

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	高強度・高電解質選択性モザイク荷電膜の作製とイオン輸送特性評価 (Preparation and Characterization of Charged Mosaic Membranes with High Mechanical Strength and High Electrolyte Selectivity)
氏 名(Name)	比嘉 南斗
喫緊の課題となった世界中の水不足を改善するため、現行技術よりも低コストで淡水化が行える 新 規な技術が求められている。その技術の一つにモザイク荷電膜（Charged mosaic: CM 膜）がある。CM 膜は負荷電層（N 層）と正荷電層（P 層）が膜厚方向に対して並列に配列し、膜両面をそれぞれのイオ ン交換領域が貫通する構造により、高い電解質選択透過性を示す。その ため CM 膜は圧透析により存 在比が水より少ない電解質を通すことで RO 膜よりも省 エネな脱塩・淡水化技術への応用が期待され ている。また CM 膜は等電点付近のアミノ酸よりも、荷電状態のアミノ酸を選択分離することが可能 で あり、さらに N 層と P 層の比率を変えることでイオン価数選択性が容易に制御できる(荷電分離)。 このように、従来の分離膜(ろ過膜)は溶質の大きさの違いにより分離(サイズ分離)するの に 対して、 CM 膜はサイズ分離と電荷分離の 2 つの分離機構による精密分離という非常に優れた特 長を有するこ とから、工業廃水や地下水に含まれる微量イオンの精密分離濃縮や、食品・医薬品 の脱塩・精製分野へ の応用も期待されている。CM 膜は以前からポリマーブレンド法、積層法、マイクロ球状ゲル法、ミクロ 相分離法など多くの 作製法が提案されてきた。しかし従来の CM 膜は P 層と N 層間の結合強度が低 く、圧透析に使用 すると接合部分から溶液の漏れが生じるため脱塩・淡水化への応用が困難であった。 そこで本研究では、実用系である圧透析に耐える機械的強度と高イオン選択性を併せ持つ CM 膜 の新 規製膜法の開発を目標とする。そのために、種々の作製法によって CM 膜の作製を検討し、構造観察 を行い、そのイオン輸送特性を評価した。 第2章では、積層法によりランダム型 PVA とブロック型 PVA の積層型 CM 膜を作製し、物性 を評 価した。LSCM-1 は、ランダ ム型 PVA、ポリ（ビニルアルコー ル-co-2-アクリルアミド-2-メチル プ ロパンスルホン酸）/PVA をアニ オン性ドメインとして、ポリ（ジ アリルジメチルアンモニウムク ロ リド: DADMAC）/PVA をカチ オン性ドメインとして積層構造 から調製された。CM 膜 LSCM-2 は、 ブロック型 PVA の積層構造 から作製され、アニオン性ドメインにはポリ（ビニルアルコール-b-ナトリ ウムスチレンスルホン酸）（PVA-b-PSS）が、カチオン性 ドメインにはポリ（ビニルアルコール-b-ビニ ルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド）（PVA-b-VBTAC）が用いられた。LSCM-1 および LSCM- 2 について、体積流束および塩分流束の輸送 特性を調査し、負浸透流を示した。これは塩に対する高い 透過選択性を持つ CM 膜に典型的なも のである。また、圧力透析実験により膜の性能を評価し、LSCM- 1 および LSCM-2 は 0.3 MPa の 水圧に耐え、破損しないことが確認された。 第3章では、織布法により、ポリ（ビニルアルコール-b-スチレンスルホン酸ナトリウム）ファイバ ーとポリ（ビニルアルコール-b-塩化ビニルトリメチルアンモニウム）ファイバーにより織布構 造を持 つ CM 膜を調製した。染色した織布構造 CM 膜の形態学的観察から、P ドメインと N ドメ インが交互 に存在し、これらの層が膜の一方の表面から他方の表面まで貫通していることが示 された。N ドメ インと P ドメインの平均サイズはそれぞれ約 500μm と 550μm であった。体積フ ラックス実験では、織	

