

平成30年度
肥前セラミック
研究センター
活動報告書

芸術と科学の融合による
「やきものイノベーション」の創出



平成 30 年度
佐賀大学 肥前セラミック研究センター
活動報告書



佐賀大学

肥前セラミック研究センター

御挨拶

肥前セラミック研究センターのミッションは、肥前窯業圏内の陶磁器・セラミック関係業界団体や公的機関と協働して研究、人材育成、学術交流を推進することであり、最終的に肥前窯業の永続性を支える国際的な知（地）の拠点を形成し地域活性化に貢献することを目指しています。

当センター設置から2年目を迎えた平成30年度は、まず、佐賀大学中期計画の考え方に沿った今後3年間のロードマップ及びアクションプランの見直しを行いました。研究では、地域貢献を意識した研究課題への修正を行い、4名の客員研究員招聘、地域機関や企業との共同研究推進等の体制強化を行いました。また、人材育成や地域協働では地元有田を中心とする地区で、地域向けシンポジウム・講演会、研究成果発表会、小中高大学生向け教育事業、佐賀大学生の地元窯業界就職支援のための研修見学会、意見交換会等を多数開催し地域との絆を強める活動を展開しました。一方、国際交流では韓国窯業技術院との学術研究交流MOUの締結などを行い、国内交流では大学研究所との研究交流協定の締結や学会連携を進め、窯業に関する学術研究連携の輪を広げることを開始しました。さらに、広報体制充実のためにホームページ（<http://www.hizen-cera.crc.saga-u.ac.jp/>）やパンフレットの整備を行いました。

このような当センターの活動を行うにあたり、多大なるご協力とご指導を賜りました数多くの皆様に深く御礼を申し上げます。この度、平成30年度活動報告書を発行いたしましたので、ご高覧いただければ幸いです。

最後に、今後も皆様のご支援ご鞭撻を賜りますよう謹んでお願い申し上げます。

平成31年3月31日

佐賀大学肥前セラミック研究センター
センター長 一ノ瀬 弘道

目次

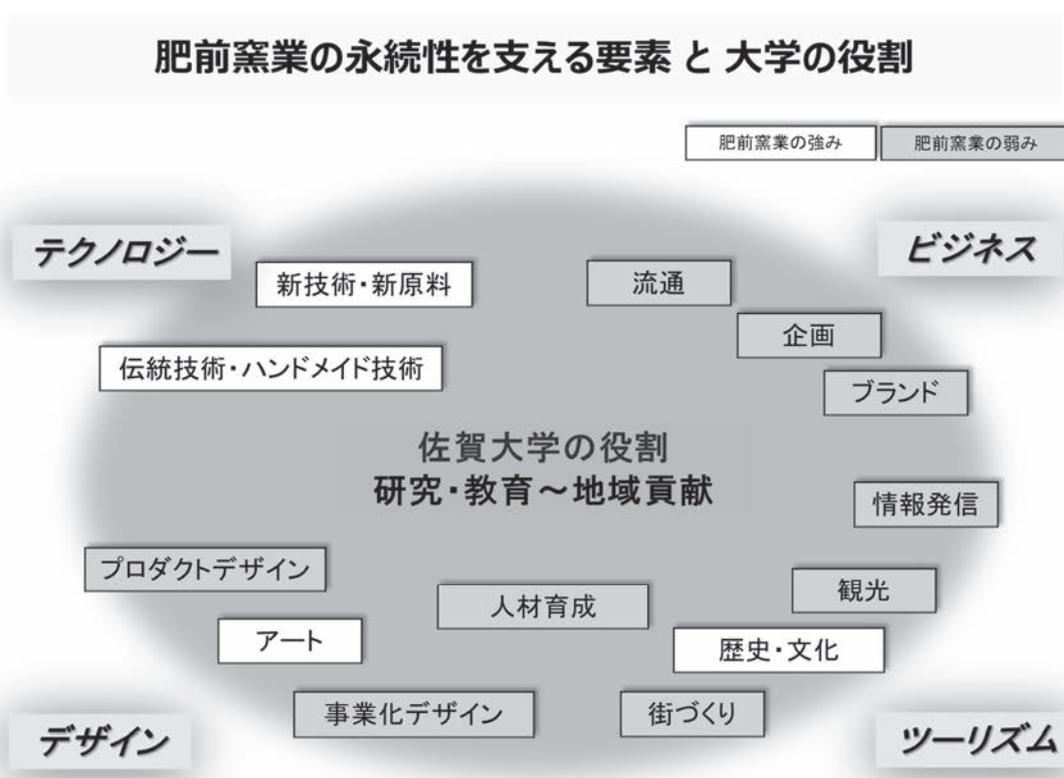
1. ロードマップとプロジェクト事業	1
2. 平成 30 年度活動概要	9
3. 研究概要	39
4. 公表論文等	65
5. 活動紹介広報（佐賀大学広報誌「かちがらす」40号）	123
6. 肥前セラミック研究センターパンフレット（平成 30 年 12 月改定）	127
7. 平成 30 年度予算決算	133
8. 構成員	135

1. ロードマップとプロジェクト事業

1. ロードマップ

佐賀大学は、COC（Center of Community）地域貢献を目指す大学を目指し、次の100年を担う人材育成のため平成25年に佐賀県と協力協定を結んだ。その後、平成28年4月に芸術地域デザイン学部を設置し、平成29年4月に佐賀県立有田窯業大学校の敷地及び校舎を譲り受け、佐賀大学有田キャンパスを発足させると同時に肥前窯業圏への研究を中心とした地域貢献を目的とした肥前セラミック研究センターを設置した。（佐賀県立有田窯業大学校は平成31年3月で閉校）。

このような背景と現在の地域状況を考慮し、佐賀大学の基本的な役割は、肥前窯業の持続性を支える研究と教育であるということを再認識し、本学で平成28年12月に策定された中期計画カルテとアクションプランを念頭に、本学中期計画中の肥前セラミック研究センターのロードマップの修正を行い、肥前セラミック研究センターの設置に伴う機能強化経費等プロジェクト実行経費事業「やきものイノベーションによる地域共創プロジェクト」の推進強化を行った。



COC（Center of Community）～地域貢献を目指す大学

- H25 佐賀大学と佐賀県の連携に関する基本合意書締結
～次の100年を担う人材育成のための協力協定～
- H28 佐賀大学 芸術地域デザイン学部（有田セラミック分野）設置
佐賀大学 肥前セラミック研究所設置（SUPLA）
- H29 佐賀大学 肥前セラミック研究センター 設置

中期計画番号	031	担当理事	研究・社会貢献担当理事	担当課等	社会連携課	連携課等	研究協力課
中期目標	地域に根ざした教育研究拠点として、学術活動の発展とグローバル化に寄与する。						
中期計画	本学と佐賀県立有田窯業大学校を統合し、新たに4年制課程として芸術地域デザイン学部を設置するとともに、地域活性化と国際化に対応する人材を育成するために、窯業の地域文化を基盤としたセラミック産業での国際的学術拠点を自治体等との協働により現有田窯業大学校に整備する。						
中期計画のKPI (数値目標, 具体的な行動等)	窯業の地域文化を基盤としたセラミック産業での国際的学術拠点を自治体等との協働により現有田窯業大学校に整備する。					中期計画の達成水準指標	セラミック分野での国際的学術拠点の整備
	上記の学術拠点において、セラミック産業界と協働した質の高い学術・研究を推進し、地域の活性化に貢献する。						セラミック産業界と協働した学術・研究の実施と地域の活性化の実現

アクションプラン 暫定評価期間(H28~H31)

年度	活動内容(年度計画(素案)及び達成水準)	年度における評価指標	根拠資料
28	①既存のプロジェクト研究所をもとに「肥前セラミック研究所(仮称)」の組織化を目指し、設置準備実行委員会を立ち上げる。 ②上記研究所が設置される有田サテライトキャンパスの整備を行う。 ③窯業・セラミックスに関する商品開発および研究を推進するための体制を研究所に整備する。 ④海外における窯業関連の大学、研究機関と交流する。 ⑤窯業・セラミック産業の活性化のために地域ニーズを調査する。 ⑥佐賀県窯業技術センターおよび九州陶磁文化館との協働体制の整備に取り組む。	①設置準備実行委員会の設置状況 ②有田サテライトキャンパスの整備状況 ③商品開発および学術研究設備等の整備状況 ④交流実績(対象大学数、機関数) ⑤調査結果(調査件数) ⑥協働体制の進行状況	①議事録、案内文書 ②-⑤報告書 ⑥議事録、案内文書 中期計画に対する進捗率 /100
29	①「肥前セラミック研究所(仮称)」を有田キャンパスに設置する。(平成30年度概算要求において組織整備として専任教員2名、専任事務員1名を要求する。他は併任等とする。) ②窯業・セラミックスに関する公開セミナー(対象:地域産業界、学生等)を開催する。 ③素材機能・地域特性に基づくデザインの調査・研究を推進する。 ④窯業・セラミックス研究を推進する。 ⑤地域ニーズ調査を継続する。 ⑥交流協定締結を目指して、海外における窯業関連の大学、研究機関と連携する。 ⑦佐賀県窯業技術センターとの協働体制の実施に取り組む。 ⑧九州陶磁文化館との協働体制の整備に継続して取り組む。	①「肥前セラミック研究所(仮称)」の設置状況 ②公開セミナーの回数、参加者、アンケート結果 ③プロトタイプ製作数 ④論文数、学会発表数、講演数 ⑤調査結果 ⑥交流実績 ⑦協働の実施状況 ⑧協働体制整備の進行状況	①議事録、案内文書 ②-⑦報告書 ⑧議事録、案内文書
30	①「肥前セラミック研究所(仮称)」としての活動を継続して展開する。 ②窯業・セラミックスに関する公開セミナー(対象:地域産業界、学生)を継続実施する。 ③質の高い製品開発を行う。 ④学術研究を推進し、成果を公表する。 ⑤地域ニーズ調査の継続および研究所における対応を検討する。 ⑥海外における窯業関連の大学、研究機関との交流協定を締結する。 ⑦佐賀県窯業技術センターとの協働体制の成果を公開する。 ⑧九州陶磁文化館との協働体制の実施に取り組む。	①「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動状況 ②公開セミナーの回数、参加者、アンケート結果 ③製品開発事例 ④論文数、学会発表数、講演数 ⑤調査結果と検討結果 ⑥交流協定実績 ⑦協働実施の成果公開状況 ⑧協働の実施状況	①議事録、案内文書 ②-⑧報告書 /100

31	<p>①「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動を継続して展開する。</p> <p>②窯業に関する公開セミナー(対象:地域産業界、学生等)を継続実施する。</p> <p>③質の高い製品開発を推進し、成果を公表する。</p> <p>④学術研究を推進し、成果を公表する。</p> <p>⑤地域ニーズ調査・分析成果を公表する。</p> <p>⑥海外における窯業関連の大学、研究機関との交流協定事業を推進する。</p> <p>⑦佐賀県窯業技術センターおよび九州陶磁文化館との協働体制の成果を公表し、地域の活性化を図る。</p> <p>⑧各部門の研究成果を基に融合分野の研究に着手する。</p>	<p>①「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動状況</p> <p>②公開セミナーの回数、参加者、アンケート結果</p> <p>③製品開発事例、公表状況</p> <p>④論文数、学会発表数、講演数、公表状況</p> <p>⑤公表状況</p> <p>⑥交流協定実績</p> <p>⑦協働実施成果、公表状況</p> <p>⑧着手状況</p> <p>⑨他組織との連携協定(国内:3以上(国内の産地は大きく8地区に分けられ、主な試験研究機関は約10機関)、海外:3以上(中国、韓国、オランダ、ドイツ、タイ王国など)及び拠点充実のために強い連携が必要な肥前地区組織との連携・事業(連携数:3以上、事業数:12以上)</p>	<p>①議事録、案内文書</p> <p>②-⑧報告書</p> <p style="text-align: right;">/100</p>
32	<p>①「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動調査を行うとともに、運営・体制をチェックする。</p> <p>②窯業・セラミックスに関する公開セミナー(対象:地域産業界、学生)を継続実施するとともに、人材育成の方針を検討する。</p> <p>③質の高い商品開発および学術研究を推進し、成果を公表するとともに、学術研究推進の方針を検討する。</p> <p>④交流協定締結大学および研究機関の拡大を図るとともに、これまでの実績を調査し、国際化の方針を検討する。</p> <p>⑤研究所の成果を地域窯業産業へ移転するとともに、実績を調査し、地域産業への貢献の方針を検討する。</p> <p>⑥佐賀県窯業技術センターおよび九州陶磁文化館との協働体制の成果を地域に還元し、地域の活性化を図るとともに、自治体等との協働の方針を検討する。</p>	<p>①「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動調査・検討結果</p> <p>②公開セミナーの回数、参加者、アンケート結果および検討結果</p> <p>③製品開発事例、学術研究論文数、学会発表数、講演数および検討結果</p> <p>④交流協定実績(締結数)および検討結果</p> <p>⑤研究所成果の移転状況、技術相談件数および検討結果</p> <p>⑥協働実施成果の状況および検討結果</p>	<p>①議事録、案内文書</p> <p>②-⑥報告書</p> <p style="text-align: right;">/100</p>
33	<p>①再検討された方針に基づき、「肥前セラミック研究所(仮称)」の活動を展開する。</p> <p>②再検討された方針に基づき、窯業・セラミックスに関する公開セミナー(対象:地域産業界、学生)を開催する。</p> <p>③再検討された方針に基づき、質の高い商品開発および学術研究を推進し、成果を公表する。</p> <p>④再検討された方針に基づき、交流協定締結大学および研究機関の拡大を図る。</p> <p>⑤再検討された方針に基づき、地域産業への貢献を推進する。</p> <p>⑥再検討された方針に基づき、佐賀県窯業技術センターおよび九州陶磁文化館と協働し、成果の地域還元と活性化を図る。</p>	<p>①「肥前セラミック研究所(仮称)」の検討結果</p> <p>②公開セミナーの回数、参加者、アンケート結果</p> <p>③製品開発事例、学術研究論文数、学会発表数、講演数</p> <p>④交流協定実績(締結数)</p> <p>⑤研究所成果の移転状況、技術相談件数</p> <p>⑥協働実施成果の状況</p>	<p>①-⑥報告書、議事録</p> <p style="text-align: right;">/100</p>

項目	2017 (H29)	2018 (H30)	2019 (R1)	2020 (R2)	2021 (R3)
運営全体	<ul style="list-style-type: none"> ・センター発足(開所式) ・キックオフ講演会 	<ul style="list-style-type: none"> ・プロジェクト全体運営 ・専任1名配置→組織体制検討 ・運営方針の修正 ・客員研究員の配置と協働強化 ・運営会議、ワーキングセッション等による改善(毎年) 	<ul style="list-style-type: none"> ・専任増員計画 ・非常勤教員配置 ・事務体制修正 	<ul style="list-style-type: none"> ・全体成果の検証と修正案策定 ・運営・体制のチェック修正 	<ul style="list-style-type: none"> ・再検討された方針に基づき活動を展開
研究調査 (プロダクトデザイン・アート)	<ul style="list-style-type: none"> ・研究・調査26課題の遂行 	<ul style="list-style-type: none"> ・研究修正PDCAサイクル修正(毎年) ・共同研究推進 	<ul style="list-style-type: none"> ・重点研究の学術発表、地元企業との共同研究推進 		
研究調査 (セラミックサイエンス)		<ul style="list-style-type: none"> ・重点研究課題の開始(完全無収縮陶土、ハイブリッド陶磁器→新素材デザインと表現) 	<ul style="list-style-type: none"> ・新陶磁器等の学術発表 ・地元原料精製研究等の公表 ・新素材利用デザイン表現試作品と技術の公表 	<ul style="list-style-type: none"> ・新陶磁器等の研究結果公表、製品化 	
研究調査 (マネジメント)		<ul style="list-style-type: none"> ・強化磁器、分光技術等の学術発表 ・陶磁器産業調査研究の強化(国内研究所との研究協定締結) 	<ul style="list-style-type: none"> ・陶磁器産業調査研究の成果発表と提言 	<ul style="list-style-type: none"> ・重点研究や各研究成果の製品化、学術調査による地域還元 	
教育 (地域教育、学生教育)	<ul style="list-style-type: none"> ・やきものに関する公開セミナー(サイエンス部門、マネジメント部門) ・キャリア教育プログラム 	<ul style="list-style-type: none"> ・講演会、セミナーの開催 ・新やきもの素材を教育実習へ導入(学生、留学生) ・留学生教育を学系と連携して行う。(DAE、Halle芸術大学...) 	<ul style="list-style-type: none"> ・やきものPBL(学生) 		
国際交流	<ul style="list-style-type: none"> ・韓国講演会でセンター紹介 ・韓国窯業技術院から視察 ・ほか台湾等から視察 	<ul style="list-style-type: none"> ・韓国窯業技術院との交流協定締結を目的して交流交渉開始 ・韓国窯業技術院とMOU締結 	<ul style="list-style-type: none"> ・中国研究機関と交流協定締結を目指して交流交渉開始 	<ul style="list-style-type: none"> ・韓国窯業技術院との交流研究を開始 ・中国研究機関と交流交渉継続 	<ul style="list-style-type: none"> ・中国研究機関との交流協定締結 ・欧州や東南アジアの研究機関と交流協定締結を目指して交流交渉開始 ・日中韓を中心とした陶磁器国際セミナー開催(有田)
地域協働	<ul style="list-style-type: none"> ・有田窯業大学校と共同研究契約締結 	<ul style="list-style-type: none"> ・佐賀県窯業技術センターとの契約内容拡大 ・九州シンクロナロン光研究センター、九州陶磁文化館等との連携強化 ・歴史民俗資料館、組合との協働強化活動 	<ul style="list-style-type: none"> ・九州シンクロナロン光研究センター、九州陶磁文化館等との連携強化 ・歴史民俗資料館、組合との協働強化活動 		
分野融合		<ul style="list-style-type: none"> ・各部門の研究成果を基にPDCAサイクルによる分野融合、および地元機関等との協働強化に着手する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・PDCAサイクルによる分野融合、地域協働を推進する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・PDCAサイクルによる分野融合や地域協働の在り方を地域の意見を入れながら再検討する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・再検討された方針に基づき、分野融合、地域協働を推進する。

2. 機能強化経費等プロジェクト実行経費事業

やきものイノベーションによる地域共創プロジェクト

～肥前窯業の持続性を支える拠点形成～

有田を中心とした肥前窯業圏の陶磁器・セラミック産業界と協働し、国際的な学術研究・知の拠点を形成し、地域活性化に貢献する。

セラミックサイエンス研究部門
プロダクトデザイン・アート研究部門
マネジメント研究部門

●研究

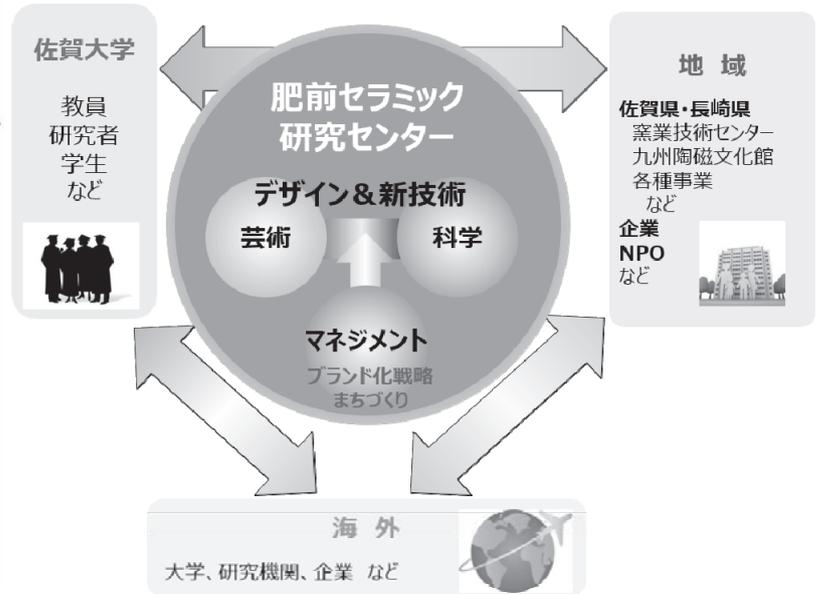
芸術、科学、経済的観点からの総合的な調査、研究、試作による新しい原料・素材・技術・デザイン等の開発

●地域協働・国際交流

窯業関連機関、団体等との連携事業や共同研究を通じた地域貢献、及び国際交流による世界的拠点づくり

●人材育成

ワークショップ、講演会、及び地域産業人から作家までのやきもの創作者との交流事業等による人材育成
さらに、学系と連動した学生の教育効果向上への取り組み



平成30年度 機能強化経費等プロジェクト実行経費事業報告書

予算区分	機能強化経費等プロジェクト実行経費（機能強化促進分）	
事業名称	やきものイノベーションによる地域共創プロジェクト	（責任者：一ノ瀬弘道 0955-29-8719）
事業概要 （全体計画）	<p>研究機関、民間企業、自治体等との協働を強化し、海外機関との連携も進め、肥前地区やきもの産業発展のために地域から必要とされる大学への道筋形成を目的とする。</p> <p>まず、肥前地区陶磁器産業の現状や活性化に向けた取り組みを調査し、その課題について研究、提言し、街づくりに関する地域貢献を行う。また、将来のやきもの原料、製造法、機能発現、試験方法等について地元研究機関や民間企業と共同研究、新しいやきものや評価技術などを開発する。また、伝統的技術や表現方法を研究するとともに、現在の肥前地区の新しい技術や原料、将来はサイエンス部門が開発する原料技術を用いて、新しいやきもののデザイン表現を研究する。さらに教育活動や地域貢献国際交流に取り組む。</p>	
実施内容	<p>○研究： 佐賀県窯業技術センター等の公的機関との共同研究を強化し、肥前地区団体、企業との意見交換や協働を深め、業界から望まれる新しいやきものの開発、その表現方法、製品化を目指す。</p> <p>○教育人材育成： 肥前地区キャリア教育プログラムなどの本学学生、小・中・高校生を対象としたイベントや、学生と地元団体との協働体験等を実施する。</p> <p>○地域貢献（協働・情報発信）： 講演会、セミナー、研究発表会を実施するとともに、センター広報活動を行う。また、地元業界と連絡会議等を実施する。</p> <p>○国際交流： 協力協定締結を見据えた韓国窯業技術院との交流を進める。蘭DAE、独BURG/Halle等との学系連携交流を行う。</p>	
実施体制等	肥前セラミック研究センター教員16名（専任1名、併任15名）、協力教員4名、客員研究員4名	

