

(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 12 月 30 日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/258605 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/056 (2010.01) **C08G 65/48** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/112054

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 18 日 (18.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910566176.6 2019 年 6 月 27 日 (27.06.2019) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 郑昭 (ZHENG, Zhao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
蔡林坤 (CAI, Linkun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 殷盼

超 (YIN, Panchao); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (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。

(54) Title: POLYACID-BASED ELECTROLYTE CONDUCTOR MATERIAL AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种多酸基电解质导体材料及其制备方法和应用

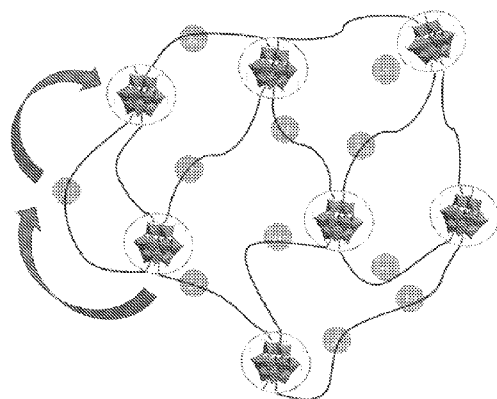


图 2

(57) Abstract: A polyacid-based electrolyte conductor material and a preparation method and application thereof, specifically including two preparation methods: a solid-state melting method and a solvent method. The prepared polyacid-based electrolyte conductor material forms a three-dimensional network by means of hydrogen-bond interaction between the polyacid and the polymer, thereby realizing effective proton transfer. When the mass ratio of the polyacid is 70%, the conductivity of the conductor material may reach $1.01 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (-80°C). In terms of mechanical properties, the viscosity of a sample is 273 Pa. s, guaranteeing the safety thereof as an electrolyte. The shear thinning behavior enables the polyacid-based electrolyte conductor material to have good processability.

(57) 摘要: 一种多酸基电解质导体材料及其制备方法和应用, 具体包括了两种制备方法: 固态熔融法和溶剂法。所制备的多酸基电解质导体材料, 通过多酸与聚合物的氢键作用形成三维网络, 实现了质子的有效传递。在多酸质量比为 70% 时, 导体材料电导率可达 $1.01 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ($\sim 80^\circ \text{C}$)。在力学性能方面, 样品粘度为 273 Pa · s, 保证了其作为电解质的安全性。剪切变稀行为, 又使得该多酸基电解质导体材料具有良好的可加工性。

(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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种多酸基电解质导体材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于电池材料领域，尤其涉及一种多酸基电解质导体材料及其制备方法和应用。

背景技术

改善聚合物电解质的质子传导性能是提高燃料电池和二次电池效率的关键。目前，质子交换膜燃料电池中已经商业化的质子导体材料是全氟磺酸(Nafions)。Nafions 在高湿度 (RH 100%) 和低温 (<373 K) 条件下具有极高的质子传导率 ($>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)。然而，Nafions 的价格昂贵，稳定性和力学性能也较差。因此，研制可以替代 Nafions 的导体材料是一个急需解决的问题。开发同时具有良好传导性能、力学性能和加工性能的电解质导体材料，对于电池和电容器的发展，具有深远的意义。

多金属氧酸盐 (POMs)，又称多酸，是一种纳米级的前过渡金属-氧分子簇，较低的有效表面电荷密度，使其具有很强的质子传输能力。事实上，Keggin 型多酸（例如， $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ， $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ）在高湿度下具备与 Nafions 相当的高质子传导率。质子在多酸间是通过结晶水形成的氢键网络进行传递的，因此，传导率受湿度的影响较大，其应用受到限制。

多酸与不同有机体结合，可形成具有新型功能特性的有机-无机杂化材料。因此，研究人员将多酸与聚合物共混，制备了一系列导体材料，其稳定性有所提高，但传导率与商业化导体材料还有很大的差距，如何制备具有超高传导率的电解质导体材料是研究人员面临的一大挑战。

发明内容

针对现有技术中的缺陷和不足，本发明的首要目的为提供一种多酸基电解质导体材料。所制备的多酸基电解质导体材料中，多酸与聚合物通过氢键作用，形成传递质子的三维网络，通过聚合物链的运动实现质子的有效传递。此电解质导体材料在中低温环境下具有良好的质子传导效率，同时具有较好的可加工

性、安全性和化学稳定性。

本发明的另一目的在于提供上述多酸基电解质导体材料的制备方法。

本发明的再一目的在于提供上述多酸基电解质导体材料的应用。

本发明的目的通过以下技术方案实现：

一种多酸基电解质导体材料的制备方法，包括以下步骤：将多酸和聚合物熔体混合得到共混物，将共混物加热搅拌反应，反应结束后冷却至室温，即可制备得到所述多酸基电解质导体材料。

优选的，所述多酸和聚合物熔体的质量比为 1:9~7:3。

优选的，所述加热搅拌的时间为 5~48 h，更优选为 12h；所述加热搅拌的温度为 60~80 °C；所述加热搅拌的速率为 100~700 rpm。

优选的，所述室温为 25~35 °C。

优选的，所述多酸的类型为 Keggin 型多酸、Dawson 型多酸和 Preyssler 型多酸中的一种。

优选的，所述 Keggin 型多酸的化学通式为 $H_nXM_{12}O_{40}$ (M=Mo, W, 和 V; X=P, As, n=3; X=Si, Ge, n=4; X=B, Al, n=5; X=Cu, Co, n=6)，更优选的为 $H_3PW_{12}O_{40}$ 。

优选的，所述 Dawson 型多酸的化学通式为 $H_nX_2M_{18}O_{62}$ (M=Mo, W; X=P, As, S, V; n=6)。

优选的，所述 Preyssler 型多酸的化学通式为 $H_nYX_5M_{30}O_{110}$ (X=P; Y=Bi, Na, Ca, Eu, U; M=W; n=12)。

优选的，所述聚合物为带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物。

优选的，所述带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物为聚乙二醇、聚丙烯酸、聚乙烯醇和壳聚糖中一种，更优选的为聚乙二醇 (PEG)。

优选的，所述聚乙二醇的分子量为平均分子量为 400~300000，更优选为平均分子量 400、4000 的聚乙二醇和平均分子量为 2400 的六臂星型聚乙二醇中的一种或两种以上。

