

· 研究论文 ·

磷化聚硅氧烷质子交换膜的制备及其性能研究

刘 博 刘 芳* 郭贵宝*

(内蒙古科技大学化学与化工学院 包头 014010)

摘 要 通过磷化反应, 将磷酸基团化学键合到3-氨丙基(二乙氧基)甲基硅烷(3-APDEMS)上, 经水解后与硼酸反应, 构建了磷化聚硅氧烷交联网络, 与壳聚糖复合, 成功制备了磷化聚硅氧烷/壳聚糖复合质子交换膜(PBS-PA/CS). 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和能谱扫描电子显微镜(EDS)对膜的微观结构、表面形貌及元素分布进行了表征. 系统研究了磷酸含量对膜电导率的影响. 实验结果表明: 磷酸通过N—C—P键成功接枝到3-APDEMS上, 磷元素在膜中分布均匀. 该复合膜表现出优异的热稳定性(200 °C质量损失约6%)和适中的吸水率(25 °C时低于15%). 在140 °C无增湿条件下, 质子电导率达63 mS/cm, 单电池测试显示开路电压为0.88 V, 最大功率密度达到420.2 mW/cm², 展现出良好的高温低湿应用性能.

关键词 高温质子交换膜; 聚硅氧烷; 磷化反应

引用: 刘博, 刘芳, 郭贵宝. 磷化聚硅氧烷质子交换膜的制备及其性能研究. 高分子学报, 2026, 57(3), 819–827.

Citation: Liu, B.; Liu, F.; Guo, G. B. Preparation and properties of phosphonated polysiloxane proton exchange membrane. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 819–827.

在能源转型与低碳发展的时代背景下, 燃料电池作为高效清洁的能量转换装置, 成为交通、储能等领域的关键技术^[1,2]. 质子交换膜(PEM)作为燃料电池的核心组件, 承担着传导质子、阻隔燃料与氧化剂交叉渗透的双重功能, 其性能直接影响燃料电池的能量转换效率、功率密度和使用寿命^[3,4]. 目前, 商业化应用最广泛的全氟磺酸膜(Nafion膜)在低温(80 °C)、高湿度条件下性能优异, 但其高质子传导性能依赖水分, 在高温(>100 °C)或低湿(<50%)环境下, 膜内水分快速蒸发, 质子传导率会急剧下降^[5~7]. 随着氢能经济的快速发展, 燃料电池的工作温度逐渐向高温区(100~200 °C)拓展, 以简化水热管理系统、提高催化剂抗中毒能力并降低系统成本^[6,8]. 因此, 开发兼具高温稳定性与高效质子传导能力的质子交换膜, 是当前燃料电池领域的研究焦点.

磷酸(PA)是质子的供体和受体的统一体, 能够在低湿度条件下通过氢键的断裂和再生达到传递质子的作用, 因此是高温质子交换膜的主要质子载体^[9,10]. 目前, 磷酸掺杂聚苯并咪唑(PBI)膜是当前主流的高温质子交换膜材料, 但其质子电导率依赖高PA掺杂量, 导致膜力学性能下降, 且PA易在长期运行中因浓度梯度驱动而泄漏, 导致膜性能衰减^[11~13]. 通过共价键将磷酸基团固定在聚合物骨架上是一种有效提升高温质子交换膜长期耐久性的方法^[14~16]. 硅氧烷因其易于化学改性的特性, 在质子交换膜制备领域展现出巨大的潜力^[17,18], 并且硅氧烷骨架能显著增强质子交换膜的热稳定性. 例如, 采用溶胶-凝胶法, 以2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(EHTMS)和氨基三甲叉磷酸(ATMP)为原料, 制备磷化聚硅氧烷, 与PBI复合, 制得聚硅氧烷磷酸/PBI复

2025-08-11 收稿, 2025-10-20 录用, 2026-01-14 网络出版.

基金项目: 内蒙古自然科学基金面上项目(基金号 2021MS05013)和内蒙古科技大学科研计划(项目号 KJJH2023957).

* 通信联系人, E-mail: liuf5483@163.com; ggb66733@sohu.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25186; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7504

合质子交换膜^[19]. 该膜表现出优异的热稳定性和化学稳定性, 能有效抑制磷酸泄漏, 且在 140 °C 无水条件下达到最高质子传导率(0.034 S/cm); 或引入聚酰亚胺(PI), 在无水条件下也可获得理想的电导率^[20].

然而, 现有磷酸功能化(聚)硅氧烷质子交换膜仍依赖高成本聚合物为基体, 基体含量降低会导致相分离以及膜力学性能下降, 进而影响膜的质子传导性能. 因此, 开发低成本聚合物基体并充分发挥改性聚硅氧烷的质子传导性能, 对研制低成本、高性能质子交换膜具有重要意义. 壳聚糖作为一种天然碱性聚电解质材料, 具有成膜工艺简单、成本低廉等优势^[21,22]. 其分子中的环状结构可确保膜的力学和热学性能, 而丰富的氨基和羟基不仅赋予其良好成膜性, 还能与磷酸及磷酸基团形成离子交联结构和连续的氢键网络^[22], 既增强了膜稳定性, 又促进了质子传导, 使其成为理想的质子交换膜候选材料.