<p>行動指標 達成状況</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○事業計画策定： <ul style="list-style-type: none"> ・2021年度までの事業目標とロードマップの策定 ○研究： <ul style="list-style-type: none"> ・陶磁器の共同研究強化のため佐賀県窯業技術センター等から客員研究員4名招聘（9月） ・陶磁器の重点研究8件を含む研究課題24件の修正策定と研究再スタート（9月～） ・地元の研究機関、企業等17者との共同研究体制の再構築（～9月） ・フィードバック会議開催による研究分野融合の促進（有田町3月28日） 陶磁器のサイエンス、デザイン・アート、有田窯業経済とまちづくり等の研究分野融合 ○教育人材育成 <ul style="list-style-type: none"> ・講演会・シンポジウム 3回（有田町11月1日、12月14日、1月26日） 人間国宝陶芸家、地元企業有識者、佐賀県幹部、技術有識者等8名招聘（合計304名聴講） ・学内学生教育 9回 <ul style="list-style-type: none"> 肥前キャリア教育プログラム 7回（有田町、鹿島市、大町町、武雄市等12月～1月） 佐賀県内窯業関連企業6社訪問と地元企業紹介講義等、大学生のべ83名参加 海外デザイナー招聘によるワークショップと講演 2回（有田町8月6日、9月24-25日） 佐賀県Creative Residency in Aritaとのコラボ行事、大学生のべ20名参加 ・地元中学生高校生教育 3回 <ul style="list-style-type: none"> 女子のためのセラミックサイエンスの世界（有田町8月8日） ダイバーシティ推進室共催の陶磁器体験、女子中学生33名参加（有田町・伊万里市教育委員会協働の取組み事業） 佐賀のまちなか探検（有田町8月17日） 高校生による有田のまちなか探検と発表をコーディネート、高校生17名参加 有田でリケジョ体験！in女性フェスタへ出展（有田町3月3日） 有田町とダイバーシティ推進室協働の科学実験体験、女子中学生約20名参加 ○地域貢献（協働・情報発信） <ul style="list-style-type: none"> ・意見交換会 2回（研究、運営、協働等に関して） <ul style="list-style-type: none"> 佐賀県陶磁器関連3組合、佐賀県研究機関、有田町等7者との意見交換会（有田町7月24日） 長崎県陶磁器関連組合、長崎県研究機関等3者との意見交換会（波佐見町9月20日） ・地元連絡会議、協議会 3回（研究、運営、協働等に関して） <ul style="list-style-type: none"> 有田町内佐賀県庁機関3と芸術地域デザイン学部との5者連絡会議（有田町3月28日） 肥前地区組合、関係団体、佐賀県等15者との連絡会（有田町3月28日） 佐賀大学と有田町の協定締結に係る協議会（佐賀市2月20日） ・成果発表と情報発信 <ul style="list-style-type: none"> H29年度成果報告書発行（7月） 新ホームページ開設（9月）と新パンフレット作製発行（12月） 研究成果発表会 2回（有田町12月14日、3月28日） 有田陶交会との協働製作発表（有田町3月12-17日） ・地域行事等出展 4回 <ul style="list-style-type: none"> 佐賀県主催SAGAものスゴフェスタ、陶磁器成形体験50名参加（佐賀市8月25-26日） ホテルオークラ講演会出展（佐世保市10月4日） 佐賀県工業連合会への発表会出展（佐賀市10月24日） さがを創る大交流会出展（佐賀市10月28日） ○国際交流 <ul style="list-style-type: none"> ・韓国窯業技術院副院長、陶磁器グループリーダー等招聘交流（佐賀市と有田町10月4～6日） ・オランダのヨーロッパセラミックワークセンター会長等訪問交流（オランダ1月3～7日） ・学系連携のため蘭DAE、独BURG/Halle留学生の発表会等の推進協力（8月7日） ・来所交流 <ul style="list-style-type: none"> オランダ大使館公使（7月27日）、オランダ市役所国際部長（11月22日） ハイデルベルグ大学東アジア美術史研究所准教授（10月1日）
<p>成果指標 達成状況</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○共同研究契約継続2件（H28～佐賀県窯業技術センター、H29～有田窯業大学校） ○委託研究契約締結2件（H30～大手企業からの陶磁器研究委託） ○地域連携協定継続1件（H29～九州陶磁文化館、佐賀県窯業技術センター、有田窯業大学校、芸術地域デザイン学部、肥前セラミック研究センター） ○国際研究交流協定1件（H30～韓国窯業技術院Icheon分院） ○研究連携協定1件（H31.4.1締結予定～甲南大学ビジネスイノベーション研究所） ○学術発表52件（学会口頭発表、学術講演、当該センター主催の成果発表会等） ○学術論文掲載5件 ○プロトタイプ発表117件（教員の外部発表作品及び指導学生と有田陶交会との協働試作品） ○業界技術相談、技術指導75回 ○地域協働活動回数のべ135回

2. 平成 30 年度 活動概要

1. 体制強化

(1) 専任教員配置

事業推進強化のため、地域業界に精通し公的組織管理経験がある陶磁器セラミックス専門の学外人材 1 名を専任教員として平成 30 年 4 月 1 日付で新規採用し肥前セラミック研究センター長に配置した。

(2) 客員研究員受け入れ

共同研究推進のため、地元研究機関（佐賀県窯業技術センター）から陶磁器科学専門家 2 名、陶磁器デジタルデザイン専門家 1 名、及び民間（promoduction）から陶磁器事業化支援専門家 1 名の合計 4 名の先駆的有識者を客員研究員として平成 30 年 9 月 1 日付で受け入れた。

客員研究員氏名	所属・職	研究題目	受け入れ期間
蒲地 伸明	佐賀県窯業技術センター 特別研究員	強化磁器、高精度磁器等の新規機能性陶磁器の開発	H30年9月1日 ～H31年3月31日
白石 敦則	佐賀県窯業技術センター 特別研究員	陶磁器用加飾材料の開発	H30年9月1日 ～H31年3月31日
副島 潔	佐賀県窯業技術センター 事業デザイン課長 (専門研究員)	3Dデジタル技術を利用した陶磁器製造技術の高度化	H30年9月1日 ～H31年3月31日
浜野 貴晴	promoduction (プロモダクション)代表	肥前窯業圏における事業化デザインに関する研究	H30年9月1日 ～H31年3月31日

2. 主な導入機器

(1) 機器名：3次元X線CTシステム

メーカー型式：リガク社製 CTLab GX130

設置場所：本庄キャンパス

総合分析実験センター106号室

用途：X線による非破壊分析でさまざまな物質内部の気孔や複合組織等を3次元映像化する

財源：平成30年度

国立大学法人機能強化促進補助金



(2) 機器名：粘度・粘弾性測定装置

メーカー型式：Thermo Fisher Scientific 社製

HAAKE MARS40

設置場所：有田キャンパス 1階理化学実験室準備室

用途：陶磁器セラミックス原料スラリーの粘性や陶土の粘土や可塑性等を精密に評価する

財源：平成30年度

国立大学法人機能強化促進補助金



3. 研究

(1) 昨年度研究成果を踏まえた研究内容を軌道修正した。平成 30 年度 9 月、研究課題 24 件を追加策定し、うち 8 件を重点研究に指定して研究を開始した。

(2) 共同研究体制を拡充した。(肥前地区研究機関、企業、関係組合等 17 者に拡充)

(3) 研究課題名と共同研究相手

①【セラミックサイエンス研究部門】

- ・強化磁器の強化メカニズムの解明と新規強度設計 (赤津) / 佐賀県窯業技術センター
- ・焼成変形しにくい磁器素地の開発 (赤津) / 企業 1 社、佐賀県窯業技術センター
- ・ラマン分光法による古陶磁器および新規開発陶磁器の発色顔料の解析 (海野)
/ 佐賀県立有田窯業大学校、佐賀県立九州陶磁文化館、有田町歴史民俗資料館
- ・流れを用いた溶液分散性セラミックス粒子の簡易分析 (川喜田) / 企業 1 社
- ・コロイド粒子を導入した多孔性膜による粒子や高分子の分離 (川喜田)
- ・泉山陶石の有効利用に関する研究 (川喜田) / 佐賀県窯業技術センター、泉山磁石場組合
- ・泉山粘土と天草粘土の物理・化学性および可塑性の比較検討 (近藤)
/ 佐賀県窯業技術センター、長崎県窯業技術センター、企業 1 社
- ・粘弾性流動体中に溶存した気体に関する研究 (成田) / 企業 1 社
- ・酸化物ナノ粒子を用いた新規顔料の開発 (矢田) / 佐賀県窯業技術センター、企業 1 社
- ・高機能多孔質担体の開発 (矢田) / 企業 1 社
- ・完全無収縮陶磁器の開発 (矢田、一ノ瀬) 重点研究 / 佐賀県窯業技術センター
- ・有機無機ハイブリッド陶磁器 (矢田、成田、磯野、一ノ瀬) 重点研究 / 佐賀県窯業技術センター
- ・磁器廃材粉末を用いた強化セメントの開発 (根上)
- ・IH (誘導加熱) に対応する有田磁器製の病院・介護施設給食用食器の開発 (三沢) / 企業 1 社
- ・発光特性を有する機能性釉薬の開発 (渡)
- ・陶磁器成形技術の開発と応用 (一ノ瀬) 重点研究 / 企業 1 社
- ・陶磁器廃材・廃素焼き片・廃石膏型枠の有効利用に関する研究 (根上)
/ 長崎県窯業技術センター、企業 2 社
- ・セラミック系電極材料の開発 (磯野)

②【プロダクトデザイン・アート研究部門】

- ・焼き物による表現活動の指導、地域焼き物産業との連携 (田中)
/ 有田陶交会 (佐賀県陶磁器工業協同組合)、佐賀県立九州陶磁文化館
- ・石膏型成型技法研究、地域産業との連携、海外大学とのデザイン交流と人材育成 (三木)
/ 有田陶交会 (佐賀県陶磁器工業協同組合)
- ・焼き物作家養成、地域焼き物産業との連携 (湯之原)
/ 有田陶交会 (佐賀県陶磁器工業協同組合)

- ・伝統技術及び、ろくろ成型指導とやきもの産業人材育成（甲斐）
／有田陶交会（佐賀県陶磁器工業協同組合）
- ・焼成時無収縮磁器土による成形法開発と造形表現への応用（田中）重点研究
／佐賀県窯業技術センター
- ・異素材を用いた新たな磁器表現の研究（湯之原）重点研究／佐賀県窯業技術センター
- ・焼成無収縮陶土の手造り（ロクロ等）による利活用の研究（甲斐）重点研究
／佐賀県窯業技術センター
- ・新素材と3Dデジタルデザインツールを用いた陶磁器製品開発（三木）重点研究
／佐賀県窯業技術センター

③【マネジメント研究部門】

- ・まちなか回遊に関する研究（有馬）
- ・既成市街地に変化をもたらす都市触媒に関する研究（有馬）
- ・地域商業構造とまちづくりに関する研究（西島）
- ・地域ブランド研究、地域商業研究（宮崎）
- ・地域ブランディングと人材育成（PBL 教育実践）に関する研究（山口）
- ・地域創生マーケティングに関する研究（山口）／甲南大学
- ・産業集積に関する調査・研究（山口）
- ・橋渡型ソーシャル・キャピタルの形成（山下）
- ・スマート・シュリンク時代に適応した地方都市の中心市街地の在り方（山下）
／有田町、特定非営利活動法人「灯す屋」

④【客員研究員】

- ・強化磁器、高精度磁器等の新規機能性陶磁器の開発（蒲地）
- ・陶磁器用加飾材料の開発（白石）
- ・3D デジタル技術を利用した陶磁器製造技術の高度化（副島）
- ・肥前窯業圏における事業化デザインに関する研究（浜野）

(4) 肥前セラミック研究センターの研究に関連して教育した学生と研究課題名

学 生 名	学 年	研究課題名	指導教員
桑原 尚樹	修士 2 年	PTA 溶液を用いたリン酸チタンナノ粒子の合成と金属イオンの選択的吸脱着特性	矢田
古澤 秀和	修士 2 年	ナノ・マイクロ階層構造を有するチタン酸塩粒子の合成と Na イオン電池負極材料への応用	矢田
田中 宏樹	修士 1 年	赤色顔料酸化鉄ナノ粒子へのシリカコーティング	矢田
安永 怜央	修士 1 年	Al ₂ O ₃ 粒子からなる多孔質膜の合成	矢田
兼元 楓	学部 4 年	Li 及び Na イオン電池用チタン酸アルミニウム粒子の開発	矢田
北島 武	学部 4 年	α-Fe ₂ O ₃ @セラミックスナノ粒子の合成と赤色顔料への応用	矢田

樋之口 真実	学部 4 年	アルミナファイバーを用いた完全無収縮陶磁器用材料の開発	矢田
武田 隼	学部 4 年	アルミナセメントを用いたスラリーの制御による完全無収縮磁器材料の開発	矢田
吉永 大起	学部 4 年	アルミナ多孔質分離膜の合成	矢田
木本 麻祐子	修士 2 年	Diopside 結晶釉の製造	渡
堀野 将大	修士 2 年	$Sr_{2-x-y}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_x,Dy^{3+}_y$ 蓄光体の合成-可視光下での蓄光-	渡
梅野 翔太	修士 1 年	釉ガラス中における亜鉛結晶の成長	渡
須川 颯太	学部 4 年	Mn 添加 Willemite 結晶の制御	渡
足達 由文	学部 4 年	亜鉛釉における Zn_2SiO_4 結晶の成長	渡
今山 俊樹	学部 4 年	各種フィラー材料を使用したジオポリマーの硬化および収縮特性について	近藤
高田 佳織	学部 4 年	有田焼の原点である泉山粘土の特性把握および可塑性変化について	近藤
浅野 将太郎	学部 4 年	石灰およびセメント改良土のスレーキングへの抵抗性評価について	近藤
江崎 雅允	学部 4 年	ラマン分光法を用いた陶磁器赤上絵の具の非破壊分析	海野
江崎 翔平	修士 2 年	流体による球状ゲルの変形を用いた粒子のサイズ分離	川喜田
三好 麻香	修士 2 年	高分子で構成したゲルあるいは膜の変形および弾性を用いた粒子のサイズ分離および回収	川喜田
木谷 栄美	修士 2 年	磁性粒子を共存させた微細藻類のクロスフローろ過による分離	川喜田
横山 郁	学部 4 年	流量の繰り返し変化を用いたゲル粒子フィルターの孔径制御による粒子の分離および回収	川喜田
大工園 梨子	学部 4 年	カラムに充填するゲル粒子充填層の高さ制御による粒子のサイズ分離	川喜田
早田 美咲	学部 4 年	カラムに充填した磁性粒子導入ゲル粒子の変形を用いた粒子のサイズ分離および回収	川喜田
大崎 俊輔	学部 4 年	碍子用スラリー中に生じる気泡の発生挙動	成田
大崎 俊輔	学部 4 年	多孔質磁器へのエラストマー充填方法の検討	成田
工藤 友愛	学部 4 年	Li-M(Al,Fe,Co)-Mn-O 系スピネル化合物の合成とリチウム電池正極特性	磯野
中園 理那	学部 4 年	Li-Ni-Mn-O 系スピネル化合物の合成と電気化学特性—焼成雰囲気—の検討—	磯野
鳥潟 愛美	学部 4 年	窯業関連産業からのリサイクルマテリアルを用いた藻礁の作製とモニタリング	根上

(5) 学術論文

【赤津】(全文は「4. 公表論文等」を参照)

・Takashi Akatsu, Keisuke Yokota, Yutaka Shinoda, Fumihiro Wakai: Effect of the friction between a point-sharp indenter and an indented elastoplastic solid on the load and depth-sensing indentation; *materialstoday: Proceedings*, to be published【査読有】

・Michiyuki Yoshida, Takahiro Shimotsuma, Osamu Sakurada and Takashi Akatsu: Indentation Size Effect and Hardness Anisotropy in Ti₃AlC₂ with tailored microstructures; *materialstoday: Proceedings*, to be published【査読有】

【海野】(全文は「4. 公表論文等」を参照)

・Iwata, T., Nagai, T., Ito, S., Osoegawa, S., Iseki, M., Watanabe, M., Unno, M., Kitagawa, S., Kandori, H.: Hydrogen Bonding Environments in the Photocycle Process around the Flavin Chromophore of the AppA-BLUF domain; *J. Am. Chem. Soc.* 140, 11982-11991 (2018) 【査読有】

・Fujisawa, T., Abe, M., Tamogami, J., Kikukawa, T., Kamo, N., Unno, M.: Low-temperature Raman spectroscopy reveals small chromophore distortion in primary photointermediate of proteorhodopsin; *FEBS Lett.* 592, 3054-3061 (2018) 【査読有】

・Haraguchi, S., Shingae, T., Fujisawa, T., Kasai, N., Kumauchi, M., Hanamoto, T., Hoff, W. D., Unno, M.: Spectroscopic ruler for measuring active-site distortions based on Raman optical activity of a hydrogen out-of-plane vibration; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 115, 8671-8675 (2018) 【査読有】

【川喜田】(全文は「4. 公表論文等」を参照)

・Manoka Miyoshi, Kosuke Takayanagi, Shintaro Morisada, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Shoichiro Morita, "Size separation of silica particles using a magnetite-containing gel-packed column", *processes*, 7, 201 (2019)【査読有】

【根上】

・山本健太郎、根上武仁、溝口直敏、平瑞樹：産業廃棄物を有効活用した環境に優しい藻場基盤材の開発とその海中モニタリング、第27回海洋工学シンポジウム論文集、CD-R、2018【査読有】

・根上武仁、山本健太郎、溝口直敏：海中緑化の試み－低環境負荷型藻礁の作製と設置－、*地盤工学誌*、Vol.67、No.1、Ser. No.732、pp.24-27、(2019) 【査読有】

【西島】

・「肥前窯業圏におけるまちづくりネットワーク」日本消費経済学会『消費経済研究』第 7 号（通巻第 39 号）、pp.12～22、2018 年 6 月【査読有】

(6) 著書、解説

【川喜田】（全文は「4. 公表論文等」を参照）

・川喜田英孝、高岡祐士、江崎翔平、“ゲル層の変形を用いた粒子分離”、分離技術のシーズとライセンス技術の実用化、分離技術会、88-94 (2018) 【査読無】

【西島】

・西島博樹・山口夕妃子「長崎県波佐見町における地域ブランドの構築」片山富弘編著『（増補改訂版）地域活性化への試論－地域ブランドの視点－』五紘舎、2018 年 6 月

【山口】

・共著 『改訂版）マーケティングの理論と戦略』五紘舎、2019 年 3 月

・共著 『増補版）地域活性化への試論』五紘舎、2018 年 6 月

(7) 口頭発表

【渡・矢田】

桑原尚弘、前田みさき、坂倉恵、渡孝則、矢田光徳、“リン酸チタンナノ粒子の合成と金属イオンの選択的吸脱着特性”、平成 30 年度日本セラミックス協会 九州支部秋季研究発表会、2018 年 11 月 22 日（熊本市国際交流会館）【口頭発表】

田中宏樹、北島武、秋山将人、渡孝則、矢田光徳、“赤色顔料酸化鉄ナノ粒子へのシリカコーティング”、平成 30 年度日本セラミックス協会 九州支部秋季研究発表会、2018 年 11 月 22 日（熊本市国際交流会館）【口頭発表】

梅野翔太、稲田隼也、矢田光徳、渡孝則、“亜鉛釉における Zn_2SiO_4 結晶の成長”、平成 30 年度日本セラミックス協会 九州支部秋季研究発表会、2018 年 11 月 22 日（熊本市国際交流会館）【口頭発表】

田中宏樹、秋山将人、渡孝則、矢田光徳、“赤色顔料酸化鉄ナノ粒子へのシリカコーティング”、第 55 回化学関連支部合同九州大会、2018 年 6 月 30 日（北九州国際会議場）【ポスター発表】

古澤秀和、藤川真衣、矢田光徳、渡孝則、“ナノ・マイクロ階層構造を有するチタン酸ナトリウム粒子のイオン交換特性”、第 55 回化学関連支部合同九州大会、2018 年 6 月 30 日（北九州国際会議場）【ポスター発表】

矢田光徳、“リン酸チタン及びリン酸チタンを前駆体とした酸化チタン階層構造体の合成と機能”、公益社団法人日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、2018 年 9 月 5 日（名古屋工業大学）
【依頼講演】

【赤津】

“ナノインデンテーション法で評価する力学特性”、日本セラミックス協会 東海支部 第 56 回東海若手セラミスト懇話会 2018 年夏期セミナー、2018.6.29（岐阜）【口頭発表】

赤津隆、“弾性率異方性がナノインデンテーションに及ぼす影響”、日本機械学会 機械材料・材料加工部門第 26 回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2018)、715、2018 年 11 月 3 日（山形大学）
【口頭発表】

佐藤弘規、赤津隆、篠田豊、若井史博“ナノインデンテーション法による EBC 構成材の高温でのヤング率評価”日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、3L17、2018 年 9 月 7 日（名古屋工業大学）
【口頭発表】

【近藤】

近藤文義、高田佳織、今山俊樹、浅野将太郎、“陶磁器原料としての泉山粘土と天草粘土の物理・化学性および可塑性の比較検討”、平成 30 年度農業農村工学会九州沖縄支部大会講演会、2018 年 10 月 25 日（ホテル熊本テルサ、熊本市）【口頭発表】

近藤文義、小塩祥平、村岡洋美、大庭春花、“乾燥湿潤の繰り返し履歴を受けたセメント改良土の一軸圧縮強さの変化”、平成 30 年度農業農村工学会大会講演会、2018 年 9 月 5 日（京都大学、京都市）【口頭発表】

【川喜田】

日種隆敬、木谷栄美、森貞真太郎、大渡啓介、川喜田英孝、“コロイド粒子導入多孔性膜による変形粒子のろ過・吸着”、分離技術会年会 2018、2018 年 5 月 25 日-26 日（日本大学生産工学部津田沼キャンパス）【ポスター発表】

小川恵、江崎翔平、森貞真太郎、大渡啓介、川喜田英孝、“カラムに充填したサイズの異なる球状ゲルの変形を用いた粘土鉱物の分離”、第 55 回化学関連合同支部大会、2018 年 6 月 30 日（小倉、北九州国際会議場）【ポスター発表】

日種隆敬、木谷栄美、森貞真太郎、大渡啓介、川喜田英孝、“孔径を制御した多孔性中空糸膜による剛性の異なる粒子の分離”、第 55 回化学関連合同支部大会、2018 年 6 月 30 日（小倉、北九州国際会議場）【ポスター発表】

川喜田英孝、江崎翔平、小川恵、森貞真太郎、大渡啓介、“カラムに充填したゲル粒子の変形を用いたセラミックス粒子の分離”、化学工学会第 50 回秋季大会、2018 年 9 月 18 日-20 日（鹿児島大学）【口頭発表】

木谷栄美、森貞真太郎、大渡啓介、川喜田英孝、出村幹英、“磁性粒子の混合および多孔性中空糸膜への透過による微細藻類分散液の脱水”、化学工学会第 50 回秋季大会、2018 年 9 月 18 日-20 日（鹿児島大学）【ポスター発表】

川喜田英孝、“変形するゲルの間隙でさまざまなカタチの粒子を分離”、ライフイノベーション新技術説明会、2018 年 11 月 27 日（JST 東京本部別館 1F ホール）【口頭発表】

Manoka Miyoshi, Kosuke Takayanagi, Yuji Takaoka, Shintaro Morisada, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, “Size separation of micro-meter-order particles using elastic-packed gels having magnetite”, The 31th International Symposium on Chemical Engineering, 2018 年 11 月 30 日（Chiang Mai University）【ポスター発表】

Hidetaka Kawakita, “Particle separation using assembled-magnetite particles”, The international symposium on preparative chemistry of advanced materials, 2018, 2018 年 12 月 11 日（Liaoning University）【口頭発表】

早田美咲、横山郁、江崎翔平、三好麻香、森貞真太郎、大渡啓介、川喜田英孝、“カラムに充填したゲルの変形を用いたコロイド粒子の回収 – 圧カスウィングによるゲル層の on-off、および磁性粒子導入ゲルの利用 – ”、肥前セラミックセンター研究会、2018 年 12 月 14 日（佐賀県窯業技術センター）【ポスター発表】

川喜田英孝、木谷栄美、森貞真太郎、大渡啓介、出村幹英、“磁性粒子の共存による微細藻類分散液のクロスフローろ過膜を用いた脱水”、化学工学会第 84 年会、2019 年 3 月 19 日（芝浦工業大学）【口頭発表】

【成田】

大崎俊輔、藤瀬清貴、大石祐司、秋山二郎、成田貴行、“罫子用スラリー中に生じる気泡の生成挙動”、平成 30 年度物理化学インターカレッジセミナー兼日本油化学会界面科学部会九州地区講演会、2018 年 12 月 8 日（福岡大学）【ポスター発表】

大崎俊輔、藤瀬清貴、大石祐司、秋山二郎、成田貴行、“罫子用スラリー中に生じる巨視的気泡の生成挙動”、第 55 回化学関連支部合同九州大会、2018 年 6 月 30 日（北九州国際会議場）【ポスター発表】

