提高传质效率进而提升反应速率。基底膜的厚度可设置为 100 μm ~10.0 mm。

在另一些实施例中，基底膜采用聚四氟乙烯膜、聚酰胺膜或聚砜膜，聚四氟乙烯膜、聚酰胺膜或聚砜膜为有机膜，具有绝缘特性，且具有可弯折的韧性，可用于设计中空纤维或卷式导电膜。

阳极材料和阴极材料分别包括过渡金属和非金属中的一种或两种，例

如金、银、铂、钯、铱、铜、铁等及其一些合金，过渡金属是电的良导体，还具有抗氧化、抗腐蚀、超电压低、不钝化等一个或若干个特性。非金属可采用碳材料作为电极材料，例如碳纳米管、石墨等。

电极层的厚度可以为 50~200 nm，既能保证电极氧化还原或催化性能，又能减小电化学膜的厚度尺寸。可根据降解的不同污染物对象选择电极层的具体厚度。

阳极材料和阴极材料分别通过物理气相沉积法、真空抽滤法负载于基底膜上。物理气象沉积法可包括真空蒸镀、磁控溅射等方法，是一种成熟的表面镀膜技术，可形成均匀的催化表面。真空蒸镀，简称蒸镀，是指在真空条件下，采用一定的加热蒸发方式蒸发镀膜材料（或称膜料）并使之气化，粒子飞至基片表面凝聚成膜的工艺方法。真空蒸镀具有成膜方法简单、薄膜纯度和致密性高、膜结构和性能独特等优点。磁控溅射具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点。真空抽滤法可将阳极或阴极材料复合于基底膜上，真空抽滤向膜表面复合纳米碳管的方法操作简单，无需大型物理溅射仪器，操作简便。可以理解的是，本领域技术人员可根据不同污染物的降解效率需求选择相应的电极材料以及电极层的制备方法。

在一些实施例中，物理气象沉积法采用磁控溅射，磁控溅射满足如下

(1) ~ (4) 中的一个或几个：

- (1) 磁控溅射的靶体与基底膜的角度呈 30~60 度，距离为 5~20cm；
- (2) 磁控溅射的溅射室压力 $\leq 10^{-7}$ Pa；
- (3) 磁控溅射的施加偏压为 40W~70W；
- (4) 磁控溅射的沉积速率为 1~10 nm/min。

钯、铂、金等贵金属可通过磁控溅射的方式负载于基底膜上，钯、铂、金等贵金属在催化方面表现出高活性，这些高导电率的贵金属纳米粒子还可以有效保证电化学过滤过程中的高效性、稳定性和持续性，溅射过程中贵金属颗粒可以渗入膜孔径内，较深的内部孔隙溅射保证了催化反应不仅在膜表面发生，同时也在内部多孔膜结构进行反应，孔隙内的微纳米空间限域下的催化反应有望改变反应路径并提高产物选择性。

在另一些实施例中，步骤c)包括：将碳纳米管分散于溶剂中，制备得到纳米碳管悬浮液；将纳米碳管悬浮液通过真空过滤复合于基底膜的阳极区域或阴极区域；通过真空过滤洗去膜表面的溶剂；干燥得到阳极或阴极。碳纳米管可通过真空抽滤法复合在基底膜上，碳纳米管具有高亲水性和导电性，防止疏水碳纳米管带来的疏水性膜污染。在电过滤过程中，纳米碳管膜阳极可将水中氯离子原位氧化为包括氯自由基在内的多种含氯活性物种，一方面起到选择性将氨氮氧化为氮气的作用，另一方面可实现膜表面自净。

在本申请第一方面的前述任一实施方式中，纳米碳管悬浮液满足如下(1)~(3)中的一个或几个：

- (1) 纳米碳管的外径为 13~18 nm，长度为 1~12 μm ；
- (2) 纳米碳管悬浮液的浓度为 0.4~1mg/mL；
- (3) 纳米碳管悬浮液经过 10~20 min 超声处理得到。

具体可将碳纳米管超声分散在 DMSO（二甲基亚砜）溶剂中得到纳米管悬浮液。

本申请第二方面提供一种电化学膜。电化学膜采用上述任意一种方法制备得到，电化学膜包括基底膜和电极层，基底膜包括相背对设置的第一表面和第二表面；电极层包括间隔形成的阳极和阴极，且阳极和阴极均设置于基底膜的第一表面，即阳极和阴极位于基底膜的同一表面，形成单面双极电化学膜，单面双极电化学膜的有益效果已在上文中描述，在此不再赘述。

本申请第三方面提供一种电化学膜在废水处理或饮用水净化的应用，电化学膜为如前述任一制备方法得到的电化学膜或前述电化学膜。

实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

实施例 1

实施例 1 的单面双极的电化学膜包括以 TiO_2 和 ZrO_2 为主要成分的陶瓷超滤膜以及设置在陶瓷膜一侧的电极层，陶瓷膜的截留分子量为 300 ± 20 kDa，直径为 50 ± 3 mm，厚度为 3 ± 0.2 mm，电化学膜的有效面积（膜表面可以喷涂的面积）为 78.5 cm^2 ，电极层如图 1 所示，电化学膜有效表面积阴极 2 图层面积占膜表面积的 44%，阳极 1 图层占 44%，另约有 2% 膜表面积不喷涂。