本研究以 3-氨基(二乙氧基)甲基硅烷(3-APDEMS)为原料, 采用溶胶-凝胶法, 在甲醛(AR)辅助下对硅氧烷进行磷酸功能化改性, 实现磷酸基团的化学键合. 随后在酸性条件下, 利用硼酸(BA)制备具有化学交联结构的磷化聚硅氧烷, 最后与壳聚糖共混制得磷化聚硅氧烷/壳聚糖复合质子交换膜. 采用磷化聚硅氧烷作为基体材料, 可显著提升复合膜的质子电导率. 壳聚糖的引入能与磷酸基团的羟基形成氢键, 构建体系内氢键物理交联网络, 增加质子传输路径, 实现高质子传导性能与单电池性能. 通过研究复合膜的结构特征、热稳定性、质子传导率及单电池性能, 系统研究了磷酸投料比对材料质子传导率的影响.

1 实验部分

1.1 材料

3-氨基(二乙氧基)甲基硅烷(3-APDEMS, 99%), 购自上海麦克林生化科技有限公司; 甲醛(AR)、硼酸(BA, ≥99.8%)、壳聚糖(CTS, 脱乙酰度≥95%)、冰乙酸(99%)和浓盐酸(36%), 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 蒸馏水(实验室自制); 浓磷酸(PA, 85%), 购自天津市风船化学试剂科技有限公司.

1.2 实验仪器

美国 Spectrum 3 型傅里叶红外变换光谱仪;

美国 AX2202ZH/E 型天平; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海标和仪器有限公司; 美国赛默飞 Apreo 2S 场发射扫描电子显微镜; DZF-6050B 型真空干燥箱, 上海标和仪器有限公司; SHZ-D 型循环水式多用真空泵, 上海标和仪器有限公司; 美国 AX2202ZH/E 型电子天平; SB-80 型超声波清洗器, 宁波新芝生物科技股份有限公司, 上海 CHI760E 型电化学工作站; DHS-200 型恒温恒湿试验箱, 北京雅士林仪器设备有限公司.

1.3 样品的制备

1.3.1 PBS-PA 胶体的制备

向 3-APDEMS 中逐滴加入甲醛(AR)和浓磷酸(PA)的混合溶液, PA 和甲醛按照等倍摩尔量共混, PA 按照与 3-APDEMS 中氨基摩尔比 0.5、1.0、1.5、2.0 添加. 在 N₂ 氛围下, 70 °C 下反应 12 h, 制得磷酸接枝的硅氧烷(3-APDEMS-PA). 在酸性环境下, 70 °C 水解制得磷化聚硅氧烷(PS-PA) (如图 1 所示). 按照反应官能团等当量加入 BA, 升温至 120 °C 反应 5 h, 得到磷化聚硼硅氧烷胶体(PBS-PA). 体系中形成以 BA 为交联点的化学交联网络^[23].

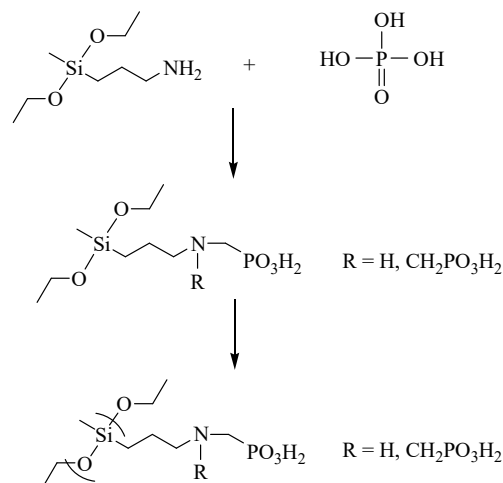


Fig. 1 The preparation process of PS-PA.

1.3.2 PBS-PA/CS 膜的制备

将 PBS-PA 胶体与壳聚糖(CTS)加入含体积分数 2% 醋酸水溶液的烧瓶中, 60 °C 溶解搅拌 5 h 形成胶状液体. 将胶状液体浇铸于模具中, 在 50 °C 下真空干燥 24 h, 最终制得 PBS-PA/CS 复合质子交换膜(如图 2 所示). CTS 在体系中通过与磷酸基团上的羟基形成氢键, 构建物理网络, 整个体系形成化学、物理双重网络结构. 将不同磷