【根上】

鳥潟愛美、根上武仁、山本健太郎、溝口直敏、平瑞樹：窯業関連産業からのリサイクルマテリアルを用いた藻礁の作製とモニタリング、平成 30 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、2019 年 3 月（長崎）【口頭発表】

蘇 超、山本健太郎、根上武仁、溝口直敏、平瑞樹、鶴成悦久：リサイクル材を有効活用した藻礁基盤材の開発とその実証試験、平成 30 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集、2019 年 3 月（長崎）【口頭発表】

【三沢】

三沢達也、坂巻巧、川上雄士、川原正和、“Al-Cu 共晶材料を用いた SPS 中の温度分布の評価”、平成 30 年度 粉体粉末冶金協会春季大会(第 121 回講演大会)、2018 年 5 月 15 日（京都大学・百周年時計台記念館）【口頭発表】

Tatsuya Misawa, Takumi Sakamaki, Kodai Sakata, Yuji Kawakami, Masakazu Kawahara, "Ununiformity of sintering behaviour in the boundary between material and graphite die on Spark Plasma Sintering Process", International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC'2018, Cite Des Sciences et de l'industrie Paris (CSL), France, July 9-13, 2018. 【Invited Presentation】

Tatsuya Misawa, Takumi Sakamaki, Kodai Sakata, Yuji Kawakami, Masakazu Kawahara, "Heterogeneity of sintering temperature in the boundary between different materials and graphite die on Spark Plasma Sintering Process", 15th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGMs 2018), Kitakyushu International Conference Center, Kitakyushu Fukuoka, Japan, 5-8 August 2018. 【Invited Presentation】

三沢達也、坂巻巧、遠藤楓、川上雄士、川原正和、“Al-Cu 共晶構造を用いた放電プラズマ焼結中の試料温度分布の評価”、第 23 回 通電焼結 (SPS) 研究会、2018 年 12 月 6-7 日、(長岡技術科学大学 マルチメディアセンター会議室)【口頭発表】

【西島】

西島博樹「中国小売市場における外資系企業のインパクト」日本消費経済学会全国大会（日本大学）、2018 年 7 月 1 日【口頭発表】

西島博樹、花田伸一「佐賀大学によるアートマネジメント人材育成の取り組み－SMAART（佐賀モバイル・アカデミー・オブ・アート）」文化経済学会<日本>九州部会（活水女子大学）、2019 年 3 月 2 日【口頭発表】

西島博樹「小売企業の国際化プロセスにおける参入と撤退」日本消費経済学会九州部会（下関市立大学）、2019年3月16日【口頭発表】

西島博樹「中国小売市場における競争構造の動態」日本流通学会九州部会（中村学園大学）、2019年3月21日【口頭発表】

【山口】

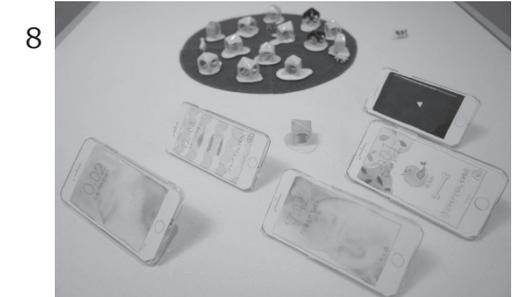
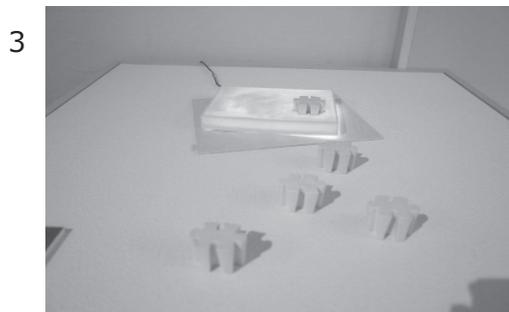
「肥前窯業圏における 地域ブランディングの方向性と まちづくり」日本産業科学学会 2018年12月 於）佐賀大学 【口頭発表】

(8) プロトタイプ発表作品

有田陶交会×佐大 PROJECT (8 件)

2019 年 3 月 12~17 日、佐賀県立九州陶磁文化館、有田窯元グループ有田陶交会とのコラボレーション展、テーマ「TOUCH！」

以下学生作品 1~8



4. 人材育成

(1) 講演会・シンポジウム

①シンポジウム (マネジメント研究部門主催)

「やきもの産業を中心とする地域活性化を考える」～産業集積メリットと地域アイデンティティ～

【日 時】平成 30 年 11 月 1 日 (木) 14:00～17:00

【場 所】佐賀大学有田キャンパス 2 階 有田プロジェクトルーム

【プログラム】

14:00～14:05： 開会挨拶 肥前セラミック研究センター センター長 一ノ瀬弘道

14:05～15:00： 基調講演

「地域産業集積の活性化を目指す市場志向の視座 —製造と消費のマッチングのススメ—」

講演者： 甲南大学ビジネス・イノベーション研究所 所長 西村順二 氏

15:10～17:00： パネル・ディスカッション

パネラー： 深川祐次 氏 (有田商工会議所会頭)

志岐宣幸 氏 (佐賀県産業労働部部長)

西村順二 氏 (甲南大学教授)

コーディネーター： 山口夕妃子 (佐賀大学教授)

17:00～17:05： 閉会挨拶 佐賀大学教授 西島博樹

17:10～18:00： 交流会

【参加人数】 90 名

やきもの産業を中心とする
地域活性化を考える
～産業集積メリットと地域アイデンティティ～

第1部・第2部
参加費無料
定員50名

主催：佐賀大学肥前セラミック研究センター(マネジメント部門)
共催：佐賀大学芸術地域デザイン学部/佐賀大学経済学部
後援：各業界/有田町/有田商工会議所/佐賀県立九州陶業文化館/佐賀県陶磁工業協同組合
肥前陶磁工業協同組合/佐賀県商工協会/有田商工協会/熊本商工協会/肥前陶土工業協同組合
長崎県産業技術センター (順不同)

2018年 11月1日 木 13:30～受付開始 14:00～17:00 佐賀大学 有田キャンパス プロジェクトルーム

第1部 基調講演
14:05～15:00
「地域産業集積の活性化を目指す市場志向の視座
—製造と消費のマッチングのススメ—」
講師：西村順二氏 (甲南大学ビジネス・イノベーションセンター所長)

第2部 パネル・ディスカッション
15:10～17:00
「やきもの産業を中心とする地域活性化を考える」
パネリスト
西村順二氏 甲南大学教授
深川祐次氏 有田商工会議所会頭
志岐宣幸氏 佐賀県産業労働部部長
コーディネーター：山口夕妃子 (佐賀大学教授)

第3部 交流会
17:00～18:00 参加費1000円 (パネリストの方々を囲んでお話ししましょう)

お申し込み先
お問い合わせ先
佐賀大学 肥前セラミック研究センター
西松浦郡有田町大野乙2441-1 佐賀大学 有田キャンパス
TEL: 0955-29-8888 FAX: 0955-43-3033
Email: h-center@mail.admin.saga-u.ac.jp
◆申込方法: 1. 氏名 (ふりがな) 2. 所属あるいは住所 3. 電話番号
あるいはE-mailアドレス 4. 交流会参加の有・無
以上を記入の上、TEL/FAX/Email いずれかにて申込み下さい
◆申込締切: 2018年10月18日 (定員50名)

佐賀大学



H30.11.7 佐賀新聞

産学官シンポジウムとして開催され、「陶都」再生を多彩に提言という記事掲載。

②講演会 (セラミックサイエンス研究部門主催)

「有田焼創業400年を経て 肥前窯業圏 次の100年へ向けて 何が望まれているか 何をすべきか」

【日 時】平成30年12月14日(金) 14:00~17:35

【場 所】佐賀県窯業技術センター 大ホール

【プログラム】

14:00~14:05: 開会挨拶 肥前セラミック研究センター センター長 一ノ瀬弘道

14:05~14:45: 基調講演 「今右衛門における伝統」

講演者: 人間国宝、佐賀県・有田陶芸協会会長、佐賀大学客員教授 今泉今右衛門 氏

14:45~15:25: 講演 「時代で変わる有田焼の役割」

講演者: 佐賀県立九州陶磁文化館 館長 鈴木由紀夫 氏

15:45~16:25: 講演 「陶磁器質タイルの最新技術動向と将来展望」

講演者: 日本セラミックス協会陶磁器部会 部会長、(株)LIXIL 渡邊修 氏

16:25~16:55: 講演 「肥前磁器(有田焼)の原料について」

講演者: 有田陶芸協会名誉会長 河口純一 氏

16:55~17:30: 講演 「“プロジェクト”をデザインする -地域産業における事業化支援の試み-」

講演者: プロモダクション代表、佐賀大学客員研究員 浜野貴晴 氏

17:30~17:35: 閉会挨拶 日本セラミックス協会九州支部長、TOTO(株) 山口英明 氏

【参加人数】154名

佐賀大学講演会
有田焼創業400年を経て
肥前窯業圏 次の100年へ向けて
何が望まれているか 何をすべきか

日時 平成30年12月14日(金) 14:00~17:35 (受付13:30~)
会場 佐賀県窯業技術センター 大ホール

基調講演
人間国宝
佐賀県・有田陶芸協会会長
佐賀大学客員教授
今泉今右衛門 氏
「今右衛門における伝統」

講演
九州陶磁文化館館長
鈴木由紀夫 氏
「時代で変わる有田焼の役割」

講演
日本セラミックス協会陶磁器部会会長
株式会社LIXIL
渡邊修 氏
「陶磁器質タイルの最新技術動向と将来展望」

講演
有田陶芸協会名誉会長
河口純一 氏
「肥前磁器(有田焼)の原料について」

講演
プロモダクション代表
佐賀大学客員研究員
浜野貴晴 氏
「“プロジェクト”をデザインする
-地域産業における事業化支援の試み-」

2016年の有田焼創業400年から2年過ぎた今、伝統芸術、文化歴史、陶磁器産業、原料、技術、海外展開など伊万里有田焼を中心とする肥前窯業圏の持続性のための転換期を我々は迎えています。次の100年へ向けて、時代は何を望んでいるのか、我々は何をすべきかを考え進んでいくため、地元窯業界や日本窯業を代表する各方面の先生方より、ご意見をいただきます。

研究成果合同発表会 (13:30~ 同日開催 ポスター発表)
会場ロビーにおいて、佐賀大学肥前セラミック研究センター、佐賀県窯業技術センター、長崎県窯業技術センターの研究成果や研究計画についてポスター発表を行います。

参加費 無料

お申込締切 12月3日(月) (定員150名)
定員に達しない場合は当日まで受け付けます。

お申込・お問い合わせ先
Faxまたはe-mailにて、
①氏名、②所属、③連絡先(e-mail)
④お申し込みの交通手段
を明記の上、下記までお申し込みください。
佐賀大学 肥前セラミック研究センター 一ノ瀬 弘道
E-mail: yada@cc.saga-u.ac.jp, FAX: 0952-28-5948

主催 佐賀大学 肥前セラミック研究センター
共催 日本セラミックス協会陶磁器部会、日本セラミックス協会九州支部、
肥前セラミック研究センター、長崎県窯業技術センター、
協賛 九州陶磁文化館、物産研、有田焼工業協賛会、佐賀県窯業協会、有田陶芸協会、
佐賀県陶磁工業協賛会、肥前陶磁器工業協賛会、長崎県陶磁器工業協賛会、
佐賀県工業協賛会、日本セラミック協会窯業部会、
九州ファンセラミックス・テクノフォーラム



H30.12.19 佐賀新聞

今泉今右衛門先生等の講演で、有田焼の次の100年へ提言という記事掲載。

③講演会（プロダクトデザイン・アート研究部門主催）

【日 時】平成 31 年 1 月 26 日（土）13:30～16:00

【場 所】佐賀大学有田キャンパス 2 階 有田プロジェクトルーム

【プログラム】

13:30～13:35：開会挨拶 肥前セラミック研究センター センター長 一ノ瀬弘道

13:35～15:00：講演

「やきもの産地と作家 -多治見における意匠研究所の役割」

講演者：多治見市陶磁器意匠研究所 所長 中島晴美 氏

15:10～16:00：ディスカッション

コーディネーター：田中右紀（佐賀大学教授）

16:00～16:05：閉会挨拶 佐賀大学教授 田中右紀

【参加人数】60 名

佐賀大学
肥前セラミック研究センター 講演会

『やきもの産地と作家
-多治見における意匠研究所の役割』

多治見市陶磁器意匠研究所 所長 中島晴美氏

日時：平成31年 1 月 26 日（土）
13:00 受付
13:30 講演

場所：佐賀大学 有田キャンパス
2F プロジェクトルーム

主催：佐賀大学 肥前セラミック研究センター

佐賀大学
肥前セラミック研究センター
Ceramic Research Center of Saga University

TEL : 0955-29-8888 / FAX : 0955-43-3033 / Email : h-center@mail.admin.saga-u.ac.jp



H31.1.29 佐賀新聞

陶磁器意匠研究所長が美濃の海外展開事情紹介等を行ったという記事掲載。

(2) 学生教育事業

①海外デザイナー招聘によるワークショップと講義 (2回、三木講師ほか)

佐賀県 Creative Residency in Arita で招聘されたアーティストとのコラボ行事

参加者数：大学生のべ20名

8月6日(月) 有田キャンパス： ティルマン氏、バス氏

12:30 ~ 14:00 ワークショップ ティルマン氏

14:15 ~ 15:30 レクチャー ティルマン氏

16:00 ~ 17:45 レクチャー バス氏



9月24~25日(月~火) 有田キャンパス： イザベラ氏 (レクチャーとワークショップ)

24日午前 レクチャー、ドローイングのワークショップ、ディスカッション

25日午前 ドローイングのワークショップ

午後 ディスカッション

②有田オープンキャンパス (田中教授・赤津教授・湯之原講師・甲斐講師・三木講師ほか)

【日時】平成30年8月8日(水) 13:00~17:00

【場所】佐賀大学有田キャンパス

【内容】

13:00~13:30： 有田セラミック分野紹介と入試説明会

13:30~14:00： 施設見学

14:10~15:40： やきもの制作体験

A. 鋳込み体験

「有田の量産成形法のひとつ、石膏型を用いた
排泥鋳込み成形で“カッチーくん”を作ろう！」

B. ロクロ体験

「磁器土を使って、有田の水挽きロクロに挑戦して
みよう！」

15:50~17:00： ティーブレイク座談会

進学相談会

【参加人数】 高校生 17名

③肥前キャリア教育プログラム (7回、矢田准教授)

肥前セラミック研究センターと肥前地区窯業関連企業等が連携し、佐賀大学学生に肥前地区の“陶磁器やセラミックス関連企業のよさ”や“街のよさ”を知ってもらい、肥前地区企業への就職を後押しするプログラム。

【日程と内容】

平成 30 年 12 月 11 日 (火)	パナソニックデバイス佐賀(株)を見学
平成 30 年 12 月 12 日 (水)	(株)佐賀 LIXIL 製作所鹿島工場を見学
平成 31 年 1 月 18 日 (金)	(株)香蘭社本社、碍子工場、展示室を見学
平成 31 年 1 月 22 日 (火)	日本タングステン(株)基山工場を見学
平成 31 年 1 月 23 日 (水)	日本ハードメタル(株)橋工場、北方工場を見学
平成 31 年 1 月 25 日 (金)	岩尾磁器工業(株)本社、山内工場を見学
平成 31 年 1 月 30 日 (水)	本庄キャンパスにて講義

佐賀の県内企業(無機材料系)の紹介(矢田准教授)

佐賀での生活について(特定非営利活動法人灯す屋佐々木元康氏)

【参加人数】 佐賀大学学生 のべ 83 名


 佐賀大学 肥前セラミック研究センター
2018 肥前地区キャリア教育プログラムのご案内

佐賀大学では昨年4月に新しい研究センター「肥前セラミック研究センター」が発足し、セラミックスに関する教育・研究を推進しています。今回皆さんにご案内する教育プログラムでは、セラミックスに関連する肥前地区企業と肥前セラミックス研究センターと町の“産・学・官”が連携し、佐賀大学の学生に肥前地区の“企業のよさ”や“街のよさ”を知ってもらい、皆さんの肥前地区企業への就職を後押ししたいと考えています。

具体的には、肥前地区で活躍する企業6社(岩尾磁器工業(株)、(株)香蘭社、(株)佐賀 LIXIL 製作所、日本タングステン(株)、日本ハードメタル(株)、パナソニックデバイス佐賀(株))を訪ね、工場で製造及び研究開発の現場を見学したり、業務内容の説明を受けたりすることで、就職後の明確なビジョンを持ってもらい、肥前地区の企業の社会的な役割を知ってもらいます。また、佐賀県内の主に無機材料を取り扱う企業について紹介するとともに、佐賀県で生活していくことのよさについて紹介します。本教育プログラムでは約10数名の学生を募集します。じっくりと工場見学等を行ってもらうために、あえて少人数としています。本プログラムの詳細は裏面に記します。

佐賀及び九州内での就職を目指す学生にとっては非常にいい機会です。就職活動の第一歩として、ぜひ参加してください。

1. 募集人数: A コース及び B コース各 10 名程度(各コースの詳細は裏面を参照)

2. 参加費: 無料 大学から各会場への無料の送迎バスを出します。

3. 参加申込先及び締切
 肥前セラミック研究センター 矢田光徳(理工学部9号館302号室)
 E-mail : yada@cc.saga-u.ac.jp

11月30日(金)までに、①名前、②所属、③学籍番号、④メールアドレス、⑤出身県・市、⑥希望コースを記入し、E-mail もしくは下記の申込用紙にて直接お申し込みください。なお、希望コースは、A コース、B コース、A・B 両コース、どちらのコースでもよい、からお選びください。応募者多数の場合には、センターの一存で参加者を決定します。参加の可否はメールにて連絡します。また、コースの人気に偏りが出た場合は、移動をお願いするかもしれません。

----- 切り取り線 -----

肥前地区キャリア教育プログラム申込用紙

※以下の情報を記入して、矢田(理工学部9号館302号室)まで提出してください。

①名前 _____	②所属 _____
③学籍番号 _____	④メールアドレス _____
⑤出身県・市 _____	⑥下記の希望コースに○をつけてください

A コース B コース A・B 両コース どちらでも



H30.12.11 パナソニックデバイス佐賀(株)大町工場



H30.12.12 (株)佐賀 LIXIL 製作所鹿島工場



H31.1.18 (株)香蘭社本社



H31.1.23 日本ハードメタル(株)橋工場



H31.1.22 日本タングステン(株)基山工場



H31.1.25 岩井磁器工業(株)本社



H31.1.30 佐賀の県内企業（無機材料系）の
紹介（矢田准教授）



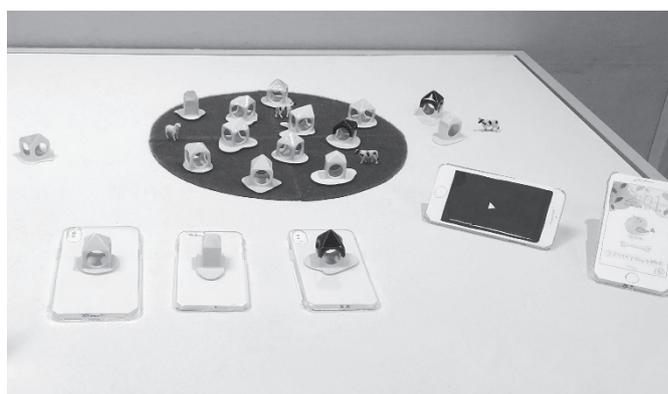
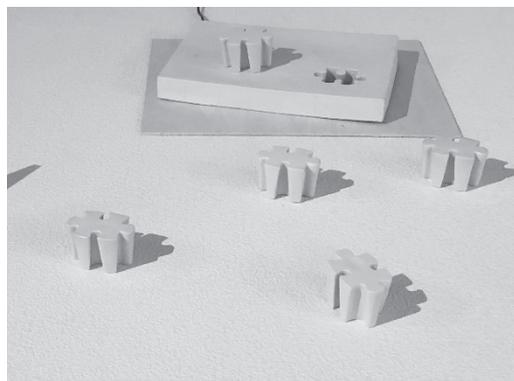
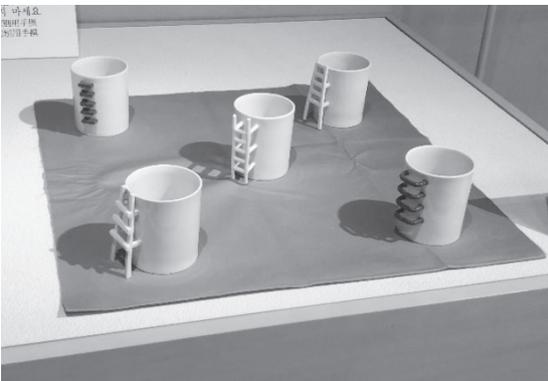
H31.1.30 佐賀での生活について講義
（特定非営利活動法人灯す屋佐々木元康氏）

④有田陶交会と学生との協働デザイン作品製作発表（プロダクトデザイン・アート研究部門）

有田陶交会展『TOUCH！』で教員指導学生 8 名と有田陶交会 13 社とのコラボ作品展示
【開催日】平成 31 年 3 月 12～17 日（火～日）

【場 所】佐賀県立九州陶磁文化館

【参加人数】佐賀大学学生 8 名



②佐賀のまちなか探検（マネジメント研究部門）

－2018年は磁器の町「有田」の今を発見する－（高校生によるまちなか探検と発表）

【開催日】平成30年8月17日（金）

【場 所】有田キャンパス及び有田町内

【プログラム】

- 9:00 : ガイダンス&班決め
- 9:00～ 9:20 : バスで内山地区へ移動
- 9:00～10:50 : まち歩き体験
- 10:10～12:30 : プレゼンテーション準備、発表、講評

【参加人数】高校生 17名



佐賀のまちなか探検

－2018年は磁器の町「有田」の今を発見する－

佐賀大学は高校生の皆さんに佐賀県の素晴らしい地域資源を知ってもらおうと、毎年夏休みに「佐賀のまちなか探検」のイベントを企画しています。4回目となる今年は、磁器の里「有田」を大学生と一緒に巡り、有田町の「今」を文化・歴史・地理・経済・都市デザインなどの視点から発見します。大学での学びを体験できる貴重な機会です、たくさんの参加を待っています。

主 催：佐賀大学 芸術地域デザイン学部 肥前セラミック研究センター
日 時：平成30年8月17日（金）9:00～12:30（受付：8:50～）
実施場所：有田町、佐賀大学有田キャンパス
集合場所と時間：JRF有田駅 9:00
参加対象：高校生
募集人数：20名
参 加 費：無料
持参するもの：筆記用具、水分補給（水筒、ペットボトルなど）
履き対策（雨予、タオルなど）

◆当日スケジュール

- 8:50～ JRF有田駅にて受付開始
- 9:00 ガイダンス&班決め
- 9:10～9:20 バスで内山地区へ移動
- 9:20～10:50 まち歩き体験
※班ごとにアンケートの回収します。
- 11:10～12:00 プレゼンテーション準備
- 12:00～12:30 プレゼンテーション
講評

◆申込方法
E-mailで下記の内容を事前にお知らせください。
件名は「まち歩き体験」してください。
1 氏名（ふりがな）
2 連絡先の電話番号
3 E-mailアドレス（利用可能者に限る）
4 高等学校名・学年
5 緊急連絡先（保護者の氏名・電話番号）
◆申込締切：8月9日12:00まで
◆申込先：問い合わせ先
佐賀大学芸術地域デザイン学部（担当：西島）
E-mail: nisijim@ccsaga-u.ac.jp
※携帯メール配信する場合はこちらからのメールの受け取りを拒否しないように設定をお願いします。
◆その他
当日の天候によりワークショップを中止することもあります。その場合はこちらから連絡いたします。