布 CM 膜は負の浸透圧を示した。また圧透析では 0.3MPa の圧力で NaCl 濃度 1500ppm まで脱塩した。

第 4 章では、PVA 変性ブロック共重合体を膜基材とする PVA 系 CM 膜をスクリーン印刷法により作製した。染色による構造観察により、平均幅 173 と 203 μm 、約 20 μm 厚の帯電層の形成が確認された。また機械的強度は、市販の支持体付き陽イオン交換膜 CSE よりも高い破断応力を示した。体積フラックスを測定した結果、CM 膜特有の特徴である負の浸透圧を示すことが確認された。また、圧透析試験では、0.7MPa の圧力で 500ppm の NaCl を添加した場合、除去率 4.86 を示し、低塩濃度でも塩水を脱塩できることが示された。

第 5 章では、イオン飛跡グラフト重合法により AEM に重イオンビームを照射後に、陽イオン交換基を有するモノマーをグラフト重合し CM 膜の作製を行い、この膜を用いた圧透析による脱塩を試みた。また荷電構造の異なる 3 種類の CM 膜を作製し、種々の価数ペアを有する 4 種類の電解質溶液を使用した拡散透析での電解質流束を測定することで CM 膜の膜荷電構造と電解質選択性との関係を検討した。重イオン飛跡グラフト重合で作製した CM 膜は高い機械的強度を有し、初期濃度 500 ppm の NaCl 溶液を入れた圧透析実験において 0.4 MPa の圧力を印加することで高压側の塩濃度が低下し、同時に低压側の塩濃度が増加する結果が得られた。また本作製法により作製した CM 膜と既存の RO 膜にて結果を比較検討を行った。

本研究で高機械的強度・高性能 CM 膜と CM 膜用モジュールの開発により CM 膜圧透析が実用化すれば、CM 膜は既存技術である RO 膜の約十分の一のエネルギーでの脱塩が可能となり、RO 膜に代わる脱塩・淡水化技術のゲームチェンジャーとなり、世界の水不足の解決の大きな一歩となると考えられる。

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	高強度・高電解質選択性モザイク荷電膜の作製とイオン輸送特性評価 (Preparation and Characterization of Charged Mosaic Membranes with High Mechanical Strength and High Electrolyte Selectivity)
氏 名(Name)	HIGA Minato
Global water scarcity has emerged as one of the most critical challenges facing modern society, creating an urgent need for innovative desalination technologies that can produce fresh water at lower cost and with significantly reduced energy consumption compared to existing methods. Conventional reverse osmosis (RO) membranes dominate current desalination processes; however, their high energy demand limits large-scale and sustainable deployment. As a result, alternative membrane technologies that enable energy-efficient desalination are actively being explored. One promising candidate is the charged mosaic (CM) membrane. A CM membrane is composed of negatively charged (N) layers and positively charged (P) layers that are arranged in parallel along the membrane thickness direction. Each charged domain penetrates continuously from one surface of the membrane to the other, forming independent ion-exchange pathways. Owing to this unique structure, CM membranes exhibit exceptionally high permselectivity for electrolytes. In pressure-driven dialysis, electrolytes—present at much lower concentrations than water—can selectively permeate through the membrane, allowing desalination to proceed with substantially lower energy input than RO processes. Therefore, CM membranes are expected to serve as a highly energy-efficient alternative for desalination and freshwater production. In addition to desalination, CM membranes possess advanced separation capabilities. They can selectively separate charged amino acids from those near their isoelectric points, and their ion-valence selectivity can be readily controlled by adjusting the ratio of N and P layers, enabling charge-based separation. Unlike conventional filtration membranes, which rely solely on molecular size differences (size exclusion), CM membranes integrate both size-based and charge-based separation mechanisms. This dual separation functionality makes CM membranes particularly attractive for precise separation and concentration of trace ions in industrial wastewater and groundwater, as well as for desalination and purification processes in the food and pharmaceutical industries. Despite these advantages, practical application of CM membranes has been limited. Numerous fabrication methods—including polymer blending, layer-by-layer lamination, microgel techniques, and microphase separation—have been proposed. However, conventional CM membranes typically suffer from insufficient interfacial bonding between P and N layers. When subjected to pressure-driven dialysis, solution leakage often occurs at the interfaces, leading to membrane failure and rendering these membranes unsuitable for desalination applications. The objective of this study was to develop novel fabrication methods for CM membranes that combine high mechanical strength with excellent ion selectivity, enabling stable operation under	

practical pressure dialysis conditions. To achieve this goal, several CM membrane preparation techniques were investigated, followed by detailed structural characterization and evaluation of ion transport properties.