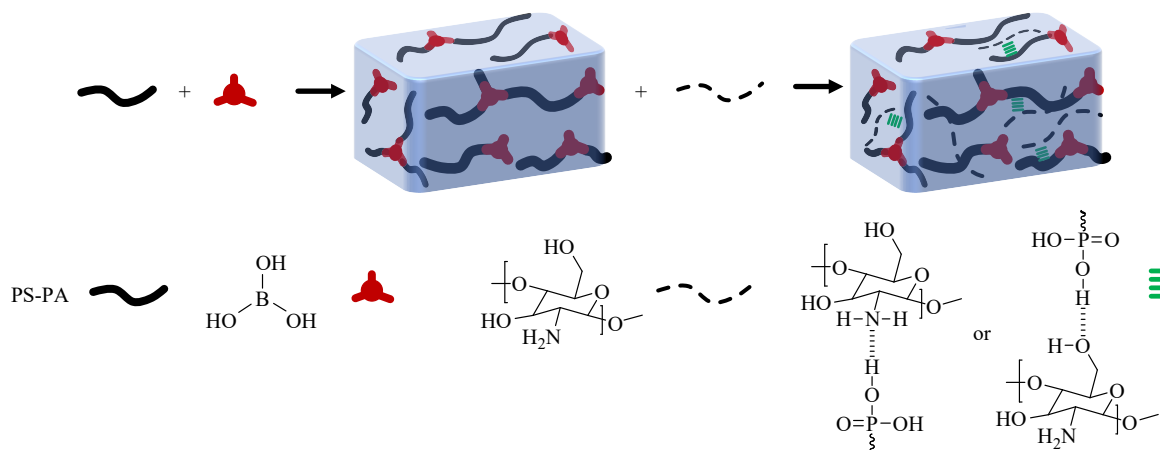


Fig. 2 The preparation process of PBS-PA/CS.

酸投料比(0.5、1.0、1.5、2.0)的复合膜分别命名为 PBS-PA/CTS-0.5、PBS-PA/CTS-1、PBS-PA/CTS-1.5、PBS-PA/CTS-2.

2 分析测试设备及方法

2.1 结构表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱

采用傅里叶红外变换光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试表征膜样品的微观结构. 量程范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$.

2.1.2 扫描电子显微镜

采用扫描电子显微镜(SEM)观察膜样品的表面和断面形貌. 测试前, 将样品裁剪为长方形, 并在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥处理, 截面通过液氮淬断处理.

2.1.3 能谱分析(EDS)

采用EDS分析系统, 对膜截面和表面区域的磷元素分布进行表征.

2.2 性能测试

2.2.1 电导率测试

采用电化学工作站通过交流阻抗法测定膜的质子电导率. 测试参数为: 频率范围 $1\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$, 交流振幅 10 MV . 在无外部加湿条件下, 分别测定 20 、 60 、 100 和 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的电阻值(R). 阻抗谱图中, 曲线线性部分与横轴的交点即为膜电阻 R . 电导率按式(1)计算:

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (1)$$

式中, σ 为质子交换膜的电导率(S/cm); L 为膜的厚度(cm); A 为膜的测试面积(cm^2); R 为测试得到膜的阻抗(Ω).

2.2.2 吸水性测试

为测定膜样品的吸水率, 先将样品在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h , 裁剪为 $3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 规格并称重 $m_1\text{ (g)}$. 随后将样品浸入去离子水中, 室温浸泡 24 h 后取出, 用滤纸快速吸干表面水分后再次称重 $m_2\text{ (g)}$. 吸水率(W)按式(2)计算:

$$W(\%) = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

2.2.3 热稳定性测试

使用 HTG-1 型热重分析仪以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率在室温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气条件下测试膜的热稳定性.

2.2.4 单电池性能测试

燃料电池的膜电极(MEA)由以下步骤制备: 阳极和阴极的催化剂分别使用 Pt-Ru/C (Pt-Ru 总质量分数 30% , Pt:Ru 摩尔比为 $1:1$) 和 Pt/C (Pt 质量分数 10%). 加入适量体积分数 5% Nafion 乳液和体积分数 20% 乙二醇, 在室温下混合均匀, 制备催化剂浆料. 随后, 将催化剂浆料均匀地涂覆在碳纸上(TGPh-120, 日本 Toray 公司生产), 确保阳极和阴极的催化剂负载量达到 4 mg/cm^2 . 将涂覆好的样品夹在两电极之间, 构成膜电极, 无需经过热压处理. 所有膜电极的有效尺寸统一为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$.

单电池组装需要确保膜电极被正确地夹持在两块双极板之间, 形成密封的气体流道, 夹紧以保证良好的电接触和密封. 将膜电极固定在尺寸为 $70\text{ mm}\times 60\text{ mm}\times 20\text{ mm}$, 有效面积为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的氢氧燃料模具中, 在膜电极与双极板贴合后在两侧加上端板施加适当的力, 使膜电极与极板之间有良好的电接触. 在边缘放置密封材

料,避免氢气、氧气泄漏以及二者在电池内部混合.组装时确保在满足密封和接触良好的前提下,尽量避免局部应力过大.将制备的复合膜组装成单电池单元.分别在40、90及140 °C的温度条件下,采用电化学工作站对单电池单元的性能进行测试.通过LSV(线性扫描伏安法)实验,精确测定电池的电流密度与电位、电流密度与功率密度之间的关系.在实验过程中,氢气以0.2 L/min的恒定流速导入阳极,阴极则保持在开放的空气中.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图3为原料和样品的红外光谱(FTIR)谱图.PA在1189 cm^{-1} 处为P=O的振动吸收峰,3-APDEMS中1083 cm^{-1} 处Si-O键的特征峰,转变为PS-PA谱图中1100 cm^{-1} 左右的Si-O-Si不对称伸缩振

