

(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 11 月 29 日 (29.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/214843 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 8/0239 (2016.01) **C08J 5/22** (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/087658
- (22) 国际申请日: 2018 年 5 月 21 日 (21.05.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710360200.1 2017年5月22日 (22.05.2017) CN
- (71) 申请人: 大连理工大学 (**DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人: 张凤祥 (**ZHANG, Fengxiang**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 马艳娇 (**MA, Yanjiao**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 赵淑鹏 (**ZHAO, Shupeng**); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (CN)。 甘瑞军

(GAN, Ruijun); 中国辽宁省大连市凌工路 2 号大连理工大学专利中心, Liaoning 116024 (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, 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)。

(54) **Title:** CROSSLINKED POROUS MEMBRANE RESULTING FROM HYDROLYSIS OF ESTER GROUP SIDE CHAIN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种脂基侧链水解的交联型多孔膜及其制备方法



图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a crosslinked porous membrane resulting from the hydrolysis of an ester group side chain and a preparation method therefor. The membrane material is a nano-scale porous membrane prepared by first copolymerizing four monomers, i.e., butyl methacrylate, styrene, sodium styrene sulfonate and p-chloromethylstyrene, adding a small amount of lithium chloride as a micromolecular pore-forming agent and crosslinking same by using tetramethyl hexanediamine during membrane forming, and then, subjecting same to hydrolysis under alkaline conditions. By utilizing the characteristic that a side chain butyl ester in a polymer is hydrolyzable under alkaline conditions, the space originally occupied by the butyl ester in the membrane is left unoccupied after hydrolysis, and with the appearance of carboxylic ion conduction groups after the hydrolysis, a large amount of ester linkages are hydrolyzed, thereby increasing the smoothness of ion transport channels within the membrane. Thus, the ionic conductivity of the membrane is greatly increased. The nano-scale porous membrane prepared by the present invention not only has a better selectivity and a better performance for batteries, but also has a greatly reduced membrane preparation cost, and is suitable for use in all-vanadium flow batteries.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明涉及一种脂基侧链水解的交联型多孔膜及其制备方法。首先膜材料是采用甲基丙烯酸丁酯、苯乙烯、苯乙烯磺酸钠、对氯甲基苯乙烯四种单体进行共聚，成膜过程中加入少量的氯化锂小分子致孔剂并用四甲基己二胺交联，后经碱性条件下水解制备纳米级多孔膜。利用聚合物中侧链丁酯在碱性条件下水解的特点，水解后膜内原来丁酯占据的空间就会空余出来，并且水解后伴随着羧酸离子传导基团的出现，大量的脂键水解增加了膜内离子传递通道的通畅性。从而大大增加了膜的离子传导性。本发明制备的纳米级多孔膜不仅具有较好的选择性和电池性能而且很大程度上减少了膜的制备成本，适合在全钒液流电池中应用。

一种脂基侧链水解的交联型多孔膜及其制备方法

技术领域

本发明属于全钒液流电池领域，具体涉及一种水解侧链甲基丙烯酸丁酯交联型多孔膜及其制备方法。

背景技术

随着社会的发展和人类文明的进步，二十一世纪能源的消费越来越高，达到了一个新的程度。常规能源，主要基于煤、石油和天然气等化石燃料的消耗日益增加，所以世界各地的人们都在寻找替代方法来获取能量。电池比较独立，能够将化学能转化成电能，种类主要包括有燃料电池以及多种的蓄电池。但是燃料电池价格高，能量转化的净效率较低等缺点，很难实现规模储能。考虑到大规模储存电能的需要，纵观不同种类的蓄电池里，全钒氧化还原液流电池（VRB 以下简称钒电池）被认为是现阶段最具有发展前景的大规模储能技术，

全钒液流电池是一种电化学储能装置，通过电解液中活性物质——钒离子的价态变化，实现电能与化学能的转化，从而实现电能的存储与释放。钒电池有诸多特点和优势，规模大、电池效率高、寿命长、成本低等。

隔膜在钒电池中既要分离正负极电解液防止电池短路，又要允许电荷载体离子通过，以保证正负两极电荷平衡并构成电池回路。理想的钒电池用离子交换膜需具备以下特点。

- （1）低钒离子渗透率。钒电池的隔膜要尽量降低离子交叉污染和电池自放电，提高能量效率。
- （2）高离子电导和低膜电阻，从而提高电压效率
- （3）高稳定性，具有可观的机械强度及耐氧化、耐化学腐蚀性能。
- （4）低的水通量，从而在充放电过程中，使得阴、阳两极电解液保持平衡。

