

# 透過選択性を有するイオン交換膜の開発と電気透析プロセスへの応用

山本 一樹

東京理科大学創域理工学部先端化学科

## 概要

近年、循環型社会の実現に向けて、海水、塩湖、河川水、排水などに含まれる複数のイオン成分を選択的に分離することで、希少金属資源の回収や有用イオンの再利用を図るプロセスの研究が進められている。なかでも、電気透析法は、イオン交換膜を用いて電場によってイオンを分離する技術であり、高いエネルギー効率を有することから、資源回収分野への応用が期待されている。しかしながら、特定イオンの選択的な透過制御に関する技術は依然として開発途上にあり、特にナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )やカリウムイオン( $\text{K}^+$ )といった一価の陽イオンの選択的分離は十分には達成されていない。

本研究では、排水中に含まれる複数のイオンから特定イオンを選択的に除去することを目的として、電気透析法を用いた脱塩試験を実施した。また、陽イオン交換膜の選択性を向上させるため、クラウンエーテル構造を有する Dibenzo-18-crown-6 を原料として、クラウンエーテル含有ポリマー (PIM-BD18C6-TB) の合成を試みた。

その結果、合成された高分子については、重合が十分に進行していないことが明らかとなり、今後の合成条件の最適化が課題として残った。一方、 $\text{Na}^+$ および $\text{K}^+$ を含むモデル水を用いた電気透析実験において、希釈室側の電気伝導度が初期の半分に達するまで脱塩を行った結果、 $\text{Na}^+$ の透過量は $\text{K}^+$ の約 1.5 倍であり、 $\text{K}^+$ がより選択的に透過したことが確認された。この選択性は、 $\text{K}^+$ の水和半径の小ささやイオン移動度の違いに起因すると考えられる。

## 1. 研究目的

近年、循環型社会の実現のため、海水、塩湖、河川、排水などに含まれる複数イオン成分を選択的に分離することで、希少な金属資源の回収や有用なイオンの再利用を行うプロセスが研究されている。例えば、塩湖におけるリチウムイオンの選択的な回収や、排水中に含まれるリン成分の回収などがあげられる<sup>1, 2)</sup>。このような、水中に含まれる特定のイオンを分離する手段としては、キレート錯体形成による分離法、溶媒抽出法などがあり、また、逆浸透膜、ナノ濾過膜、電気透析といった膜を用いた分離プロセスがあげられる。

電気透析はイオン交換膜を用いた電場の印加によるイオンの移動に基づく分離手法であり、他の方法と比べ、エネルギー効率がが高く、選択的にイオンを分離できることから、今後も資源回収の分野での応用が期待されている。

陽イオン交換膜は、酸性官能基を有する高分子膜が用いられており、陽イオン(カチオン)のみが選択的に透過する。一方、陰イオン交換膜は、塩基性官能基を有する高分子膜であり、陰イオン(アニオン)のみが選択的に透過する。電気透析法は、このような電場とイオン交換膜を用いており、実際には陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に挟み、電圧を印加することでイオンを移動させる。陽イオンはカソード側に移動し、陰イオンは陽イオン交換膜を透過しない、一方で、陰イオンはアノード側へ移動し、陽イオンは陰イオン交換膜を透過しない。これにより、水中に含まれるイオンを含む水から陽・陰イオンを透過させることができ、脱塩が行われる。

特定のイオンのみを選択的に透過させる方法としては、イオン交換膜で用いられる高分子膜の架橋密度を制御することでイオン半径の小さい一価イオンを透過させる手法がある。また、クラウンエーテルを活用した電気

透析法は、特定のイオンに対する高選択透過性を実現することができる、例えば、Dopamine とクラウンエーテルを用いて改質した陽イオン交換膜は、選択的にカリウムイオンの分離性が向上することが報告されている<sup>3)</sup>。

クラウンエーテルは、特定の選択的結合能力を有する超分子化合物の一種であり、1960年代に Charles J. Pedersen によって初めて発見された。クラウンエーテル分子は環状構造を持ち、複数の酸素原子が含まれて、独特な空孔構造を通じてアルカリ金属陽イオンと安定した錯体を形成する。クラウンエーテルの空孔サイズは陽イオンのイオン半径と直接的に関連しており、例えば 18-crown-6 はカリウムイオンと特に適合性が高いことが示されている (Fig. 1)<sup>4)</sup>。この結合の安定性は、酸素原子の負の電気双極子と陽イオンの静電相互作用によって説明される。また、このような結合の安定性には、空孔サイズだけでなく、誘導適合、溶媒効果、および結晶構造などの複合的な要因にも影響される<sup>5)</sup>。