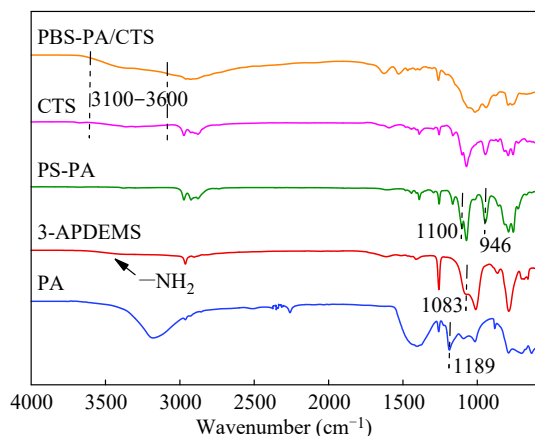


Fig. 3 FTIR spectra of raw materials and samples. Taking PBS-PA/CTS-2 as the example.

动峰,说明3-APDEMS中的Si-OC₂H₅水解缩合形成了Si-O-Si长链聚硅氧烷^[24,25].3400 cm^{-1} 附近为3-APDEMS中的氨基的特征峰,膦化反应后,在PS-PA的图谱中几乎消失,证实膦酸基团接枝成功.此外,经膦化反应后,在1014、1072以及946 cm^{-1} 处出现C-P的特征峰,证实PA已成功接枝到复合膜中^[26].CTS和复合膜的红外结果中,3100~3600 cm^{-1} 的宽峰为羟基的伸缩振动吸收峰和氨基的伸缩振动吸收峰重叠而成多重宽峰,在体系中主要与膦酸基团的羟基形成氢键网络.

图4为膦化聚硅氧烷和复合膜表面和截面的SEM图.由图4(a)和4(b)可知,PS-PA表面光滑,截面致密,与CTS共混后,膜表面较为粗糙,主要受成膜过程中溶剂挥发的影响,但是没有出现明显的相分离和聚集(图4(c)和4(d)),一方面,是因为复合膜以PBS-PA为基体材料,与CTS共混后溶剂易于快速除去,不会在成膜过程中发生聚集.另一方面,CTS在体系中与膦酸基团的羟基形成氢键,能够均匀地分散在聚硅氧烷网络结构中.复合膜截面结构致密(图4(d)),可有效防止燃料和氧化剂的交叉渗透^[22].此外,通过EDS对复合膜截面的P元素的分布进行表征(图5),发现P元素在膜中呈均匀分布,确保了质子传导位点的均匀性.B元素分布均匀说明硼酸在体系中构成了均匀的化学交联结构.

3.2 吸水性测试

在质子交换膜中,高吸水性主要为了维持高离子传导率,确保质子能通过水合质子形式快速迁移,尤其是在磺酸基质子交换膜中,吸水性和

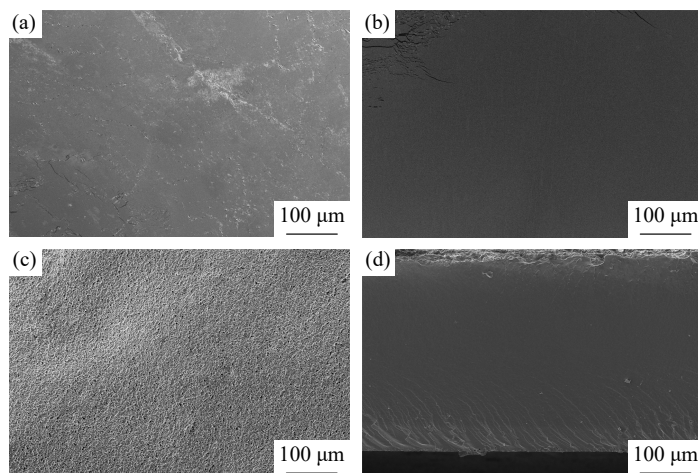


Fig. 4 SEM images of the surface and cross-section of PBS-PA and PBS-PA/CTS-2: (a) the surface of PBS-PA, (b) the cross-section of PBS-PA, (c) the surface of PBS-PA/CTS-2, (d) the cross-section of PBS-PA/CTS-2.