一种多酸基电解质导体材料的制备方法，包括以下步骤：将聚合物加入到溶剂中得到聚合物溶液；将多酸加入到溶剂中得到多酸溶液；将多酸溶液和聚合物溶液混合得到共混物，将共混物加热搅拌反应，反应结束后待溶剂挥发完全，即制备得到所述多酸基电解质导体材料。

优选的，将聚合物加入到溶剂中得到聚合物溶液，所述聚合物溶液的浓度范围为 0.1 g/ml~1g/ml。

优选的，将多酸加入到溶剂中得到多酸溶液，所述多酸溶液的浓度范围为 0.1 g/ml~1 g/ml。

优选的，所述多酸溶液和聚合物溶液的体积比为 1:9~7:3。

优选的，所述加热搅拌的时间为 5~48 h，更优选为 12h；所述加热搅拌的温度为 40~60℃；所述加热搅拌的速率为 100~700 rpm。

优选的，所述溶剂为水或四氢呋喃，更优选为四氢呋喃。

优选的，所述多酸的类型 Keggin 型多酸、Dawson 型多酸和 Preyssler 型多酸中的一种或两种以上。

优选的，所述 Keggin 型多酸的化学通式为 $H_nXM_{12}O_{40}$ (M=Mo, W 或 V; X=P 或 As, n=3; 或 X=Si 或 Ge, n=4; 或 X=B 或 Al, n=5; 或 X=Cu 或 Co, n=6)，更优选的为 $H_3PW_{12}O_{40}$ 。

优选的，所述 Dawson 型多酸的化学通式为 $H_nX_2M_{18}O_{62}$ (M=Mo 或 W; X=P, As, S 或 V; n=6)。

优选的，所述 Preyssler 型多酸的化学通式为 $H_nYX_5M_{30}O_{110}$ (X=P; Y=Bi, Na, Ca, Eu 或 U; M=W; n=12)。

优选的，所述聚合物为带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物。

优选的，所述带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物为聚乙二醇、聚丙烯酸、聚乙烯醇和壳聚糖中一种，更有选的为聚乙二醇。

优选的，所述聚乙二醇的分子量为平均分子量，分子量大小范围为 400~300000，更优选为平均分子量 400、4000 的聚乙二醇和平均分子量为 2400 的六臂星型聚乙二醇中的一种或两种以上。

上述一种多酸基电解质导体材料的制备方法制备得到的多酸基电解质导体材料。

上述多酸基电解质导体材料在燃料电池、锂离子电池和超级电容器相关领域中的应用。

与现有技术相比，本发明具有以下优点和有益效果：

(1) 本发明所述多酸基电解质导体材料在中低温环境下(80℃)具有很高的质子传导效率 ($\sim 1.01 \times 10^{-2} S cm^{-1}$)。

(2) 本发明制备方法简单，反应条件温和，易于大量制备，且成本低。

(3) 本发明所制备方法体系中，聚乙二醇能够通过氢键与多酸相结合，在大大提高质子传导效率的同时，样品高达 $273 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度保证了其作为电解质使用时的安全性。

(4) 本发明所制备的多酸基电解质导体材料，存在明显的剪切变稀行为，使得样品具有良好的可加工性。

附图说明

图 1 为实施例 1~7 制得的电解质导体材料的小角散射谱图。

图 2 为本发明实施例制得的电解质导体材料的结构和质子传导示意图。

图 3 为对比例 1 制得的 PEG400 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 4 为实施例 1 制得的 PEG400-10%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 5 为实施例 2 制得的 PEG400-20%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 6 为实施例 5 制得的 PEG400-50%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 7 为实施例 7 制得的 PEG400-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 8 为实施例 8 制得的 PEG4000-60%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 9 为实施例 9 制得的 PEG4000-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 条件下的 Nyquist 图。

图 10 是实施例 10 制得的 SPEG2400-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25°C 、 50°C 和 80°C 的 Nyquist 图。

图 11 是实施例 1~7 制备的电解质导体材料和对比例 1 制得的电解质导体材料的流动曲线图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。应

当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进。这都属于本发明的保护范围。

实施例所述室温为 27℃，所述多酸为 Keggin 型多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ，所述搅拌的速率为 300 rpm。

实施例 1

将 1.0 g 多酸溶解于 9.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-10%PW₁₂。

实施例 2

将 2.0 g 多酸溶解于 8.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-20%PW₁₂。

实施例 3

将 3.0 g 多酸溶解于 7.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-30%PW₁₂。

实施例 4

将 4.0 g 多酸溶解于 6.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-40%PW₁₂。

实施例 5

将 5.0 g 多酸溶解于 5.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-50%PW₁₂。

实施例 6

将 6.0 g 多酸溶解于 4.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇（PEG）在 67℃ 下

熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-60%PW₁₂。

实施例 7

将 7.0 g 多酸溶解于 3.0 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇 (PEG) 在 67 °C 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 67℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG400-70%PW₁₂。

实施例 8

将 6.0 g 多酸溶解于 4.0 g 相对分子量为 4000 的聚乙二醇 (PEG) 在 80 °C 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 80℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG4000-60%PW₁₂。

实施例 9

将 7.0 g 多酸溶解于 3.0 g 相对分子量为 4000 的聚乙二醇 (PEG) 在 80 °C 下熔体中，得到共混物 A；将共混物 A 在 80℃ 下加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，即制备得到透明的所述的多酸基电解质导体材料，记作 PEG4000-70%PW₁₂。

实施例 10

将 7.0 g 多酸溶解于 7 ml 四氢呋喃中，得到溶液 A；将 3.0g 平均分子量为 2400 的六臂星型聚乙二醇溶于 3ml 四氢呋喃中，得到溶液 B；将 A 与 B 混合，在 50℃ 加热搅拌反应 12 h；反应结束后挥发掉溶剂，得到所述多酸基电解质导体材料，记作 SPEG2400-70%PW₁₂。

对比例 1

将 10 g 相对分子量为 400 的聚乙二醇在 67 °C 加热搅拌反应 12 h，反应结束后冷却至室温，得到透明的 PEG400 电解质导体材料，记作 PEG400。

表 1 是实施例 1、实施例 2、实施例 5、实施例 7、实施例 8、实施例 9 和实施例 10，以及对比例 1 制得的电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下（相对湿度为 45%）的电导率测试结果。测试仪器为辰华 CHI660E 电化学工作站。测试时，使用两个铂片为电极，测试频率范围为 0.01 Hz~100000 Hz，用 EIS 测试，通过公式 $\sigma = L/(AR_b)$ ，计算质子电导率。 R_b 代表阻抗值，L 代表两个铂片

