

「混合アミンモノマーを用いたポリアミドナノろ過膜の創製とリチウム分離特性」

[Polyamide nanofiltration membranes made from mixed amine monomers for lithium extraction]

神戸大学先端膜工学研究センター

管 科成 (GUAN Kecheng)

1 研究の背景と目的

リチウムは電気自動車用二次電池や再生可能エネルギー貯蔵システムに不可欠な戦略資源であり、その需要は今後も急速に増加すると予測されている。現在、リチウムの主要供給源の一つである塩湖かん水からのリチウム回収は、蒸発濃縮法に大きく依存しており、長い処理時間、大規模設備、環境負荷の大きさが課題となっている。

近年、直接リチウム回収 (Direct Lithium Extraction, DLE) 技術が注目されており、中でもナノろ過 (nanofiltration, NF) 膜分離法は、省エネルギーかつ連続操作が可能な有望技術である。NF 膜は二価イオン (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} など) を選択的に阻止し、一価イオンである Li^+ を透過させる特性を有するが、従来のポリアミド (polyamide, PA) 系 NF 膜では、膜表面が強く負に帯電しているため、 Mg^{2+} 除去性能が不十分であり、結果として Li^+/Mg^{2+} 選択性が低いという問題があった。

本研究の目的は、界面重合法においてアミン系高分子添加剤を導入することで、膜のナノ構造および表面電荷を精密制御し、高い透水性を維持しつつ、 Li^+/Mg^{2+} 分離性能を向上させた新規 NF 膜を開発することである。

2 研究方法・研究内容

本研究では、従来広く用いられているピペラジン (piperazine, PIP) を主モノマーとする界面重合法系に、一次アミン基を高密度に有するポリアリルアミン (poly(allylamine), PAA) を添加剤として導入し、多孔質ポリエーテルスルホン (polyethersulfone, PES) 支持体上にポリアミド (PA) 選択層を形成した NF 膜を作製した。具体的には、PIP および所定濃度の PAA を含む水溶液を支持体上に塗布した後、余剰溶液を除去し、トリメソイルクロリド (trimesoyl chloride, TMC) を含む有機溶媒相と接触させることで界面重合法反応を進行させ、PA 選択層を形成した (図 1)。これにより、従来の PIP 単独系界面重合法プロセスと比べて、高分子アミン添加という設計自由度を付与した成膜手法により、PAA の添加量を系統的に変化させることで、異なる組成および構造を有する一連の NF 膜を作製した。

従来の PIP 単独系界面重合法プロセスと比べて、高分子アミン添加という設計自由度を付与した成膜手法により、PAA の添加量を系統的に変化させることで、異なる組成および構造を有する一連の NF 膜を作製した。

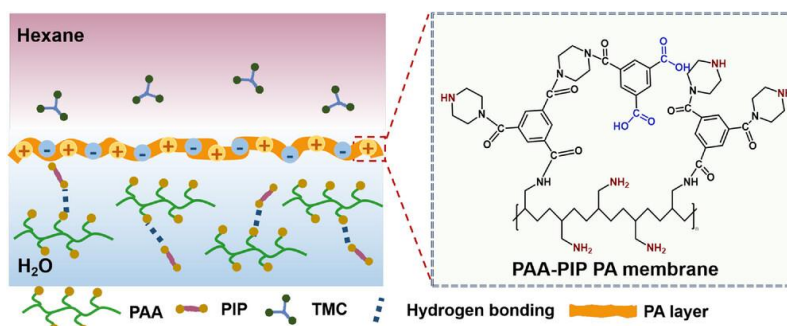


図 1 PIP/PAA 混合アミン系界面重合によるポリアミド選択層形成の概略図。

作製した NF 膜について、化学構造、表面形態、孔径分布および表面電荷特性を多角的に評価した。膜の化学構造はフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて解析した。膜表面の微細構造および粗さは、走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。孔径分布は糖類プローブ分子を用いた分画分子量測定により評価し、膜表面電荷特性はゼータ電位測定に

より評価した。また、膜の親水性については水接触角測定により評価した。さらに、分子動力学シミュレーションおよび非共有結合相互作用解析を用いて、PIP と PAA 間の分子間相互作用および水相中における拡散挙動について理論的解析を行った。

膜分離性能は、クロスフロー型透過試験装置を用いて評価した。供給液として単成分塩溶液 (LiCl、MgCl₂ など) および Li⁺/Mg²⁺混合溶液を用い、一定圧力条件下で透過流束および各イオンの透過挙動を測定した。さらに、実際の塩湖組成を模した多成分人工かん水を用い、二段ナノろ過プロセスを構築し、段階的分離挙動の評価を行った。加えて、長期連続運転試験および無機スケールリング試験を実施し、膜の耐久性および実環境条件下での適用性について検討した。