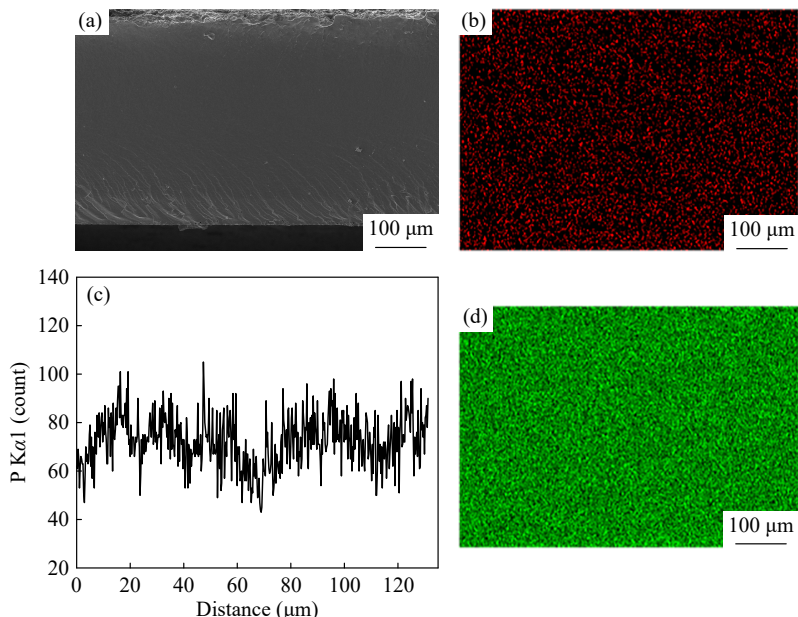


Fig. 5 The EDS image of the cross-section of PBS-PA/CTS-2: (a) SEM image of the cross-section of PBS-PA/CTS-2; (b) EDS spectrum of B element in cross-sectional of PBS-PA/CTS-2; (c) P-element diagram of energy spectrum in PBS-PA/CTS-2; (d) EDS spectrum of P element in cross-sectional of PBS-PA/CTS-2.

保水性决定了膜的导电性能^[27-29].但在磷酸基质子交换膜中,由于磷(膦)酸能够在低湿度条件下通过氢键的断裂和再生达到传递质子的作用^[10],因此对吸水性能要求较低,但一定程度的吸水率能够弥补磷(膦)酸基质子交换膜低温质子电导率低的问题.

PBS-PA/CTS膜的吸水率如表1所示. PBS-PA/CTS膜的吸水率介于9%至13%之间.随着PA投料比增加,体系内膦酸基团含量增加,膦酸基团的吸水性使复合膜的吸水率增大.但远低于磺酸基质子交换膜,因此低温下的质子传导率低于磺酸基膜.但同时,低吸水性减少了膜的体积溶胀,提高了尺寸稳定性.

Table 1 Water absorption rate of the PBS-PA/CTS membranes.

Sample	Water uptake (%)
PBS-PA/CTS-0.5	9.64±0.62
PBS-PA/CTS-1	10.9±0.36
PBS-PA/CTS-1.5	11.8±0.50
PBS-PA/CTS-2	12.3±0.55

3.3 热稳定性

图6为PBS-PA、复合膜的热重曲线.2条曲线整体的变化趋势相似,整个升温过程,质量损失可分为3个阶段:第一个阶段A从室温至200℃,质量损失约6%,此现象归因于膜内膦

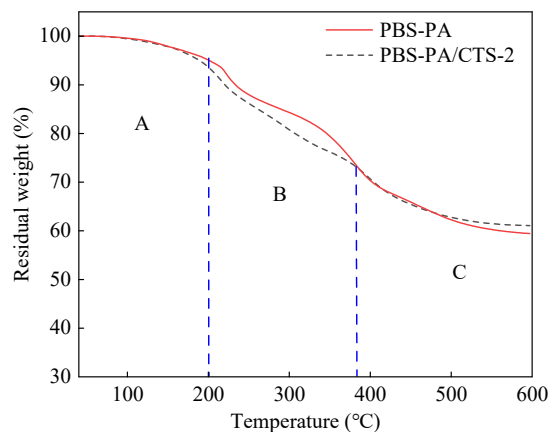


Fig. 6 TGA thermograms of PBS-PA and PBS-PA/CTS-2.

酸基团结合水的蒸发^[26].第二个阶段B从200℃开始,出现一个明显的失重现象,这是由于膦酸基团中P—OH之间发生了脱水缩合反应,2个—OH脱水失去1个水分子,而这种脱水缩合会导致膦酸基团的质子传导能力大大降低,影响膜的质子传导性能.但是对于高温质子交换膜,使用温度范围在100~200℃之间,因此B阶段的质量损失不会对膜的应用产生显著影响.在B阶段中,不添加壳聚糖的膦化聚硅氧烷,质量损失小于复合膜,这是由高温下壳聚糖发生降解导致的^[30].由于复合膜的使用温度范围主要为A阶段,因此这部分由壳聚糖导致的质量损失不影响复合膜在高温中的应用.复合膜的质量损失的第

三个阶段C发生在390 °C之后, 这个阶段失重现象主要原因是有机硅氧烷主链分子链的氧化分解^[24]. 结合复合膜失重的3个阶段, 可以发现, 复合膜中的硅氧烷网络(Si—O—Si), 可以在高温下维持结构的完整性^[18], 在室温到200 °C的范围内, 质子交换膜的总失重率约为6%, 显示出良好的热稳定性, 能够满足高温PEM的应用需求.