佐賀大学「芸術地域デザイン学部」で学びませんか？

③リケジョプラットホーム in SAGA

有田でリケジョ体験 in 女性フェスタ（有田伊万里地区小中高および一般体験会）
（ダイバーシティ推進室、肥前セラミック研究センター、芸術地域デザイン学部共催
および有田町との連携協働事業）

【開催日】平成31年3月3日（日）

【場 所】歴史と文化の森公園 炎の博記念堂（有田町女性フェスタ会場）

【プログラム】

- 12:30～12:45 : 開会挨拶等
- 12:45～13:45 : 3つの体験会（予約小中高生向け）
中村隆敏教授、矢田光徳准教授、
伊万里有田共立病院荒木保博産婦人科医長
による3つの選べる実験体験会
- 14:00～15:30 : 3つの体験会（一般客向け）

【参加人数】小中高生 39名、一般客



有田でリケジョ体験! in 女性フェスタ

2019年 3月3日 定員 30名 参加費 無料

12:30～14:00 (12:00受付)

会場：歴史と文化の森公園 炎の博記念堂
コンベンションホール2F
対象：有田町周辺の女子中学生、高校生

主催/後援：ダイバーシティ推進室、伊万里有田共立病院、中村隆敏教授、矢田光徳准教授、伊万里有田共立病院産婦人科医長、肥前セラミック研究センター、佐賀大学芸術地域デザイン学部

TEL.0952-28-8393

佐賀大学 SAGA UNIVERSITY

◆体験内容

- 1 iPadで未来をデザインしよう！～アニメアプリ体験～
講師：中村 隆敏
- 2 人工イクラを作ってみよう
講師：矢田 光徳
- 3 ゴめせミライの Doctor-XI
講師：荒木 保博

◆参加申込書
お申し込み用紙まで
電任の先に書いてください

氏名 _____
フリガナ _____
〒 _____
住所 _____
電話番号 _____
Eメール _____
性別 女 男

5. 地域協働

(1) 地域業界との意見交換会 (2回)

①佐賀県有田伊万里地区窯業関係団体との意見交換会

【開催日】平成30年7月24日(火) 15:00~17:00

【場 所】佐賀県窯業技術センター

【メンバー】佐賀県陶磁器関連3組合、佐賀県窯業技術センター、有田ニューセラミックス研究会
有田町商工観光課、原田県議会議員、佐賀大学肥前セラミック研究センター
(一ノ瀬センター長、赤津副センター長、矢田研究部門長、西島研究部門長)

②長崎県波佐見地区窯業関係団体との意見交換会

【開催日】平成30年9月20日(木) 17:30~18:30

【場 所】波佐見陶磁器工業協同組合

【メンバー】波佐見陶磁器工業協同組合、長崎県窯業技術センター、
佐賀大学肥前セラミック研究センター(一ノ瀬センター長)

(2) 地域機関等との地元連絡会議、協議会 (3回)

①佐賀大学と有田町の連携協議会(H30.12.13協定締結後の協働事業策定意見交換会)

【開催日】平成31年2月20日(水) 13:30~

【場 所】本庄キャンパス

【メンバー】寺本理事、吉永学長補佐、小坂学部長、一ノ瀬センター長、平山 URA、
福田有田町副町長、栗山有田町教育長、まちづくり課長ほか

②有田町5者連絡会議

【開催日】平成31年3月28日(木) 10:00~

【場 所】有田キャンパス

【メンバー】小坂学部長、一ノ瀬センター長、鈴木佐賀県立九州陶磁文化館館長、
吉田佐賀県窯業技術センター所長、堤佐賀県立有田窯業大学校教務部長

③佐賀大学有田キャンパス地域連絡会

【開催日】平成31年3月28日(木) 13:00~

【場 所】有田キャンパス

【メンバー】小坂学部長、一ノ瀬センター長、吉永学長補佐、田中教授、赤津教授、湯之原講師、
甲斐講師、三木講師、横尾学部事務長、龍研究協力課長
深川有田商工会議所会頭、原田佐賀県陶磁器工業協同組合理事長、
篠原佐賀県陶磁器卸商業協同組合理事長、松尾肥前陶土工業協同組合理事長、
山本有田焼卸団地協同組合理事長、瀬戸口伊万里陶磁器工業協同組合理事長、
江口肥前吉田焼窯元協同組合理事長、夏秋唐津焼協同組合理事長、
松尾波佐見陶磁器工業協同組合理事長、中里三川内陶磁器工業協同組合理事長、
馬場佐賀県陶芸協会副会長、大串伊万里・有田伝統工芸士会会長

(3) 情報発信 (7件)

①H29年度肥前セラミック研究センター成果報告書発行 (7月)

②新ホームページ開設 (9月)

URL: <http://www.hizen-cera.crc.saga-u.ac.jp/> (監修: 三木講師)

③新パンフレット製作発行 (12月)

後述の「5. 肥前セラミック研究センターパンフレット」参照 (監修: 三木講師)

④研究成果合同発表会 (ポスター発表)

【開催日】平成30年12月14日(金) 13:30～
【場 所】佐賀県窯業技術センター大ホール2階ロビー
【発表者】セラミックサイエンス研究部門 11件
 プロダクトデザイン・アート研究部門 2件
 佐賀県窯業技術センター 4件
 長崎県窯業技術センター 3件
【来場者数】154名



⑤研究成果発表会 (ポスター発表)

【開催日】平成31年3月28日(木) 15:00～
【場 所】佐賀県窯業技術センター大ホール2階ロビー
【発表者】セラミックサイエンス研究部門 10件
 プロダクトデザイン・アート研究部門 4件
 マネジメント研究部門 5件
 客員研究員 5件
【来場者数】50名



⑥日本セラミックス協会陶磁器部会講演 (一ノ瀬センター長)

講演題目: 佐賀県有田焼創業400年事業と佐賀大学肥前セラミック研究センター

【開催日】平成30年7月13日(金) 13:30～
【場 所】ウインクあいち(名古屋市)
【来場者数】学会会員 約40名

⑦第7回佐賀大学ホームカミングデー講演 (一ノ瀬センター長)

講演題目: 肥前セラミック研究センターが目指すところ

【開催日】平成30年11月17日(土) 14:00～
【場 所】佐賀大学本庄キャンパス
【来場者数】大学OB、役員等 約100名

(4) 地域行事等出展協働等 (4回)

①佐賀県主催「SAGA ものすごフェスタ」への出展 ～型を使って有田焼のカッチーくんを作ろう！

(湯之原講師、三木講師、赤津教授、矢田准教授、一ノ瀬センター長)

【開催日】平成30年8月25～26日(土～日)

【場 所】佐賀市体育館

【来場者数】中学生や一般住民50名



②ホテルオークラ主催「肥前やきもの圏シンポジウム」への出展 (山口教授)

佐賀大学肥前セラミック研究センターの紹介

【開催日】平成30年10月4日(木)

【場 所】佐世保市ホテルオークラ

【来場者数】189名

③理工学部主催の佐賀県工業連合会の技術者や研究者への発表会出展 (矢田准教授)

【開催日】平成30年10月24日(水)

【場 所】本庄キャンパス



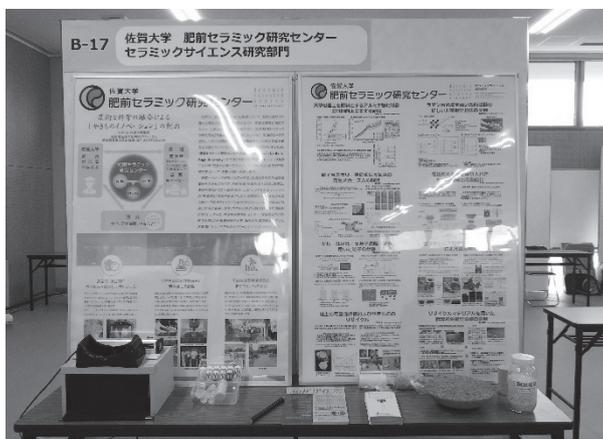
④本学主催の「さがを創る大交流会」への出展 (矢田准教授)

佐賀県内企業団体との連携事業

【開催日】平成30年10月28日(日) 13:00～16:00

【場 所】本庄キャンパス

【来場者数】学生1250名来場



6. 国際交流

(1) 韓国窯業技術院 (KICET) との国際交流

(一ノ瀬センター長、赤津教授、矢田准教授、田中教授ほか)

国際交流協定締結に向けての協議、学内関係研究室等と有田町内企業等視察

(2019年(平成31年)1月3日付で韓国窯業技術院 Icheon 分院と MOU を締結した)

【日程】平成30年10月4～5日(木～金)

【場所】本庄キャンパス、有田キャンパス、有田町内

【交流者】韓国窯業技術院 (KICET)

Dr. Woo Seok Cho (Vice President)

Dr. Kwang Taek Hwang (Icheon 分院 Ceramicware Center Leader)

Dr. Ung Soo Kim (Icheon 分院 Ceramicware Center Principal Researcher)

【成果】2019年(平成31年)1月3日付で韓国窯業技術院 Icheon 分院と MOU を締結



H30.10.4 協定締結についての協議
(本庄キャンパス)



H30.10.5 香蘭社碍子工場視察
(本庄キャンパス)

(2) オランダ ヨーロピアンセラミックワークセンター (EKWC) 等との訪問協議 (三木講師)

今後の陶磁器デザイン研究、商品開発の交流に関して協議

【日程】平成31年1月3～7日(木～月)

【場所】オランダ ヨーロピアンセラミックワークセンター (EKWC) 等

【交流者】ヨーロピアンセラミックワークセンター (EKWC) Mr. Ranti Tjan (President)

Space&Matter : Mr. Marthijn Pool, Mr. Tjeerd Haccou 氏 (共同代表)

(3) オランダ DAE、ドイツ BURG/Halle 留学生 3名の製作発表会、作品展示 (三木講師ほか)

【日程】平成30年8月7日(火) 16:30～18:00

【場所】有田キャンパス

【留学生】 BURG/Halle : Ms. Lotte Johanna Hedwig Schlor
Ms. Lene Zech、

DAE : Ms. Shaakira Jassat

【来場者】学生や業界等から講演聴講、試作品見学 約50名



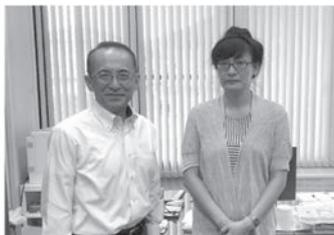
(4) その他の主な来所視察交流者 (連携交流現状視察、調査、意見交換等)

① 米国スリッパリーロック大学学生 24 名
(平成 30 年 5 月 23 日 (水))

② オランダ日本大使館ケース・ルールス公使
(平成 30 年 7 月 27 日 (金))



③ ドイツハイデルベルグ大学東アジア美術史研究所 脇田美央准教授 (平成 30 年 10 月 1 日 (月))



④ オランダアムステルダム市国際局 サビネ・ジンブレラ局長 (平成 30 年 11 月 22 日 (木))

⑤ オランダ外務省対外文化政策局 ヨス・ファンディンテル副局長 (平成 31 年 3 月 10 日 (日))

7. 運営委員会、全体会議、教員会議

(1) 運営委員会

①第1回運営委員会

【日時・場所】平成30年4月18日(水)9時～ 理工学部8号館 1階会議室

【出席者】一ノ瀬センター長、西島教授、田中教授、矢田准教授、栗山教授、原准教授、近藤教授、赤津教授 / (欠席者) 渡教授、宮崎教授

【列席者】 龍課長、浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】

1. 副センター長の選任について
2. 平成29年度活動報告について
3. 平成30年度の活動計画・方針について
4. 平成30年度予算について
5. 非常勤研究員の採用について
6. その他

②第2回運営委員会

【日時・場所】平成30年7月27日(金)9時～ 理工学部8号館 1階会議室

【出席者】一ノ瀬センター長、赤津副センター長、西島教授、矢田准教授、宮崎教授、原准教授、渡教授、近藤教授 / (欠席者) 田中教授、栗山教授

【列席者】 浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】

1. 平成29年度決算報告について
2. 平成30年度予算配分について
3. 客員研究員の受け入れについて
4. 肥前セラミック研究センターロードマップについて

③第3回運営委員会

【日時・場所】平成30年12月7日(金)9時～ 理工学部8号館 1階会議室

【出席者】一ノ瀬センター長、西島教授、矢田准教授、宮崎教授、栗山教授、渡教授、近藤教授 / (欠席者) 赤津副センター長、田中教授、原准教授

【列席者】 龍課長、浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】

1. 韓国窯業技術院 Icheon 分院との MOU 締結について
2. 甲南大学ビジネス・イノベーション研究所との協定締結について
3. 平成30年度理工学部評価反映特別経費について
4. 肥前セラミック研究センターの現況
5. その他

④第4回運営委員会（メール会議）

【開始日】平成31年1月17日（木）

【参加者】一ノ瀬センター長、赤津副センター長、田中教授、西島教授、矢田准教授、宮崎教授、渡教授、近藤教授、栗山教授、原准教授

【関係者】龍課長、浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】 1. 甲南大学ビジネス・イノベーション研究所との包括協定にかかる協定書第3条の文言修正について
2. 韓国窯業技術院分院とのMOU締結について（報告）

⑤第5回運営委員会（メール会議）

【開始日】平成31年2月14日（木）

【参加者】一ノ瀬センター長、赤津副センター長、田中教授、西島教授、矢田准教授、宮崎教授、渡教授、近藤教授、栗山教授、原准教授

【関係者】龍課長、浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】 1. 併任教員の任期延長について
2. 協力教員の委嘱期間延長について
3. 客員研究員の受け入れ期間延長について

⑥第6回運営委員会

【日時・場所】平成31年2月26日（火）16時20分～ 理工学部8号館 1階会議室

【出席者】一ノ瀬センター長、赤津副センター長、西島教授、田中教授、矢田准教授、栗山教授、宮崎教授、近藤教授 /（欠席者）渡教授、原准教授

【列席者】龍課長、浪平副課長、牟田口係長、草場事務補佐員

【議 題】 1. 特任教授採用について
2. 平成30年度肥前セラミック研究センター年間活動概要について（報告）

（2）全体会議

①第1回全体会議

【日時・場所】平成30年5月10日（木）16時30分～ 理工学部8号館 1階会議室

【出席者】センター長、副センター長、併任教員、協力教員、松尾事務補佐員

【議 題】 1. 平成30年度体制について
2. 平成30年度活動計画について
3. 平成30年度の活動方針について
4. 平成30年度予算について

②第2回全体会議

【日時・場所】平成31年3月28日(木)16時30分～有田キャンパス2階

【出席者】センター長、副センター長、併任教員、協力教員、松尾事務補佐員

- 【議題】
1. 平成30年度活動概要及び次年度活動方針
 2. 平成30年度予算執行状況
 3. 次年度 肥前セラミック研究センター活動計画
 4. 協議

3 研究分野融合のためのフィードバック会議開催

(陶磁器のサイエンス/デザイン・アート/経済とまちづくりに関する協議)

(3) 教員会議(センター長、副センター長、部門長会議)

【開催日】平成30年4月18日(水)、6月8日(金)、7月6日(金)、9月14日(金)
、10月12日(金)、11月16日(金)、12月21日(金)

平成31年1月25日(金)、2月22日(金、メール会議)

【出席者】一ノ瀬センター長、赤津副センター長、田中教授、西島教授、矢田准教授、松尾事務補佐員

【内容】各種連絡、協議等

8. 平成30年度活動指標の達成状況

- (1) 共同研究契約継続2件(平成28年度～佐賀県窯業技術センター、平成29年度～佐賀県立有田窯業大学校)
- (2) 委託研究契約締結2件(平成30年度～企業からの陶磁器研究委託)
- (3) 地域連携協定継続1件(平成29年度～佐賀県立九州陶磁文化館、佐賀県窯業技術センター、佐賀県立有田窯業大学校、芸術地域デザイン学部、肥前セラミック研究センター)
- (4) 国際研究交流MOU締結1件(平成31年1月3日～韓国窯業技術院 Incheon 分院)
- (5) 研究連携協定1件(平成31年4月1日締結～甲南大学ビジネス・イノベーション研究所)
- (6) 学術発表52件(学会口頭発表、学術講演、当該センター主催の成果発表会等)
- (7) 学術論文掲載5件
- (8) プロトタイプ発表117件(教員の外部発表作品及び指導学生と有田陶交会との協働試作品)
- (9) 業界技術相談、技術指導75回
- (10) 地域協働活動回数135回

3. 研究概要

(平成 31 年 3 月 28 日成果発表会ポスター)

陶磁器成形技術の開発と応用

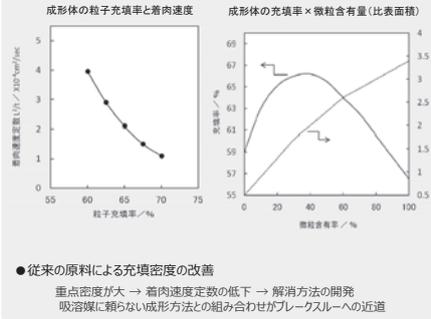
(佐賀大学) 一ノ瀬弘道、矢田光徳、(佐賀県窯業技術センター) 蒲地伸明

連絡先: ichi@cc.saga-u.ac.jp

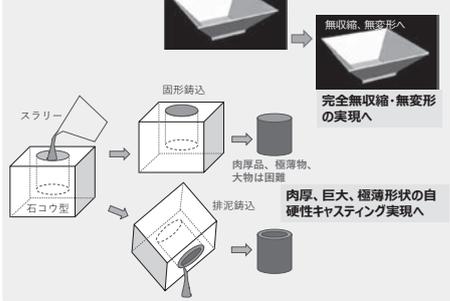
【目的】「収縮」という常識を覆す！

- 陶磁器やファインセラミックスの湿式成形
 - 乾燥収縮 3~8% キレット、歪みの原因
 - 焼成収縮 8~15% 形状制限の原因
 - 製造困難：肉厚、極薄、巨大、寸法精度がよいもの
 - 2017.3 焼成収縮しない多孔質磁器 (佐賀県窯業技術センター)
 - 焼成収縮 ~0% (1250°C)
 - 乾燥収縮があるため肉厚、極薄、巨大、寸法精度がよいものは製造困難
 - むしろ、乾燥収縮の方が製品形状や用途の広がりを困難にしている
 - さらに、湿式で肉厚、極薄、巨大なものを製造する鑄込み技術が未確立
 - 乾燥収縮~0%製品開発へ！ 自硬性キャスト開発へ！
 - 乾燥収縮を~0%へ近づける粒度調整等
 - 石膏型の吸着媒成形に頼らない成形法の開発
 - 自硬性鑄込み成形 (自硬性樹脂コスト、条件制限の問題)
 - チクトロビック鑄込み (原料等の制限)
 - 多孔性の処理方法
- 新しい鑄込み成形技術**
 → 収縮することが常識とされる産業製品の形状、寸法精度、用途の問題を改善し、新製品創出に寄与する。

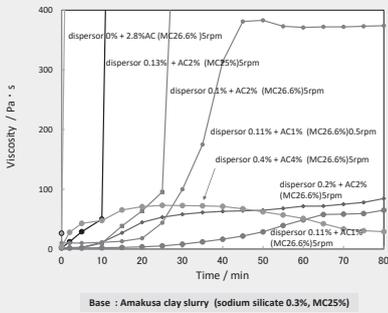
さらに、従来の陶磁器への拡張！



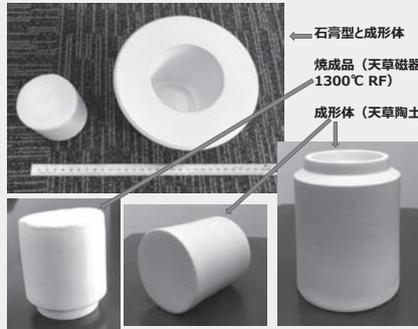
陶磁器セラミックスの鑄込み成形限界を超える目標！



凝集剤 (AC) によるチクトロビックスラリーの粘性変化 (天草陶土)



新チクトロビック鑄込み (天草陶土、多孔質陶土)



【まとめ】

- 研究成果
 - ・従来のチクトロビック鑄込みとは異なった凝集剤を用いた新しい方法で天草陶土の肉厚品を成形可能とすることができた。
 - ・焼成 (1300°C RF) による亀裂等もなく製作可能。
 - 今後の課題
 - ・凝集時間のコントロール技術
 - ・メカニズムの検証と改善技術
 - ・完全無収縮原料の調整
 - ・陶磁器ファインセラミックス製品への応用
- 無収縮、無変形、自硬性キャストで新用途新製品創出へ！

ペルオキシチタンの可視光酸化特性実証と応用

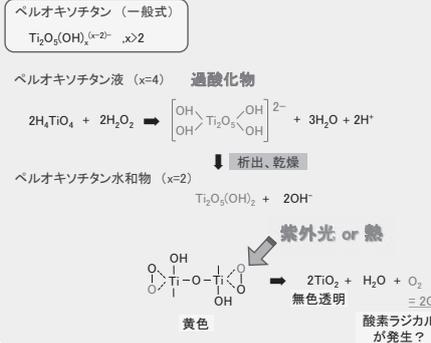
(佐賀大学) 一ノ瀬弘道

連絡先: ichi@cc.saga-u.ac.jp

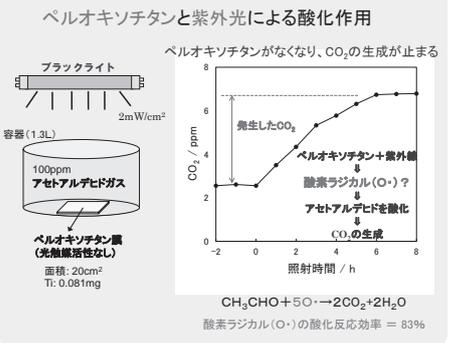
【目的】新しい「可視光酸化特性」の実証！

- 環境浄化技術
 - 環境浄化等入浴する日本発の材料「光触媒」
 - 1990年代~実用化
 - 防汚、有機ガス分解、大気浄化、抗菌、防曇、鮮度保持...
 - ビル、スタジアム、駅舎、車、病院、.....いたるところで実用化拡大中
- 問題点
 - 酸化チタンTiO₂は紫外線応答だけ
 - TiO₂(バンドギャップ 3.2eV=388nm (アナタース型) 3.0eV=400nm (ルチン型))
 - もしも、可視光応答であれば...
 - 紫外線がない場所でも効果を発揮できる!
 - しかし...完全にフレックスした材料はない
 - 分解効率、安全性、持続性、コスト...TiO₂を超えられない!
 - これまでにないアプローチが必要!
- 佐賀県タイプ光触媒 (ペルオキシチタン系光触媒)
 - TiO₂超微粒子+ペルオキシチタン共存=可視光応答性、他より高活性...
 - ペルオキシチタンは過剰酸素があり紫外光で放出? 可視光では?
- 可視光応答メカニズム実証から新用途へ (陶磁器への展開も)
 - 短期間鮮度保持パッケージ、短時間水浄化多孔質磁器などの新用途へ...