实施例 1 的单面双极电化学膜材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 25 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面（电极材料沉积时须使模具紧密贴合陶瓷膜）；

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜的阴、阳极依次溅射钼、铂金属。先将陶瓷超滤膜置于硅支架上，陶瓷超滤膜基板的上表面（过滤时面向进料液的表面）面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 30° ，距离 15 cm。保持溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 50 W，沉积速率为 5 nm/min ，利用石英测厚仪控制溅射厚度为 70 nm，得到如图 1 布置样式的单面双极电化学膜。

经测试，通过磁控溅射方式制备的实施例 1 的单面双极陶瓷膜的孔径为 30 nm~40 nm，在 0.5 bar 跨膜压差下纯水通量为 80 LMH，符合超滤膜的基本特征。

图 2 为本申请实施例 1 提供的电化学膜未喷涂区域（阳极和阴极之间的间隙）的扫描电镜图；图 3 为本申请实施例 1 提供的电化学膜喷涂区域（阴、阳极）的扫描电镜图。通过扫描电子显微镜可以观察喷涂前后的膜表面颗粒形貌差异，如图 2 所示，未喷涂区域导电性极差，这是由于 TiO_2 、 ZrO_2 基底不导电所致，因此在电镜观察下较为模糊，且表面颗粒形状多为块体结构。相对比下，如图 3 所示，喷涂区域导电性较好，图像清晰易于观察，表面镀层为球状结构，能观察到一定的孔隙结构。

为证明单面双极两级之间的分割成功及单极的良好导电性，即所制备的单面双极膜中阴极、阳极均应具备良好的导电性，但阴阳双极之间需要保证镀层不导通，以避免在通电过程中出现阴阳双极的短路现象。以实施例 1 为例，使用万用表对单面双极不同区域电阻值进行确定，得到结果如图 4 所示。基底陶瓷膜电阻率无限大，这是由于 TiO_2 、 ZrO_2 不导电所导致的，单独一级（阳极或阴极）的电阻率为 $59.4 \Omega/\text{cm}$ ，而阴极和阳极之间的电阻率为 $26.2 \text{ M } \Omega/\text{cm}$ ，电阻率极大，接近原始的基底陶瓷膜。因此，可以证明通过此方式制得的单面双极膜的阴阳极不导通得以实现。其他实施例中进行类似的测试，得到的结果与

将实施例 1 的单面双极膜应用于水环境中微污染物的去除，具体方法如下：用烧杯取 200 mL 水并加入 2 mg 磺胺甲恶唑（SMX）、0.117 g NaCl，在磁力搅拌器中搅拌使其溶解混合均匀得到 SMX 母液。在进行膜电过滤前，将得到的单面双极膜置于超纯水中浸泡 1 h 保证其孔隙完全充满水，将其置于错流膜过滤装置，用钛片连接金属膜表面与电源导线，使用直流电源恒压模式，向实施例 1 电化学膜的两极施加 1.6 V 电压，38 min 内单面双极电化学膜电过滤作用下，可产生 $0.09 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，对 $10 \mu\text{M}$ 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 89.7%，能耗为 10.4 Wh。而相同条件下，双面双极电化学膜可产生 $0.07 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度，对 $10 \mu\text{M}$ 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 82.9%，能耗为 13.3 Wh。实施例 1 的单面双极的电化学膜可产生更高的电流密度，且能降低反应所需能耗，提高去污效果。以实施例 1 为例对环境水体中典型污染物进行电催化降解测试，在实际 400 mL 分别含有 20 mM 对氯酚、刚果红、环丙沙星的水中进行电过滤测试，跨膜压差为 0.5 bar，错流流量为 0.4 L/min，过滤出水全回流，在不同时间下对反应池内污染物的浓度进行测试，得到降解结果情况如图 5 所示。即可以普遍证明通过该实施例制备的系列单面双极膜可以对多种污染物都表现出良好的催化去除能力。

实施例 2

实施例 2 的单面双极的电化学膜包括以 TiO_2 和 ZrO_2 为主要成分的陶瓷超滤膜以及设置在陶瓷膜一侧的电极层，陶瓷膜的截留分子量为 $300 \pm$

20 kDa, 直径为 50 ± 3 mm, 厚度为 3 ± 0.2 mm, 电化学膜的有效面积(膜表面可以喷涂的面积)为 78.5 cm^2 , 电极层如图 6 所示, 电化学膜有效表面积阴极 2 图层层面积占膜表面积的 44%, 阳极 1 图层层占 47%, 另约有 9% 膜表面积不喷涂。

实施例 2 的单面双极电化学膜材料的制备方法, 包括如下步骤:

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次, 然后在去离子水中浸渍 25 小时, 取出后干燥, 备用;

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具, 将模具紧贴基底膜表面(电极材料沉积时须使模具紧密贴合陶瓷膜);

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜的阴、阳极 1 依次溅射钽、铂金属。先将陶瓷超滤膜置于硅支架上, 陶瓷超滤膜基板的上表面(过滤时面向进料液的表面)面向金属溅射靶, 设置靶体与陶瓷膜呈 30° , 距离 15 cm。保持溅射室压力低于 10^{-7} Pa, 使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力, 排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 50 W, 沉积速率为 5 nm/min , 利用石英测厚仪控制溅射厚度为 70 nm, 得到如图 6 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 1 电化学膜的两极施加 1.6 V 电压, 38 min 内单面双极电化学膜电过滤作用下, 可产生 0.09 mA/cm^2 的电流密度, 对 $10 \mu\text{M}$ 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 89.7%, 能耗为 10.4 Wh。而相同条件下, 双面双极电化学膜可产生 0.07 mA/cm^2 的电流密度, 对 $10 \mu\text{M}$ 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 82.9%, 能耗为 13.3 Wh。实施例 1 的单面双极的电化学膜可产生更高的电流密度, 且能降低反应所需能耗, 提高去污效果。

实施例 3

实施例 3 的单面双极电化学膜的基底膜与实施例 1 中类似, 电化学膜有效表面积为 78.5 cm^2 , 电极层如图 7 所示, 阴极 2 图层层面积占膜表面积的 78%, 阳极 1 图层层占 16%, 另约有 6% 膜表面积不喷涂。

实施例 3 的单面双极电化学膜材料的制备方法包括如下步骤:

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 30 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面。

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜基板的阴极 2 依次溅射铜、钯金属，再向阳极 1 溅射铂。先将陶瓷膜置于硅支架上，陶瓷膜基本上表面面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 40° ，距离 17 cm。保证溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 60 W，沉积速率为 10 nm/min，利用石英测厚仪控制阴极 2 铜、钯溅射厚度分别为 100nm，阳极 1 铂溅射厚度为 200 nm，得到如图 7 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 2 电化学膜两极施加 15 mA/cm^2 的恒电流，30min 内对 50 mg/L 的硝酸盐氮模拟废水去除效率达 92.4%。相同条件下，传统混合式电极需 2.5 h 才能将达到硝酸盐还原平衡，去除效率达 93.6%。在几乎相同的硝酸盐去除效率下，单面双极电化学膜反应速率常数高出传统混合式电还原两个数量级。

实施例 4

实施例 4 的单面双极电化学膜的基底膜与实施例 1 中类似，电化学膜有效表面积为 78.5 cm^2 ，电极层如图 8 所示，阳极 1 图层面积占膜表面积的 78%，阴极 2 图层占 16%，另约有 6%膜表面积不喷涂。

实施例 4 的单面双极电化学膜材料的制备方法包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 30 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面。

步骤三、将外径为 15 nm，长度分布为 $6 \mu\text{m}$ 的高纯度碳纳米管（> 99%）以 0.5 mg/mL 的浓度分散在二甲基亚砜（DMSO）溶液中，超声处理 15 min 制备出纳米碳管悬浮液。

步骤四、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜基板的阴极 2 溅射铂。先将陶瓷膜置于硅支架上，陶瓷膜基本上表面面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 40° ，距离 17 cm。保证溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 60 W，沉积速率为 10 nm/min，利用石英测厚仪控制溅射厚度为 200 nm，得到阴极 2。

步骤五、将制备好的碳纳米管悬浮液通过真空过滤的方式复合在阳极 1 区域，并依次过滤 50 mL 的无水乙醇、50 mL 的 50%乙醇溶液、50 mL 的去离子水洗去膜表面的 DMSO，并在 70°C 下干燥 45 min，形成阳极 1，得到如图 8 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 4 的电化学膜两极施加 1.7 V 的电压，45 min 后，含有 30 mg/L 的氨氮和 100 mM 氯离子的模拟废水的氨氮全部去除，电流密度为 0.22 mA cm^{-2} 。相同条件下，单面单极导电膜需 90 min 才能将完全去除水中氨氮，电流密度为 0.12 mA cm^{-2} ，可以证明单面双极电化学膜在提高反应速率上具备独特优势。

实施例 5

实施例 5 的单面双极电化学膜的基底膜与实施例 1 中类似，电化学膜有效表面积为 78.5 cm^2 ，电极层如图 9 所示，阴极 2 图层面积占膜表面积的 53%，阳极 1 图层占 45%，另约有 2%膜表面积不喷涂。

实施例 5 的单面双极电化学膜材料的制备方法包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 30 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面。

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置依次向陶瓷膜基板的阴、阳极 1 溅射铂、钯。先将陶瓷膜置于硅支架上，陶瓷膜基本上表面面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 30° ，距离 15 cm。保证溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射

