

テーマ名: ポリアミド膜の界面重合反応制御による機能性の向上とリチウム分離への応用

代表研究者名: 管 科成 (グアン ケチェン)

テーマ (英文): Improving lithium separation of polyamide membranes fabricated via controlled interfacial polymerization reaction

研究内容(概要)

リチウムイオン電池の広範な利用増加により、リチウムは戦略的資源となり、塩湖の塩水からのリチウム抽出が主要な生産方法となっている。しかし、特に Mg^{2+} などの共存イオンがリチウムイオンの抽出を非常に困難にし、リチウム産業の発展を遅らせている。これは、 Mg^{2+} と Li^+ が類似した水和半径 (Mg^{2+} : 4.3 Å, Li^+ : 3.8 Å) と高い質量比を持つため、効率的な Li^+/Mg^{2+} の分離方法の確立が急がれている。今まで、溶媒抽出、蒸発、沈殿、吸着、およびナノ濾過 (NF) 膜分離など多くの方法が試みられてきた。その中でも、NF 膜分離はエネルギー消費が低く、一価イオンの分離性能が高いことから、 Li^+/Mg^{2+} の分離において高い潜在能力を持っている。

NF 膜の分離層であるポリアミド (PA) 層は、多孔質支持膜上に水相中のアミンと有機相中のカルボン酸塩化物単量体の界面重合によって作られ、イオンと PA 層の静電反発及びサイズ選別の相乗効果により一価および二価イオンを分離する。もし、PA 層が正に帯電していれば、 Mg^{2+} が Li^+ に比べて荷電量が多いため、静電的反発が強く、高い分離性能を示す事が期待される。しかし、市販の PA 膜はピペラジン (PIP) とトリメソイルクロライド (TMC) の界面重合によって製造され、アシルクロライド基の加水分解による負電荷を持つ。そのため、 Li^+/Mg^{2+} の選択性が不十分である。一方、アミノ基を多く含むポリエチレンイミン (PEI) は、高い正電荷を持つ PA 層の製造に適しているが、過度の架橋により低い水透過性と高い Li^+ 阻止率を示すため、PA 層のナノ構造制御が必要不可欠である。

界面重合プロセスでは、アミンの分布と拡散が重合反応に影響を与える重要な要素である。そこで、アミン水溶液に相互作用制御剤を導入し、ポリアミドの重合中にアミンの拡散と反応を効果的に制御する方法を試みる。この研究では、添加剤、支持膜、およびアミンの相互作用を利用して、ポリアミド層の界面重合形成に与える影響を調査する。添加剤と支持膜が相互作用することで、より多くの PEI が支持膜表面に蓄積し、均一に分布する。また、水相中に添加剤を導入することで、添加剤との相互作用がアミンの有機相への拡散を抑制し、ポリアミドの反応と形成を抑制する。拡散と反応の抑制により、細孔径分布の狭い、比較的大きな孔径を持ったポリアミド層形成が可能になる。さらに、未反応のアミノ基があることで膜の正荷電密度が上がり、 Mg^{2+} に対する高い阻止率を示し、比較的大きな孔を持っていても高い Li^+/Mg^{2+} 選択性を持つことが期待される。この結果、得られる膜は高い水透過性、高い Mg^{2+} 阻止率、低い Li^+ 阻止率 (高い回収率) を示すことが期待される。