光によるペルオキシチタンの酸素ラジカル放出

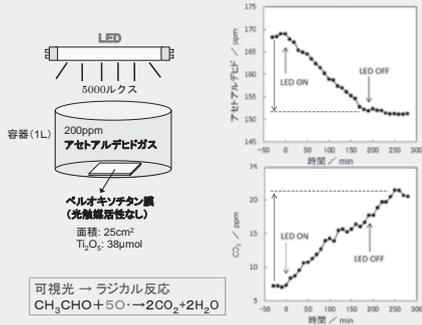


紫外線：有機ガス分解と、その酸化効率



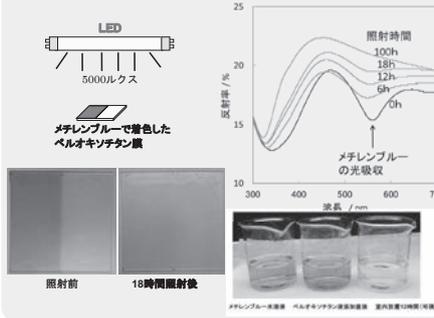
可視光：有機ガスの酸化分解

なんと、可視光でも酸化作用 (ガスの場合)

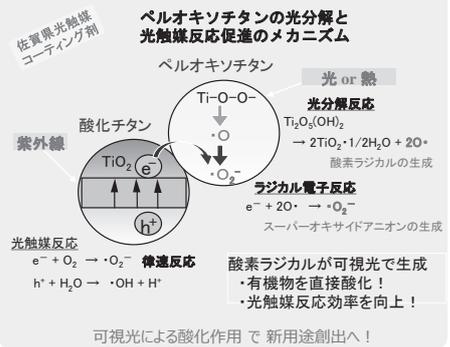


可視光：色素の酸化分解

なんと、可視光でも酸化作用 (色素の場合)



【まとめ】



微粉碎したタルク粒子添加が天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響

(佐賀大学) 赤津 隆、Dong HAO、(佐賀県窯業技術センター) 蒲地伸明
 連絡先: akatsu@cc.saga-u.ac.jp

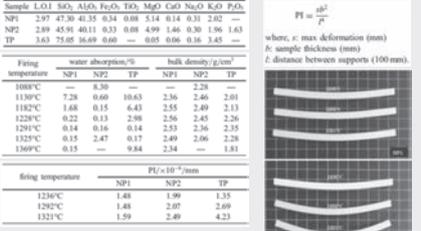
【背景】



●焼成時の変形は製品の生産性を著しく低下させる。
 焼成温度が高くなるほど、変形が顕著になる。
 逆に、焼成温度が低すぎると…
 十分な磁器化（高温において十分な量のガラスが溶解して気孔率が減少する）が生じず、吸水率の高い磁器となってしまう。

- ① 衛生さを保つてつがう、強さ、などの面で問題。
- ※つまり、【焼成変形の抑制】と【十分な磁器化】はトレードオフの関係にある。
- ② 従来から焼成変形してしまうような形を変形させずに焼成できる（新しい焼成性の実現）。
- ③ 既往の研究
 - ① 焼成温度と焼成時間の調整 (A.Bresciani and B.Spinali, CFI Ceram.Forum Int. 89(6-7), E41-E45, 2012, 42)
 - ② 成形法での工夫 (Usandra R. dos Santos Conserva et al., J.Euro.Ceram.Soc. 37(1) 333-342, 2017)
 - ③ 化学組成の調整
 - (1) アルカリおよびアルカリ土類酸化物の比 (E.Sanchez et al., J.Euro.Ceram.Soc. 39(2-3) 601-609, 2019, 42)
 - (2) SiO₂/Al₂O₃比の変化 (T. Aydin et al., Science of Sintering 50, 85-94, 2018, 42)
 - (3) タルク添加によるコーディエライト結晶生成 (Kamochi et al., J.Ceram.Soc.Jpn. 124(8), 787-790, 2016)

【背景】—コーディエライト結晶化による焼成変形抑制—



【目的】

添加するタルク粒子を微粉碎することによって、コーディエライト結晶化を促進させ、さらなる焼成変形の抑制を実現する。

【実験方法】

試料	天草磁器土 (重量%)	日本粉土 (重量%)	出目粉土 (重量%)	焼タルク (重量%)	7μmタルク (日本粉土 A-34)
ASP	60	0	10	0	30
T18CF	36	10	6	18	30
T20CF	35.1	9.8	5.8	20	29.3
T22CF	34.3	9.5	5.7	22	28.5
T27F	32.1	8.9	5.3	27	26.7
T32F	29.8	8.3	5.0	32	24.9

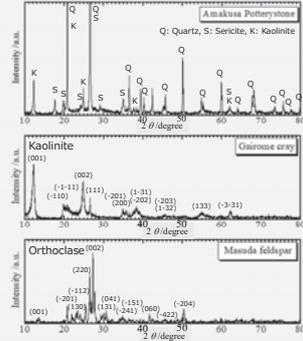
※T18が先行研究と同じ原料組成

①原料の乾燥粉砕: 乾燥後、ハニーマークラシヤーによる粉砕
 ②湿式混合: 分散剤(デープ):0.05%, A-6012:0.1%を添加した水に粉砕物を投入し(含水率29%),ミキサーで混合
 ③湿式ボールミル粉砕: アルミナボットで1時間 @70rpm →50%粒径が8~9μm
 ④篩込み成形: 篩込み後、約1時間
 ⑤脱型: 篩込み後、約1時間
 ⑥乾燥: 自然乾燥 約7×約20×約125mm
 ⑦評価: XRD、熱膨張測定、密度・吸水率評価、組織観察 (SEM) 高温曲げ試験 (電気炉設定温度: 1150, 1200, 1250, 1300, 1350°C @大気雰囲気)

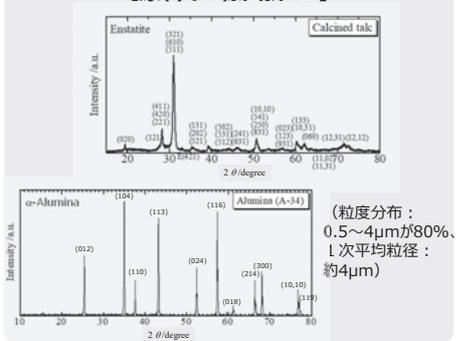
【原料の化学分析】

原材料	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	重量%
天草磁器土 (献上)	3.69	74.32	17.41	0.5	0.02	0.08	0.08	0.09	3.52	99.71	
蜂目粉土 (本山特級)	12.79	48.81	34.99	1.1	0.61	0.22	0.21	0.09	0.96	99.78	
焼タルク	1.31	62.82	2.9	0.17	0.01	0.56	31.71	0.03	0.02	99.53	
益田長石 特級	0.64	66.32	18.59	0.07	-	0.06	0.04	3.26	10.35	99.33	
アルミナ (日本粉土 A-34)	0.02	0.03	99.6	0.02	-	-	-	0.37	-	100.04	

【原料のX線回折-1】



【原料のX線回折-2】



【粉砕によるタルク粒子の微細化と成形体密度】

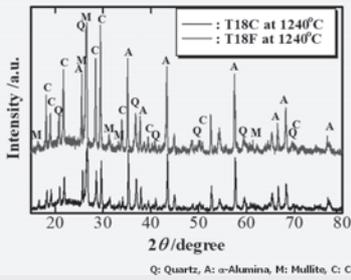


Sample	Green density / g/cm ³
ASP	1.94
T18C	1.97
T18F	1.96
T20C	1.98
T20F	1.95
T22C	1.96
T22F	1.96
T27F	1.94
T32F	1.88

※Cはタルクを他の原料と共にボールミル1時間粉砕して作製。
 Fは予めタルクのみをボールミル10時間粉砕し、それを他の原料に加えたものをボールミル1時間粉砕して作製。

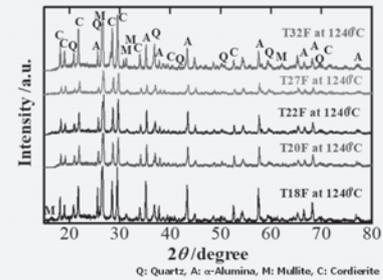
タルク添加量があり多くなければ、タルク粒子の微細化が成形体密度に及ぼす影響は少ない。

【タルク粒子微粉碎によるコーディエライト結晶化促進】



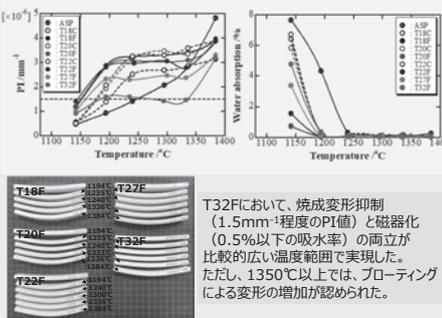
タルク粒子の微細化がコーディエライト結晶を生成する化学反応を促進し、コーディエライト結晶に起因するピーク強度が相対的に増加。

【微粉碎したタルク粒子添加によるコーディエライト結晶化】

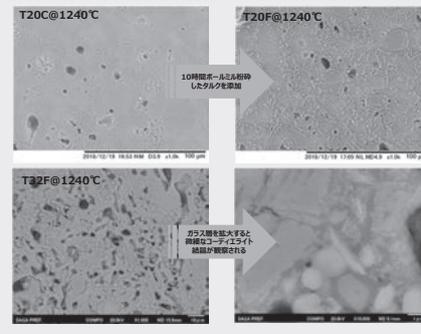


微粉碎したタルク粒子の添加量の増加に伴い、コーディエライト結晶に起因するピーク強度が相対的に増加。

【変形と吸水率の焼成温度依存性】



【微粉碎したタルク粒子を添加したアルミナ強化磁器の微細組織】



【考察】

微粉碎したタルク粒子をアルミナ強化磁器に添加することにより、
 ✓Green密度を大きく低下させることなく成形することができた。
 ✓コーディエライトの結晶化が促進した。
 ✓磁器化温度を低温化することができた。
 ✓タルク18wt%添加ではPI値は増加するものの、それ以上の添加量では、タルク添加量が増加するほど、PI値は減少する。

微粉碎したタルク粒子添加の効果
 ①コーディエライトの結晶化促進
 ②石英のガラス化促進 (ガラス量の増加)
 ③ガラス相の軟化の低温化 (Mg²⁺によるSiO₄四面体ネットワークの切断)
 その結果、タルク添加量の少ないと、①<②、③となり、PI値増加。タルク添加量の多いと、①>②、③となり、PI値減少。ただし、②、③の影響により、1350℃以上でフローティングによるPI値の増加

【まとめ】

- ✓微粉碎したタルク粒子添加により、コーディエライト結晶化が促進し、軟化しやすいガラス相が増加する。
- ✓前者によって焼成変形が抑制され、後者によって磁器化の低温化が実現する (トレードオフの関係が解消)。
 ◦しかし、1350℃以上ではフローティングによる変形が生じる。
- ✓T32Fにおいて、焼成変形抑制 (1.5mm⁻¹程度のPI値) と磁器化 (0.5%以下の吸水率) の両立が比較的に広い温度範囲 (1200~1350℃) で実現した。

【課題】

- ✓さらなる磁器化の低温化
- ✓機械特性 (強さ、熱膨張係数など) の調査

【謝辞】

これはTOTO様ならびに佐賀県窯業技術センターとの共同研究によってなされた成果です。ここに謝意を示します。

タルク添加量が天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響

(佐賀大学) 赤津 隆、Dong HAO、(佐賀県窯業技術センター) 蒲地伸明
 連絡先: akatsu@cc.saga-u.ac.jp

【背景】

●焼成時の変形は製品の生産性を著しく低下させる。



本来のあるべき形

焼成温度が
高くなる

焼成後にゆがんだ形

逆に、焼成温度が低くなると...

十分な磁器化 (高温において十分な量のガラスが溶解して気孔率が減少する) が生じず、吸水率の高い磁器となってしまう。

⇨ 密性を保つて、ゆがみ、ゆがみの原因を抑制。

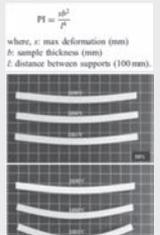
※つまり、【焼成変形の抑制】と【十分な磁器化】はトレードオフの関係にある。
 ⇨ 広い温度範囲で両者がバランスする新しい磁器素地の開発によって、
 ① やきもの生産性が向上する (歩留まりの向上)、
 ② 従来から焼成変形してしまうような形を抑制して焼成できる (新しい磁器性の実現)。

● 既往の研究

- ① 焼成温度と焼成時間の調整 (A. Bresciani and B. Spinelli, *CFI Ceram. Forum Int.* 89(6-7), E41-E45, 2012, 242)
- ② 成形法での工夫 (Lisandra R. dos Santos Conserva et al., *J. Euro. Ceram. Soc.* 37(1) 333-342, 2017)
- ③ 化学組成の調整
 - (1) アルカリおよびアルカリ土類酸化物の比 (E. Sanchez et al., *J. Euro. Ceram. Soc.* 39(2-3) 601-609, 2019, 242)
 - (2) SiO₂/Al₂O₃ 比の変化 (T. Aydin et al., *Science of Sintering* 50, 85-94, 2018, 242)
 - (3) タルク添加によるコーディエライト結晶生成 (Kemochi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124(8), 787-790, 2016)

【背景】—コーディエライト結晶化による焼成変形抑制—

Firing temperature	NP1			NP2			TP		
	NP1	NP2	TP	NP1	NP2	TP	NP1	NP2	TP
1000°C	7.28	0.60	10.63	2.36	2.46	2.01	—	—	—
1100°C	1.68	0.15	6.43	2.55	2.49	2.13	—	—	—
1200°C	0.22	0.11	2.98	2.56	2.45	2.26	—	—	—
1250°C	0.14	0.16	0.14	2.53	2.36	2.35	—	—	—
1325°C	0.15	2.47	0.17	2.49	2.06	2.28	—	—	—
1360°C	0.15	—	0.84	2.54	—	1.81	—	—	—



【目的】

焼成変形の抑制と磁器化を広い温度範囲で両立させる、最適なタルク添加量を見出す。

【実験方法】

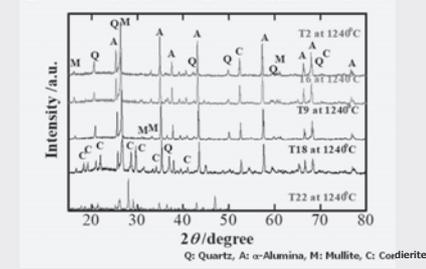
- ① 原料の乾燥化
- ② 湿式混合
- ③ 湿式ボールミル粉砕
- ④ 焼込み成形
- ⑤ 脱型
- ⑥ 乾燥
- ⑦ 評価

乾燥後、パルナーラッシャーによる粉砕
 分散剤(デープ: 0.05%, A-6012: 0.1%)を添加した水に乾粉を投入し(含水率29%)、ミキサーで混合
 アルミナボットで1時間@70rpm ⇒ 50%粒径が8~9μm
 自然乾燥 約7×約20×約125mm

試料	天草磁器土 (原土)	結晶粘土 (本山特級)	結晶粘土 (特級)	焼タルク	アルミナ (日本軽金属 A-34)
ASP	60	0	10	0	30
T22	34.3	9.5	5.7	2.2	28.5
T20	35.1	9.8	5.8	2.0	29.3
T18	36	10	6	1.8	30
T15	37.3	9.5	6.2	1.5	31.3
T10	39.5	11	6.6	1.0	32.9
T6	41.3	11.5	6.9	0.6	34.4
T2	43.9	12	7.2	0.2	35.9
T1	43.5	12.1	7.2	0.1	36.2
T0	43.9	12.2	7.3	0	36.6

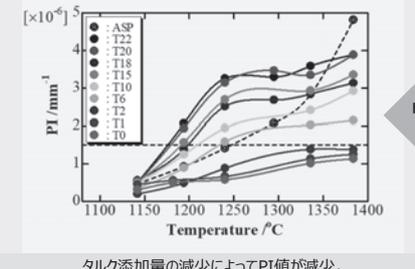
※T18が先行研究と同じ原料組成

【タルク添加量による結晶相の変化】



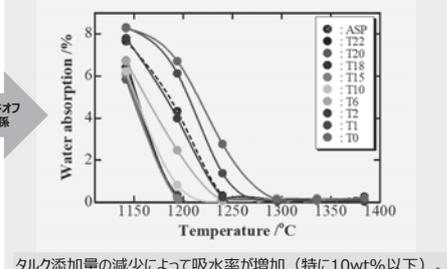
タルク添加量の減少によって、コーディエライト結晶に起因するピーク強度が相対的に減少。

【変形の焼成温度依存性】



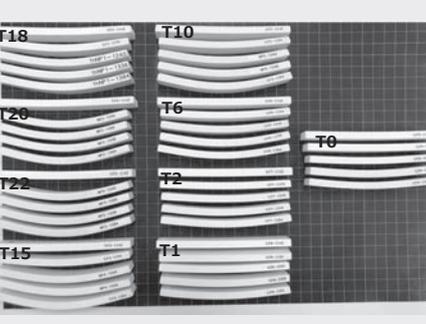
タルク添加量の減少によってPI値が増加。
 ⇨ 石英のガラス化抑制 (ガラス生成量の減少) ガラス相の軟化温度の上昇

【吸水率の焼成温度依存性】

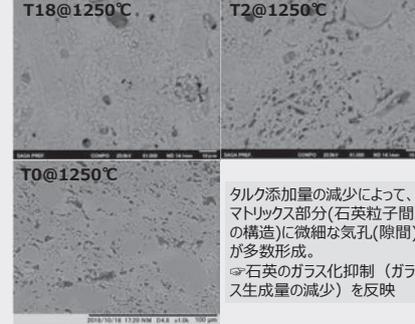


タルク添加量の減少によって吸水率が増加 (特に10wt%以下)。
 ⇨ 石英のガラス化抑制 (ガラス生成量の減少) ガラス相の軟化温度の上昇

【曲げ試験後の外観】



【タルク添加量による微細組織の変化】



タルク添加量の減少によって、マトリクス部分 (石英粒子間の構造) に微細な気孔 (隙間) が多数形成。
 ⇨ 石英のガラス化抑制 (ガラス生成量の減少) を反映

【焼成変形を抑制できたT2の吸水率低下を目指して正長石の割合を増やしてみる...】

試料	天草磁器土 (原土)	結晶粘土 (本山特級)	結晶粘土 (特級)	焼タルク	アルミナ (日本軽金属 A-34)
T2	43.9	12	7.2	2	35.9
T2K	41.4	11.5	10.8	1.9	34.4

1250°C以下での磁器化 (0.5%以下の吸水率) は実現せず、PI値が増加していった。

【焼成変形を抑制できたT2の吸水率低下を目指して曹長石を使用してみる...】

原材料	Ig	loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
インド長石	0.21	67.64	19.33	0.07	0.03	0.8	0.01	12.02	0.26	100.37	

試料	天草磁器土 (原土)	結晶粘土 (本山特級)	インド長石	焼タルク	アルミナ (日本軽金属 A-34)
T2	43.9	12	7.2	0	2
T2N	43	12	0	7.2	2
T2NK	43	12	3.6	3.6	2

K⁺を陽イオン分極能の高いNa⁺に置き換えても、焼成変形抑制や磁器化の低温化には変化がなかった。

【曲げ試験後の外観】



【考察】

タルク添加量を減少させると、生成するコーディエライト結晶の量が減少するが、ガラスの修飾イオン(Network Modifier)であるMg²⁺が減少することにより、

- ① 石英のガラス化の抑制 (ガラス相の減少)
- ② 生成するガラス相の軟化温度の上昇

⇨ PI値の減少 (焼成変形の抑制)
 ⇨ 吸水率の増加 (磁器化不十分)

タルク添加量の少ない試料 (焼成変形抑制: ○、1250°C以下での磁器化: ×) では、

- ① ガラス形成の主成分となる正長石の割合を増加させても、磁器化は改善しない。
- ② 正長石 (K⁺) を曹長石 (Na⁺) に置換しても、磁器化は改善しない。

タルク添加量の少ない試料では、1250°C以下の温度で生成するガラス相の量が十分でないため、磁器化できない。

【まとめ】

タルク添加量の変化は、化学的には生成するガラス相の量とその軟化温度を制御すること (タルク添加量の減少が、ガラスの生成量の減少と軟化温度の上昇に結びつく) となり、焼成変形抑制と磁器化の促進との間のトレードオフの関係は解消できないが、T2において、1250~1400°Cの比較的に広い温度範囲において、焼成変形抑制 (1.5mm⁻¹以下のPI値) と磁器化 (0.5%以下の吸水率) の両立を実現した。

【課題】

- ✓ 磁器化の低温化
- ✓ 機械特性 (強さ、熱膨張係数など) の調査

【謝辞】

これはTOTO様ならびに佐賀県窯業技術センターとの共同研究によってなされた成果です。ここに謝意を示します。

ペタライト添加が天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響

(佐賀大学) 赤津 隆、Dong HAO、(佐賀県窯業技術センター) 蒲地伸明
連絡先: akatsu@cc.saga-u.ac.jp

【背景】

●焼成時の変形は製品の生産性を著しく低下させる。

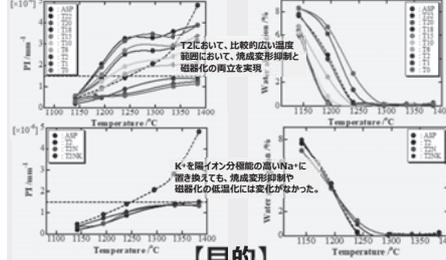
 本来のあるべき形 焼成温度が高すぎる 焼成後にゆがんだ形

逆に、焼成温度が低すぎると…
 十分な磁器化（高温において十分な量のガラスが溶解して気孔率が減少する）が生じず、吸水率の高い磁器となります。
 ⇒ 衛生性を保つため、ゆがみ、ゆがみの面で問題。

※つまり、【焼成変形の抑制】と【十分な磁器化】はトレードオフの関係にある。
 ⇒ 広い温度範囲で両者がバランスする新しい磁器素地の開発によって、
 ① やきもの生産性が向上する（歩留まりの向上）
 ② 従来なら焼成変形してしまうような形を変形させずに焼成できる（新しい磁器性の実現）。

- 既往の研究
 ① 焼成温度と焼成時間の調整 (A.Bresciani and B.Spinnelli, CFI Ceram.Forum Int. 89(6-7), E41-E45, 2012, 242)
 ② 成形法での工夫 (Lisandra R. dos Santos Conserva et al., J.Euro.Ceram.Soc. 37(1) 333-342, 2017)
 ③ 化学組成の調整
 (1) アルカリおよびアルカリ土類酸化物の比 (E.Sanchez et al., J.Euro.Ceram.Soc. 39(2-3) 601-609, 2019, 242)
 (2) SiO₂/Al₂O₃ 比の変化 (T. Aydin et al., Science of Sintering 50, 85-94, 2018, 242)
 (3) タルク添加によるコーディエライト結晶生成 (Kemochi et al., J.Ceram.Soc.Jpn. 124(8), 787-790, 2016)

【背景】— タルク添加による焼成変形抑制 —



【目的】

Na⁺よりも陽イオン分極能が高いLi⁺を含むペタライトを融剤として正長石 (K⁺) の代わりに使用し、アルミナ強化磁器での焼成変形の抑制と磁器化の両立を広い温度範囲で実現させる。

【実験方法】

乾燥後、心スー
クワシヤー
による粉砕
分散剤
(デープ:
0.05%、
A-6012:
0.1%)を
添加した水に
乾粉を投入し
(含水率29%)、
キキで混合

①原料の乾粉化

②湿式混合

③湿式ボールミル
粉砕

④焼込み成形

⑤脱型

⑥乾燥

⑦評価

アルミナボットで
1時間 @ 70rpm
→50%粒径が
8~9µm

自然乾燥
約7×約20×約125mm

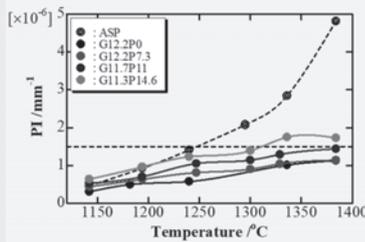
重量%

原料	Sp. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Total
天草磁器土 (概土)	3.69	74.32	17.41	0.5	0.02	0.08	0.08	0.09	3.52	-	-	99.71
蛭目粘土 (本山特級)	12.79	48.81	34.99	1.1	0.61	0.22	0.21	0.09	0.96	-	-	99.78
蛭目粘土 (特級)	0.64	68.32	18.59	0.07	-	0.06	0.04	3.26	10.35	-	-	99.33
ペタライト	1.00	76.70	17.00	0.07	-	0.13	0.05	0.24	0.11	4.89	-	100.19
ペタライト (含水率29%)	0.02	0.03	99.6	0.02	-	-	-	-	0.37	-	-	100.04