In Chapter 2, laminated CM membranes were fabricated using random-type and block-type poly(vinyl alcohol) (PVA). The membrane LSCM-1 was prepared by laminating an anionic domain composed of poly(vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/PVA and a cationic domain composed of poly(diallyldimethylammonium chloride)/PVA. The membrane LSCM-2 was fabricated from block-type PVA, using poly(vinyl alcohol-b-sodium styrene sulfonate) as the anionic domain and poly(vinyl alcohol-b-vinylbenzyltrimethylammonium chloride) as the cationic domain. Both membranes exhibited negative osmotic flow, a characteristic feature of CM membranes with high salt permselectivity. Pressure dialysis experiments demonstrated that LSCM-1 and LSCM-2 could withstand water pressures up to 0.3 MPa without mechanical failure.

In Chapter 3, CM membranes with woven structures were prepared using poly(vinyl alcohol-b-sodium styrene sulfonate) fibers and poly(vinyl alcohol-b-vinyltrimethylammonium chloride) fibers. Morphological observations of dyed membranes revealed alternating P and N domains that continuously penetrated the membrane from one surface to the other. The average sizes of the N and P domains were approximately 500 μm and 550 μm , respectively. Volume flux measurements confirmed the presence of negative osmotic pressure, and pressure dialysis experiments demonstrated successful desalination of NaCl solutions up to 1500 ppm under a pressure of 0.3 MPa.

In Chapter 4, PVA-based CM membranes were fabricated using a screen-printing method with PVA-modified block copolymers as the membrane matrix. Structural analysis using dye staining confirmed the formation of charged layers with average widths of 173 μm and 203 μm and thicknesses of approximately 20 μm . Mechanical testing revealed that these membranes exhibited higher fracture stress than a commercially available supported cation-exchange membrane (CSE). The membranes showed negative osmotic flow, confirming CM membrane functionality. In pressure dialysis tests conducted at 0.7 MPa with a NaCl concentration of 500 ppm, a salt rejection value of -4.86 was obtained, demonstrating effective desalination even at low salt concentrations.

In Chapter 5, CM membranes were fabricated using heavy-ion track graft polymerization. After irradiating an anion-exchange membrane with a heavy-ion beam, cation-exchange monomers were graft-polymerized to form CM structures. These membranes exhibited high mechanical strength and were evaluated in pressure dialysis experiments. When a 500 ppm NaCl solution was used, application of a pressure of 0.4 MPa resulted in a decrease in salt concentration on the high-pressure side and a corresponding increase on the low-pressure side. Furthermore, three CM membranes with different charge structures were prepared, and diffusion dialysis experiments using electrolytes with various valence combinations clarified the relationship between membrane charge architecture and electrolyte selectivity.

The successful development of mechanically robust and high-performance CM membranes, together with compatible membrane modules, could enable practical implementation of CM membrane pressure dialysis. If commercialized, this technology has the potential to achieve

様式 7 号（第 12 条，第 31 条関係）

（様式 7 号）（Format No.7）英語版

desalination with approximately one-tenth the energy consumption of RO membranes, positioning CM membranes as a game-changing alternative and a significant step toward solving the global water scarcity problem.