これまでの研究として、Sataらはクラウンエーテルとして 18-crown-6 を用い、それを陽イオン交換膜に浸漬し、電気透析法を利用してナトリウムイオンとカリウムイオンを分離することを報告している<sup>6)</sup>。この研究では、クラウンエーテルとカリウムイオンは錯体を生成し、これによりカリウムイオンが膜の透過を抑えることで、ナトリウムイオンの選択透過性を持っていることを確認した。この結果により、陽イオン交換膜の選択透過性の向上を目的として、クラウンエーテルを導入する方法が有効であることが示された。しかしこの方法は、イオン交換膜の透過側にクラウンエー

テルが流出しやすいという問題点がある。これにより、流出側の溶液にクラウンエーテルが溶けだしてしまうこと、また長時間使用することにより膜の耐久性が低下する可能性があるため、実用化に向けて改良が必要とされる。

近年、排水に含まれる栄養成分を回収し、膜を用いた分離を活用することで液体肥料へ利用する研究が行われている。本研究では Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>イオンを選択的に透過させることができる陽・陰イオン交換膜を開発し、その膜を用いてモデル水溶液の電気透析を行うことで、NaCl 脱塩プロセスを検証することを目的とする。現状では選択的な回収は実現されておらず、特に、Na<sup>+</sup>と K<sup>+</sup>はイオン半径が近いことから、選択性が低い。そこで本研究では、金属イオンの選択的な認識能があるクラウンエーテルを含む高分子を合成し、陽イオン交換膜に塗布することで、Na<sup>+</sup>の選択的な除去を目指す。クラウンエーテルの 1 つである Dibenzo-18-crown-6 を原料として、クラウンエーテル含有ポリマーを Fig. 2 のスキームに従い合成する。このポリマーを Fig. 3 に示す通り、陽イオン交換膜の表面に塗布することで、透過側にクラウンエーテルを流出させずにイオンの選択透過性を付与することを目指す。また、電気透析法を用いて、改質された膜の選択透過性の評価を行い、Fig. 4 に示す装置により、陽イオンの分離性を確認する。これにより、排水から有用資源を効率的に分離する技術として、クラウンエーテルを導入したイオン交換膜が有効であることが期待される。最終的には、Fig. 5 に示す排水のモデル溶液を用いた電気透析実験を行うことを目的としている。