成分	天草磁器土 (概土)	本山土 (本山特級)	蛭目粘土 (特級)	ペタライト	75Zr (日本製金属 A-34)
ASP	60	0	10	0	30
G12.2P0	43.9	12.2	7.3	0	36.6
G12.2P7.3	43.9	12.2	0	7.3	36.6
G11.7P11	42.2	11.7	0	11.0	35.1
G11.3P14.6	40.4	11.3	0	14.6	33.7

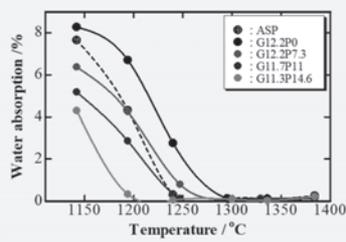
XRD、熱膨張測定、密度・吸水率評価、
 組織観察 (SEM) 高温曲線観察
 (電気炉設定温度: 1150, 1200, 1250, 1300, 1350℃@大気雰囲気)

【ペタライト添加量によるPI値の変化】



ペタライト添加量の増加によって、PI値は増加。
 ⇒ 石英のガラス化促進 (ガラス生成量の増加)
 ガラス相の軟化温度の低下

【ペタライト添加量による吸水率の変化】

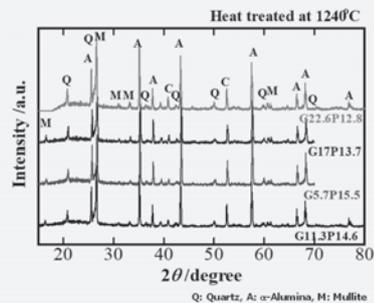


ペタライト添加量の増加によって吸水率が減少。
 ⇒ 石英のガラス化促進 (ガラス生成量の増加)
 ガラス相の軟化温度の低下

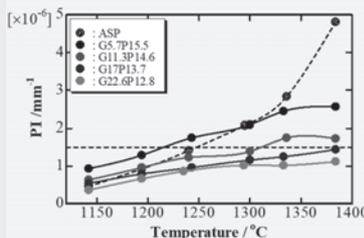
【さらなるPI値の低下を目指して 蛭目粘土の添加量を変化させてみる…】

試料	天草磁器土 (概土)	蛭目粘土 (本山特級)	蛭目粘土 (特級)	ペタライト	アルミナ (日本製金属 A-34)
G5.7P15.5	43.0	5.7	0	15.5	35.8
G11.3P14.6	40.4	11.3	0	14.6	33.7
G17P13.7	37.8	17.0	0	13.7	31.5
G22.6P12.8	35.2	22.6	0	12.8	29.4

【ペタライト添加試料のXRDにおける 蛭目粘土添加量の影響】

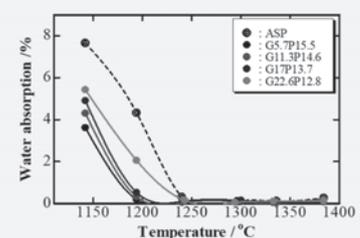


【ペタライト添加試料のPI値における 蛭目粘土添加量の影響】



蛭目粘土添加量の増加によって、PI値は低下。
 ⇒ 相対的にガラス生成量が減少

【ペタライト添加試料の吸水率における 蛭目粘土添加量の影響】

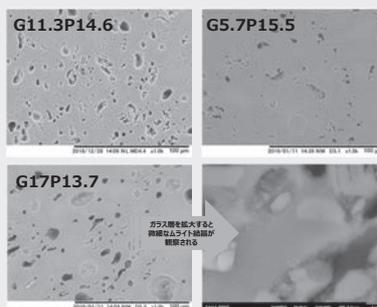


蛭目粘土添加量の増加によって、吸水率は増加。
 ⇒ 相対的にガラス生成量が減少

【曲げ試験後の外観】



【ペタライト添加試料の微細構造】



【考察】

ペタライト添加量を増加させると、陽イオン分極能が高いガラスの修飾イオン (Network Modifier) であるLi⁺がガラス中により多く導入されることにより、

- ① 石英のガラス化の促進 (ガラス相の増加)
- ② 生成するガラス相の軟化温度の低下

⇒ PI値の増加 (焼成変形の促進)

⇒ 吸水率の低下 (磁器化の促進)

トレードオフの関係

ペタライト添加試料において、蛭目粘土の添加量が増えると

⇒ 相対的にガラス生成量が減少

⇒ PI値の減少 (焼成変形の抑制)

⇒ 吸水率の増加 (磁器化の抑制)

トレードオフの関係

小さなPI値と小さな吸水率の両立

【まとめ】

ペタライト添加は、化学的には生成するガラス相の量とその軟化温度を制御すること (ペタライト添加量の増加が、ガラスの生成量の増加と軟化温度の低下に結びつく) となり、焼成変形抑制と磁器化の促進との間のトレードオフの関係は解消できない。一方、ペタライト添加試料における蛭目粘土添加量増加は、生成するガラスが相対的に少なくなることに対応し、やはり、トレードオフの関係は解消できない。しかし、これら2つの関係もトレードオフの関係となるため、G17P13.3において、1200~1400℃の比較的に広い温度範囲において、焼成変形抑制 (1.5mm⁻¹以下のPI値) と磁器化 (0.5%以下の吸水率) の両立を実現した。

【課題】

- ✓ 磁器化の低温化
- ✓ 機械特性 (強さ、熱膨張係数など) の調査

【謝辞】

これはTOTO様ならびに佐賀県窯業技術センターとの共同研究によってなされた成果です。ここに謝意を示します。



プロダクトデザイン・アート研究部門

田中 右紀 (たなか ゆうき)

平成 29 年 3 月佐賀県窯業技術センターより発表された、焼成収縮が無く焼成変形が極めて少ない多孔質の陶磁器材料を使い、新たな用途の陶磁器製品の開発を念頭に、美術の表現方法としての陶磁器成形及び加飾実験を行う。新しい陶磁器素材の実践的な可能性について実験データを集積することで、新たな製品の製造着手を容易にすること、そこから発展する制作方法や新素材の特徴の明確化を目的とする。

佐賀県窯業技術センターによる新たな製品開発の可能性として期待される効果は、

- ①細くて薄い形状の製品
- ②複雑あるいはシャープな形状の製品
- ③1mを超えるような大型の製品
- ④寸法精度の高い製品
- ⑤多孔質の性質(軽量・保温・断熱・吸音・透水等)を生かした製品となっており参考とする。

I. 小形態(30cm前後)円錐形の排泥鑄込み

(1) 成形

- ①泥漿 乾粉陶土 100%
- 水 25%
- 分散材 0.025%(東亜合成 アロン A-6114)
- ②石膏 混水量 80%



1. 円錐石膏型 2. 円錐鑄込み 3. 円錐脱型後測カット

③観察

- ・天草磁土排泥鑄込みと作業中の素材の特性に違いはない。
- ・着肉した土を脱型し直ちに淵を波上にカットした際、変形するほど柔らかい場合はスムーズに切れるが、少し時間を置き更に乾燥が進むとカットは可能だが、カット面にひび割れが無数に走る。
- ・乾燥状態での削りの際、天草磁土に比べ容易に削れる。
- ・生の乾燥状態で天草磁土に比べ1割ほど軽く感じる。
- ・高度も天草磁土に比べ1割程度柔らかく感じる。

(2) 焼成、既存釉薬塗布実験

①電気炉還元焼成 1285℃



ア. 無釉薬 イ. 石灰釉 ウ. 青磁釉 エ. 紅釉 オ. 珪璃釉

②ガス窯還元焼成 1285℃



カ. 無釉 キ. 石灰釉 ク. 青磁釉 ケ. 紅釉 コ. 珪璃釉

③観察

- ・釉薬の内掛けのみ(片掛け)にもかかわらず、冷め割れを起こさない。(ク・生地厚さ2.5mm)
- ・当初釉薬が多孔質の表面から内側へ吸収され、マットな表面を呈すると予想したが、薄く塗布した場合はマットになるが、一般的な釉薬の厚さの場合釉の光沢は表面を覆う。



ウ. 青磁釉細部 キ. 石灰釉細部

■ 焼成無収縮磁土の排泥鑄込み及び加飾実験

- ・変形はない(写真サ・シ・天草磁土との比較)・透水性を示す(水を入ると30秒に1滴のしずくを落とす。)



サ. 天草薄手 シ. 天草厚手 ス. 透水した手

- ・ガス窯、電気窯の違いは、石灰釉で一般天草磁土の釉と同じ発色の違いが感じられる程度でそのほかは感じられない。
- ・棚板との境で色移りがすることも天草磁土と変わらない。

II. 1m程の大型造形制作

- (1) 成形
- ①泥漿 乾粉陶土 100%
- 水 25%
- 分散材 0.25%(東亜合成 アロン A-6114)
- ②石膏 混水量 75%
- ③排泥鑄込み



セ. 石膏型と鑄込みタンク

(2) 結果

佐賀県窯業技術センターによる新たな製品開発の可能性として期待される効果

- ①細くて薄い形状の製品
 - ②複雑あるいはシャープな形状の製品
 - ③1mを超えるような大型の製品
 - ④寸法精度の高い製品
 - ⑤多孔質の性質(軽量・保温・断熱・吸音・透水等)を生かした製品
- その内、
- ア. ①細くて薄い形状の製品②複雑あるいはシャープな形状の製品③1mを超えるような大型の製品については、生生地の状態では天草磁土に比べ強度がなく、扱いに注意を要する。【焼成前生地：脆い、欠け易い】



H70×Φ43cm、排泥鑄込み



Φ42×W55cm、排泥鑄込み

- イ. ①細くて薄い形状の製品、④寸法精度の高い製品についても制作は容易で可能であると同時に天草磁土に比べ、焼成後の胎土は多孔質のため軽い。【焼成後：薄く精密加工が可能】【多孔質で軽い】
- ウ. 釉薬加飾は収縮率の調整なく掛けることが可能で、一方の面のみを掛ける片掛けも可能。【加飾は天草磁土のものを転用できる】
- エ. 焼成後の強度を上げる、透水性を止めるための釉掛けは容易である。【釉による強度、透水性調整が可能】
- オ. 焼成前の生生地は天草磁土に比べ柔らかいので彫刻作業等加工はやりやすい。【生地の加工容易】
- (3) 今後の展望
 - ア. 手練り等の可塑性を調べるため、実制作と共に添加剤の有効性も調べる。
 - イ. 排泥鑄込み後の生生地での変形、可塑性、添加剤等の有効性を調べる。
 - ウ. 多様な形状で焼成変化の特性の現れを調べる。
 - エ. 圧力鑄込みの有効性を調べる。
 - オ. 多孔質の穴の径の調整を試みる。

プロダクトデザイン・アート研究部門

湯之原 淳

陶磁器造形表現

異素材を用いた新たな磁器表現の研究

研究概要

異素材を用いて基本形状を作成し泥漿をその素材に浸み込ませ、焼成することで作品化を試みる。本来の磁土は乾燥、焼成時の収縮により割れることが多いが、佐賀県窯業技術センターで開発された焼成無収縮陶土を使用することにより収縮時のリスクを回避できる。さらには軽量の異素材を用いることで磁土による作品の巨大化も試みる事が可能となる。また異素材を用いることで表出する磁土の表情は特異なものがあり、施す釉薬や絵具を工夫することで陶磁器でしか得ることができない表現効果も期待できる。

I 成形

1 紙による成形（基本形状作成）

用いる素材としては比較的形状作成が容易な紙を使用。

①紙を水に溶かし液状にする、そのままでは強度が無いので、中に麻の繊維を混入し型崩れを防ぐ。

②ハンドミキサーで混ぜ、再度水分を調整し成形材料とする。

③形状制作の手法としては、石膏型を用い成形。

④成形後の形態をいくつか貼り合わせ更に求めている形状を作成することも可能。



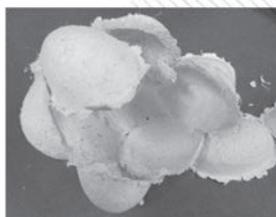
ア. 基本形状



イ. 水に溶かす



ウ. 石膏型



エ. 貼り合わせる（紙）



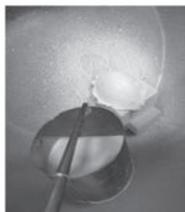
オ. 貼り合わせた紙作品（未焼成）

2 陶土による成形

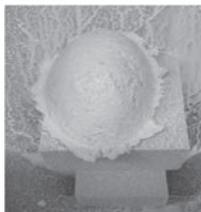
泥漿 乾粉陶土:100%、水:25%、分散材:0.25%（東亜合成 アロンA-6114）



カ. 浸す



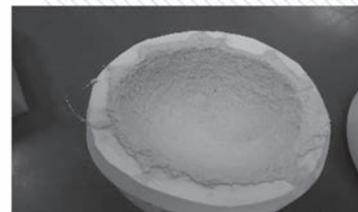
キ. 浸した後に吹付



ク. 泥漿吹付



ケ. 紙に泥漿（貼付け）



コ. 紙に泥漿

II 焼成

1 焼成条件による変化

① 1250°C酸化・還元焼成

・色・・・還元の場合に赤色が出ることもある。酸化の方がやや白い。
・強度・・・変わらない。
・雰囲気・・・変わらない。

② 1300°C酸化・還元焼成

・色・・・還元の場合に赤色が出ることもある。酸化の方がやや白い。
・強度・・・酸化の方が強く感じる。
・雰囲気・・・変わらない。

③ 結果

・色の白さ、強度を考え、1300°C酸化焼成を選択。

2 泥漿の施し方による焼成変化

① 1300°C酸化焼成

② 観察

・全体を浸す・・・全体に泥漿の膜が張ったような雰囲気。
・浸した後に吹付・・・泥漿が溜まりすぎエアの風圧で表面が波打つ。
・泥漿吹付・・・元の紙の雰囲気も再現されている。
・紙素材に泥漿を混ぜる・・・紙の質感よりも型の表情が出る。

③ 結果

・ス（泥漿吹付）が雰囲気としてはよいが薄く吹き付けた場合は表と裏の間に層ができて分離した。
・セ（紙素材に泥漿を混ぜる）以外は全体的に脆いが、その脆さの魅力もある。
・焼成無収縮陶土の魅力の一つでもある再現性を考えるとセは当てはまらないが、周りの紙質の雰囲気と中央部の対比も表現要素としては魅力あり。

III 施釉

1 施釉による変化

焼成無収縮陶土の特性である吸水性を活かし、釉薬による色や強度変化を観察する。

①強度素地の質感を保持する観点より珪灰石釉使用、1300°C酸化焼成

②成形法として「泥漿吹付」と「紙素材に泥漿を混ぜる」2通りの手法を試みる。

③観察

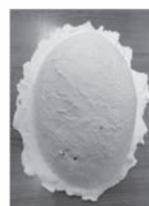
・素地が脆いため手に持って釉薬を掛けることが難しい。
・今回は筆で施釉したが大作になれば施釉する方法を考える必要あり。
・無釉の乾いた白さではなく、やや光沢を帯びしっとりとした柔らかい白さになった。
・釉薬が素地全体に浸み込んだ雰囲気でも強度も増した。

IV 今後の展開と表現の可能性

・欠点と考える強度のなさや乾いた白色による危うさの表現。
・釉薬を施すことでの強度確保及び絵具・色釉での色彩表現。
・無収縮の再現性にこだわった細部を感じる表現。
・素地の厚みの違いによる対比的表現。



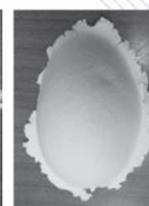
サ. 全体を浸す



シ. 浸した後に吹付



ス. 泥漿吹付



セ. 紙に泥漿



ソ. 還元焼成での赤色



タ. 表裏分離



チ. 泥漿吹付



ツ. 紙に泥漿



プロダクトデザイン・アート研究部門

甲斐広文

■ 焼成無収縮陶土を用いた伝統的成形法の研究

佐賀県窯業技術センターで開発された焼成無収縮陶土を従来の伝統的な成形法による利用法の新たな可能性を探ることを試みた。その方法として、まずは水挽きロクロによるカップ＆ソーサーを制作した。

1: 土練りと水挽きロクロ成形

土練りは天草陶土に比べると力を入れた手のひらの中で力が分散していく感覚を覚えたが、十分に捏ねることができた。この分散する感覚はミル擂りの配合陶土であるからだと考える。



(写真 1-1) 土練りの途中
少しバサつくが、気泡は十分に除去できた。

ロクロ成形では土にコシがないため、薄く引き上げることが困難であった。しかし、多少厚めに成形し、削り出すことで水挽きロクロ成形により形作することは十分に可能である。



(写真 1-2)



(写真 1-3)

2: 削り

削り作業は天草陶土に比べると密度が高く、少し硬めだと感じたが特に問題はなかった。土練りやロクロ成形時に土が締まったためと思われる。



(写真 2-1)



(写真 2-2)



(写真 2-3)

3: 取手の接着

コーヒーカップの取手を土物の制作方法である手シゴキによって用意したが、これは天草陶土よりも変形が少なく、乾燥接着は天草陶土よりも容易に接着でき、作業性は良かった。

しかし、無収縮で変形しないのは焼成時であって、乾燥収縮時の変形は通常の天草陶土と同程度であり、成形上のクセは乾燥時に影響した。(写真 3-1)



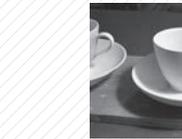
(写真 3-1) 時間が経つと跳ね上げていった



(写真 3-2)



(写真 3-3)



(写真 3-4)



(写真 3-5)

4: 釉薬

釉薬については専用の釉薬を開発中だということで、今回は肥前地区で一般的な透明釉である「石灰釉」を施した。

事前に 1300°C で焼き締めた物でも多孔質であるため吸水性があると知っていた。検証するために普通の手順で 920°C で素焼きしたものと、1300°C で焼き締めたのに施釉した。

釉薬の濃度はボーメ計で 46Bh と少し濃いめに掛けた。

締め焼きのもの(写真 4-1 左)と素焼きのもの(同右)では施釉後の乾き方に差が出た。焼き締めのものはいつまでも表面が乾かないため作業性が悪かった。(写真 4-3)



(写真 4-1)



(写真 4-2)



(写真 4-3)

5: 本焼成

本焼成は 1300°C 還元で行った。(写真 5-1)

1300°C で焼成後も吸水性があるという特徴は焼成時に釉薬自体が染み込んでしまい、カップの縁がガサついた。(写真 5-2)

また、色味もアジア人が好む青系の白よりも欧州人が好む、黄色みのある白となった。(写真 5-3)

重さは天草陶土を使ったものに比べてかなり軽いつと感じた。



(写真 5-1)



(写真 5-2)



(写真 5-3)

取手付きのカップは焼成時に取手の重みで引っ張られて変形するため通常であれば傾斜ハマを使うが、今回は傾斜ハマを使わずにそのまま平行に焼成した。その結果、形状変化については完全乾燥から、素焼き、本焼成に到るまで、直径、高さとも変化しなかった。

6: 今後の課題

釉薬が浸透してしまう問題は、専用の釉薬の開発を待つが、焼成温度帯を下げる実験を行う。

焼成後も吸水率が高いという問題は、液体を入れる食器としては不向きとも言える。釉薬で覆われていない高台の畳付きの部分から吸水してしまう恐れがあると考えられる。

今後は完全乾燥から焼成までの形状変化がない特徴を活かした食器以外のものも含めて検討していきたい。





国立大学法人
佐賀大学

肥前セラミック研究センター
Ceramic Research Center of Saga University

2019.03.28

プロダクトデザイン・アート研究部門

三木 悦子

プロダクトデザイン、商品企画・開発、海外との交流・教育

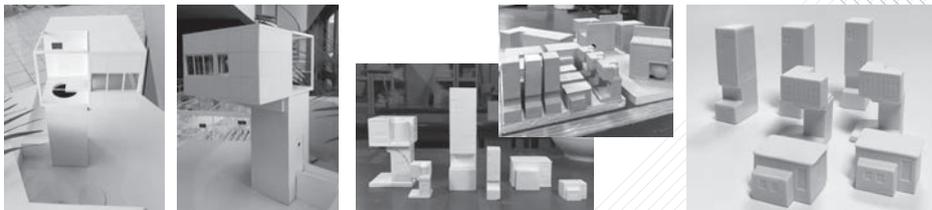
オランダ設計集団

“Space&Matter” との陶磁器商品開発プロジェクト（進行中）

平成 28 年度より進行中 2018.10.26, 2019.01.04

“Space&Matter” は 2009 年に設立された、オランダのアムステルダムを拠点に活動している設計集団である。デザイナー、メーカー、そして思想家として、空間的なプロジェクトや、様々な範囲と規模で、革新的で堅実なデザインを行なっていることで有名である。新規的で興味深いプロジェクトや、オランダの様々なリノベーションプロジェクトを多く手がけている。彼らの ‘SWEETS’ プロジェクトを陶磁器フィギュアとして有田で生産することを目標に、現在プロトタイプを制作しながら進めている。

ユネスコの世界文化遺産にも登録され、運河の街として知られるアムステルダムには多くの橋や跳開橋がかかっている。かつて船舶航行の際に跳開橋を昇降していた橋の袂にある管理棟は、オートメーション化された現代では使われなくなった。‘SWEETS’ プロジェクトは、その管理棟を点在型ホテルにリノベーションするプロジェクトである。アムステルダム市街地というお菓子箱に、甘くてキュートなキャンディーが散らばっているというコンセプトである。全 28 棟の内、試験的に生産時に特徴の異なる 3 棟を進めることとし、プロトタイプ制作にあたって、まずは手作業で原形と使用型を製作した。肥前窯業圏で一般的に用いられている天草撰中陶土を用いて鋳込み、検討会議を重ねた。



彼らの ‘SWEETS’ プロジェクトのコンセプトから、カラフルな色のボディを求めており、色泥漿での試験を繰り返した。一番大きな問題点として、産地としてこれまで嫌われてきた色泥漿を用いることを可能にする窯元を見つけることである。プロトタイプでの検証はほぼ納得のいく段階にあり、実質的な生産ラインに乗せるためのデザイン修正を行う作業を残し、実際に生産ラインに運べる窯元を決定した。これから生産ラインに乗せるための修正に入るが、今後、残りの 25 棟が展開されることを考慮し、3D モデルでの設計も行なっている。また、色のバリエーションの展開をして生産ラインに乗せたときの、販売価格の検証も課題となっている。



現在 28 棟のいくつかは既にホテルとしてオープンしており、実際に設計中の 2 棟を視察した。管理棟が建てられたその時代の建築の特徴を残しつつ、‘SWEETS’ としてのコンセプトとデザインが一貫しており、棟周辺の街の風景に既に馴染んだ外観と、リノベーションされた内部は訪問者の期待をいい意味で大きく裏切っている。各棟ごとに全てデザインが異なり、まさに甘いキャンディーを頬張る至福のひとつときの感覚で、訪問者に特別な体験をつくり出している。



RAISE 3D Pro2 Plus

3D プリンターを用いたモデリングでの検証

平成 30 年度新規購入 2019.03.08-

デジタルツールでのモデリングを行うと同時に、上記のような複雑な形状での 3D モデル設計となった場合に、捨型が CAM による切削では難しい際の手段として、原形出力とそこから捨型を取る方法を検証しているところである。今後展開していくにあたって 28 棟の内、いくつかは CAM 切削、場合によっては 3D モデルから捨型を手製作する方法との混合も出てくると考えられ、可能性として検証する。

フィラメント：PLA 樹脂、横層ピッチ：0.05 mm、infill：15%（実機による使用型用の造形 [上下列]）
造形時間：[上部] 39:50 min、[下部] 17:10 min、フィラメント重量：[上部] 137 g、[下部] 74 g ▶