3 研究成果

(1) アミン高分子添加による界面重合挙動の制御

本研究では、従来の PIP 単独系界面重合に対し、アミン高分子である PAA を添加することで、界面重合反応におけるモノマー拡散挙動の制御を実現した。分子動力学シミュレーションおよび非共有結合相互作用解析の結果から、PIP と PAA の間には水素結合を主とする分子間相互作用が形成されることが確認された。

この相互作用により、水相中における PIP の拡散挙動が変化し、界面での反応進行様式が従来系とは異なる挙動を示すことが明らかとなった。すなわち、高分子アミン添加という簡便な操作によって、界面重合プロセスそのものを分子レベルで制御可能であることを示した点が、本研究の基盤的成果である。

(2) 反応拡散制御が膜ナノ構造および物性に及ぼす影響

作製した NF 膜の表面形態を SEM および AFM により観察した結果、PAA 添加により、膜表面にナノスケールのしわ構造が形成されることが確認された。これらの構造は、PIP と PAA の拡散係数差に起因する反応拡散系の不安定性によって形成されるものと考えられ、従来の PIP 単独系では観察されない特徴的なナノ構造である。

PAA 添加量の変化に伴い、膜厚や表面粗さが連続的に変化することから、添加剤濃度によってナノ構造を定量的に調整可能であることが示された

(図 2)。このような表面しわ構造および粗さの変化は、有効ろ過面積の増大や表面近傍の輸送抵抗の変化を通じて透過特性に影響を与えられ、界面重合膜における構造制御が分離性能設計の重要なポイントとなることを示唆している。

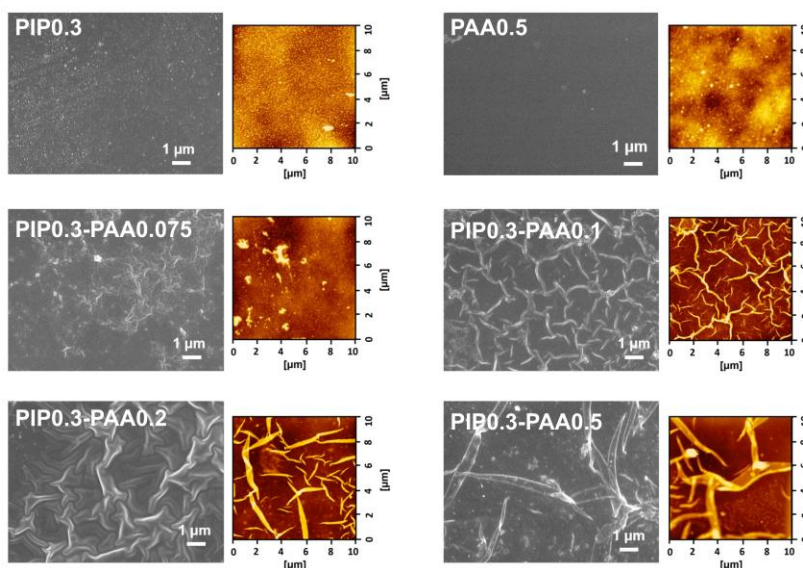


図 2 PIP 系、PAA 系および PIP/PAA 混合系ナノ濾過膜の表面形態 (SEM および AFM 像)。

選択層形成過程における反応拡散挙動の違いは

表面形状の差異に留まらず、結果として選択層の緻密さや輸送経路の形成にも関与する可能性がある。以上より、本研究は分子拡散の制御を通じて膜構造を制御し得るという膜設計概念を提示するものである。

分画分子量測定から、PAA 添加により膜の平均孔径および孔径分布が連続的に変化することが確認された。特に、低添加量域では反応性サイトの増加により選択層が緻密化し、孔径が縮小する傾向を示す一方、高添加量域では高分子鎖の関与により異なる孔構造が形成されることが示唆された。これらの結果は、PAA 添加が膜表面形態のみならず、選択層内部のナノスケール孔構造にも影響を及ぼしていることを示している。

XPS 分析およびゼータ電位測定により、PAA 添加量の増加に伴い、膜表面の化学組成および電荷特性が連続的に変化することが明らかとなった。具体的には、従来の PIP 系ポリアミド膜が示す負電荷特性に対し、PAA 由来の一次アミン基導入により、膜表面電荷を中性から弱正へと調整可能であることが確認された。これは、市販ポリアミド NF 膜で制約となりやすい表面負電荷の固定性を、添加剤により緩和できることを示しており、膜構造・孔径・表面電荷を同時に制御できる点で、膜分離制御の自由度を拡張する成果である。

(3) 膜分離性能の検証

本研究で作製した NF 膜では、従来のサイズ排除に基づく分離機構に加え、膜表面電荷制御に基づく Donnan 排除効果が同時に作用する分離機構が導入された。これにより、イオン価数の違いを積極的に利用した分離挙動が発現し、二価イオンと一価イオンの選択分離が可能となった。特に、膜表面電荷をほぼ中性に調整することで、一価イオンである Li^+ の透過を妨げず、二価イオンである Mg^{2+} を優先的に排除する分離モードが実現された。この結果は、従来の孔径最適化のみに依存した NF 膜設計とは異なり、電荷と孔径の協調設計という新しい分離原理を示すものである。

