

# スルホン化ポリエーテルスルホン【S-PES】

Sulfonated Polyether sulfone (S-PES)

スルホン酸基はイオン交換能、親水性、導電性等を発現し、既製の高分子化合物に新たな機能を付与します。

期待できる用途: 機能性分離膜(水処理膜等)、レドックス・フロー電池用イオン交換膜、固体高分子形燃料電池用電解質膜

The sulfonic acid group expresses ion exchange capacity, hydrophilicity, electrical conductivity, etc., and gives new functions to existing polymer compounds. Applications: Functional separation membrane (Water treatment membrane, etc.), Ion exchange membrane for redox flow battery, Electrolyte membrane for polymer electrolyte fuel cell

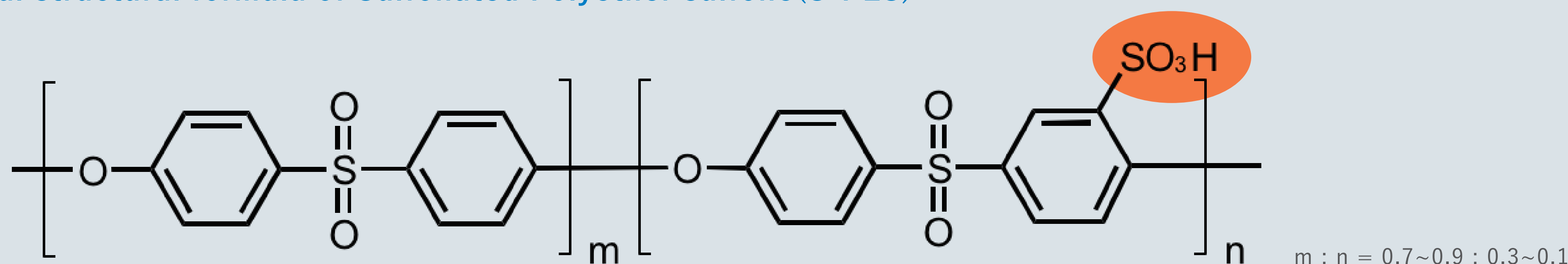
芳香族ポリマーの新規スルホン化法を開発し、高いスルホン酸基導入率と分子量低下防止の両立に成功しました。

(特許第 5824734 号)

We developed a new sulfonation method for aromatic polymers and succeeded in achieving both high sulfonation degree and prevention of molecular weight reduction.

## スルホン化ポリエーテルスルホン(S-PES)の代表構造式

Typical structural formula of Sulfonated Polyether sulfone (S-PES)



## S-PESの新製法合成例 New manufacturing method of S-PES

	新製法 New Method	従来法-1 Conventional-1	従来法-2 Conventional-2
スルホン酸基導入率 Sulfonation degree	30%	9%	30%
重量平均分子量 Weight-average molecular weight	130,000	100,000	20,000

## S-PESの品質一例 An example of S-PES quality

項目 Items	品質の一例 An example of S-PES quality
外観 Appearance	淡褐色粉末 Light brown powder
スルホン酸基導入率 Sulfonation degree	30%
重量平均分子量 Weight-average molecular weight	130,000
水分 Water contents	≦3%
開発ステージ Developmental stage	パイロット実績有 Pilot stage