电极之间的距离，A 为两个电极片的面积。

表 1 电导率测试结果一览表

样品	25 °C_电导率 / S cm ⁻¹	50 °C_电导率 / S cm ⁻¹	80 °C_电导率 / S cm ⁻¹
PEG400	7.4×10^{-6}	1.3×10^{-5}	2.9×10^{-5}
PEG400-10%PW ₁₂	6.5×10^{-5}	1.8×10^{-4}	4.2×10^{-4}
PEG400-20%PW ₁₂	1.4×10^{-4}	4.2×10^{-4}	1.0×10^{-3}
PEG400-50%PW ₁₂	4.0×10^{-4}	1.2×10^{-3}	3.5×10^{-3}
PEG400-70%PW ₁₂	1.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.0×10^{-2}
PEG4000-60%PW ₁₂	1.8×10^{-3}	5.3×10^{-3}	1.2×10^{-2}
PEG4000-70%PW ₁₂	1.6×10^{-3}	6.5×10^{-3}	1.6×10^{-2}
SPEG2400-70%PW ₁₂	6.1×10^{-4}	2.4×10^{-3}	8.8×10^{-3}

由表 1 可得出各个实施例所制备电解质导体材料的电导率数值，可以看出：各个样品电导率随温度升高而升高；随着多酸含量的增高，所制备的电解质导体材料电导率提高了三个数量级，其中 PEG400-70%PW₁₂ 样品电导率在 80 °C 下可以达到 1.01×10^{-2} S cm⁻¹；高分子量聚乙二醇与多酸共混也可得到具有很高质子传导效率的电解质导体材料；由溶剂法所制备的 SPEG2400-70%PW₁₂ 样品也具有较高的电导率。

图 1 为实施例 1~7 制得的电解质导体材料的小角散射谱图。从图 1 可以看出：所制备的 PEG400-PW₁₂ 纳米复合材料的小角谱图中没有明显的结晶衍射峰。说明本发明制备得到的电解质导体材料中，多酸均匀分散在聚合物基底中，实现了多酸的纳米级分散，确保了样品的结构稳定性。

图 2 为本发明实施例制得的电解质导体材料的结构和质子传导示意图，其中，小岛状结构代表磷钨酸及其与聚合物组分之间的氢键作用，不同小岛状结构之间连接的实线代表聚乙二醇的聚合物链，H⁺代表质子。由图 2 可以看出：聚乙二醇与多酸通过氢键形成三维网络，借助聚合物链的运动实现质子的有效传递。

图 3 为对比例 1 制得的 PEG400 电解质导体材料在 25 °C、50 °C 和 80 °C 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

图 4 为实施例 1 制得的 PEG400-10%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

图 5 为实施例 2 制得的 PEG400-20%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

图 6 为实施例 5 制得的 PEG400-50%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

图 7 为实施例 7 制得的 PEG400-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

从图 4~7 可以看出，多酸的加入使得聚乙二醇的电导率大大增大。同时也说明，随着温度升高到 80℃，样品的电导率有明显的变大趋势。

图 8 为实施例 8 制得的 PEG4000-60%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

图 9 为实施例 9 制得的 PEG4000-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。

从图 8 和图 9 可以看出，随着温度升高到 80℃，样品的电导率有明显的变大趋势。

图 10 是实施例 10 制得的 SPEG2400-70%PW₁₂ 电解质导体材料在 25℃、50℃ 和 80℃ 条件下的 Nyquist 图。其中，电解质导体材料的电导率可以通过对应的 Nyquist 图的实部截距得到。从图 10 可以看出，溶剂法制得的多酸基电解质导体材料也具有较高的电导率。

图 11 是实施例 1~7 制备的电解质导体材料和对比例 1 制得的电解质导体材料的流动曲线图，从图 11 可以看出：在室温下 PEG400-70%PW₁₂ 样品的粘度高达 273 Pa·s，保证了样品作为电解质使用时的安全性。此外，样品明显的剪切变稀行为，使得样品具有良好的可加工性。

由上述内容对本发明实施例的详细描述，可以了解本发明所制备的多酸基

电解质导体材料，在温度区间 25 °C~80 °C和相对湿度为 45%的条件下，其导电率随着温度的上升有很大的提高。材料的制备过程中，多酸质量比为 70%的样品，都可达到很高的质子导电率（80 °C温度下，PEG400-70%PW₁₂ 电导率为 $1.01 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，PEG4000-70%PW₁₂ 电导率 $1.64 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，SPEG2400-70%PW₁₂ 电导率为 $8.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ）。

以上所述仅是本发明的优选实施方式，并不用于限制本发明。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明技术原理的前提下，还可以做出若干改进和变形，这些改进和变型也应视为本发明的保护范围，因此，凡是未脱离本发明专利方案的内容，依据本发明专利技术实质对上述实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰，均属于本发明专利保护的范围。

权利要求书

1. 一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将多酸和聚合物熔体按 1:9~7:3 的质量比混合得到共混物，将共混物加热搅拌反应，反应结束后冷却至室温，即制备得到所述多酸基电解质导体材料。

2. 根据权利要求 1 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，所述加热搅拌的时间为 5~48 h；所述加热搅拌的温度为 60~80 °C；所述加热搅拌的速率为 100~700 rpm。

3. 一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将聚合物加入到溶剂中得到浓度为 0.1 g/mL~1 g/mL 的聚合物溶液；将多酸加入到溶剂中得到浓度为 0.1 g/mL~1 g/mL 的多酸溶液；将多酸溶液和聚合物溶液按 1:9~7:3 的体积比混合得到共混物，将共混物加热搅拌反应，反应结束后待溶剂挥发完全，即制备得到所述多酸基电解质导体材料。

4. 根据权利要求 3 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，所述加热搅拌的时间为 5~48 h；所述加热搅拌的温度为 40~60 °C；所述加热搅拌的速率为 100~700 rpm；所述聚合物溶液和多酸溶液的溶剂为水或四氢呋喃。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，所述多酸为 Keggin 型多酸、Dawson 型多酸和 Preyssler 型多酸中的一种或两种以上；