3.4 质子电导率

在高温低湿条件下, 优异的质子电导率是高温PEM的关键性能指标. 采用电化学阻抗谱法测试了20、60、100和140 °C下的质子传导性能. 图7为不同磷酸投料比复合膜在20~140 °C无增湿条件下的质子电导率随温度的变化曲线. 相同温度下, 随着磷酸投料比增加, 膦酸接枝率提高, 膦酸基团与壳聚糖之间构建起致密的氢键网络, 因此复合膜的电导率随着质子膜中磷酸的投料比增加而增大. 同一复合膜的电导率随温度的升高而增大(60 °C以后). 由热重曲线(图5)可知, A阶段(室温至100 °C)膜内膦酸基团的结合水蒸发, 因此电导率在此温度范围下出现一个最低值. 这是因为, 100 °C以下时, 复合膜中含有部分结合水, 复合膜的质子传导, 既可以通过运载机理也可通过跃迁机理进行^[5,7], 随温度升高, 复合膜中的水分开始蒸发, 因此在此温度范围内出现了最低值. 温度继续升高时, 体系中水分完全蒸发, 此时质子传导主要靠跃迁机理来进行^[10], 膦酸自解离速率加快, 同时分子链的柔顺性也会随着温度的升高而增强, 膦酸基团之间碰撞的几率增大, 因此复合膜的电导率随温度的升高而增大. 140 °C时, PBS-PA/CTS-2膜的质子电导率达

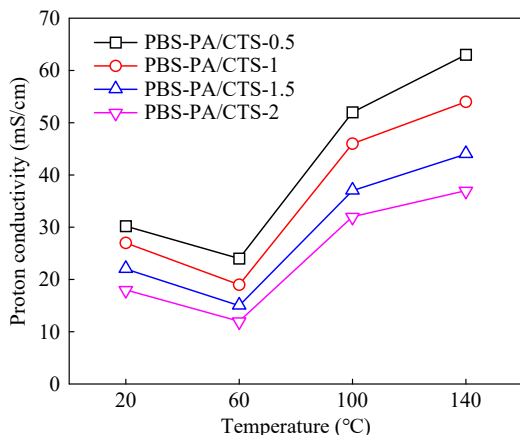


Fig. 7 The conductivities of composite membranes with different phosphate loading ratios at different temperatures.

63 mS/cm, 表明该膜在高温低湿条件下仍保持优异的质子传输性能.

3.5 氢/空燃料单电池性能测试

将Nafion™ 117膜和PBS-PA/CTS-2膜分别在40、90、140 °C下进行单电池性能测试, 膜的极化和功率密度曲线如图8所示. 由图所示, PBS-PA/CTS-2膜的开路电压为0.88 V, 在40、90和140 °C下, 复合膜的电池的功率密度分别为56.7、294.9和420.2 mW/cm². Nafion™ 117膜在低温下表现出优异的电池功率, 在40 °C和90 °C下的电池功率可达335.9和664.7 mW/cm², 表现出优异的低温电池性能, 这与其高吸水率有关. 但在140 °C时膜破裂无法测试, 因此Nafion™ 117膜无法在高温环境下应用. PBS-PA/CTS-2膜在高温下仍保持较高的电池功率, 展现出优异的高温电池性能, 能够满足质子膜在高温低湿下的使用要求.

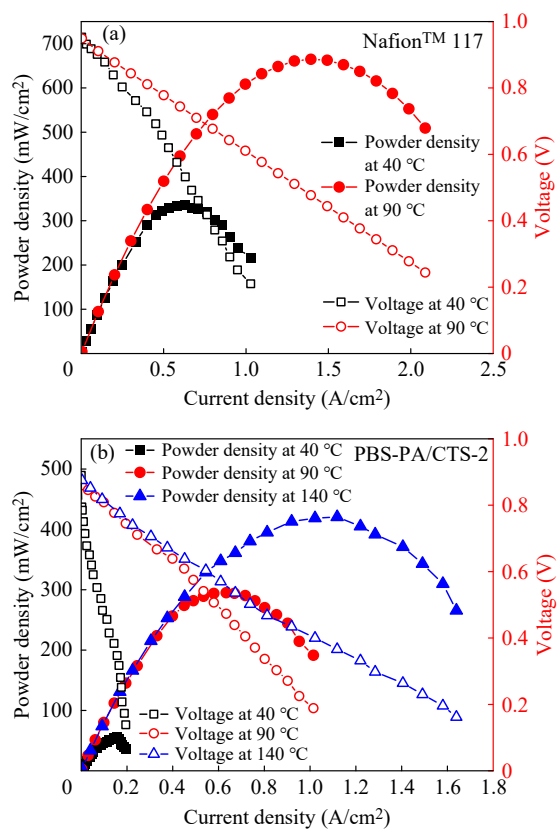


Fig. 8 Single cell performance of Nafion™ 117 (a) and PBS-PA/CTS-2 (b).