# S-PESの水処理膜性能

## Application to water treatment membrane

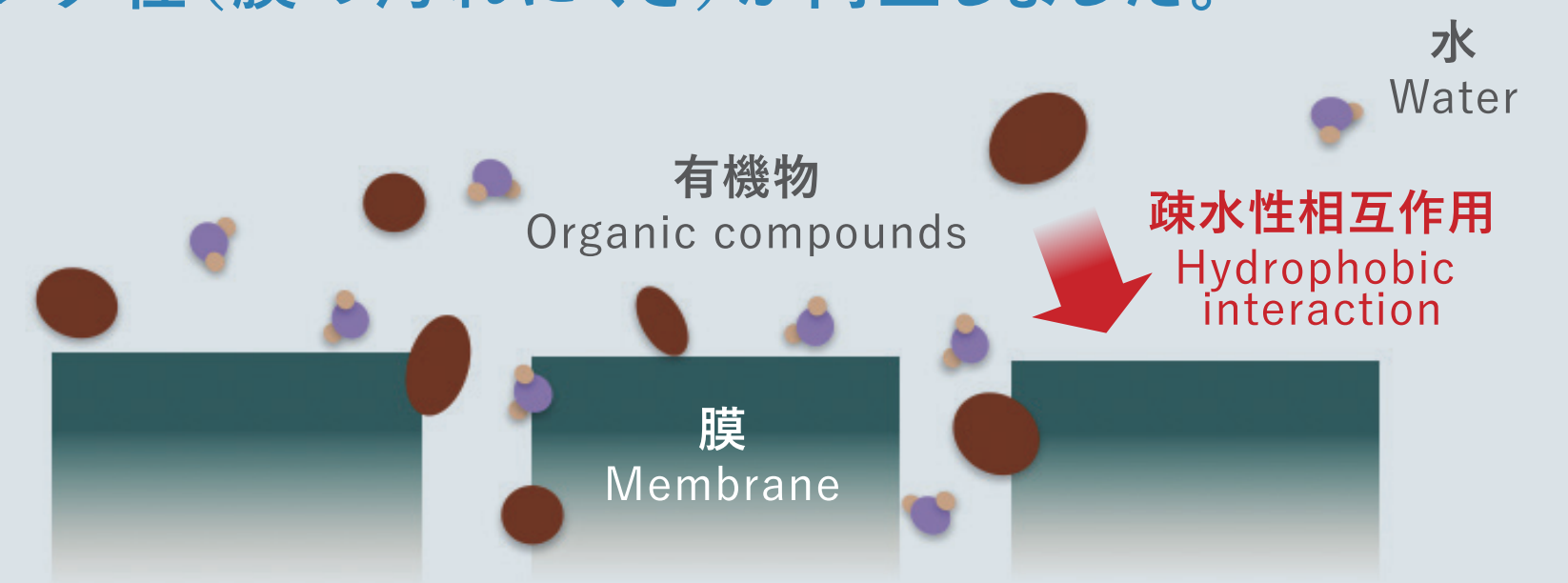
S-PES/PESブレンド中空糸膜モジュールは、PESと比較して耐ファウリング性(膜の汚れにくさ)が向上しました。

S-PES/PES blend hollow fiber membrane module improved fouling resistance compared to PES membrane.

ファウリングとは? What is fouling?

有機物などが疎水性の膜表面や細孔内に付着・堆積する現象です。

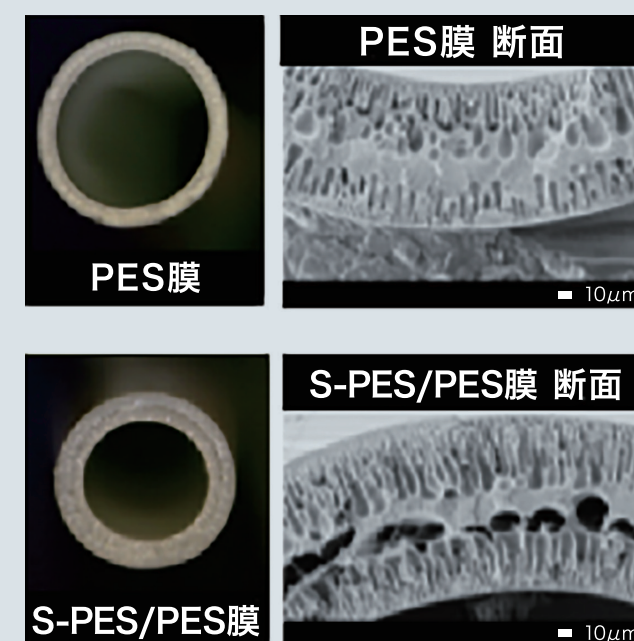
The hydrophobic surface adsorbs organic compounds etc. due to the interaction.