(5) 隔膜应价格低廉，能达到规模化应用的要求。

目前，离子交换膜在全钒液流电池中应用较多的质子交换膜主要是杜邦公司生产的全氟磺酸膜，即 Nafion® 膜。但是，Nafion® 膜的钒渗透高、价格昂贵等缺点限制了其广泛应用，需要一种价格便宜、性能优异的膜材料来代替 Nafion® 膜，非氟材料得到越来越多的重视。例如以聚砜为主链的咪唑化阴离子膜，聚酰亚胺为主链的磺酸膜，以及两性的非氟膜等，这些非氟膜的出现，大大减少了膜的造价，然而，由于离子基团和主链的降解，这些膜的稳定性较差。利用多孔膜的孔径筛分作用可有效的筛分氢离子和钒离子，多孔膜中孔道的存在可以减少离子传导基团的量，进而膜的稳定性也可以有效的提高。现存多孔膜的孔径不均一，孔的形态不易控制，进一步限制膜的性能的提高。

本专利通过水解侧链甲基丙烯酸丁酯的方法制备了交联型多孔膜。利用孔径筛分作用，提高膜的选择性。

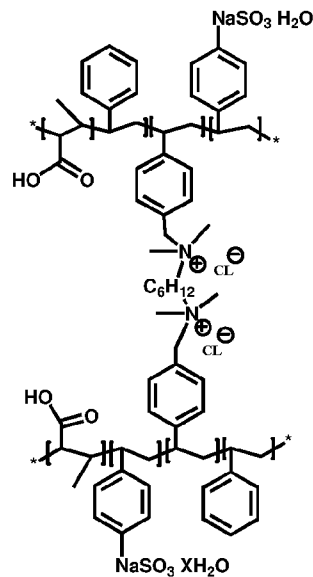
发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明采用水解侧链法制备纳米级多孔膜，提供一种脂基侧链水解的交联型多孔膜及其制备方法，本方法制备的孔膜选择性高，有较好的电池性能。

本发明的技术方案为：

一种脂基侧链水解的交联型多孔膜，该交联型多孔膜由侧链含酯键的共聚物，经小分子致孔剂和碱性条件下水解制备得到。所述的侧链含酯键的共聚物由苯乙烯、含脂键单体、对氯甲基苯乙烯 VBC 单体和引发剂偶氮二异丁腈共聚制得，含脂键单体包括甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯。所述的小分子致孔剂为氯化锂；所述的碱水解条件中的碱为 3~6mol/L 的氢氧化钠和氢氧化钾。

所述的交联型多孔膜的化学结构式如下所示：



上述交联型多孔膜的制备方法，首先合成苯乙烯、苯乙烯磺酸钠、甲基丙烯酸丁酯、对氯甲基苯乙烯四种单体的共聚物，成膜过程中加入少量的氯化锂小分子致孔剂并用四甲基己二胺交联，得到致密膜，最后对致密膜进行水解。本发明的制备过程的步骤如下：

(1) 合成共聚物

室温下，将一定量苯乙烯磺酸钠 NaSS 溶于 N,N -二甲基甲酰胺 DMF 溶剂中，在氮气保护下分别加入苯乙烯 st 、含脂键单体、对氯甲基苯乙烯 VBC 单体和引发剂偶氮二异丁腈 AIBN， $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下反应 $16\sim 24\text{h}$ 后，将得到的溶液在乙醇和水的混合液中沉淀，将得到沉淀物用洗涤剂洗涤、 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 真空干燥 $24\sim 48\text{h}$ 后得到微黄色的颗粒状产物即为共聚物。

所述的洗涤剂为乙醇和水的混合液。所述的 st 、含脂键单体、VBC、 NaSS 、AIBN 的摩尔比为 $0\sim 35:50\sim 85:12.5:2.5:0.1$ 。其中， NaSS 溶剂浓度为 0.125mmol/ml 。所述含脂键单体包括甲基丙烯酸丁酯 BMA、甲基丙烯酸甲酯 MMA、甲基丙烯酸乙酯 HMA。

(2) 交联成膜过程

室温下，将步骤（1）制备得到的聚合物溶于溶剂中，溶解后加入交联剂和小分子致孔剂，交联剂和小分子致孔剂的摩尔量分别是聚合物摩尔量的 12.5% 和 7.5%，室温下交联反应 30-60 分钟得到混合液，将混合液滴加在玻璃板上，40-80℃ 下烘干 24-48h 小时，得到致密膜。