所述聚合物为带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物。

6. 根据权利要求 5 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，

所述 Keggin 型多酸的化学通式为 $H_nXM_{12}O_{40}$ ， $M=Mo, W$ 或 V ； $X=P$ 或 As ， $n=3$ ；或 $X=Si$ 或 Ge ， $n=4$ ；或 $X=B$ 或 Al ， $n=5$ ；或 $X=Cu$ 或 Co ， $n=6$ ；

所述 Dawson 型多酸的化学通式为 $H_nX_2M_{18}O_{62}$ ， $M=Mo$ 或 W ； $X=P, As, S$ 或 V ； $n=6$ ；

所述 Preyssler 型多酸的化学通式为 $H_nYX_5M_{30}O_{110}$ ， $X=P$ ； $Y=Bi, Na, Ca, Eu$ 或 U ； $M=W$ ； $n=12$ 。

7. 根据权利要求 5 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，所述带有羟基、羧酸基和氨基中的一种或两种以上的聚合物为聚乙二醇、聚丙烯酸、聚乙烯醇和壳聚糖中的一种；所述 Keggin 型多酸为 $H_3PW_{12}O_{40}$ 。

8. 根据权利 7 所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法，其特征在于，所述聚乙二醇的平均分子量为 400~300000。

9. 权利要求 1~8 任一项所述一种多酸基电解质导体材料的制备方法制备得到的多酸基电解质导体材料。