4 结论

将膦酸基团接枝至3-氨丙基(二乙氧基)甲基硅烷(3-APDEMS), 与壳聚糖复合制备了PBS-

PA/CTS 复合质子交换膜. 聚硅氧烷骨架为复合膜提供了优异的热稳定性, 200 °C 下质量损失约为 6%. 以聚硅氧烷为基体材料, 利用硼酸制备化学交联网络, 通过添加壳聚糖, 使其与磷酸基团的羟基形成氢键网络, 制备出高电导率的复合膜. 实验结果表明, 当磷酸与 3-APDEMS 摩尔比

为 2:1 时, 复合膜的电导率达到最优, 在 140 °C 时达 63 mS/cm. 基于该膜组装的氢/空气燃料电池, 在 140 °C 无增湿条件下, 最大功率密度达 420.2 mW/cm², 表现出优异的电化学性能. 基于聚硅氧烷/壳聚糖的复合膜制备工艺简便、成本低廉, 具有实际应用潜力.

REFERENCES

- 1 Lee, Y. M. Fuel cells: operating flexibly. *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16136.
- 2 Stephens, I. E. L.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I. Toward sustainable fuel cells. *Science*, **2016**, 354(6318), 1378–1379.
- 3 Zhu, L. Y.; Zhang, H.; Zhang, A. J.; Tian, T.; Shen, Y. H.; Wu, M. J.; Li, N.; Tang, H. L. Enhancing proton exchange membrane water electrolysis by building electron/proton pathways. *Adv. Powder Mater.*, **2024**, 3(4), 100203.
- 4 George, A.; Gallastegui, A.; Al-Alawi, M.; Fraysse, K. S.; Du, H. L.; Simonov, A. N.; O'Dell, L. A.; Casado, N.; Makhlooghiazad, F. Anhydrous proton-conducting membranes based on protic polymerized ionic liquids for intermediate-temperature proton exchange membrane fuel cells. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(11), 6641–6654.
- 5 Teixeira, F. C.; de Sá, A. I.; Teixeira, A. P. S.; Rangel, C. M. Nafion phosphonic acid composite membranes for proton exchange membranes fuel cells. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 487, 889–897.
- 6 Qu, E. L.; Hao, X. F.; Xiao, M.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: challenges and perspectives. *J. Power Sources*, **2022**, 533, 231386.
- 7 胡晨星, 陈星, 吴芹, 史大昕, 张耀远, 黎汉生, 陈康成. 大侧基链接剂制备嵌段磺化聚芳醚砜质子交换膜及其性能研究. *高分子学报*, **2023**, 54(4), 496–508.
- 8 Li, G. Q.; Kujawski, W.; Rynkowska, E. Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC). *Rev. Chem. Eng.*, **2022**, 38(3), 327–346.
- 9 Wang, S. J.; Zhu, T. H.; Shi, B. B.; Fan, C. Y.; Liu, Y. Q.; Yin, Z. Y.; Gao, Z.; Zhang, Z. J.; Wu, H.; Jiang, Z. Y. Porous organic polymer with high-density phosphoric acid groups as filler for hybrid proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 666, 121147.
- 10 Sun, X.; Yu, H. T.; Guan, J. Y.; Zhang, B.; Zheng, J. F.; Li, S. H.; Zhang, S. B. The impact of imidazolium with steric hindrance on the dissociation of phosphoric acid and the performance of high-temperature proton exchange membranes. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(36), 24499–24507.
- 11 胡美韶, 倪江鹏, 刘丹青, 王雷. 支化型聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备与性能研究. *高分子学报*, **2017**(3), 534–541.
- 12 Zhang, L.; Liu, M. J.; Zhu, D. Y.; Tang, M. Y.; Zhu, T. Z.; Gao, C. J.; Huang, F.; Xue, L. X. Double cross-linked 3D layered PBI proton exchange membranes for stable fuel cell performance above 200 °C. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 3409.
- 13 Lin, J. J.; Huang, H.; Peng, J. W.; Zhang, W. X.; Hu, J. S.; Wang, L. Optimizing side-chain grafted PBI binders to mitigate polarization losses in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 518, 164713.
- 14 Ngamsantivongsa, P.; Lin, H. L.; Yu, T. L. Crosslinked ethyl phosphoric acid grafted polybenzimidazole and polybenzimidazole blend membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Polym. Res.*, **2016**, 23(2), 22.
- 15 Wang, D.; Wang, S.; Tian, X.; Li, J. S.; Liu, F. X.; Wang, X.; Chen, H.; Mao, T. J.; Liu, G. Ethyl phosphoric acid grafted amino-modified polybenzimidazole with improved long-term stability for high-temperature proton exchange membrane applications. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(4), 3176–3185.
- 16 Zhao, S. Q.; Liao, Y. C.; Wang, R.; Li, Y.; Shuai, J. Q.; Wang, L. T.; Liu, B. X.; Chen, R.; Tian, T.; Zhang, H. N.; Tang, H. L. Phosphate-grafted polyethyleneimine-induced multifunctional cerium oxide as an antioxidant for simultaneously enhancing the proton conductivity and durability of proton exchange membranes. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2024**, 7(2), 66.
- 17 Zhu, X.; Shen, C. H.; Gao, S. J.; Jin, H. Y.; Cheng, X. Z.; Gong, C. L. High-temperature proton exchange membrane with dual proton transfer channels by incorporating phosphonic acid functionalized siloxane into poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) (PPO). *Solid State Ion.*, **2019**, 337, 193–204.
- 18 Liu, Y. J.; Ma, H. L.; Tong, Y.; Umar, A.; Luo, Y.; Zhao, S. F. Progress of polyhedral oligomeric silsesquioxanes in proton exchange membrane fuel cells: A review. *Process. Saf. Environ. Prot.*, **2024**, 187, 1322–1337.