装置施加偏压 70 W，沉积速率为 1 nm/min，利用石英测厚仪控制溅射厚度为 50 nm，得到如图 9 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 5 的电化学膜两极施加 1.5 V 的电压，45 min 后，含有 30 mg/L 的氨氮和 100 mM 氯离子的模拟废水的氨氮全部去除，电流密度为 0.08 mA cm⁻²。相同条件下，单面单极导电膜需 55 min 才能将完全去除水中氨氮，电流密度为 0.08 mA cm⁻²，可以证明单面双极电化学膜在提高反应速率上具备独特优势。

实施例 6

实施例 6 的单面双极电化学膜的基底膜采用聚四氟乙烯膜，电化学膜有效表面积为 78.5 cm²，电极层如图 10 所示，阴极 2 图层面积占膜表面积的 52%，阳极 1 图层占 44%，另约有 4%膜表面积不喷涂。

实施例 6 的单面双极电化学膜材料的制备方法包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对聚四氟乙烯膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 26 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面。

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置依次向聚四氟乙烯膜基板的阴、阳极 1 溅射铂、金。先将聚四氟乙烯膜置于硅支架上，聚四氟乙烯膜基板的上表面面向金属溅射靶材，设置靶体与陶瓷膜呈 40°，距离 10 cm。保证溅射室压力低于 10⁻⁷ Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 50 W，沉积速率为 7 nm/min，利用石英测厚仪控制溅射厚度 60 nm，得到如图 10 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 5 的电化学膜两极施加 1.5 V 的电压，45 min 后，含有 30 mg/L 的氨氮和 100 mM 氯离子的模拟废水的氨氮全部去除，电流密度为 0.11 mA cm⁻²。相同条件下，单面单极导电膜需 55 min 才能将完全去除水中氨氮，电流密度为 0.08 mA cm⁻²，可以证明单面双极电化学膜在提高反应速率上具备独特优势。

实施例 7

实施例 7 的单面双极电化学膜的基底膜采用聚砒膜，电化学膜有效表面积为 78.5 cm^2 ，电极层如图 11 所示，阴极 2 图层面积占膜表面积的 53%，阳极 1 图层占 45%，另约有 2% 膜表面积不喷涂。

上述单面双极电化学膜材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 采用去离子水对聚砒膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 30 小时，取出后干燥，备用；

(2) 依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面。

(3) 采用共聚焦磁控共溅射装置依次向聚砒膜基板的阴、阳极 1 溅射银。先将聚砒膜置于硅支架上，聚砒膜基板的上表面面向金属溅射靶材，设置靶体与陶瓷膜呈 60° ，距离 8 cm。保证溅射室压力低于 10^{-7} Pa ，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 40 W，沉积速率为 1 nm/min ，利用石英测厚仪控制溅射厚度，得到如图 11 布置样式的单面双极电化学膜。

利用直流电源向实施例 7 的电化学膜两极施加 3.0 V 的电压，45 min 后，含有 10^5 CFU/mL 的大肠杆菌和 100 mM 氯离子的废水过滤下通量降低 55%。相同条件下，未镀有金属的陶瓷膜通量下降 72%，单面单极膜通量下降 59%，可以证明单面双极电化学膜在抗污抑菌上具备独特优势。

实施例 8

实施例 8 的单面双极的电化学膜包括以 TiO_2 和 ZrO_2 为主要成分的陶瓷超滤膜以及设置在陶瓷膜一侧的电极层，陶瓷膜的截留分子量为 $300 \pm 20 \text{ kDa}$ ，直径为 $50 \pm 3 \text{ mm}$ ，厚度为 $3 \pm 0.2 \text{ mm}$ ，电化学膜的有效面积（膜表面可以喷涂的面积）为 78.5 cm^2 ，电极层如图 12 所示，电化学膜有效表面积阴极 2 图层面积占膜表面积的 42%，阳极 1 图层占 42%，另约有 6% 膜表面积不喷涂。

实施例 8 的单面双极电化学膜材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 25 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面（电极材料沉积时须使模具紧密贴合陶瓷膜）；

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜的阴、阳极依次溅射钽、铂金属。先将陶瓷超滤膜置于硅支架上，陶瓷超滤膜基板的上表面（过滤时面向进料液的表面）面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 30° ，距离 15 cm。保持溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 50 W，沉积速率为 5 nm/min，利用石英测厚仪控制溅射厚度为 70 nm，得到如图 12 布置样式的单面双极电化膜。

利用直流电源向实施例 8 电化膜的两极施加 1.6 V 电压，38 min 内单面双极电化膜电过滤作用下，可产生 0.07 mA/cm^2 的电流密度，对 $10 \mu\text{M}$ 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 64.2%，能耗为 11.2 Wh。实际处理效果相较于实施例 1 的单面双极膜较差。