10. 权利要求 9 所述多酸基电解质导体材料在燃料电池、锂离子电池和超级电容器领域中的应用。

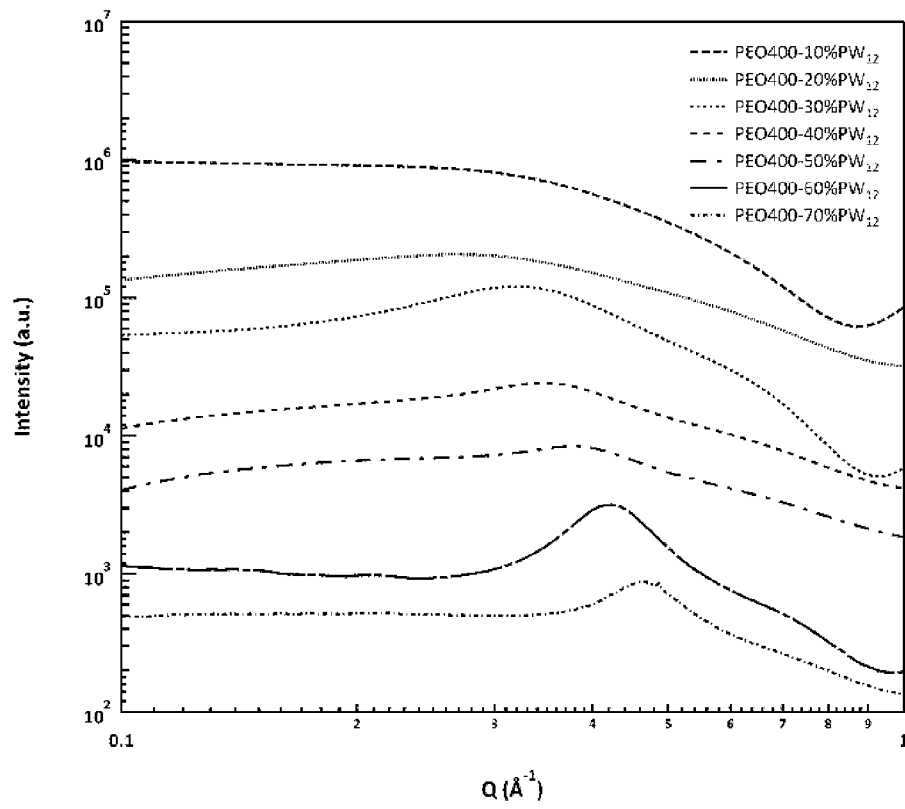


图 1

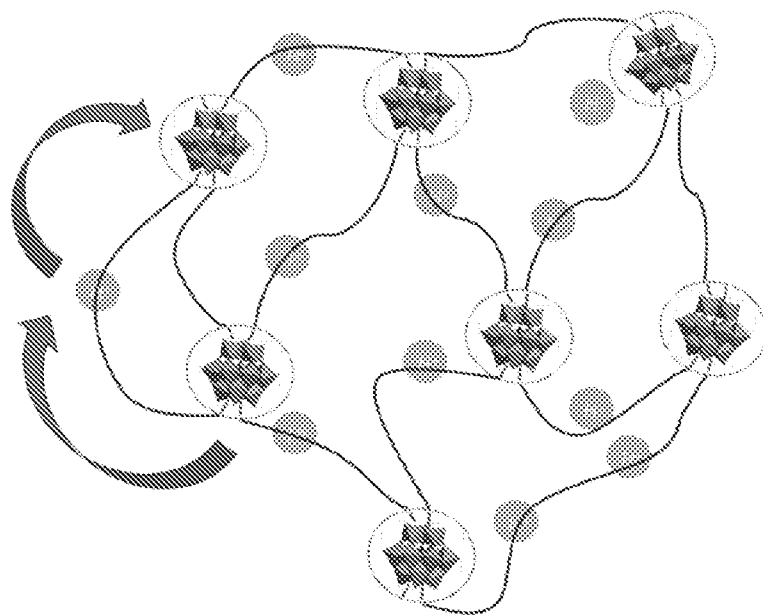


图 2

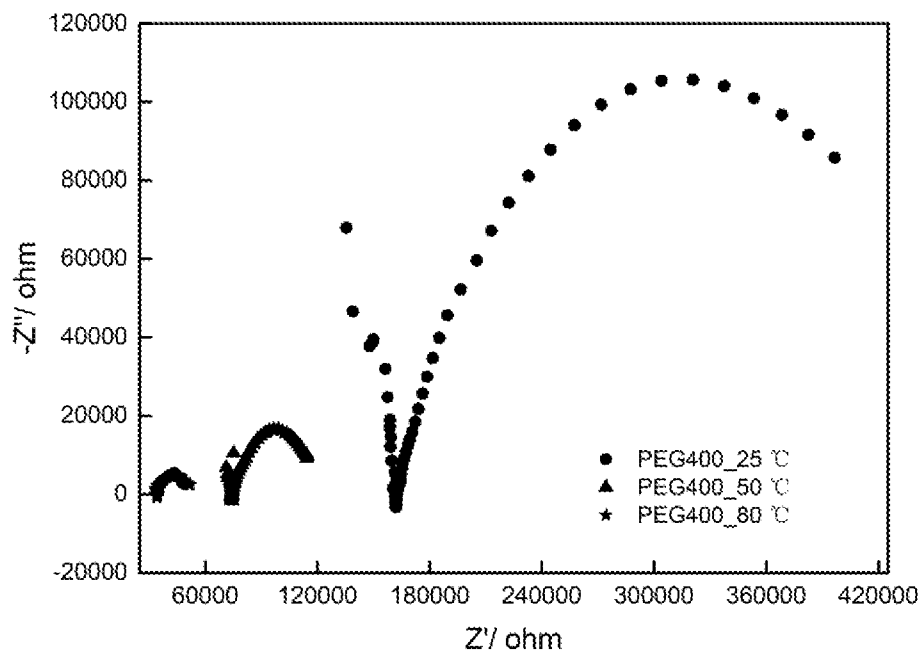


图 3

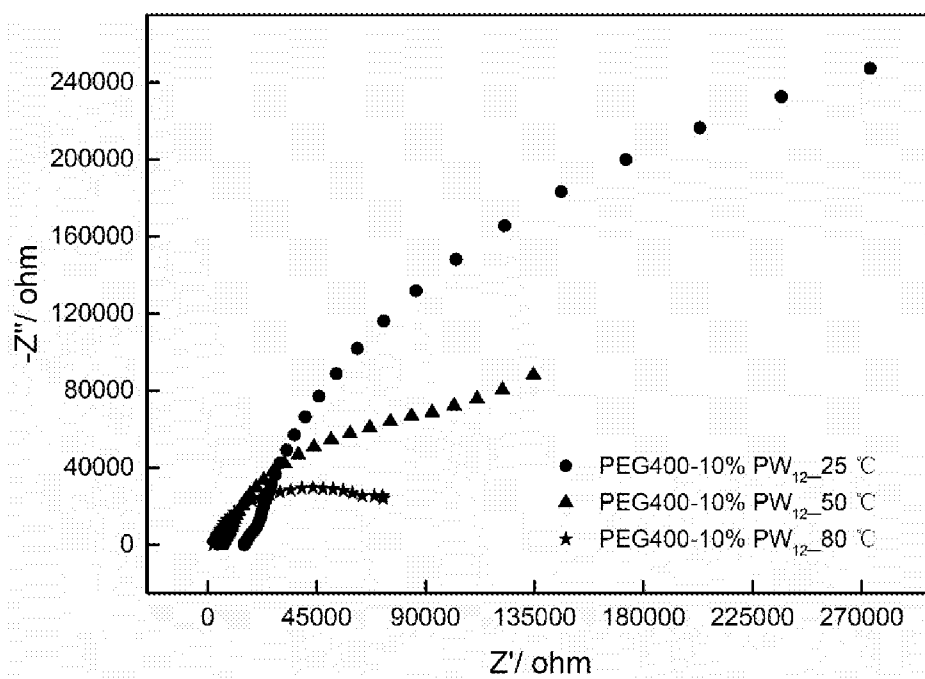


图 4

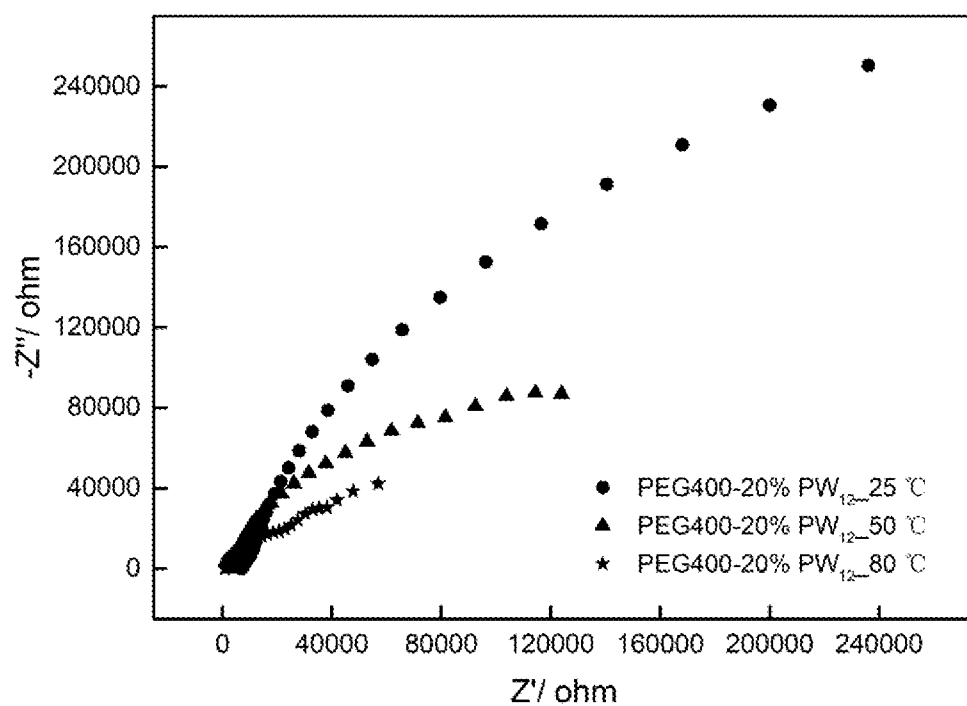


图 5

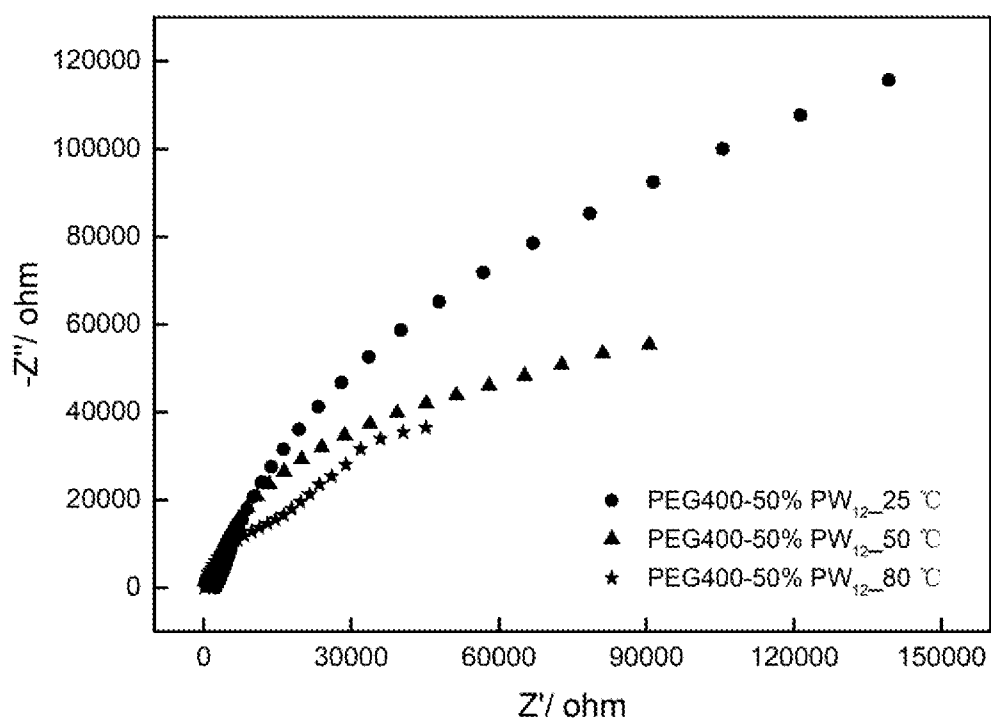


图 6

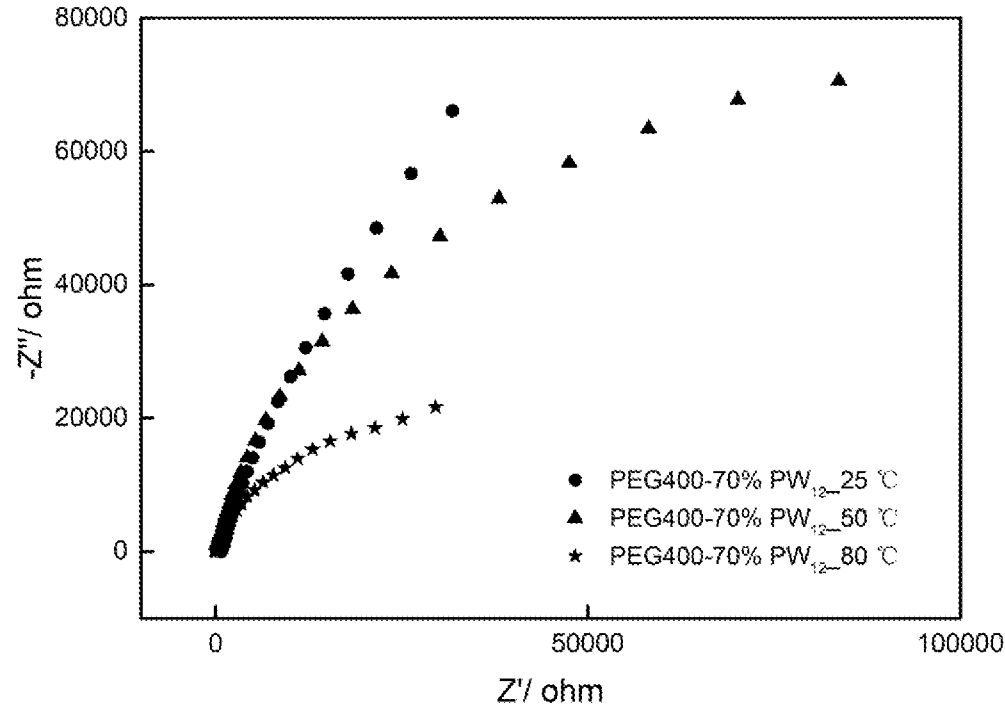


图 7