## S-PES/PES中空糸膜

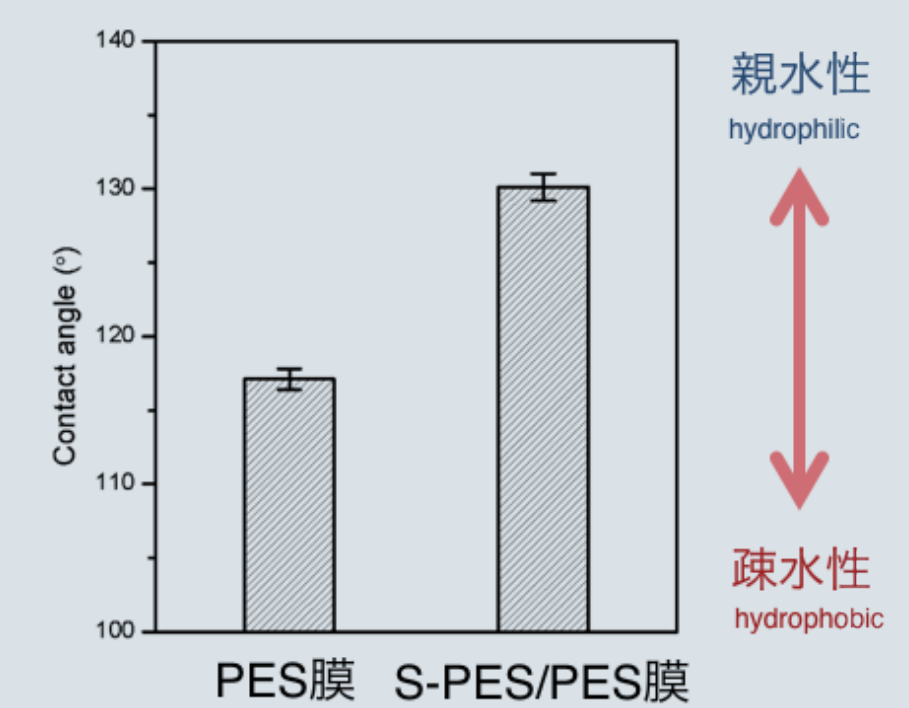
S-PES/PES blend hollow fiber membrane

中空糸膜名称 Membrane code	ポリマー濃度 Polymer concentration	S-PES/PES比率 S-PES/PES ratio
PES膜 PES membrane	22%	0/10
S-PES/PES膜 S-PES/PES membrane	20%	1/9