フィラメント：ABS 樹脂
横層ピッチ：0.2 mm
造形時間：16:20 min
フィラメント重量：192 g
infill：15%（実機によるテスト造形）

フィラメント：PLA 樹脂
横層ピッチ：0.1 mm
造形時間：36:30 min
フィラメント重量：240 g
infill：15%（実機によるテスト造形）



Fe₂O₃ナノ粒子へのセラミックスコーティングによる陶磁器用絵具の開発

(佐賀大学・佐賀県窯業技術センター)田中宏樹・北島武・渡孝則・勝木弘昭・矢田光徳

緒言

赤色酸化鉄顔料とは赤色酸化鉄(α -Fe₂O₃)を主成分とする顔料



長所

- 発色が強く、優れた耐熱性・耐水性・耐光性・耐酸性・耐アルカリ性
- 安価、無毒で環境や人体にも安全

短所

- 1000℃以上の高温は、焼結による粒成長で黒色に変色してしまう

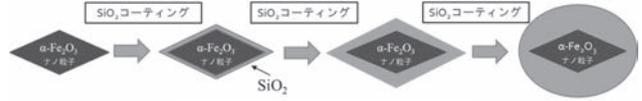
陶磁器上絵具として利用されている

陶磁器下絵具としては用いられていない

目的

SiO₂コーティングによる耐熱性の向上

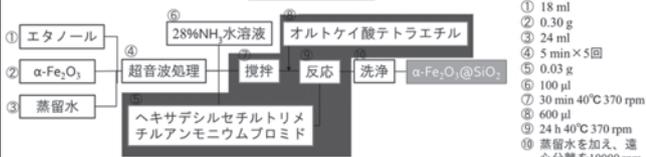
より厚いSiO₂膜を生成し、耐熱性1300℃以上へ



- 実験1... SiO₂膜厚変化による耐熱性の挙動
- 実験2... CTABとTEOS量によるSiO₂膜の挙動

高温での焼成でも黒色に変化しない赤色系陶磁器用絵具の開発

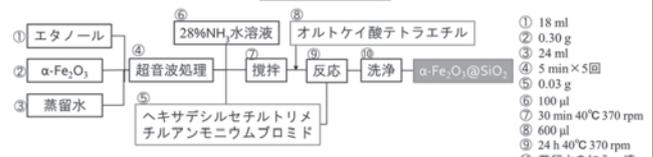
実験操作1



- 18 ml
- 0.30 g
- 24 ml
- 5 min × 5回
- 0.03 g
- 100 μl
- 30 min 40℃ 370 rpm
- 600 μl
- 24 h 40℃ 370 rpm
- 蒸留水を加え、遠心分離を10000 rpm 3 min × 5回

赤枠に囲まれた部分の操作回数を1、3、10と変え、それによるSiO₂膜の厚みの変化と、1300℃熱処理前後の色の变化を観察した。

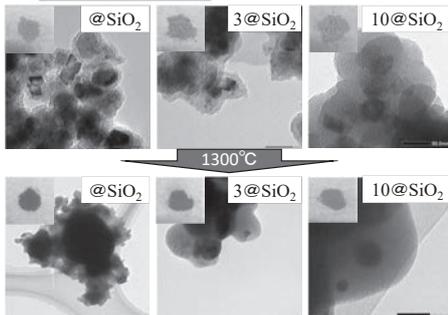
実験操作2



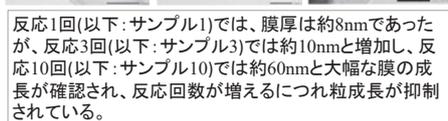
	A	B	C	D
TEOS	×1×10日	×1×10日	×10	×10
CTAB	×1	×1×10日	×1	×10

結果と考察

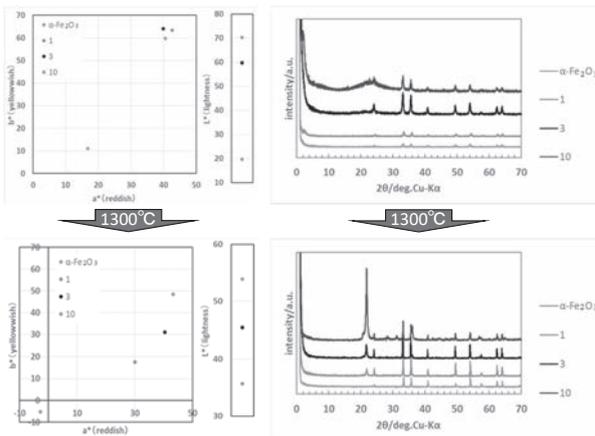
実験1について



1300℃



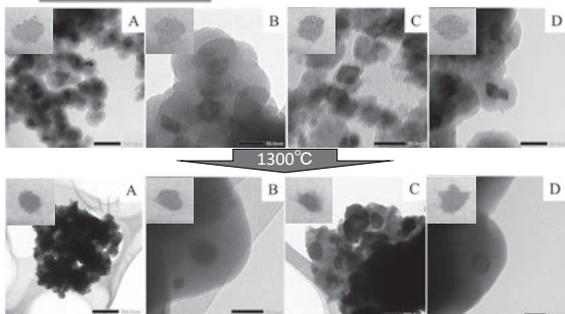
反応1回(以下: サンプル1)では、膜厚は約8nmであったが、反応3回(以下: サンプル3)では約10nmと増加し、反応10回(以下: サンプル10)では約60nmと大幅な膜の成長が確認され、反応回数が増えるにつれ粒成長が抑制されている。



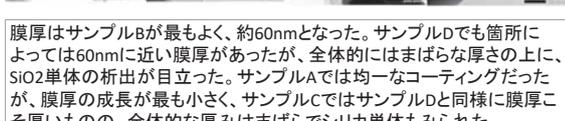
各サンプルL*a*b*値の大きい向上が見られたが、サンプル10でのみ、XRDにメソポーラス構造に見られる特殊なピークが確認された。

各サンプルのa*, b*, L*の値は非常に高い。その中でも、サンプル10のa*値は減少は確認できず、メソポーラス構造は見られなくなっていた。

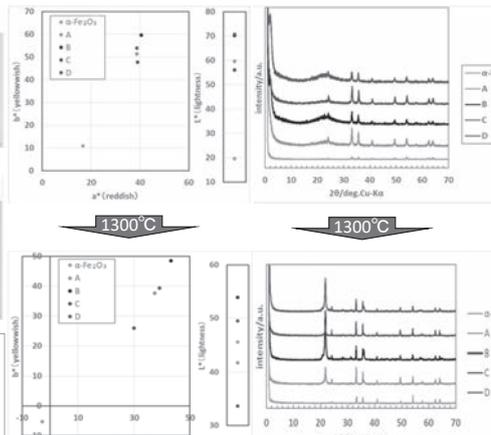
実験2について



1300℃



膜厚はサンプルBが最もよく、約60nmとなった。サンプルDでも箇所によっては60nmに近い膜厚があったが、全体的にはまばらな厚さの上に、SiO₂単体の析出が目立った。サンプルAでは均一なコーティングだったが、膜厚の成長が最も小さく、サンプルCではサンプルDと同様に膜厚こそ厚いものの、全体的な厚みはまばらでシリカ単体のみみられた。



CTABの総量が多いほどa*, b*, L*値は増加する。また、TEOSを分けて投入したサンプルのほうがa*, b*値が高くなる。

CTABの総量が多いほどa*, b*, L*値の減少を防いだ。また、TEOSを分けて投入したサンプルのほうがa*, b*, L*値の減少を防いだ。

まとめ

- 実験1から、SiO₂膜厚は厚いほど耐熱性は向上し、反応時間10日でa*値の向上は限界となることが分かった。
- 実験2から、均等なSiO₂膜成長にはCTAB、TEOS共に分割して投入する必要があることが分かった。

有田陶磁器のラマン分光分析

(¹佐賀大学大学院工学系研究科、²有田窯業中学校)

海野 雅司*¹、江崎 雅允¹、嘉村 翔太郎¹、松尾 英之²、藤澤 知績¹

e-mail: unno@cc.saga-u.ac.jp

緒言

ラマン分光法は気体、液体、固体などさまざまな形態の試料について、分子や結晶、ガラス等を構成する原子の振動を観測する振動分光の一つである。ラマン分光はさまざまな分野で応用されているが、非破壊、非接触で高感度な微小分析が行えることから、美術品や遺跡の顔料分析等にも活用されている。陶磁器分野において、ラマン分光法は陶片や素地、発掘品の評価などに活用されてきたが、未だ研究例は少ない。そこで、我々は陶磁器の分析に適した顕微ラマン分光装置を開発し、その有効性を示してきた[1]。しかし古い陶片などが測定対象の場合、可視光(532 nm)を励起光源とした測定では試料からの蛍光のためラマン測定が困難なことが明らかとなってきた。そこで我々は試料からの蛍光の影響を受けにくい近赤外光(785 nm)を励起光源としたラマン分光装置を用いた分光解析を行ってきた。特に本研究では、赤上絵具のラマン分光分析を試みた。

ラマン分光法

ラマン分光法は光の非弾性散乱に基づく分光法で、物質にエネルギー $h\nu_L$ (h はプランク定数、 ν_L は光の振動数)の光を照射したときの散乱光を観測する。散乱光の多くはエネルギーを変えず(弾性散乱)にレイリー散乱(ν_L)となるが、一部は試料と入射光の電場との相互作用によって振動数に変化したラマン散乱光(ν_S)となる。このとき入射光と散乱光の振動数の差($\nu_L - \nu_S$)がラマンシフト(通常は波数 cm^{-1} の単位で表す)と呼ばれ、分子または結晶に固有の振動数(ν_M)に対応する。従って、試料に照射したレーザー光からの散乱光を観測し、その振動数と強度を調べることで分子や結晶などの振動に関する知見が得られる。振動スペクトルは分子構造や結晶構造に敏感であり、ラマンスペクトルを解析することで試料分子の同定などをすることができる。

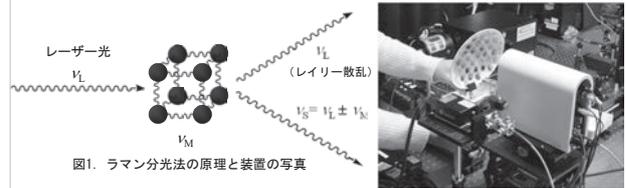


図1. ラマン分光法の原理と装置の写真

赤上絵具のラマンスペクトル

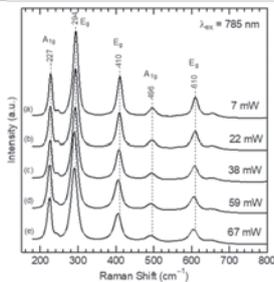


図2. 赤上絵具のラマンスペクトル。焼成温度800°Cの赤上絵具試験体、励起波長785nm。

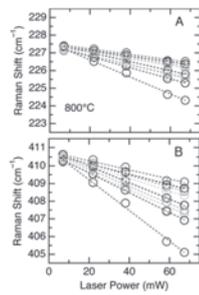
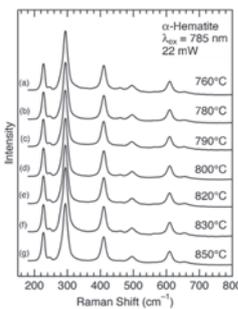


図3. 複数の測定点で測定したα-ヘマタイトのラマンバンドの波数に対するレーザー光強度の効果。励起波長785nm。

赤上絵具 (EXA1001) を用いた試験体 (焼成温度800°C) についてラマンスペクトルを測定した(図2)。200~700 cm^{-1} にα-ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) に帰属されるラマンバンドが観測され、ラマンスペクトルを測定することで、顔料成分を非破壊で同定できることがわかった。

図3に示したように、α-ヘマタイトのラマンバンドは測定に用いるレーザー光強度を大きくすると低波数シフトした。この波数変化はレーザー光による加熱効果が原因だと考えられ、測定点(測定箇所)によって異なった依存性を示した。しかし、低レーザー光強度では測定点による違いは見られなかった。

焼成温度の効果



赤上絵具のラマンスペクトルに対する焼成温度の効果を検討した結果を図5に示した。焼成温度を変えてもα-ヘマタイトのラマンスペクトルは有意な変化を示さなかった。焼成温度は655 cm^{-1} のLOモードにもほとんど影響せず、このラマンバンドがベンガラの種類の違いを示すプローブとして有用であることが支持された。



図5. 焼成温度を変えて作成した赤上絵具試験体のラマンスペクトル。焼成温度760°C~850°C。レーザー光強度22mW、励起波長785nm。

ベンガラの種類による違い

赤上絵具 (EXA1001) と3種類のベンガラ(桜太陽、森下、錦竜)を用いた試験体(焼成温度820°C)についてラマンスペクトルを測定した。未焼成のベンガラについても測定を行った。

ベンガラの種類が異なっても観測されるラマンバンドは概ね類似していた。しかし、α-ヘマタイトの格子欠陥に由来するラマンバンド(655 cm^{-1} 、光学縦LOモード)には波数や強度などに違いが見られた。このLOモードの違いはベンガラの種類を区別するマーカーになる可能性が示唆された。

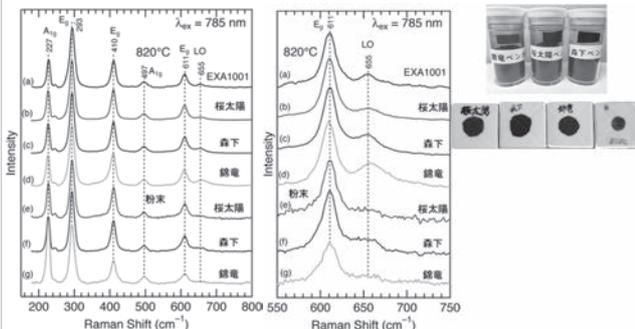


図4. ベンガラの種類とα-ヘマタイトのラマンスペクトル。赤上絵具 (EXA1001) と3種類のベンガラ(桜太陽、森下、錦竜)を用いた試験体(焼成温度820°C)、励起波長785nm。

陶片のラマンスペクトル

1650~1810年代の古陶磁陶片について、赤上絵具のラマンスペクトルを測定した。655 cm^{-1} のLOモードの強度やバンド位置(波数)、形状は陶片により異なり、ベンガラの産地や種類の違いを反映している可能性が示唆された。

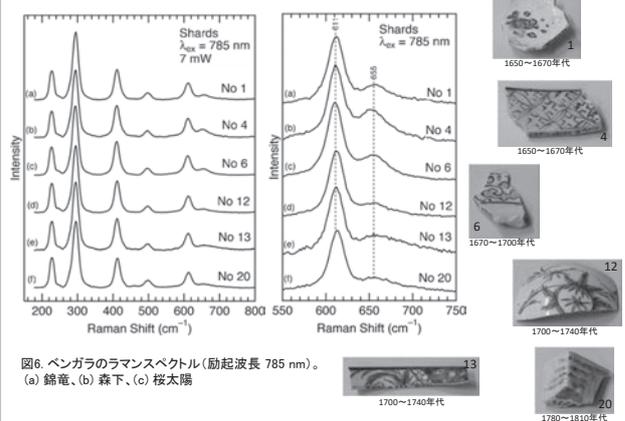


図6. ベンガラのラマンスペクトル(励起波長785 nm)。(a) 錦竜、(b) 森下、(c) 桜太陽

参考文献

[1] 松尾, 海野, セラミックス 51, 550-552 (2016)

まとめ

- ・古陶磁器など蛍光を示す試料が測定対象の場合、励起光として近赤外光(785 nm)を用いた測定が有効
- ・ラマンスペクトルの測定から上絵具の顔料成分を特定可能
- ・赤上絵具(α-ヘマタイト)のラマンバンドのピーク位置(波数)はレーザー光強度に依存
- ・655 cm^{-1} 付近のLOモードは赤上絵具の原料(ベンガラ)の種類や産地などの特定に使える可能性

泉山鉱石の再生および弾性膜を用いた粒子回収プロセス提案

佐賀大学 日種隆敬、三好麻香、川喜田英孝*

泉山鉱石 再生プロセスの提案(日種隆敬)

動機: 泉山鉱石の利用 → スラリーの分散性が重要 SO_4^{2-} による影響 → 鉱石からの溶出する SO_4^{2-} の除去あるいは溶出の抑制 が必要

泉山鉱石のスラリーの特性

スラリー濃度: 280 g-固体/L-スラリー, スラリーpH 4.485
スラリー中のSの濃度(3 Mの硝酸(9 mL)で3日間スラリー(1 mL)を反応させ浸出、ICPでSの濃度を測定)
→スラリー1 g中に 4.6×10^{-2} gのSが含有

産業技術センターによる化学分析@鉱石中

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	total
泉山珪土	77	15	0.7	0.005	0.04	0.06	0.06	4	96
新処理 泉山珪土	76	15	0.23	0.06	0.18	0.08	0.09	4.4	96

*藤 靖之他 佐賀県産業技術センター 平成29年度 研究報告書

スラリー溶液を精密ろ過膜(孔径0.45 μm)でろ過 → ろ液を分析

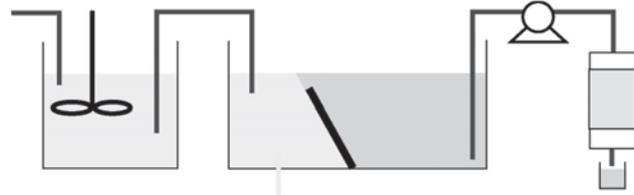
スラリー部分	Al [ppm]	Fe [ppm]	S [ppm]	Si [ppm]
ろ過前	0	0	340	412
ろ過後	0.67	0	310	37

提案プロセス

Sの浸出
スラリー溶液と水を混合

スラリー沈降
@セトラ槽

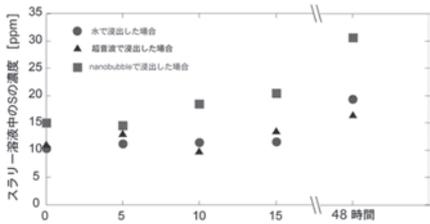
樹脂充填カラムへの
洗浄水の透過・除去



外部への洗浄完了スラリーの取り出し

水・ナノバブル水によるスラリーのSの浸出

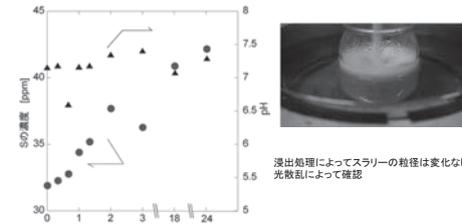
スラリー溶液 5 mL + 水あるいはナノバブル 20 mL, 室温(18°C), 遠心分離で固液分離
超音波(Branson 3800) 20分間照射
ナノバブル発生装置: 株式会社ワイビーエム、ファビー10



2日間でスラリーの25%のSが浸出

攪拌型スラリー溶液からのナノバブルを用いたS浸出

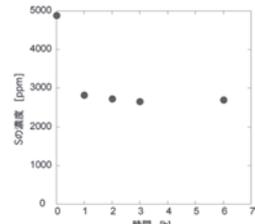
300 mL, ナノバブル溶液 270 mL, スラリー 30 mL
攪拌速度 200 rpm, 翼 5 cm, 高さ 3.5 cm, 溶液 7 cm, 操作の幅横 7 cm, 303 K



連続的なSの浸出を確認、pHはほぼ一定

イオン交換樹脂を用いたSの吸着

モデルS液 Na₂SO₄ 溶液 pH 12, 樹脂 WA30(三菱化学製, 官能基 三級アミン)を使用
樹脂 1 mL(メスフラスコ), 樹脂重量 0.568 g-wet, 0.233 g-dry, 50 mL,
温度303 K, shaker 150 rpm



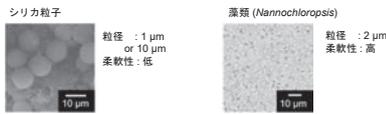
三級アミンにSO₄²⁻が吸着

弾性膜を用いた粒子回収プロセスの提案(三好麻香)

さまざまな形状やサイズの粒子を膜などで分離 → ろ物の回収



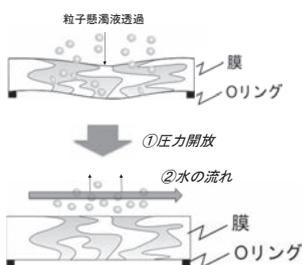
対象粒子



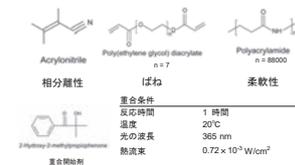
透過装置



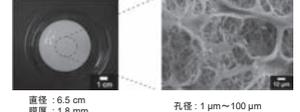
圧力の開放による弾性膜のろ物の浮上



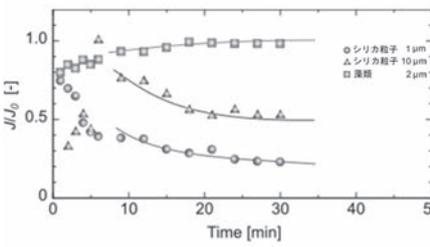
光重合法によって弾性膜を調製



調製した平膜

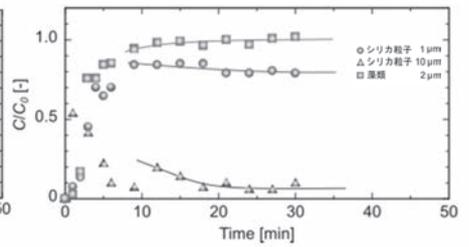


水の透過性



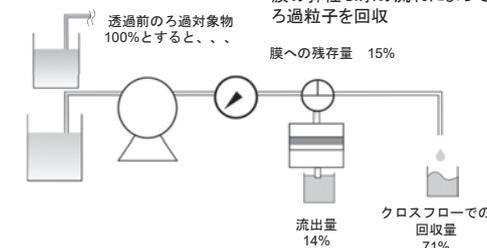
シリカ粒子を膜で捕捉すると水の透過性も低下

粒子の捕捉性



1 μmのサイズのシリカ粒子のみ膜を透過

ろ過対象物: シリカ粒子 10 μm



今後の予定

- 1 泉山鉱石再生プロセスの構築 連続処理の方法を提言
- 2 新規な粒子分離方法の提案

*kawakita@cc.saga-u.ac.jp



多孔質セラミックス磁器へのエラストマー充填方法の検討

佐賀大学理工学部機能物質化学科 大崎俊輔 大石祐司 成田貴行

Introduction

セラミックス磁器の性質

Advantage

耐熱性及び耐摩耗性に優れる
金属などに比べ軽い

Disadvantage

外部からの衝撃で割れやすい
熱伝導率が大きく熱くなりやすい

欠点の改善のために

衝撃吸収力 & 低熱伝導率

◎セラミックス磁器内部にエラストマーを充填することを着想

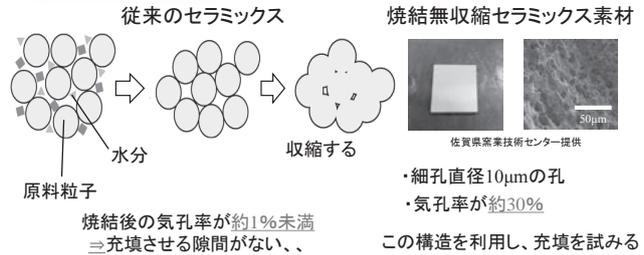


エラストマー 熱伝導率: 0.10 ~ 0.20 W/(m·K)
セラミックス磁器 熱伝導率: 1.5 ~ 6.0 W/(m·K)
熱伝導率の比較

割れにくい
熱が伝わりにくい
画期的なセラミックス製品

研究背景

なぜ充填が可能なのか？

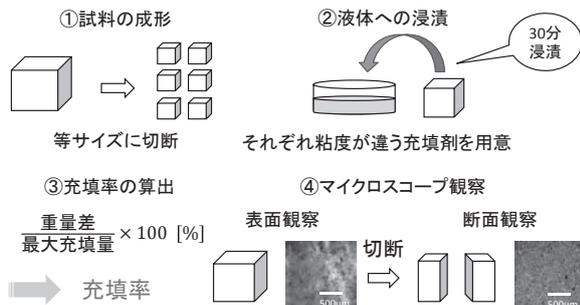


本研究の目的

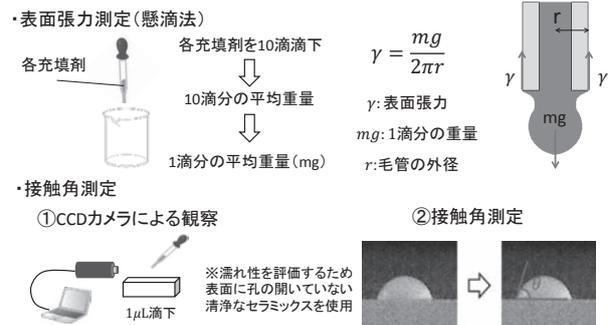
- I. 粘度の違いによる充填率への影響
 - II. 表面張力及び接触角の違いによる充填率への影響
- どちらが充填率への寄与が大きいかを解明する