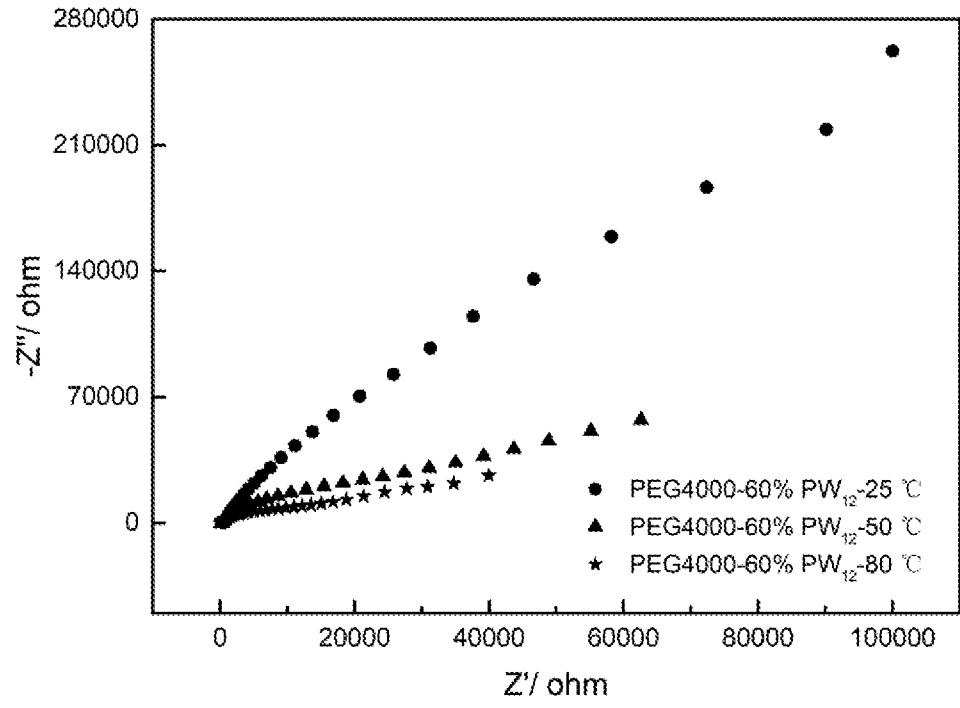


图 8

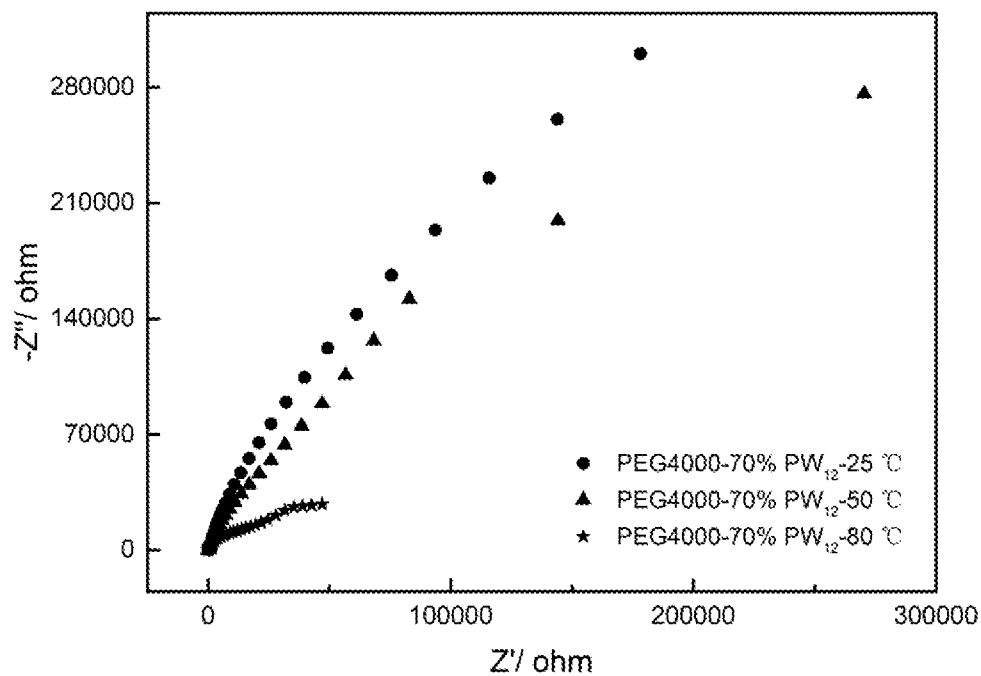


图 9

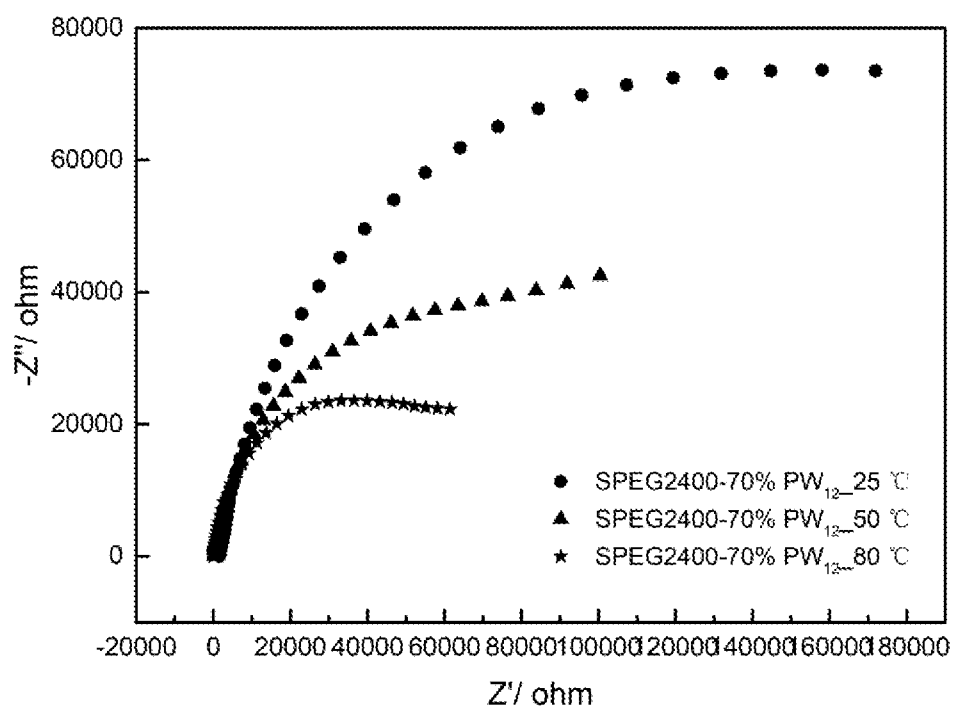


图 10

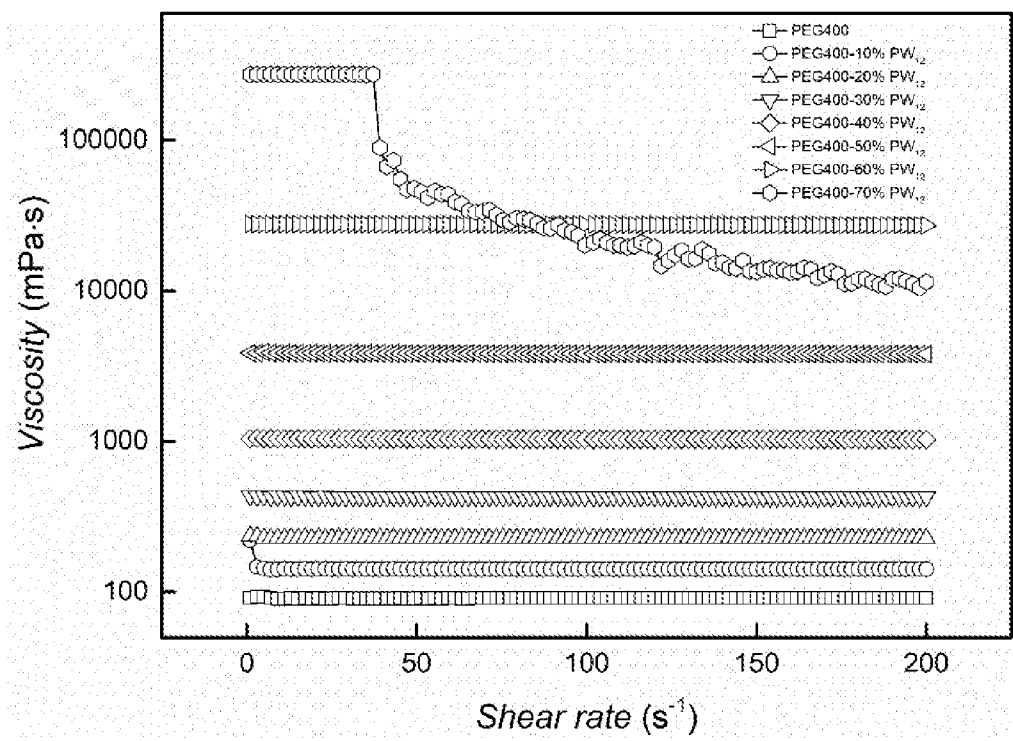


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/112054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/056(2010.01)i; C08G 65/48(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; C08G