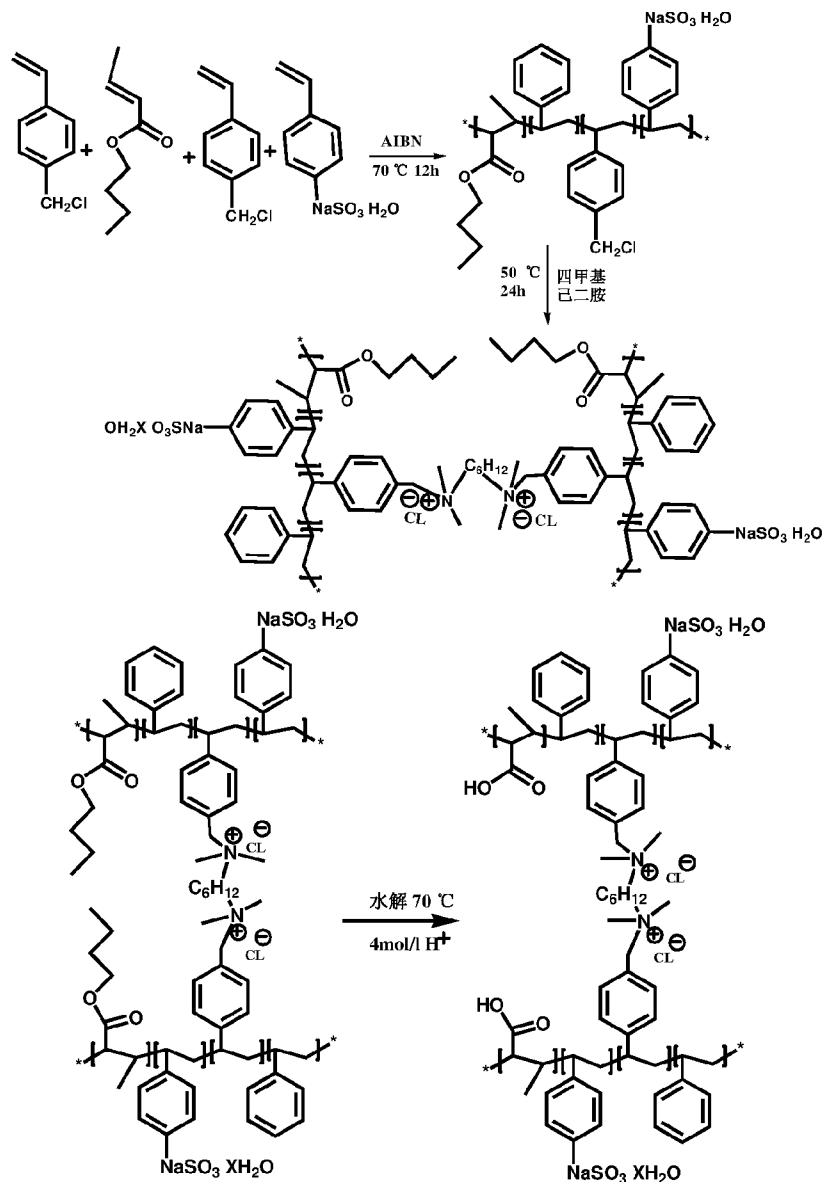
所述的聚合物和溶剂的质量比为 3%-10%。所述的交联剂为四甲基己二胺，小分子致孔剂为氯化锂。所述溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺 DMF、N,N-二甲基乙酰胺 DMAc、二甲基亚砷 DMSO 或 N-甲基吡咯烷酮 NMP，溶剂高分子聚合物的比例为 0.2ml/mmol。

(3) 热碱水解制备多孔膜

室温下，将上述的致密膜从玻璃板表面剥离，置于去离子水中 24-48 小时后；取出致密膜置于 4-6M 碱溶液中，并在 60-90℃ 下水解 7-12 天，为了促进酯键的水解，每隔两天换一次氢氧化钠溶液。侧链丁酯在碱性条件下水解变成羧酸，原来丁酯占据的空间就被空余出来形成纳米孔道。

将上述水解后的致密膜用流动的去离子水冲洗 5 分钟，后置于去离子水中浸泡 24-48h，直到膜的表面呈现中性；表面呈中性的膜浸没在 1M 硫酸溶液中，24 小时后放入去离子水中备用。