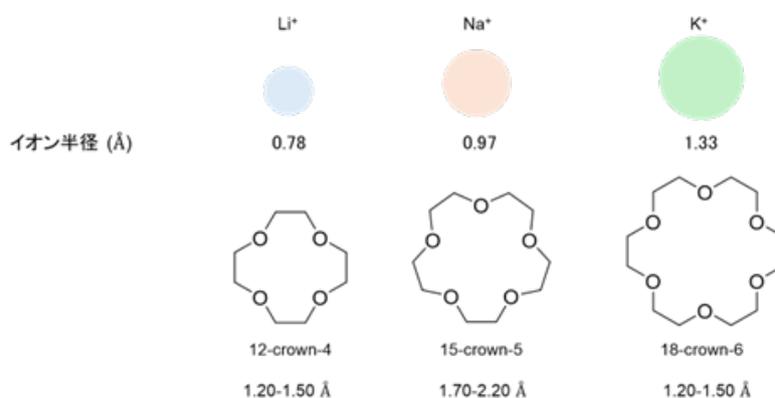


Fig. 1 アルカリ金属陽イオンと Crown Ether の空孔サイズ

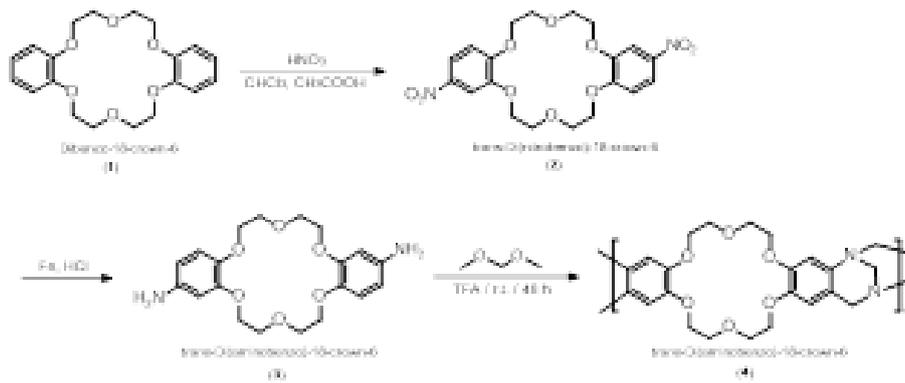


Fig. 2 クラウンエーテル含有高分子の合成スキーム

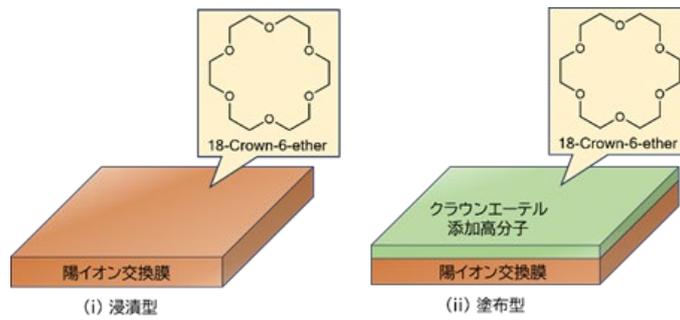


Fig. 3 クラウンエーテル含有陽イオン交換膜の構造

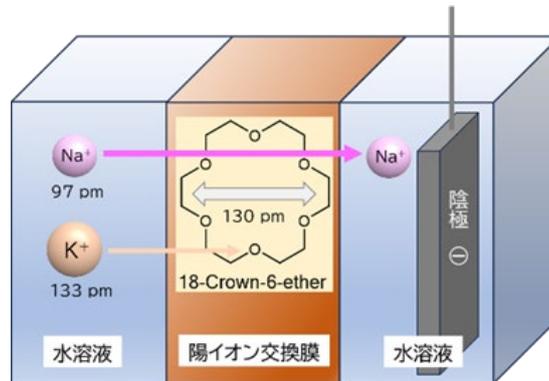


Fig. 4 陽イオン交換膜透過の図

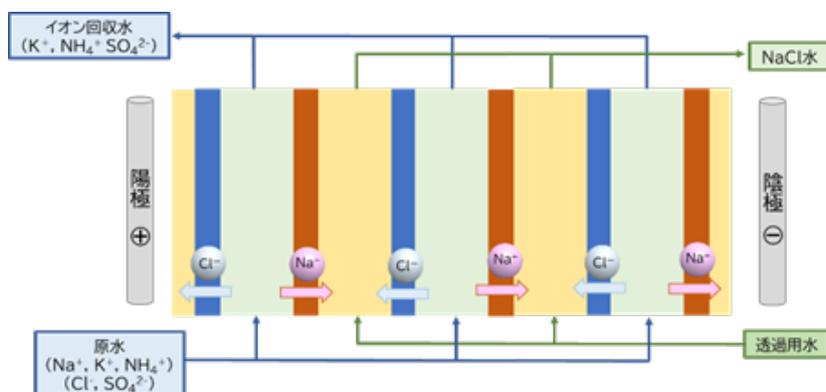


Fig. 5 本研究における電気透析装置の模式図

## 2. 研究方法

### 2. 1 クラウンエーテル含有高分子の合成

#### 2. 1. 1 *trans*-Di(nitrobenzo)-18-crown-6(2)の合成

300 mL 三つ口フラスコに Dibenzo-18-crown-6 (0.006 mol),  $\text{CHCl}_3$  (40 mL) を入れ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.5 mol) を攪拌しながら 10 分かけて滴下し, 室温で 5 分間攪拌した。次に,  $\text{HNO}_3$  (0.04 mol),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.07 mol) を攪拌しながら 5 分かけて滴下し, 室温で 1 時間攪拌した。その後,  $50^\circ\text{C}$  で 5 時間還流した。室温まで放冷し, 析出した固体を  $\text{CHCl}_3$  で 3 回, 水 3 回を用いて吸引濾過による洗浄を行った。得られた固体を 24 時間  $70^\circ\text{C}$  で真空乾燥した。また, 濾液を静置することで析出した結晶を回収した。