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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 聚乙二醇, 聚丙烯酸, 聚乙烯醇, 壳聚糖, 杂多酸, 多金属氧酸盐, PEG, PMM, POMs, Polyoxometalate?, 磷钨酸, 磷钼酸, 硅钨酸, 硅钼酸, HPA, polymer, heteropolyacid, poly 1w acid, polyethylene 1w glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LU, Shanfu et al. "A Self-anchored Phosphotungstic Acid Hybrid Proton Exchange Membrane Achieved via One-step Synthesis" <i>Journal of Advanced Energy Materials</i> , Vol. 4, No. 17, 29 July 2014 (2014-07-29), ISSN: 1614-6832, document number 1400842: page 1, right column, paragraph 2, page 4, left column, last paragraph to right column, paragraph 4	1-10
X	XU, Xin et al. "A Phosphotungstic Acid Self-anchored Hybrid Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cells" <i>Journal of RSC Advances</i> , Vol. 6, No. 49, 26 April 2016 (2016-04-26), ISSN: 2046-2069, page 43050, left column, second-to-last paragraph to right column, paragraph 1	1-10
A	CN 103145978 A (NANKAI UNIVERSITY) 12 June 2013 (2013-06-12) entire document	1-10
A	CN 109659601 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 19 April 2019 (2019-04-19) entire document	1-10
A	CN 101497728 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 August 2009 (2009-08-05) entire document	1-10



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

12 February 2020

Date of mailing of the international search report

26 March 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/CN2019/112054

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109850902 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 07 June 2019 (2019-06-07) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/112054

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103145978	A	12 June 2013	CN 103145978 B	13 May 2015
CN	109659601	A	19 April 2019	None	
CN	101497728	A	05 August 2009	None	
CN	109850902	A	07 June 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/112054

A. 主题的分类 H01M 10/056(2010.01)i; C08G 65/48(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; C08G 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)) CNPAT; WPI; EPDOC; CNKI: 聚乙二醇, 聚丙烯酸, 聚乙烯醇, 壳聚糖, 杂多酸, 多金属氧酸盐, PEG, PMM, POMs, Polyoxometalate?, 磷钨酸, 磷钼酸, 硅钨酸, 硅钼酸, HPA, polymer, heteropolyacid, poly 1w acid, polyethylene 1w glycol																				
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>X</td> <td>LU, Shanfu等, . "A Self-anchored Phosphotungstic Acid Hybrid Proton Exchange Membrane Achieved via One-step Synthesis," Journal of Advanced Energy Materials, , 第4卷, 第17期, 2014年 7月 29日 (2014 - 07 - 29), ISSN: 1614-6832, 文献号1400842: 第1页右栏第2段, 第4页左栏倒数第1段-右栏第4段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>XU, Xin等, . "A Phosphotungstic Acid Self-anchored Hybrid Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cells," Journal of RSC Advances, 第6卷, 第49期, 2016年 4月 26日 (2016 - 04 - 26), ISSN: 2046-2069, 第43050页左栏倒数第2段-右栏第1段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103145978 A (南开大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109659601 A (南京师范大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101497728 A (中国科学院福建物质结构研究所) 2009年 8月 5日 (2009 - 08 - 05) 全文</td> <td>1-10</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	X	LU, Shanfu等, . "A Self-anchored Phosphotungstic Acid Hybrid Proton Exchange Membrane Achieved via One-step Synthesis," Journal of Advanced Energy Materials, , 第4卷, 第17期, 2014年 7月 29日 (2014 - 07 - 29), ISSN: 1614-6832, 文献号1400842: 第1页右栏第2段, 第4页左栏倒数第1段-右栏第4段	1-10	X	XU, Xin等, . "A Phosphotungstic Acid Self-anchored Hybrid Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cells," Journal of RSC Advances, 第6卷, 第49期, 2016年 4月 26日 (2016 - 04 - 26), ISSN: 2046-2069, 第43050页左栏倒数第2段-右栏第1段	1-10	A	CN 103145978 A (南开大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文	1-10	A	CN 109659601 A (南京师范大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文	1-10	A	CN 101497728 A (中国科学院福建物质结构研究所) 2009年 8月 5日 (2009 - 08 - 05) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	LU, Shanfu等, . "A Self-anchored Phosphotungstic Acid Hybrid Proton Exchange Membrane Achieved via One-step Synthesis," Journal of Advanced Energy Materials, , 第4卷, 第17期, 2014年 7月 29日 (2014 - 07 - 29), ISSN: 1614-6832, 文献号1400842: 第1页右栏第2段, 第4页左栏倒数第1段-右栏第4段	1-10																		
X	XU, Xin等, . "A Phosphotungstic Acid Self-anchored Hybrid Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cells," Journal of RSC Advances, 第6卷, 第49期, 2016年 4月 26日 (2016 - 04 - 26), ISSN: 2046-2069, 第43050页左栏倒数第2段-右栏第1段	1-10																		
A	CN 103145978 A (南开大学) 2013年 6月 12日 (2013 - 06 - 12) 全文	1-10																		
A	CN 109659601 A (南京师范大学) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文	1-10																		
A	CN 101497728 A (中国科学院福建物质结构研究所) 2009年 8月 5日 (2009 - 08 - 05) 全文	1-10																		
☒ 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 2月 12日		2020年 3月 26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		曹鹏																		
		电话号码 86-(10)-53961289																		

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 109850902 A (华南理工大学) 2019年 6月 7日 (2019 - 06 - 07) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/112054

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	103145978	A	2013年 6月 12日	CN 103145978 B	2015年 5月 13日
CN	109659601	A	2019年 4月 19日	无	
CN	101497728	A	2009年 8月 5日	无	
CN	109850902	A	2019年 6月 7日	无	