实施例 9

实施例 8 的单面双极的电化膜包括以 TiO_2 和 ZrO_2 为主要成分的陶瓷超滤膜以及设置在陶瓷膜一侧的电极层，陶瓷膜的截留分子量为 $300 \pm 20 \text{ kDa}$ ，直径为 $50 \pm 3 \text{ mm}$ ，厚度为 $3 \pm 0.2 \text{ mm}$ ，电化膜的有效面积（膜表面可以喷涂的面积）为 78.5 cm^2 ，电极层如图 13 所示，电化膜有效表面积阴极 2 图层面积占膜表面积的 40%，阳极 1 图层占 40%，另约有 10% 膜表面积不喷涂。

实施例 9 的单面双极电化膜材料的制备方法，包括如下步骤：

步骤一、采用去离子水对陶瓷膜基板清洗 6 次，然后在去离子水中浸渍 25 小时，取出后干燥，备用；

步骤二、依据阴、阳极 1 互补图案制备不锈钢模具，将模具紧贴基底膜表面（电极材料沉积时须使模具紧密贴合陶瓷膜）；

步骤三、采用共聚焦磁控共溅射装置向陶瓷膜的阴、阳极依次溅射钽、铂金属。先将陶瓷超滤膜置于硅支架上，陶瓷超滤膜基板的上表面（过滤时面向进料液的表面）面向金属溅射靶，设置靶体与陶瓷膜呈 30° ，距离 15 cm。保持溅射室压力低于 10^{-7} Pa，使用超纯氩气提供 0.3 Pa 的工作压

力，排出残余空气。共聚焦磁控共溅射装置施加偏压 50 W，沉积速率为 5 nm/min，利用石英测厚仪控制溅射厚度为 70 nm，得到如图 13 布置样式的单面双极电化学膜。利用直流电源向实施例 9 电化学膜的两极施加 1.6 V 电压，38 min 内单面双极电化学膜电过滤作用下，可产生 0.04 mA/cm² 的电流密度，对 10 μM 的磺胺甲恶唑模拟废水去除效率达 52.4%，能耗为 6.4 Wh。实际处理效果相较于实施例 1 和实施例 8 的单面双极膜较差，说明图案的具体布置会影响电催化膜的实际性能。

以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

- 1、一种单面双极的电化学膜的制备方法，其中，包括以下步骤：
 - a) 提供基底膜；
 - b) 将依据阳极和阴极互补图案制备的模具贴合在所述基底膜的一侧表面；
 - c) 通过所述模具分别将阳极材料和阴极材料负载于所述基底膜的同一侧表面，得到由阳极和阴极形成的电极层。
- 2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述基底膜为陶瓷膜、阳极氧化铝膜、聚四氟乙烯膜、聚酰胺膜或聚砜膜。
- 3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述阳极材料和阴极材料分别包括过渡金属和非金属中的一种或两种。
- 4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述电极层的厚度为 50~200 nm。
- 5、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述阳极材料和阴极材料分别通过物理气相沉积法、真空抽滤法负载于所述基底膜上。
- 6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述物理气象沉积法采用磁控溅射，所述磁控溅射满足如下 (1) ~ (4) 中的一个或几个：
 - (1) 所述磁控溅射的靶体与所述基底膜的角度呈 30~60 度，距离为 5~20cm；
 - (2) 所述磁控溅射的溅射室压力 $\leq 10^{-7}$ Pa；
 - (3) 所述磁控溅射的施加偏压为 40W~70W；
 - (4) 所述磁控溅射的沉积速率为 1~10 nm/min。

7、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述步骤 c) 包括：
将碳纳米管分散于溶剂中，制备得到纳米碳管悬浮液；
将纳米碳管悬浮液通过真空过滤复合于所述基底膜的阳极区域或阴极区域；
通过真空过滤洗去膜表面的溶剂；
干燥得到所述阳极或阴极。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，所述纳米碳管悬浮液满足如下 (1) ~ (3) 中的一个或几个：

- (1) 所述纳米碳管的外径为 13~18 nm，长度为 1~12 μm ；
- (2) 所述纳米碳管悬浮液的浓度为 0.4~1mg/mL；
- (3) 所述纳米碳管悬浮液经过 10~20 min 超声处理得到。

9、一种单面双极的电化学膜，其中，包括：
基底膜，包括相背对设置的第一表面和第二表面；
电极层，包括间隔形成的阳极和阴极，且所述阳极和阴极均设置于所述基底膜的第一表面。