#### 2. 1. 2 *trans*-Di(ainobenzo)-18-crown-6(3)の合成

100 mL 二つ口フラスコに *trans*-Di(nitrobenzo)-18-crown-6 (0.0002 mol), 鉄粉 (0.002 mol) を入れ, 攪拌しながら 6 mol/L 塩酸 (20 mL 0.04 mol) を 5 回に分けて加え, 室温で 1 時間攪拌した。その後,  $60^\circ\text{C}$  で 4 時間還流し, 黄色の液体を得た。室温まで放冷し, 沈殿を濾過で除去し, 透明な黄色濾液を得た。濾液の pH を調整し, 40% NaOH aq. (10 mL) を 5 回に分けて加え, 黒い沈殿を生成した。黒い沈殿をセライト濾過で除去し, 透明な橙色濾液を得た。濾液を分液ロートに移し, トルエン (10 mL) を加え, 有機層と水層に分け, 有機層を 3 回抽出した。分離した有機層を溶媒留去し, 白色固体を得た。

#### 2. 1. 3 PIM-DB18C6-TB(4)の合成

窒素で置換したフラスコに生成物 3 とジメトキシメタン (1 mL) を加え, 攪拌しながら TFA (1 mL) を加え,  $0^\circ\text{C}$  で 30 分間攪拌した。その後, 室温で 48 時間反応させた。反応後, 生成物を水酸化アンモニウムで処理し, 1 時間攪拌した。生成物を水, THF, メタノールで洗浄し,  $80^\circ\text{C}$  で 24 時間真空乾燥することで黄色固体を得た。

### 2. 2 電気透析実験

電気透析実験は, AGC エンジニアリング株式会社製電気透析装置 (DW-Lab) を用いた。装置の構成は陽イオン交換膜・陰イオン交換膜 (膜有効面積  $0.003\text{ m}^2$ ) を 3 枚ずつスタックさせたセルを用いた。陽イオン交換膜は CMVN を, 陰イオン交換膜は AMVN を用いた。希釈室には, 1000 ppm の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  となるように NaCl, KCl の水溶液を用いた。電圧はセル全体に対して 15 V となるよう

に印加をした。イオン伝導度の測定は 5 分間静置をして定常状態であることを確認してから測定を開始した。イオンの組成はイオンクロマトグラフ (島津製作所) により分析した。

## 3. 研究結果

### 3. 1 クラウンエーテル含有高分子の合成

#### 3. 1. 1 *trans*-Di(nitrobenzo)-18-crown-6(2)の合成

得られた白色生成物(2)は還流温度を  $50^\circ\text{C}$ , 5 時間還流した場合に最も高い収率を得られ, 収率は 47%であった。生成物の融点は  $246.2\sim 247.3$  と測定された。なお,  $^1\text{H NMR}$ , IR スペクトルによる帰属は以下の通りである。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 399 MHz) :  $\delta$  (ppm) 7.98 (d, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.17 (d, 2H), 4.21 (s, 8H), 3.86 (s, 8H)  
IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) : Ph-O-C (1233), C-O-C (1139), N-O (1345).

また, さらに, 濾液から析出した白色結晶(*cis* 体)の収率は約 45%であった。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 399 MHz) :  $\delta$  (ppm) 7.89 (d, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.15 (d, 2H), 4.20 (s, 8H), 3.85 (s, 8H)

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) : Ph-O-C (1234), C-O-C (1132), N-O (1343).

以上により, *trans* 体, *cis* 体 2 つの生成物の収率合計は 92%であった。

#### 3. 1. 2 *trans*-Di(ainobenzo)-18-crown-6(3)の合成

白色生成物 3 の収率は 53%だった。融点は  $270^\circ\text{C}$  を超えたが, 溶けることはなく, 融点の測定はできなかった。また, 生成物が DMSO- $d_6$  に難溶であったため,  $^1\text{H NMR}$  の測定はできなかった。IR (ATR,  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ) : N-H (3480-3250), Ph-O-C (1260), C-O-C (1113), N-O (1334) 化合物 1 および生成物 2, 3 の IR スペクトルを Fig. 6 に示す。IR のスペクトルにおいて, N-H (3480~3250  $\text{cm}^{-1}$ ) および N-O (1334  $\text{cm}^{-1}$ ) の付近でそれぞれ特徴的な吸収ピークが観察され, 生成物にこれらが含まれていることを示している。それぞれ特徴的な吸収ピークが観察され, 生成物にこれらが含まれていることを示している。