## 水中空気接触角

Air bubble contact angles



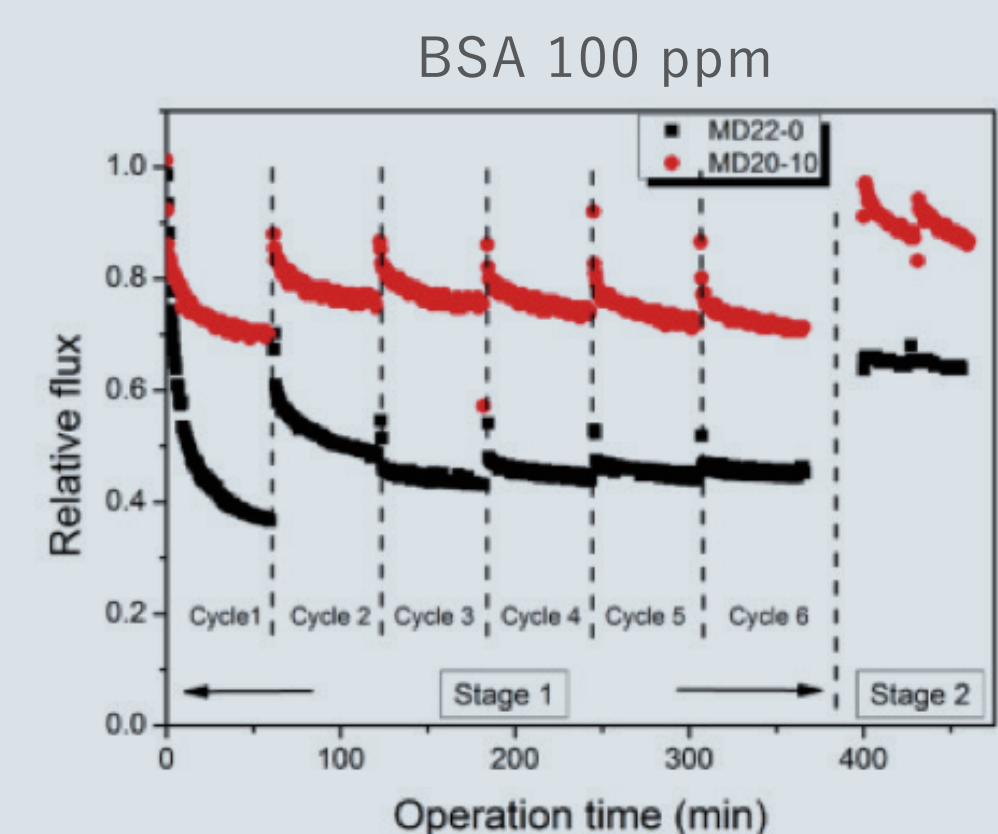