10、一种电化学膜在废水处理或饮用水净化中的应用，其中，所述电化学膜为如权利要求 1~8 中任一项所述的制备方法得到的电化学膜或如权利要求 9 所述的电化学膜。

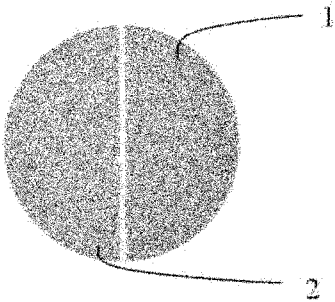


图 1

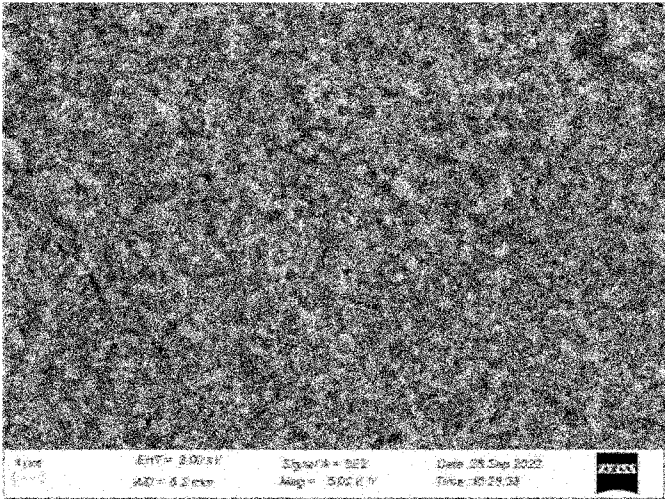


图 2

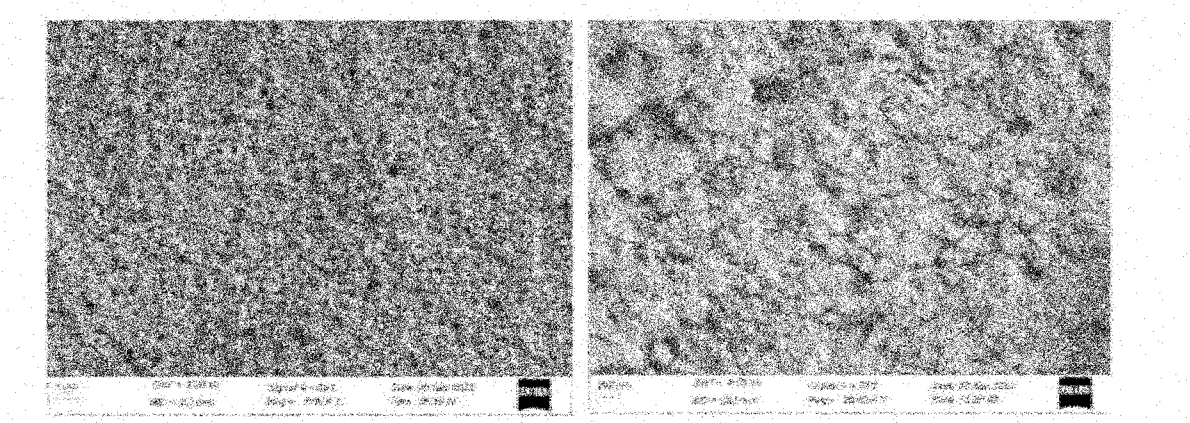


图 3

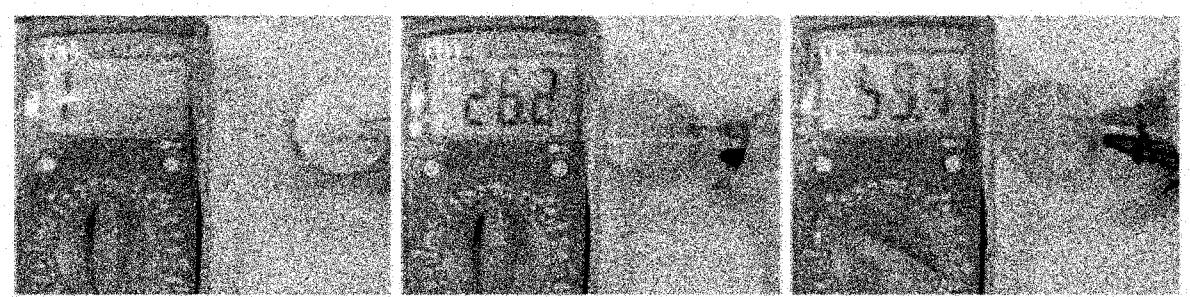


图 4

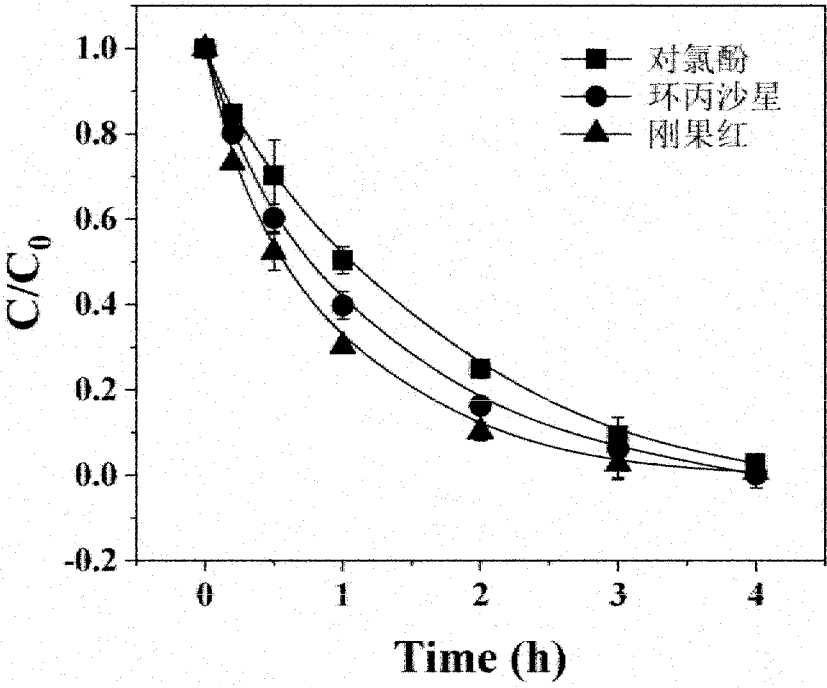


图 5

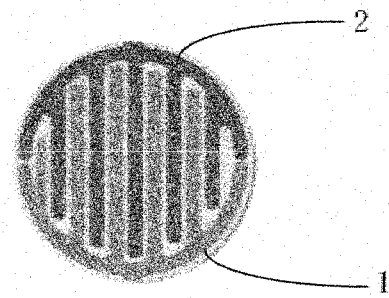


图 6

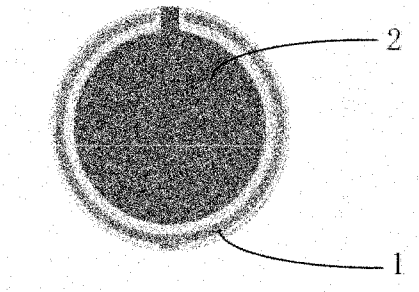


图 7

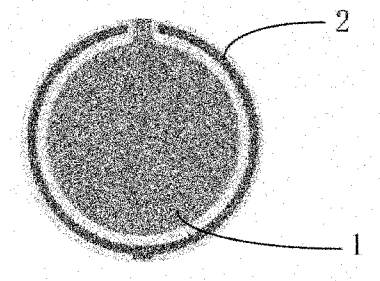


图 8

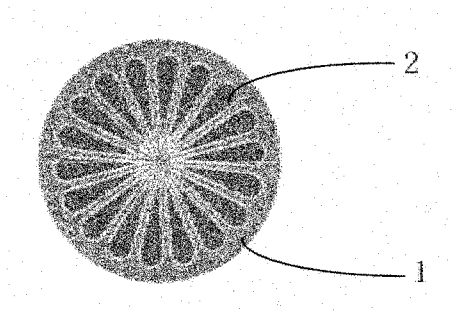


图 9

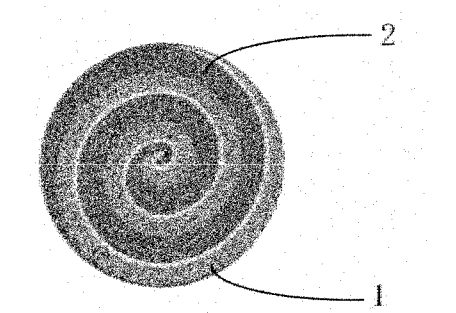


图 10

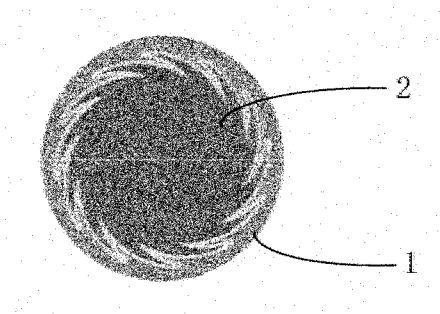


图 11

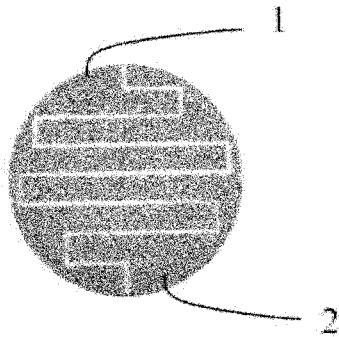


图 12

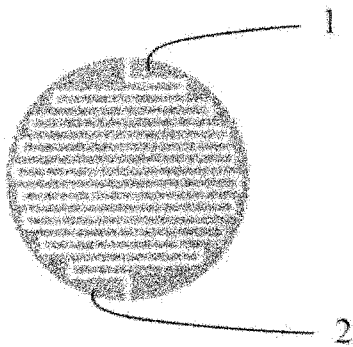


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/072027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01D67/00(2006.01)i; H01M4/96(2006.01)i; H01L27/15(2006.01)i; B01D61/28(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) IPC:B01D H01M H01L		
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; ENTXTC; WPABSC; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; CNKI; ISI Web of Knowledge; 万方, WANFANG: 导电, 膜, 单面, 双极, 双面, 水处理, 电化学, 磁控溅射, 气相沉积, 电极, 碳纳米管, 悬浮, conduct, membrane, single side, pedion, same side, electrochemistry, magnetron sputtering, gaseous phase deposition, electrode, anode, cathode, carbon nano-tube, suspend		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Karl Gruber et al. "Development of a lateral PEM fuel cell" <i>Electrochemistry Communications</i> , Vol. 9, No. 6, 25 January 2007 (2007-01-25), 1288-1292 ISSN: 1388-2481, 1 Introduction, and 2 Experiment part	9
Y	CN 114504952 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 17 May 2022 (2022-05-17) description, paragraphs 0029-0077 and 0129, and figures 1-3	1-8, 10