化学结构式如下：



本发明的有益效果为：本发明制备方法简单易行，制备的孔膜选择性高，有较好的电池性能；且在保持较膜性能较好的前提下，制备原料便宜，膜的造价低。

附图说明

图 1 为交联型多孔膜的 SEM 图；

图 2 为交联型多孔膜 BET 的孔径分布图；

图 3 为水解后交联型多孔膜的表现图；

图 4 为交联型多孔膜的梯度电密下电池性能图。

具体实施方式

以下结合具体实施例对本发明做进一步说明。

实施例 1

室温条件下将 0.5725g Nass 加入到 20mlDMF 溶剂中溶解，在氮气的环境下分别加入 1.72mlst、11.23ml BMA、1.96ml VBC 单体。升温至 65℃后加入 0.0167g AIBN。恒温 65℃下反应 20 h。得到的溶液在乙醇和水的混合物中沉淀，并反复用乙醇和水的混合溶液洗涤三次，每次 3 h，乙醇水的比例 7:1，用漏斗抽滤。最后在 50 度真空干燥箱中烘干 24h，得到微黄色的颗粒状聚合物。

取 0.195g 共聚物和 0.015g 氯化锂溶于 5mlN,N-二甲基乙酰胺中，完全溶解后，加入 21 微升的四甲基己二胺，在室温下交联 30 分钟。将上述铸膜液在玻璃板上浇铸成膜，50℃下干燥 24 小时，得到交联型致密膜。

将上述得到的膜从玻璃板表面剥离，置于去离子水中 24 小时。然后置于 4.0M 碱溶液中并在 70℃水解 7 天，为了促进酯键的水解，每隔两天换一次氢氧化钠溶液。

将上述水解后的膜用流动的去离子水冲洗 5 分钟，后置于去离子水中 24-48h，直到膜的表面呈现中性。表面呈中性的膜浸没在 1M 硫酸溶液中，24 小时后放入去离子水备用。

所得膜的吸水率 30%，溶胀 11%

实施例 2

室温条件下将一定量 0.5725g Nass 加入到 20mlDMF 溶剂中溶解，在氮气的环境下分别加入 4mlst、8mlBMA、1.96mlVBC 单体。升温至 50℃后加入 0.0167g AIBN，恒温 50℃下反应 16 h。得到的溶液在乙醇和水的混合物中沉淀，反复用乙醇和水洗涤三次，每次 1h，乙醇水的比例 3:5，用漏斗抽滤。最后在 60℃真空

干燥箱中烘干 24h，得到微黄色的颗粒状聚合物。

取 0.195g 共聚物和 0.015g 氯化锂溶于 5mlN,N-二甲基乙酰胺中，完全溶解后，加入的 18 微升的四甲基己二胺，在室温下交联 15 分钟。将上述反应液在玻璃板上浇铸成膜，40℃下干燥 24 小时，得到交联型致密膜。

将上述的膜从玻璃板表面剥离，置于去离子水中 24 小时，然后置于 6.0M 碱溶液中并在 70℃水解 10 天。为了促进酯键的水解，每隔两天换一次氢氧化钠溶液。

将上述水解后的膜用流动的去离子水冲洗 5 分钟，后置于去离子水中 24-48h，直到膜的表面呈现中性。表面呈中性的膜浸没在 1M 硫酸溶液中，24 小时后放入去离子水备用。

所得膜的吸水率 30%，溶胀 12%

实施例 3

室温条件下将 0.5725g Nass 加入到 20mlDMF 溶剂中溶解，在氮气的环境下分别加入 20mlMMA、3.92mlVBC 单体。升温至 80℃后加入 0.0167g AIBN。恒温 80℃下反应 20 h。得到的溶液在乙醇和水的混合物中沉淀，反复用乙醇和水洗涤三次，每次 3 h，乙醇水的比例 9:1。最后在 50℃真空干燥箱中烘干 36h，得到微黄色的颗粒状聚合物。

取 0.195g 共聚物和 0.015g 氯化锂溶于 5mlN,N-二甲基乙酰胺中，完全溶解后，加入的 17.4 微升的四甲基己二胺，在室温下交联 60 分钟。将上述反应液在玻璃板上浇铸成膜，50℃下干燥 24 小时，得到交联型致密膜。