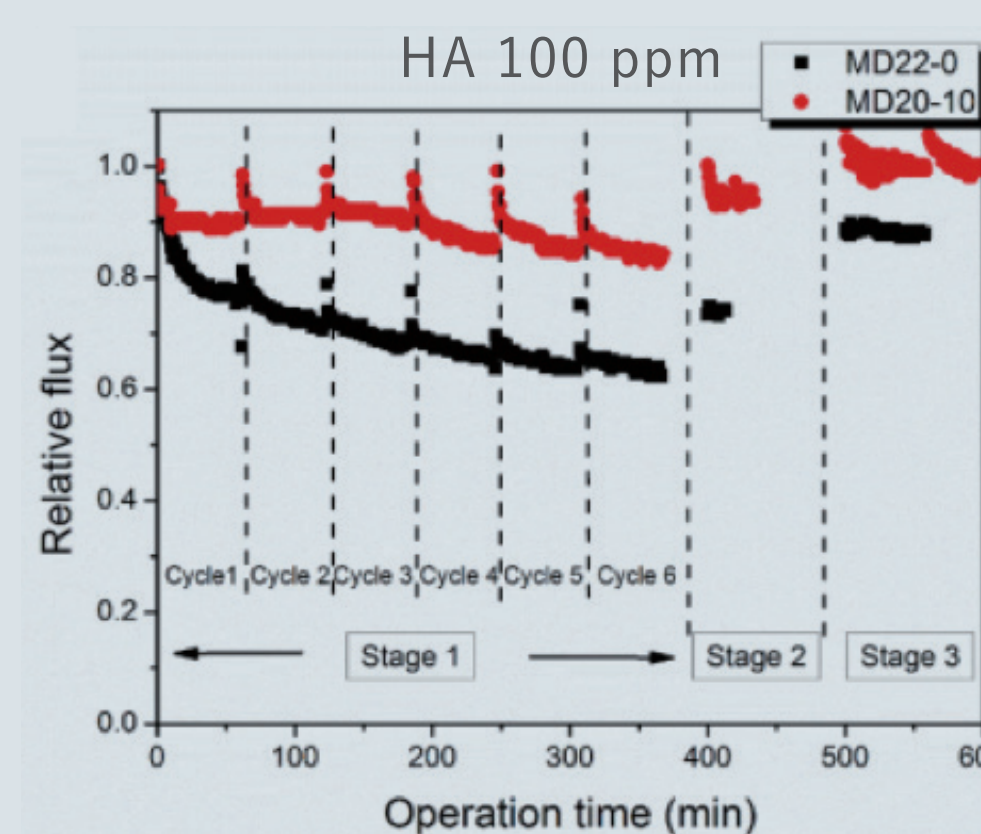
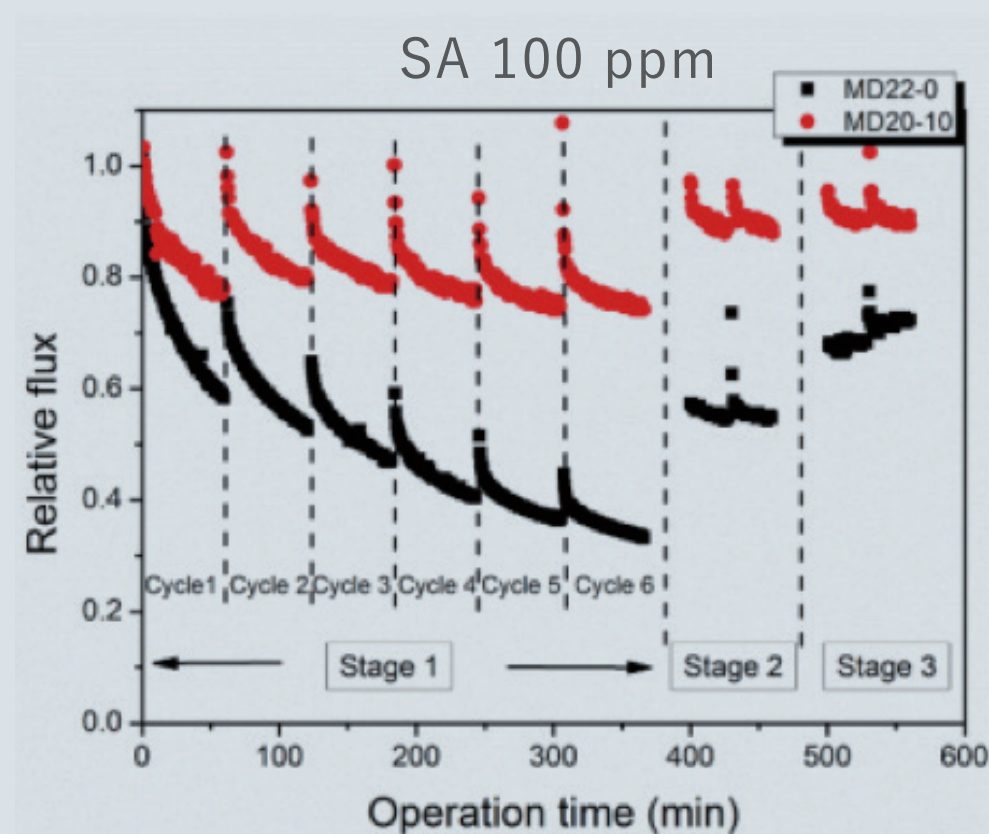
## 中空糸膜モジュールの耐ファウリング性試験