Y	Karl Gruber et al. "Development of a lateral PEM fuel cell" <i>Electrochemistry Communications</i> , Vol. 9, No. 6, 25 January 2007 (2007-01-25), 1288-1292 ISSN: 1388-2481, 1 Introduction, and 2 Experiment part	1-8, 10
Y	US 2004197638 A1 (MCEL RATH KENNETH O et al.) 07 October 2004 (2004-10-07) description, paragraph [0027]	7-8
☒ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 26 September 2023		Date of mailing of the international search report 09 October 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/072027**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 216671638 U (SHENZHEN AOSHIWEI TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) description, paragraphs 0033-0087, and figures 1-12	1-10
A	US 2010065490 A1 (FUMA-TECH GESELLSCHAFT FUR FUNKTIONELLE MEMBRANEN UND ANLAGENTECHNOLOGIE MBH) 18 March 2010 (2010-03-18) description, paragraphs 0057-0113, and figures 1-4	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/072027

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114504952	A	17 May 2022	CN	114504952	B	06 June 2023
US	2004197638	A1	07 October 2004	WO	2004109837	A2	16 December 2004
				WO	2004109837	A3	07 July 2005
				JP	2006511927	A	06 April 2006
				JP	4908846	B2	04 April 2012
				AU	2003304194	A1	04 January 2005
				EP	1570539	A2	07 September 2005
CN	216671638	U	03 June 2022	CN	114171549	A	11 March 2022
US	2010065490	A1	18 March 2010	JP	2010523321	A	15 July 2010
				EP	1982757	A1	22 October 2008
				EP	2136905	A1	30 December 2009
				EP	2136905	B1	31 May 2017
				WO	2008122442	A1	16 October 2008

A. 主题的分类		
B01D67/00(2006.01)i; H01M4/96(2006.01)i; H01L27/15(2006.01)i; B01D61/28(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)		
IPC:B01D H01M H01L		