将上述得到的膜从玻璃板表面剥离，置于 5.0M 碱溶液中并在 90℃水解 10 天，为了提高酯键的水解，每隔两天换一次氢氧化钠溶液。

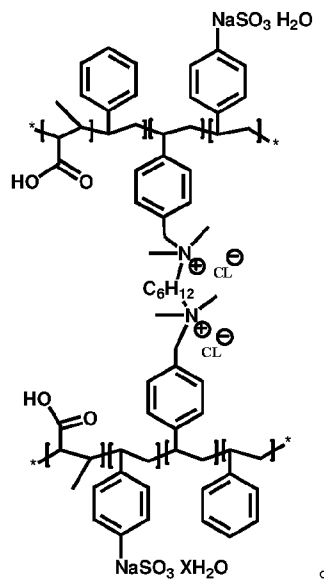
将上述水解后的膜用流动的去离子水冲洗 5 分钟，然后置于去离子水中

24-48h，直到膜的表面呈现中性。表面呈中性的膜浸没在 1M 硫酸溶液中，24 小时后放入去离子水备用。

所得膜的吸水率 29%，溶胀 13%。

权 利 要 求 书

1. 一种脂基侧链水解的交联型多孔膜，其特征在于，所述的交联型多孔膜由侧链含酯键的共聚物，经小分子致孔剂和碱性条件下水解制备得到；所述的侧链含酯键的共聚物由苯乙烯、含脂键单体、对氯甲基苯乙烯 VBC 单体和引发剂偶氮二异丁腈共聚制得，含脂键单体包括甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯；所述的小分子致孔剂为氯化锂；所述的碱水解条件中的碱氢氧化钠和氢氧化钾；所述的交联型多孔膜的化学结构式如下所示：



2. 根据权利要求 1 所述的一种脂基侧链水解的交联型多孔膜，其特征在于，所述的氢氧化钠和氢氧化钾的浓度为 3~6mol/L。

3. 上述权利要求 1 或 2 所述的交联型多孔膜的制备方法，其特征在于以下步骤：

(1) 合成共聚物

室温下，将苯乙烯磺酸钠 Nass 溶于溶剂 A 中，在氮气保护下分别加入苯乙烯 st、含脂键单体、对氯甲基苯乙烯 VBC 单体和引发剂偶氮二异丁腈 AIBN，50~80℃ 下反应 16~24h 后，将得到的溶液在乙醇和水的混合液中沉淀，将得到沉淀物用洗涤剂洗涤、真空干燥后得到微黄色的颗粒状产物即为共聚物；

所述含脂键单体包括甲丙烯酸丁酯 BMA、甲基丙烯酸甲酯 MMA、甲基丙烯酸乙酯 HMA；所述的 st、含脂键单体、VBC、Nass、AIBN 的摩尔比为

0~35:50~85:12.5:2.5:0.1, 其中, Nass 溶剂浓度为 0.125mmol/ml;

(2) 交联成膜过程

室温下, 将步骤 (1) 制备得到的聚合物溶于溶剂 B 中, 溶解后加入交联剂和小分子致孔剂, 交联剂和小分子致孔剂的摩尔量分别是聚合物摩尔量的 12.5% 和 7.5%, 室温下交联反应 30-60 分钟得到混合液, 将混合液滴加在玻璃板上, 烘干后得到致密膜;

所述的聚合物和溶剂的质量比为 3%-10%; 所述的交联剂为四甲基己二胺, 小分子致孔剂为氯化锂;

(3) 热碱水解制备多孔膜

室温下, 将上述的致密膜从玻璃板表面剥离, 置于去离子水中; 取出致密膜置于 4-6M 碱溶液中, 并在 60-90℃下水解 7-12 天;

将上述水解后的致密膜用去离子水冲洗后置于去离子水中浸泡 24-48h, 直到膜的表面呈现中性; 表面呈中性的膜浸没在 1M 硫酸溶液中, 24 小时后放入去离子水中备用。

4. 根据权利要求 3 所述的交联型多孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述的步骤

(1) 合成共聚物中溶剂 A 为 N,N-二甲基甲酰胺, 洗涤剂为乙醇和水的混合液。

5. 根据权利要求 3 所述的交联型多孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述的步骤

(1) 合成共聚物中真空干燥温度为 40-80℃, 时间为 24-48h。

6. 根据权利要求 3 所述的交联型多孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述的步骤

(2) 交联成膜过程中所述溶剂 B 为 N,N-二甲基甲酰胺 DMF、N,N-二甲基乙酰胺 DMAc、二甲基亚砷 DMSO 或 N-甲基吡咯烷酮 NMP, 溶剂高分子聚合物的比例为 0.2ml/mmol。