さらに、本研究では単純な二成分系に留まらず、実塩湖組成を模した多成分人工かん水を用い、二段ナノろ過プロセスを構築した。第一段 NF で得られた透過液を第二段の供給液とすることで、段階的にリチウムを濃縮するプロセス設計が可能であることを示した (図3)。これは、本研究で開発した膜が、実際の資源回収プロセスにおいても単一膜性能に留まらず、プロセス設計と組み合わせることで高い実用性を有することを示唆している。

一方で、実際の塩湖かん水には有機物や微量成分が含まれており、長期運転時のファウリングやスケーリングの影響については十分な検証がなされていない。今後は、実塩湖かん水系を用いた長期耐久試験や、表面改質による耐汚染性向上などを通じて、実環境条件下での信頼性評価を進めることが重要な課題である。加えて、NF 分離により Mg^{2+} などの二価陽イオンは基本的にほぼ完全に除去できる一方で、透過液中の Li^+ 濃度は必ずしも十分に高いとは限らず、最終的な回収 (例: 沈殿回収等) に適した濃度域へ到達させるための後段濃縮プロセスの最適化も今後の検討課題である。

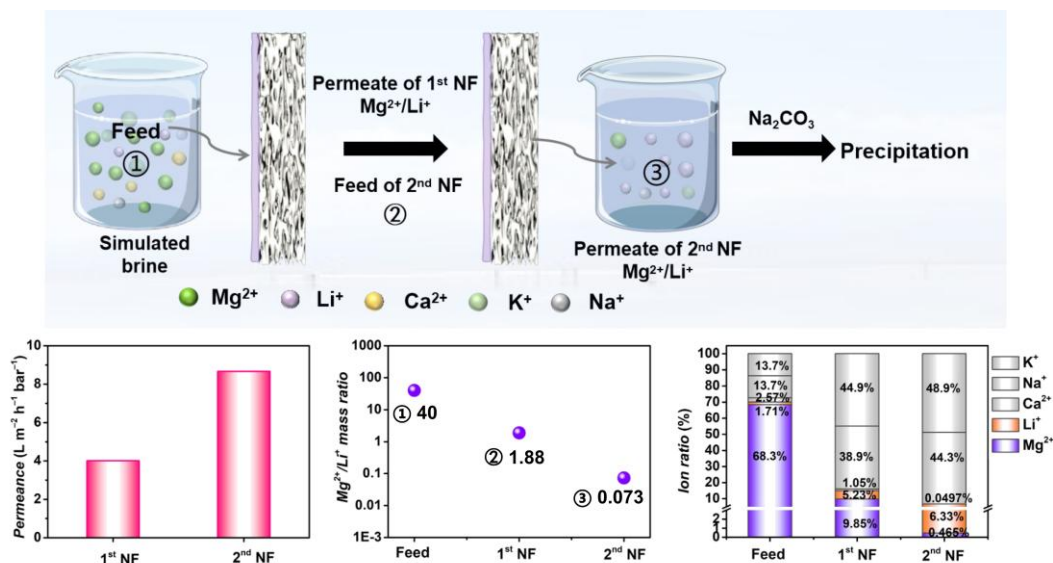


図 3 二段ナノろ過プロセスによる模擬塩湖かん水の分離挙動：二段 NF プロセスの概略、各段における透過性能、Mg²⁺/Li⁺質量比およびイオン組成の変化。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究で開発したアミン高分子添加型ナノろ過膜は、従来の蒸発濃縮法に依存しない省エネルギー型リチウム回収プロセスの実現に寄与する基盤技術であり、電気自動車用二次電池をはじめとする次世代エネルギー産業の持続的発展に貢献することが期待される。特に、水資源制約の大きい地域においても適用可能な低環境負荷型分離技術として、資源開発に伴う CO₂ 排出量および土地利用負荷の低減に資する点で社会的意義が大きい。また、添加剤分子設計を通じて界面重合過程を制御し、膜構造と表面電荷を同時に調整するという本研究の設計指針は、リチウム回収に留まらず、レアメタル分離、海水資源回収、工業排水処理など幅広い分離プロセスへ展開可能であり、膜分離工学分野全体への波及効果が見込まれる。さらに、本手法は既存の工業膜製造プロセスと親和性が高いことから、将来的なスケールアップおよび実用化に向けた技術移転の観点でも有利であり、産学連携による実装展開が期待される。本研究成果の一部は下記に示すように国際学術誌 *Advanced Science* において原著論文として公表されている。

S. Duan, S. Jiang, P. Xu, Z. Li, P. Zhang, Y. Liu, A. Matsuoka, Y. Lin, J. Shen, K. Guan*, T. Yoshioka, H. Matsuyama*, *Advanced Science*, 2026, 13(3), e13172.