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;ENTXTC;WPABSC;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;CNKI;ISI Web of Knowledge;万方: 导电, 膜, 单面, 双极, 双面, 水处理, 电化学, 磁控溅射, 气相沉积, 电极, 碳纳米管, 悬浮, conduct, membrane, single side, pedion, same side, electrochemistry, magnetron sputtering, gaseous phase deposition, electrode, anode, cathode, carbon nano-tube, suspend		
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	Karl Gruber 等. "Development of a lateral PEM fuel cell" Electrochemistry Communications, 第9卷, 第6期, 2007年1月25日 (2007 - 01 - 25), 1288-1292 ISSN: 1388-2481, 1 引言以及2实验部分	9
Y	CN 114504952 A (清华大学) 2022年5月17日 (2022 - 05 - 17) 说明书第0029-0077、0129段以及附图1-3	1-8,10
Y	Karl Gruber 等. "Development of a lateral PEM fuel cell" Electrochemistry Communications, 第9卷, 第6期, 2007年1月25日 (2007 - 01 - 25), 1288-1292 ISSN: 1388-2481, 1 引言以及2实验部分	1-8,10
Y	US 2004197638 A1 (MCEL RATH KENNETH O 等) 2004年10月7日 (2004 - 10 - 07) 说明书第0027段	7-8
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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
2023年9月26日		2023年10月9日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		谭小敏
		电话号码 (+86) 0512-88997815

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 216671638 U (深圳市奥视微科技有限公司) 2022年6月3日 (2022 - 06 - 03) 说明书第0033-0087段以及附图1-12	1-10
A	US 2010065490 A1 (FUMA TECH GES FUR FUNKTIONELLE) 2010年3月18日 (2010 - 03 - 18) 说明书第0057-0113段以及附图1-4	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/072027

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	114504952	A	2022年5月17日	CN	114504952	B	2023年6月6日
US	2004197638	A1	2004年10月7日	WO	2004109837	A2	2004年12月16日
				WO	2004109837	A3	2005年7月7日
				JP	2006511927	A	2006年4月6日
				JP	4908846	B2	2012年4月4日
				AU	2003304194	A1	2005年1月4日
				EP	1570539	A2	2005年9月7日
CN	216671638	U	2022年6月3日	CN	114171549	A	2022年3月11日
US	2010065490	A1	2010年3月18日	JP	2010523321	A	2010年7月15日
				EP	1982757	A1	2008年10月22日
				EP	2136905	A1	2009年12月30日
				EP	2136905	B1	2017年5月31日
				WO	2008122442	A1	2008年10月16日