7. 根据权利要求 3 所述的交联型多孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述的步骤

(2) 交联成膜过程中烘干温度为 40-80℃，烘干时间为 24-48h 小时。

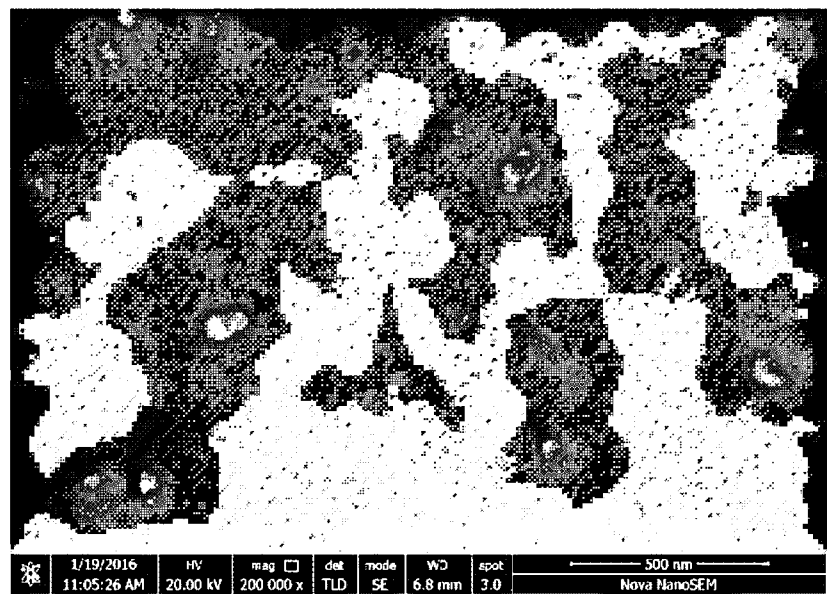


图 1

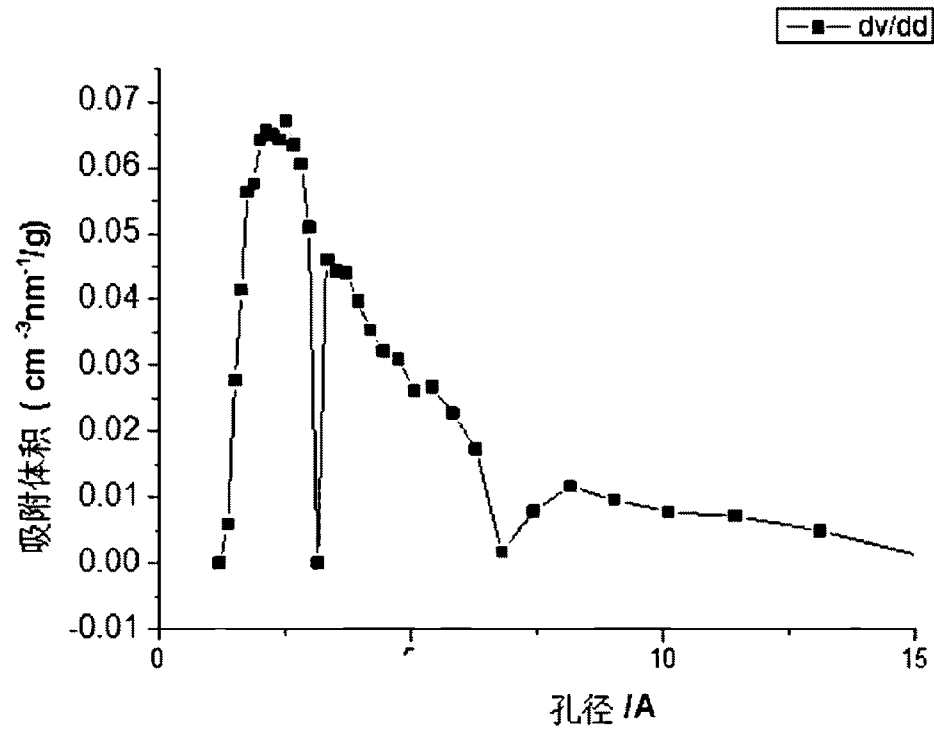


图 2

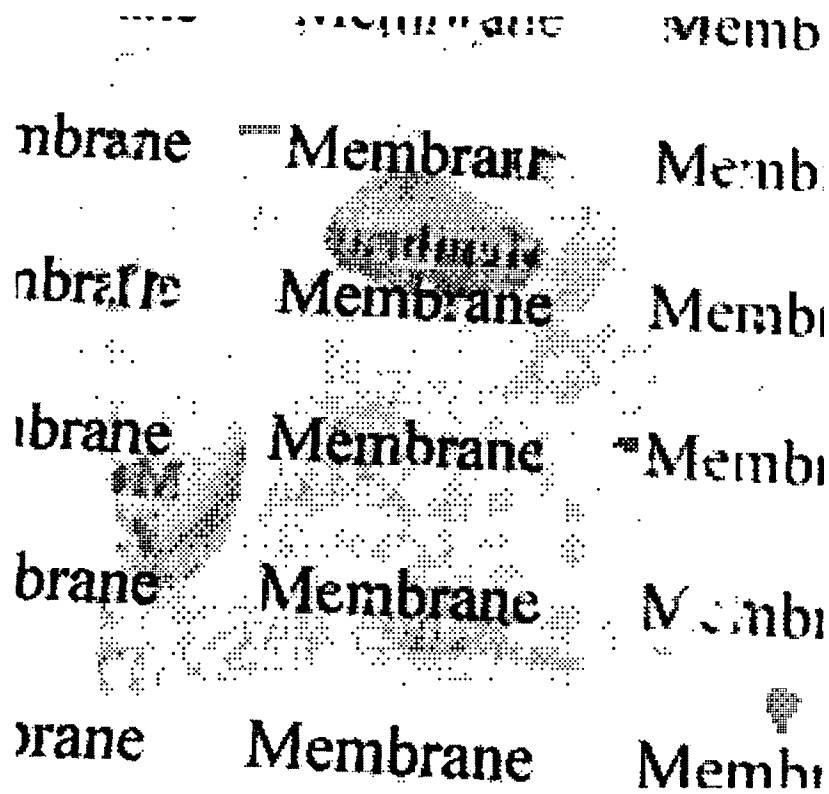


图 3

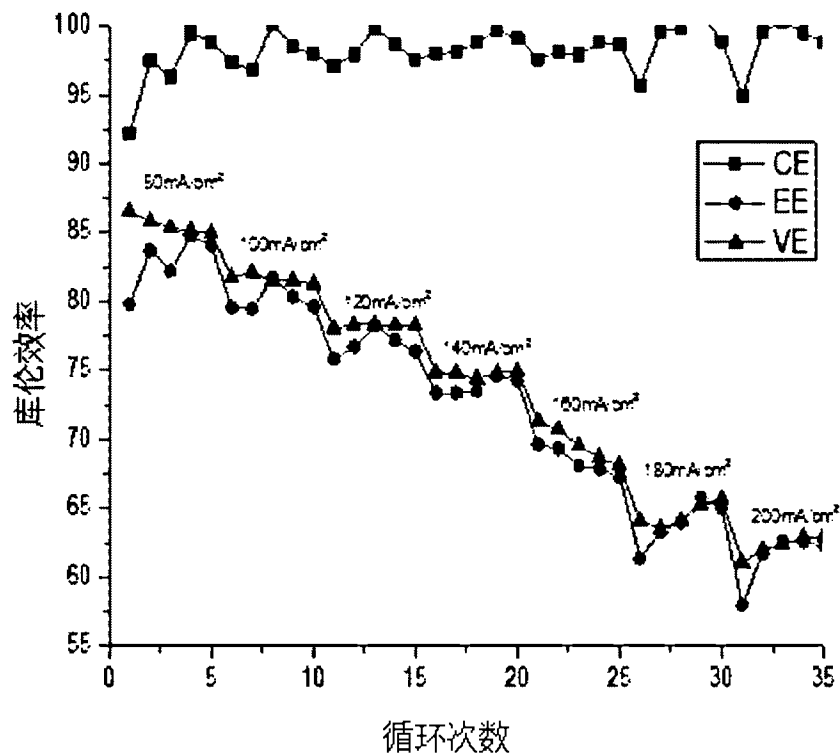


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/087658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/0239 (2016.01) i; H01M 2/16 (2006.01) i; C08J 5/22 (2006.01)n

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, C08J

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; VEN; CNKI; ISI: 大连理工大学, 张凤祥, 马艳娇, 赵淑鹏, 甘瑞军, 多孔, 膜, 水解, 交联, 侧链, 酯键, 单体, 苯乙烯磺酸钠, 苯乙烯, 甲基丙烯酸丁酯, BMA, 甲基丙烯酸甲酯, MMA, 甲基丙烯酸乙酯, HMA, 对氯甲基苯乙烯, 乙烯基苄基氯, VBC, cross link, porous, membrane, film, hydrolyze? side chain, ester, monomer, styrene, sodium styrene sulfonate, p-chloromethylstyrene? butyl methacrylate, methyl methacrylate? ethyl methacrylate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107204475 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 26 September 2017 (26.09.2017), claims 1-7	1-7
A	CN 103237591 A (SIEMENS INDUSTRY, INC.), 07 August 2013 (07.08.2013), entire document	1-7
A	CN 102181069 A (PEKING UNIVERSITY), 14 September 2011 (14.09.2011), entire document	1-7
A	CN 102024928 A (THE INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 20 April 2011 (20.04.2011), entire document	1-7
A	JP 2005038669 A (UBE INDUSTRIES), 10 February 2005 (10.02.2005), entire document	1-7
A	JP 2009123437 A (NITTO DENKO CORP.), 04 June 2009 (04.06.2009), entire 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 12 July 2018	Date of mailing of the international search report 31 July 2018
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 HU, Yanling Telephone No. (86-512) 88995664