- 19 Li, H. L.; Shen, C. H.; Yin, S. S.; Li, W. Preparation of polysiloxane phosphonic acid doped polybenzimidazole high-temperature proton-exchange membrane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(6), 42956.
- 20 Li, W.; Shen, C. H.; Gao, S. J.; Yin, S. S.; Li, H. L. Preparation and characterization of phosphonic acid functionalized siloxane/polyimide composite proton exchange membranes. *Solid State Ion.*, **2016**, 287, 1–7.
- 21 Wu, Q. X.; Wang, H. N.; Lu, S. F.; Xu, X.; Liang, D. W.; Xiang, Y. Novel methanol-blocking proton exchange membrane achieved *via* self-anchoring phosphotungstic acid into chitosan membrane with submicro-pores. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 500, 203–210.
- 22 Staszczuk, K.; Tylingo, R. Bio-based proton exchange membranes from chitosan: a review of progress and challenges. *Energy Fuels*, **2025**, 39(28), 13242–13259.
- 23 Liu, F.; Lin, Y. Y.; Jiao, C. J.; Xu, Z. H.; Xu, D. H.; Luan, S. F. Shear thickening behaviour of polyborosiloxane. *Polymer*, **2024**, 308, 127377.
- 24 朱希, 沈春晖, 金怀洋, 程向泽. 膦酸基硅氧烷改性 SPEEK 质子交换膜的制备及性能. *工程塑料应用*, **2019**, 47(4), 11–18.
- 25 Yin, S.; Gao, S.; Shen, C.; Li, W.; Li, H. Synthesis and characterisation of chitosan-nitrogen polyphosphonic acid poly (organosiloxane) high temperature proton exchange membranes for fuel cells. *Mater. Technol.*, **2016**, 31(4), 197–202.
- 26 Qian, W.; Shen, C. H.; Gao, S. J.; Xiang, J. L. Phosphonic acid functionalized siloxane crosslinked with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane grafted polybenzimidazole high temperature proton exchange membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(20), 44818.
- 27 王航, 庄旭品, 聂发文, 王良安, 周国青. SPES/SiO₂ 杂化纳米纤维复合质子交换膜的制备与性能. *高分子学报*, **2016**(2), 197–203.
- 28 Liu, L.; Li, X.; Liu, Z.; Zhang, S. J.; Qian, L. B.; Chen, Z. Y.; Li, J. J.; Fang, P. F.; He, C. Q. High-performance fuel cells using Nafion composite membranes with alignment of sulfonated graphene oxides induced by a strong magnetic field. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 653, 120516.
- 29 Ludlam, G. A. H.; Gnaniyah, S. J. P.; Degl’Innocenti, R.; Gupta, G.; Wain, A. J.; Lin, H. Measurement of water uptake and states in nafion membranes using humidity-controlled terahertz time-domain spectroscopy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(20), 7924–7934.
- 30 Wang, J.; Qu, T.; Ni, J.; Cheng, F.; Hu, E. Q.; Ou, Y.; Gong, C. L.; Wen, S.; Chen, X. B.; Liu, H. Composite proton exchange membranes based on inorganic proton conductor boron phosphate functionalized multi-walled carbon nanotubes and chitosan. *Surf. Interfaces.*, **2023**, 36, 102557.

Research Article

Preparation and Properties of Phosphonated Polysiloxane Proton Exchange Membrane

Bo Liu, Fang Liu*, Gui-bao Guo*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology,
Baotou 014010)

Abstract The phosphonyl groups were covalently grafted onto 3-aminopropyl(diethoxymethyl)silane (3-APDEMS) *via* a phosphonylation reaction. A phosphonated polysiloxane network was prepared by dehydration condensation, and the network was subsequently blended with chitosan to fabricate the phosphonated polysiloxane/chitosan composite proton exchange membrane (PBS-PA/CTS). The microstructure, surface morphology, and elemental distribution of membrane were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The effect of phosphoric acid loading on the proton conductivity of membrane was systematically investigated. The results confirmed the successful

* Corresponding authors: Fang Liu, E-mail: liuf5483@163.com

Gui-bao Guo, E-mail: ggb66733@sohu.com