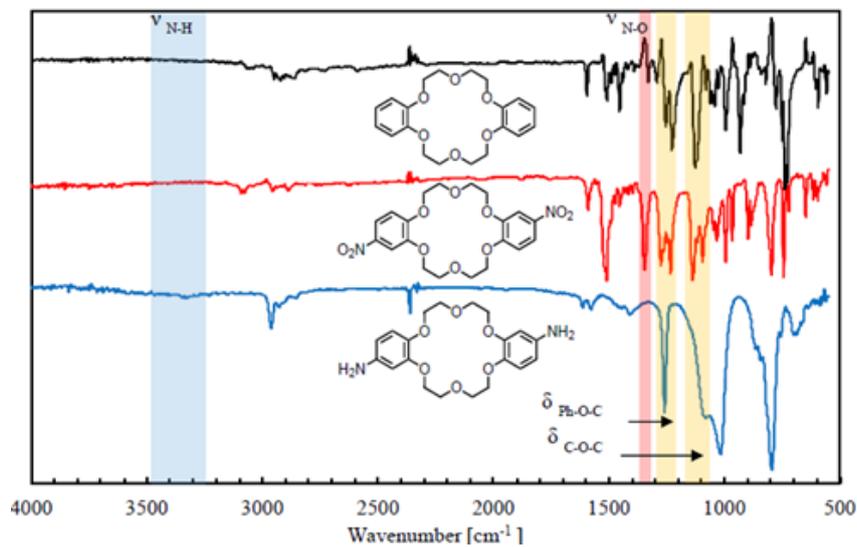
#### 3. 1. 3 PIM-DB18C6-TB(4)の合成

得られた粗生成物の収率が 95%だったが, 生成物は繊維状ではなく, 予想した形態では得られなかった。生

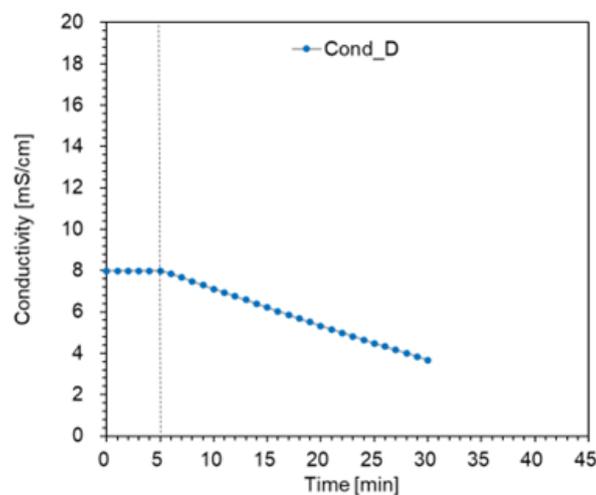
成物の NMR を測定したところ、 $^1\text{H}$  NMR では 4.76 ppm 付近に新しい結合が確認されたが、 $^{13}\text{C}$  NMR でピークが確認できなかったため、同定には失敗した。この結果から、生成物の構造について詳細な解析が必要であることが明らかになった。この段階では、第二段階での生成物の純度不足により十分な反応進行が得られなかった。また、洗浄をする際、生成物が再度溶解してしまい、目的とするポリマーの回収に至らなかった。

### 3. 2 電気透析実験

電気透析の結果を **Fig. 7** に示す。電圧をかけることで、希釈室(D 室)側の電気伝導度が低下していることがわかる。これにより、イオンは濃縮室(C 室)側へ移動していることがわかった。約 25 分の電圧印加によりイオン伝導度が半減したため、この段階で測定を終了とした。イオンの定量はイオンクロマトグラフにより分析を行い、初濃度の  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  の濃度比を 1 としたときの濃度変化を追跡したところ、時間とともに濃度比は 1.54 まで増加していることがわかった(**Fig. 8**)。よって、この膜は  $\text{K}^+$  の透過が  $\text{Na}^+$  よりも早いことがわかった。