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/087658

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107204475 A	26 September 2017	None	
CN 103237591 A	07 August 2013	IL 225697 A	31 August 2017
		SG 189894 A1	28 June 2013
		US 9611368 B2	04 April 2017
		CN 103237591 B	13 April 2016
		EP 2627436 A1	21 August 2013
		US 2013317128 A1	28 November 2013
		JP 2013545834 A	26 December 2013
		WO 2012051610 A1	19 April 2012
		CA 2814701 A1	19 April 2012
		EP 2627436 A4	09 April 2014
		AU 2011315854 B2	09 April 2015
		EP 2627436 B1	17 January 2018
		AU 2011315854 A1	04 April 2013
		JP 5889907 B2	22 March 2016
		SG 189894 B	17 March 2015
CN 102181069 A	14 September 2011	CN 102181069 B	21 November 2012
CN 102024928 A	20 April 2011	None	
JP 2005038669 A	10 February 2005	JP 4379025 B2	09 December 2009
JP 2009123437 A	04 June 2009	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/087658

A. 主题的分类

H01M 8/0239(2016.01)i; H01M 2/16(2006.01)i; C08J 5/22(2006.01)n

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; C08J

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;VEN;CNKI;ISI; 大连理工大学, 张凤祥, 马艳娇, 赵淑鹏, 甘瑞军, 多孔, 膜, 水解, 交联, 侧链, 酯键, 单体, 苯乙烯磺酸钠, 苯乙烯, 甲基丙烯酸丁酯, BMA, 甲基丙烯酸甲酯, MMA, 甲基丙烯酸乙酯, HMA, 对氯甲基苯乙烯, 乙烯基苄基氯, VBC, cross link, porous, membrane, film, hydrolyze, side chain, ester, monomer, styrene, sodium styrene sulfonate, p-chloromethylstyrene, butyl methacrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate

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
PX	CN 107204475 A (大连理工大学) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 权利要求1-7	1-7
A	CN 103237591 A (西门子工业公司) 2013年 8月 7日 (2013 - 08 - 07) 全文	1-7
A	CN 102181069 A (北京大学) 2011年 9月 14日 (2011 - 09 - 14) 全文	1-7
A	CN 102024928 A (中国科学院金属研究所) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 全文	1-7
A	JP 2005038669 A (UBE INDUSTRIES) 2005年 2月 10日 (2005 - 02 - 10) 全文	1-7
A	JP 2009123437 A (NITTO DENKO CORP) 2009年 6月 4日 (2009 - 06 - 04) 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

2018年 7月 12日

国际检索报告邮寄日期

2018年 7月 31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

受权官员

胡彦玲

电话号码 (86-512) 88995664

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/087658

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	107204475	A	2017年 9月 26日	无			
CN	103237591	A	2013年 8月 7日	IL	225697	A	2017年 8月 31日
				SG	189894	A1	2013年 6月 28日
				US	9611368	B2	2017年 4月 4日
				CN	103237591	B	2016年 4月 13日
				EP	2627436	A1	2013年 8月 21日
				US	2013317128	A1	2013年 11月 28日
				JP	2013545834	A	2013年 12月 26日
				WO	2012051610	A1	2012年 4月 19日
				CA	2814701	A1	2012年 4月 19日
				EP	2627436	A4	2014年 4月 9日
				AU	2011315854	B2	2015年 4月 9日
				EP	2627436	B1	2018年 1月 17日
				AU	2011315854	A1	2013年 4月 4日
				JP	5889907	B2	2016年 3月 22日
				SG	189894	B	2015年 3月 17日
CN	102181069	A	2011年 9月 14日	CN	102181069	B	2012年 11月 21日
CN	102024928	A	2011年 4月 20日	无			
JP	2005038669	A	2005年 2月 10日	JP	4379025	B2	2009年 12月 9日
JP	2009123437	A	2009年 6月 4日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)