Fouling resistance test of S-PES/PES blend hollow fiber membrane module

スルホン化による親水化の効果を確認するため、モデルファウラント(アルギン酸(SA)、フミン酸(HA)、ウシ血清アルブミン(BSA))を中空糸膜モジュールに供給しました。その結果、S-PES/PESブレンド膜はPES膜に比べ透水量の減少率が小さく、膜が汚染されにくくなりました。

Typical model foulants (sodium alginate(SA), sodium humate(HA) and bovine serum albumin (BSA)) were used to evaluate the membrane antifouling properties. The flux decay during fouling process for S-PES/PES membrane module was obviously suppressed when compared with that for PES membrane module.

■: PES膜、●: S-PES/PES膜



膜モジュール洗浄方法 Membrane module cleaning method

Stage1 逆洗(30 s)、通気(10 s)  
Backflushing(30 s), air flow(10 s)

Stage2 逆洗(1 min)、通気(30 s)  
Backflushing(1 min), air flow(30 s)

Stage3 1000 ppm NaClO, 1 mM NaOH水溶液に3日間浸漬  
Soaked in 1000 ppm NaClO, 1 mM NaOH for 3 days

H. Matsuyama et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56, 11302-11311  
H. Matsuyama et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, 57, 4430-4441



# S-PESのレドックス・フロー電池用電解質膜性能

## Application to ion exchange membrane for redox flow battery

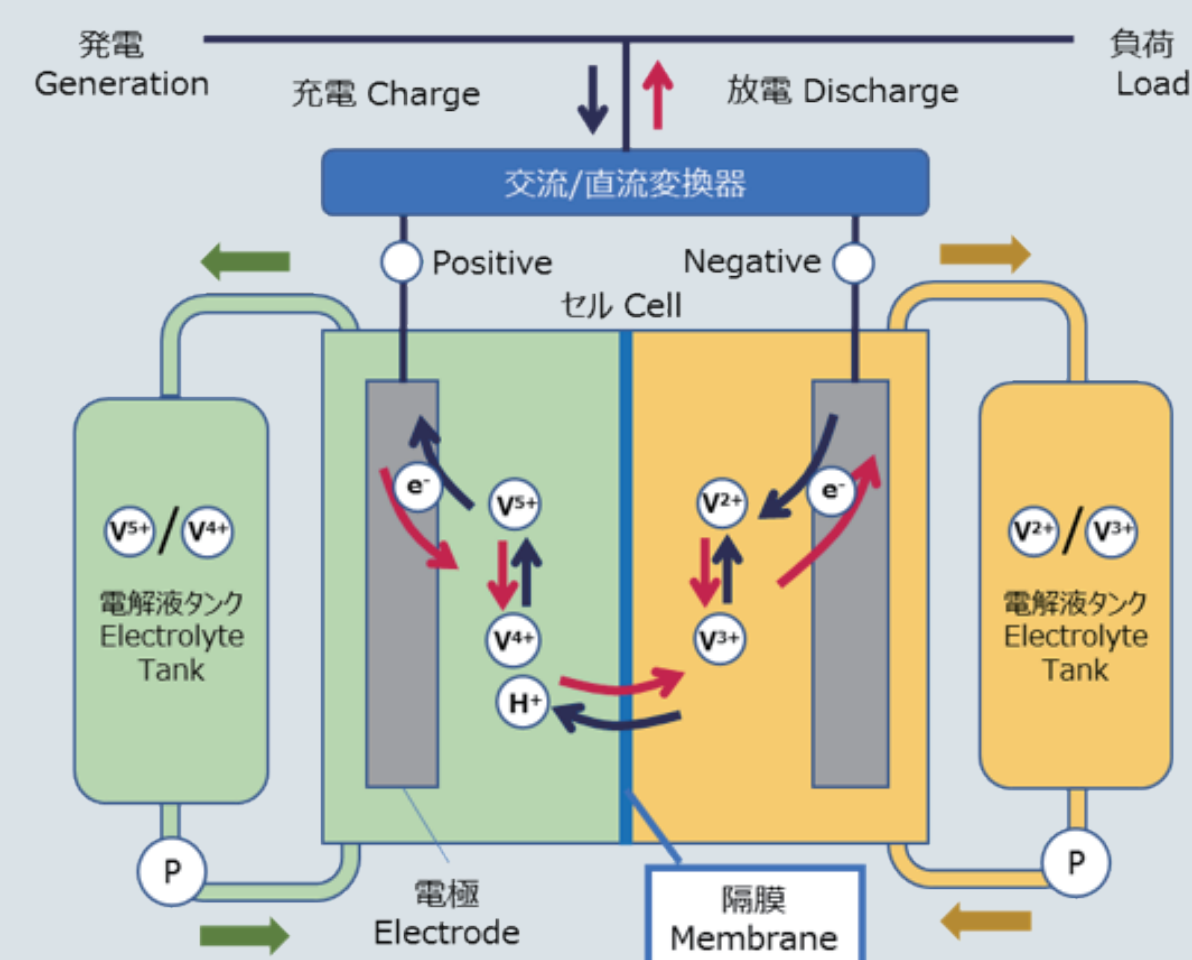
S-PES膜を作製し、レドックス・フロー電池用電解質膜としての性能を評価しました。結果、耐久性・クロスオーバー試験で良好な結果が得られました。

S-PES membrane was investigated as ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRFB) applications. The S-PES membrane exhibited good stability and high performance.

### バナジウムレドックスフロー電池 (VRFB)

バナジウムイオンの酸化還元反応を溶液のポンプ循環によって進行させて、充電と放電を行います。

VRFB is a type of rechargeable flow battery that employs vanadium ions in different oxidation states to store chemical potential energy.



## バナジウム硫酸溶液中での膜耐久性評価試験

### Membrane durability test in vanadium sulfate solution

0.2 M の5価バナジウムイオン( $V^{5+}$ )を含む5 M 硫酸水溶液中、40°Cで2ヵ月間浸漬・振とうしました。S-PES膜は、パーフルオロカーボン膜(他社品)と同様に、溶液中のバナジウムイオン濃度に変化は有りませんでした。

The S-PES membrane had excellent durability properties as same as perfluoro carbon membrane.



<膜耐久性評価試験 Membrane durability test>



<S-PES膜 S-PES membrane>

## クロスオーバー試験 Crossover test

S-PES膜のイオン選択性を評価するため、片側に $V^{4+}$ 、3 M硫酸水溶液、反対側に3 M硫酸水溶液を流通させ、 $V^{4+}$ の濃度変化を追跡しました。結果、S-PES膜の $V^{4+}$ の拡散係数(濃度変化率)はパーフルオロカーボン膜の1/5倍程度となり、優れた性能を示しました。

The S-PES membrane exhibited much superior proton/vanadium ion selectivity to perfluoro carbon membrane.



<クロスオーバー試験 Crossover test>

	膜耐久性(溶液中の $V^{4+}$ 濃度増加率) <sup>※</sup> Membrane durability	クロスオーバー( $V^{4+}$ の拡散係数) Crossover
S-PES膜 S-PES membrane	1.0	$1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$
パーフルオロカーボン膜 Perfluoro carbon membrane	1.0	$4.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$
S-PEEK膜 S-PEEK membrane	3.7	$1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$

※:紫外可視吸収スペクトルにて相対比較。ブランクを1.0とした。 Relative comparison in UV-visible absorption spectrum. blank:1.0.

<産業技術総合研究所提供資料>