**Fig. 6** 原料 1 および生成物 2, 3 の IR スペクトル



**Fig. 7** 電気透析実験における希釈室側の電気伝導度

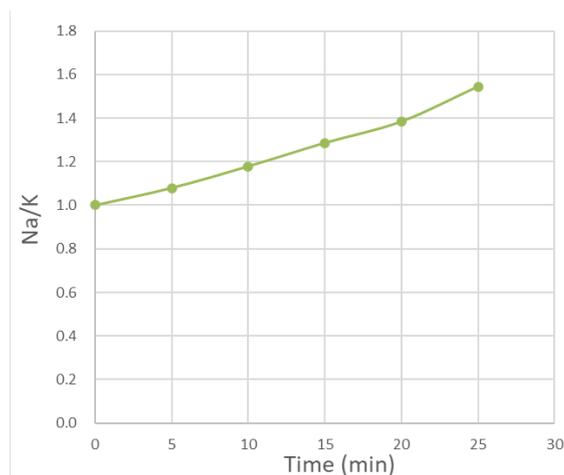


Fig. 8 電気透析の希釈液中におけるイオン濃度比

#### 4. 考察

本研究では、複数の合成実験を行い、得られた生成物の収率、融点、NMR および IR スペクトルを測定して、各段階での反応の進行状況と生成物の同定を行った。

反応の第一段階である **2** の合成では Dibenzo-18-crown-6 を出発原料として、ニトロ化を進行させた。実験では、70°Cと 50°Cの還流温度で反応を行い、50°Cで 5 時間還流した場合に最も高い収率を得ることができ、収率は約 47%であった。さらに、濾液から析出した白色結晶の収率は約 45%であり、全体の収率は 92%となった。生成物は <sup>1</sup>H NMR および IR 解析により同定した。また、生成物の融点は 246.2~247.3°Cと測定された。50°Cでは、反応速度が適度であり、反応が十分に進行する一方で、副反応を最小限に抑えることができると考えられる。第二段階で得られた化合物は、収率は 53%だったが、生成物の融点が 270°Cを超え、溶けることはなく、融点は測定できなかった。一方で、生成物は IR スペクトルの測定により、反応の進行が確認された。しかし、<sup>1</sup>H NMR の測定は溶媒に溶けなかったため、測定できなかった。溶解性や融点の性質が不十分であることから、合成を再検討する必要があり、再結晶を利用して純度を高める方法を検討する必要がある。これにより、次の高分子化反応においても十分に反応に利用できなかったと考えられる。

電気透析実験においては、まず市販の陽イオン・陰イオン交換膜の透析実験を行った。 $\text{Na}^+$ よりも  $\text{K}^+$ の方の選択透過性が高いことが示唆されたため、クランエーテル含有高分子の塗布により  $\text{Na}^+$ の透過性を高めるアプローチ

をするか、さらに  $\text{K}^+$ の選択透過性を高め、それに合わせて陰イオン交換膜の選択透過性についても検討する必要があると考えられる。

#### 5. 今後の課題

高分子合成法の確立が今後の課題となる。また、陽イオン交換膜のイオンの選択透過性に合わせた陰イオン交換膜の設計が必要である。

#### 6. 文献

1. S. Mishra, R. Kumar and M. Kumar, *Total Environment Research Themes*, **6**, 100051 (2023).
2. W. Sohn, J. Jiang, S. Phuntsho, Y. CHoden, V. Tran and H. Shon, *Desalination*, **560**, 116663, (2023).
3. S. Yang, Y. Liu, J. Liao, H. Liu, Y. Jiang, B Van der Bruggen, J. Shen and C. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 17730–17741 (2019).
4. C.J. Pedersen, *Science*, **241**, 536-540 (1988).
5. J.W. Steed, *Coordination Chemistry Reviews*, **215**, 171-221 (2001).
6. T. Sata, M. Tanimoto, K. Kawamura and K. Matsusaki, *Colloid Polymer Science*, **278**, 57-60 (2000).

# Development of Ion-Selective Ion Exchange Membranes and Their Application to Electrodialysis Processes

Kazuki Yamamoto

Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

## Summary

In recent years, processes aimed at recovering rare metal resources and reusing valuable ions through the selective separation of multiple ionic species contained in seawater, salt lakes, river water, and wastewater have been actively studied toward the realization of a sustainable circular society. Among such methods, electrodialysis, which utilizes ion exchange membranes to drive ion transport via electric fields, has attracted attention for its high energy efficiency and its potential applicability in resource recovery. However, technologies for the selective transport of specific ions are still under development, and the selective separation of monovalent cations such as sodium ( $\text{Na}^+$ ) and potassium ( $\text{K}^+$ ) remains a significant challenge.

In this study, we conducted electrodialysis-based desalination experiments to selectively remove specific ions from aqueous solutions containing various ions, such as those found in wastewater. To enhance the selectivity of cation exchange membranes, we attempted the synthesis of a crown ether-containing polymer (PIM-BD18C6-TB), using dibenzo-18-crown-6 as a functional monomer. As a result, the synthesized polymer showed insufficient polymerization progress, indicating the need for further optimization of the polymerization conditions. On the other hand, in electrodialysis experiments using aqueous solutions containing  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ , we observed that when the conductivity of the dilute compartment was reduced to half its initial value, the concentration of  $\text{Na}^+$  transported was approximately 1.5 times higher than that of  $\text{K}^+$ . This result suggests that  $\text{K}^+$  was more selectively transported, which can be attributed to differences in hydration radius and ionic mobility between the two cations.