（和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度）
（about 800 words）

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	比嘉 南斗
審 査 委 員	主 査： 比嘉 充
	副 査： 中山 雅晴
	副 査： 吉本 誠
	副 査： 吉本 則子
	副 査： 通阪 栄一
論 文 題 目	高強度・高電解質選択性モザイク荷電膜の作製とイオン輸送特性評価 (Preparation and Characterization of Charged Mosaic Membranes with High Mechanical Strength and High Electrolyte Selectivity)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】 モザイク荷電(CM)膜は、正荷電(P)層と負荷電(N)層が交互に配列し膜両面を貫通した構造を持つため、高い電解質選択透過性を示す。そのため CM 膜は電解質の存在比が水より少ない塩水において、電解質を通すことで淡水化が可能であることから、逆浸透(RO)膜よりも省エネな脱塩・淡水化が期待されている。しかしこれまでの膜は機械的強度と電解質選択透過性の両立が困難であり、実用化が困難であった。本学位申請論文では圧透析に耐える機械的強度と高イオン選択性を併せ持つ CM 膜の新規製膜法の開発を目標とし、異なる作製法により CM 膜を作製し、その荷電構造の解析と、広範囲な条件下における脱塩性能の評価を行った。本論文は以下の 6 章構成であり、第 1 章では CM 膜の構造と脱塩原理、先行研究の紹介と問題点の指摘を行い、本研究の目的を述べた。 第 2 章ではブロック共重合体変性 PVA: ポリ(ビニルアルコール-<i>b</i>-ナトリウムスチレンスルホン酸)(PVA-<i>b</i>-PSS)及びポリ(ビニルアルコール-<i>b</i>-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド)(PVA-<i>b</i>-VBTAC)から作製した膜を交互に積層する積層法により CM 膜を作製し、その水透過性を測定した結果、この膜は高い電解質透過選択性を持つ CM 膜に典型的な負の浸透現象を示した。 第 3 章では PVA-<i>b</i>-PSS と PVA-<i>b</i>-VBTAC で作製した N 型と P 型ファイバーを使用して織布構造 CM 膜を作製した。染色した CM 膜の荷電層は P 層と N 層が交互に存在し、P 層と N 層の平均幅はそれぞれ約 550 μm, 500 μm であった。水透過性の測定では織布 CM 膜は積層法 CM 膜と同様に負の浸透現象を示した。また圧透析では 0.3MPa の加圧下で、濃度 1500ppm の NaCl 溶液において高压側の塩濃度が低下し、低压側が増加することが確認され、CM 膜は RO 膜とは異なる脱塩機構を有することが示された。 第 4 章では PVA-<i>b</i>-PSS と PVA-<i>b</i>-VBTAC を含む水溶液を多孔性支持体上にスクリーン印刷することで印刷法 CM 膜を作製した。得られた膜は A4 サイズの大きさと、支持体上に形成	

(様式 9 号)

された荷電構造は約 20 μm 厚の N 層と P 層のストライプ状であり、その平均幅がそれぞれ 173 と 203 μm であることが確認された。拡散透析系における KCl とスクロースの透過実験より、この CM 膜の電解質選択性は市販された CM 膜よりも 20 倍高い、986 の値を示した。これより印刷法 CM 膜は大面積化が可能で、かつ高い電解質選択性を有することが示された。

第 5 章ではサイクロトロンを用いて支持膜に $^{84}\text{Kr}^{201}$ をイオン種とする重イオンビームを照射し、その飛跡に発生するラジカルを利用して荷電性モノマーをグラフト重合するイオン飛跡グラフト重合法により CM 膜を作製した。市販陰イオン交換膜に重イオンビームを照射後に N 型モノマーをグラフト重合した 1 段階法と、絶縁基材に重イオンビームを 2 回照射し、N 型と P 型モノマーをグラフト重合した 2 段階法にて CM 膜を作製した。2 段階法で作製した CM 膜は TEM および EDX による構造観察により、約 200nm というナノオーダーの直径を有するイオンチャネルが膜を直線状に貫通した構造を持つことが観察された。この手法で作製した CM 膜は共有結合で P 層と N 層が導入されているため、高い機械的強度を有する。そのため、この CM 膜は初期濃度 500-6000 ppm の NaCl 溶液を 0.4-3.0 MPa の加圧により脱塩すること確認された。またこの CM 膜は他の作製法の CM 膜より約 7~50 倍高い脱塩性能を示し、既存の RO 膜と同等の脱塩性能を示した。

第 6 章では本学位論文で得られた研究成果の結論を述べるとともに、今後の検討課題について述べている。

本審査および公聴会においては、①CM 膜の含水率と膜分離性能との関係、②膜荷電構造と異なるイオン価数を有するイオン間の選択透過性との相関、③種々のイオンや汚れ成分を有する処理対象溶液における膜性能、④CM 膜と RO 膜との脱塩原理の違いについてなどの質問があった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計2編、参考論文 計7編）

- (1) **Minato Higa**, Atsushi Jikihara, Eriko Shimizu, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, "Desalination performance of fabric-structured charged mosaic membrane prepared from poly(vinyl alcohol)-based charged fibers", *J. Membr. Sci.*, **684**, 121802 (2023)
- (2) **Minato Higa**, Atsushi Jikihara, Tetsuro Maeda, Suzuka Morinaga, Yuriko Kakihana, Mitsuru Higa, "Preparation of PVA-based charged mosaic membrane using screen-printed method and evaluation of ion transport properties", *J. Membr. Sci.*, **711**, 123158 (2024)