Experiments

I. 粘度の違いによる充填率への影響



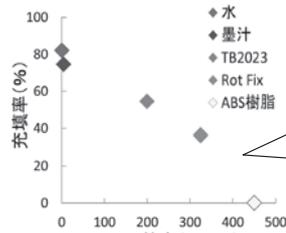
II. 表面張力及び接触角の違いによる充填率への影響



Result

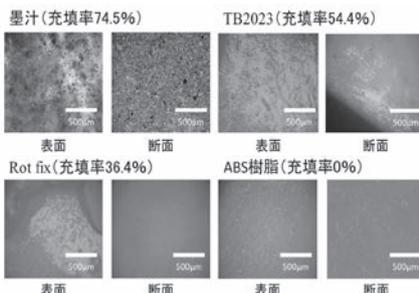
I. 粘度の違いによる充填率への影響

充填剤	粘度 (mPa·s)	充填率 (%)
水	1.0	82.0
墨汁	5.0	74.5
TB2023	200	54.4
Rot Fix	325	36.4
ABS樹脂	450	0



※TB2023及びRot Fixはエポキシ樹脂で、専用の硬化剤と混合させると硬化する。

デジタルマイクロスコープによる観察像



デジタルマイクロスコープ VHX-900 (KEYENCE)

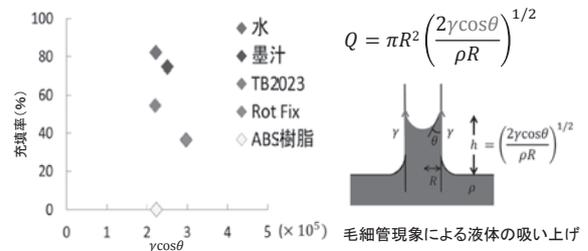
セラミックス内の気孔を真っすぐな円管として考えると、

$$\text{ハーゲンポアズイユ式 } Q = \frac{\pi R^4}{8\mu} \left(\frac{\Delta P}{L} \right)$$

グラフより、充填率(=液体流量Q)が粘度による影響を強く受けていることが示唆される。

⇒ 充填率は充填剤の粘度に大きく左右される。

II. 表面張力及び接触角の違いによる充填率への影響



グラフより充填率と $\gamma \cos \theta$ との間に相関は見られなかった
⇒ 表面張力及び接触角の充填率への影響の寄与は小さい

Conclusion

充填率は、充填剤とセラミックとの親和性に比べ、充填剤の粘性に影響を大きく受けることがわかった。

Next Plan

・エラストマーが充填された試料の破壊特性及び熱伝導特性の評価を行う。

リサイクルマテリアルを用いた低環境負荷型藻礁の作製と設置・モニタリング

佐賀大学 根上武仁、西日本工業大学 山本健太郎、
(有)福岡窯材 溝口直敏、佐賀大学 理工学部 鳥湯愛美

背景

- 産業関連分野における廃棄物
- ・陶磁器廃材：大半は埋め立て処分され、再利用が進んでいない。
- ・廃石膏型枠：管理型処分場での処理が必要であり、リサイクル・リユースが強く望まれる。
- ・廃素焼き材：陶磁器の焼成の際に、割れや変形が生じたものが廃棄される。大半は埋め立て処分される。

目的

- 廃陶磁器と廃石膏型枠のリサイクルの促進
- 沿岸海域の環境改善
- ・リサイクルマテリアルを主材とした低環境負荷型藻礁の開発 (handyknoble、早期破壊型) ・設置・モニタリング

材料

主材：陶磁器破砕片 (粒径4mm以下)、再生石膏
補助材：セメント、鉄粉
その他：廃素焼き片、火山灰、流動砂 (木質バイオマス由来) 等

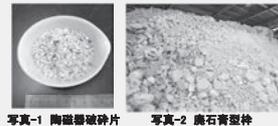


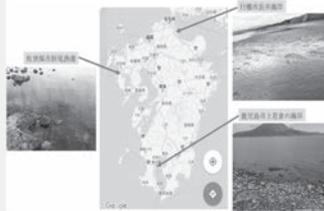
写真-1 陶磁器破砕片 写真-2 廃石膏型枠

実施した試験

溶出試験 (環境庁告示46号(有害物質の溶出確認))、一軸圧縮試験 (力学強度の確認)、海中への設置とモニタリング

藻礁の設置場所

鹿児島市 (鹿児島市吉野町)
佐世保市 (佐世保市針尾東町)
行橋市 (行橋市長井)



配合条件と一軸圧縮強さ

	K-1	K-2	S-1	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
火山灰 (%)	29.9	30.8	—	—	—	—	—
再生石膏 (%)	23.9	24.6	27.2	25.6	17.0	25.3	25.3
水 (%)	13.4	13.8	14.4	15.1	18.0	16.2	16.8
廃陶磁器 (%)	17.9	18.5	58.4	54.8	61.1	18.3	18.2
高炉セメント (%)	11.9	12.3	0.0	4.5	3.9	4.4	4.0
廃鉄粉 (%)	3.0	300g (表面に塗付け)					
流動砂 (%)	—	—	—	—	—	35.8	35.7
一軸圧縮強さ qu (MPa)	2.6	3.5	0.3	5.6	3.1	2.2	1.8

※試験番号K：鹿児島市に設置
※試験番号S：佐世保市に設置
※試験番号Y：行橋市に設置

- 一軸圧縮強さについては、いずれも、3MPa以上であり、運搬の際に十分な強度が得られている。

モニタリング結果

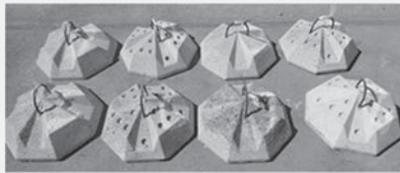


写真-3 設置直前 (鹿児島市)

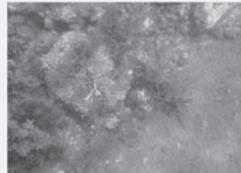


写真-4 設置後1年 (K-1)



写真-5 設置後1年 (K-2)

- 鹿児島市設置分(写真4~7)
※設置後数ヶ月で、ホンダワラ類、ウミウチワなどの活着を確認
- ※設置後の海藻活着以降、破壊の進行もあり、周辺の自然石と区別し難い状態となっている。一度海藻が活着すると、海藻が濡れる季節を過ぎても、再度海藻の活着が見られた。
- ※セメント配合割合が少ない場合(重量比で2%以下)、設置した藻礁は破壊が進み、消失した。



写真-6 設置後4年 (K-1)



写真-7 設置後4年 (K-2)



写真-8 設置直後 (S-1)



写真-9 設置後6か月 (S-1)

- 佐世保設置分(写真8~9)
※セメント配合量が少なく、藻礁の表面が削れ易いため、6ヶ月までしか確認できなかった。

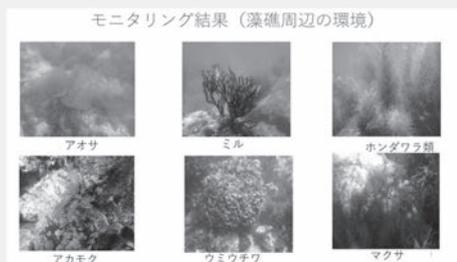


写真-10 設置直後 (Y-1~4)



写真-11 設置後11か月 (Y-1)

- 行橋市設置分(写真10~11)
※行橋市の設置場所は、遠浅の砂浜海岸である。一部にアオサ類の活着が確認できたが、ホンダワラ類活着はほとんど見られなかった。
- ※フジツボ、カラクモガイ等の活着を確認した。
- ※砂地への設置のため、時間の経過に伴い、砂に埋もれていくことがわかった。3ヵ月程度で、定期的に掘り出しが必要である。
- ※鹿児島や佐世保に設置した場合とは異なり、潮汐の影響で、乾湿の繰り返しを受ける。このため、破壊の進行が早まると推測される。



まとめ

リサイクルマテリアルを用いた低環境負荷型藻礁を開発できた。従来よりも海藻の活着が良く、陸域での環境負荷低減と沿岸海域での環境改善が期待できる。



亜鉛結晶釉におけるWillemite結晶成長の制御

佐賀大院工

梅野翔太, 稲田隼也, 矢田光徳, 渡孝則

序論

釉とは陶器や磁器の表面に施したガラスのことである。また釉は、陶磁器の表面を平滑にするこでの表面保護や圧縮応力による強化を担う。



Fig. 1 釉の応用例

釉は原料の配合割合や焼成条件により、性質が変化する。透明釉, 乳濁釉, マット釉, 結晶釉が挙げられる。

結晶釉とは、釉中の結晶がはっきり目視できる釉のことであり、芸術性を付与する。一般に、結晶釉は亜鉛結晶釉である Zn_2SiO_4 や Diopside 結晶釉である $CaMgSi_2O_6$ などが用いられる。しかし、結晶釉には問題点が存在する。結晶析出における位置や大きさは偶発的である。そのため、結晶成長の制御が求められている。

本研究

本研究では、亜鉛結晶釉におけるWillemite結晶成長の制御を行った。結晶成長における問題点は位置と大きさの2つである。今回はそれぞれFig. 2の方法で検討した。

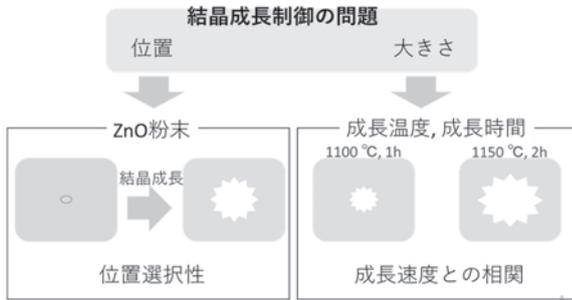


Fig. 2 位置と大きさの制御

実験

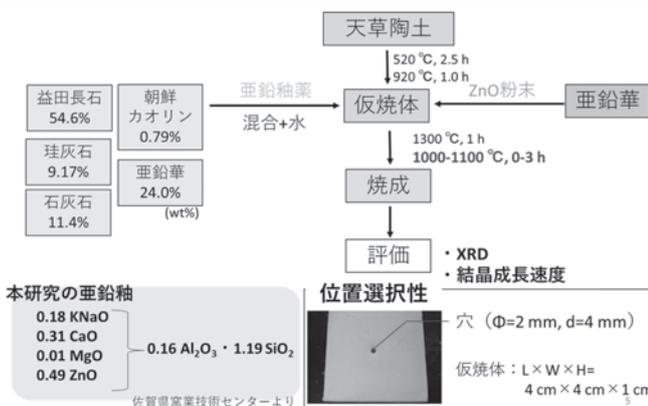


Fig. 3 フローチャート

焼成条件は100℃/1hで1300℃まで昇温し、1h保持を行う。そこで、釉を均一にし、1000-1150℃, 0-3hの条件で結晶成長保持を行うことにより検討を行った。

異なる結晶成長温度, 結晶成長時間の影響

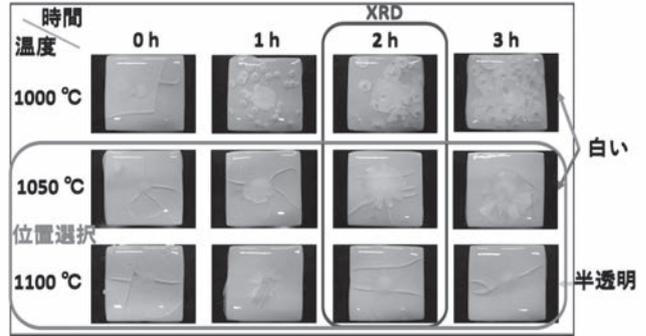


Fig. 4 焼成条件ごとの焼成体

高温では、結晶析出の位置選択性を示した。また中心は板状を示しているが、末端(自然発生)では針状を示す。さらに1100℃の高温では、比較的針状を示した。

X線回折測定

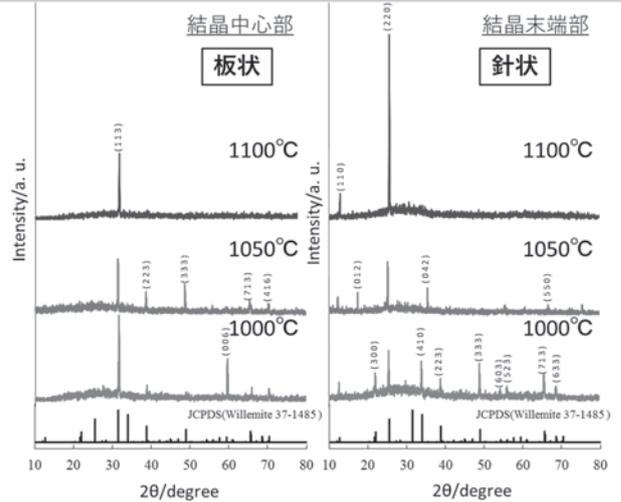


Fig. 5 結晶成長2時間保持試料のXRD

結晶形態の違いにより、中心部では(h h 3)面, 末端部では(h h 0)面に配向していた。また高温のほうが強く配向した。

結晶成長速度の検討

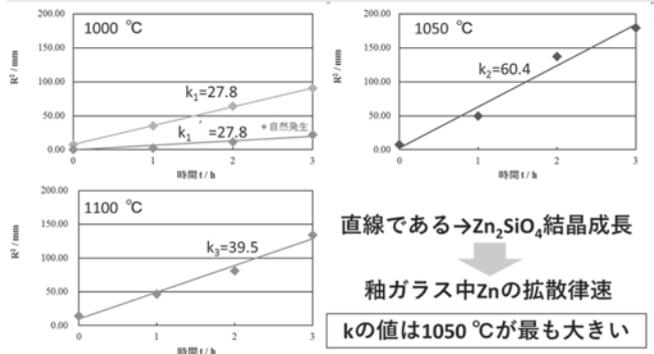


Fig. 6 各試料の結晶半径Rと時間の関係

結論

今回、亜鉛結晶釉におけるWillemite結晶成長の制御を行った。結晶成長温度が1050, 1100℃のときは位置選択的に結晶析出が見られた。また、1050℃がもっとも成長速度が大きかった。

謝辞: 本研究は、科研費18K00239の助成を受けたものである。

有田町と波佐見町における窯業関連産業の構造比較

肥前セラミック研究センター（芸術地域デザイン学部） 西島博樹

近年における有田町窯業関連事業の推移（従業者4人以上）

年	事業所数 (件)	H16比 (%)	従業者数 (人)	H16比 (%)	製造品出荷額 (万円)	H16比 (%)	1事業所あたり 従業者数(人)	1事業所あたり 出荷額(万円)
平成16年	113		1,664		1,314,275		14.7	11,631
平成19年	94	83	1,518	91	1,215,122	92	16.1	12,927
平成22年	80	71	1,355	81	1,164,338	89	16.9	14,554
平成26年	70	62	1,195	72	1,074,973	82	17.1	15,357

出所：経済産業省「工業統計調査」、有田町資料により筆者作成。

近年における窯業関連事業の推移

有田町ではこの10年間における事業所数の減少率が38%であるのに対して、出荷額の減少率は18%にとどまっている。これは、窯業関連事業者の大規模化傾向を示している。1事業者当たりの従業者数はこの10年間で14.7人から17.1人へ、同出荷額は11,631万円から15,357万円に増加している。

波佐見町でも窯業関連事業者の大規模化傾向が表れている。1事業者当たりの従業者数は平成16年10.6人から平成26年13.5人へ、同出荷額は5,978万円から8,388万円に増加している。

近年における波佐見町窯業関連事業の推移（従業者4人以上）

年	事業所数 (件)	H16比 (%)	従業者数 (人)	H16比 (%)	製造品出荷額 (万円)	H16比 (%)	1事業所あたり 従業者数(人)	1事業所あたり 出荷額(万円)
平成16年	144		1,528		860,842		10.6	5,978
平成19年	109	76	1,252	82	692,151	80	11.5	6,350
平成22年	84	58	1,067	70	591,579	69	12.7	7,043
平成26年	76	53	1,027	67	637,507	74	13.5	8,388

出所：経済産業省「工業統計調査」、波佐見町資料により筆者作成。

陶磁器産業のウエイト

有田町における陶磁器産業のウエイトは、事業所数で61.9%、従業者数で51.6%、出荷額で36.3%となっている。波佐見町では、事業所数で93.3%、従業者数で82.7%、出荷額で71.2%である。有田町、波佐見町ともに、町の製造業が陶磁器産業に大きく依存している実態が数字上に明確に表れている。

両町を単純に比較すると、波佐見町における陶磁器産業のウエイトがかなり高くなっているが、これは波佐見町の調査が全数調査であるのに対して、有田町の調査対象が従業者4人以上の事業所であるという統計上の要因による。

有田町における陶磁器産業のウエイト(平成26年)

事業所数(件、%)			従業者数(人、%)			出荷額(百万円、%)		
製造業全体	窯業	ウエイト	製造業全体	窯業	ウエイト	製造業全体	窯業	ウエイト
113	70	61.9	2,318	1,195	51.6	29,643	10,750	36.3

出所：経済産業省「工業統計調査」、有田町資料により筆者作成。注：従業者4人以上の事業所

波佐見町における陶磁器産業のウエイト(平成20年)

事業所数(件、%)			従業者数(人、%)			出荷額(百万円、%)		
製造業全体	窯業	ウエイト	製造業全体	窯業	ウエイト	製造業全体	窯業	ウエイト
400	373	93.3	2,098	1,736	82.7	11,109	7,905	71.2

出所：経済産業省「工業統計調査」、波佐見町資料により筆者作成。注：全事業所調査

陶磁器産業における零細事業者のウエイト

波佐見町では、全事業者のうち75.6%が従業者3人以下の零細事業者で占められている。だが、従業者数でみれば零細事業者のウエイトは全体の36.7%、その出荷額のウエイトは23.2%を占めるに過ぎない。この事実、窯業関連事業者の二重構造を示している。すなわち、大多数を占める零細事業者と、相対的に多くの従業員を雇用して大量生産を実現した少数の中・大規模事業者である。

波佐見町陶磁器産業における零細事業者のウエイト

事業所数			従業者数			出荷額(万円)		
全事業者	零細事業所	ウエイト	全事業者	零細事業所	ウエイト	全事業者	零細事業所	ウエイト
373	282	75.6	1,736	637	36.7	790,503	183,117	23.2

出所：波佐見町役場資料、経済産業省「工業統計調査」により筆者作成。注：従業者3人以下の事業者を零細事業者とした。

有田・伊万里焼産地における事業者規模別ウエイト(平成22年)

従業者数		1人	2人	3人	(3人以下)	4人	5~10	11~20	21~30	31人以上	(4人以上)
ウ エ イ ト (%)	窯元	3.9	11.6	14.0	(29.5)	7.0	34.1	16.0	7.0	6.4	(70.5)
	陶土業	9.1	22.7	27.3	(59.1)	13.6	18.2	9.1			(40.9)
	型製造業	46.2	23.1	7.7	(77.0)	15.3	7.7				(23.0)
	生地製造業	23.8	45.2	11.9	(80.9)	9.5	9.6				(19.1)
	絵付け業	30.4	43.5	17.5	(91.4)	4.3	4.3				(8.6)
	合計	13.3	22.9	14.6	(50.8)	8.3	23.8	9.6	4.2	3.3	(49.2)

出所：佐賀県農林水産商工本部商工課『平成22年度 伊万里・有田焼産地市場創出等調査事業 調査報告書』(平成23年3月)により筆者作成

事業者規模別ウエイト

零細性が特に際立っているのは、型製造業、生地製造業、絵付け業の3業種である。僅か1人で事業を営んでいる割合がもっとも高いのは型製造業者であり、全体のほぼ半数に迫っている(46.2%)。絵付け業者は、3人以下が91.4%と高い比率を示している。

これら3業種に対して、比較的規模が大きいのは窯元であり、従業者3人以下の窯元は3割程度に過ぎない。だが規模が大きいといっても、他の産業と比較すれば間違いなく中小規模の部類に属する。

肥前窯業圏ブランディング研究

◆研究目的

2016年に佐賀・長崎両県にまたがる肥前窯業圏が『日本磁器のふるさと 肥前～百花繚乱のやきもの散歩～』として日本遺産として認定された。佐賀県の武雄市、唐津市、嬉野市、伊万里市、有田町と長崎県の佐世保市、平戸市、波佐見町である。

2つの県をつなぐ陶磁文化地域を大切にしながら、窯業産業の活性化と他の産業とのコラボレーションを含む地域経済活性化にどのようにつなげていくかを地域ブランディングというマーケティングの視点から考察する。

◆地域ブランドの先行研究

Place Marketing

Place Marketingとは、地域の課題を解決するために、「インフラ」「アトラクション」「イメージと質」「住民」という4つのマーケティング要素に対して改善していくことである。その主体は、市民、経済界、自治体であり、低迷、衰退した地域のターゲット市場を明らかにし、マーケティング活動を行うことによって再活性化を図ろうとするものである。

Ashworth and Voogd(1990) Kotler, Haider and Rein (1993)

地域ブランド

地域ブランドとは「魅力ある地域資源に相対的稀少価値を付与する仕組みをどう構築するか」(青木幸弘2000)という観点からの地域の農水産物や加工品などの外部へのブランド化、また商業集積地や観光地などの内部へのブランド化であり、従来型の「特産品」や「観光」の開発ではなく、「モノ」や「空間」、そして「人びと」の深い交流の中から新たな可能性を模索するものである。

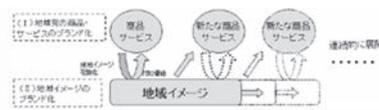
青木幸弘2000、関清博・及川幸徳2006

Place Branding

Place Brandingとは、市町村や地方、国の経済的、文化的発展のために、ブランド戦略および他のマーケティング技法や考え方を適用することである。

地域の価値を創造し、それを内外にアピールすることで対内的信用と各種の対外的成果を得るためのブランド構築を行うことによって、地域内外あるいは国際市場での競争に対応しようとする。

Dinnie (2004) , Aitken and Campelo (2011) , Anholt (2003, 2007)



「地域ブランドの概念図」 経済産業省

◆地域ブランドの特徴

ブランド付与対象となる地域の多様性と多義性

地域ブランドの対象は、都市、地域、国などどこにするのか？行政区で考えていいのか？歴史的背景は？などの多義性を考慮する必要がある。place, nation, country, region, city? (Hanna and Rowley 2011) 小林 2014, 2016

ブランド構築の目的において、地域に求めるモノ・コトが異なるという多義性を考える必要がある。(Hanna and Rowley 2007) 小林 2014, 2016

ブランドとしての地域の公共性

ビジネスにおけるブランドは独占的使用権が認められているが、地名は排他的使用権が認められず、公共的性質を有する。

(中村2005、阿久津・天野 2007 小林2014 2016)

地域ブランド構築の多主体性

市民、経済界、自治体など多主体で構成されており、地域ブランディングの際の意思決定や行動においてビジネスと異なる。

Kotler, Haider and Rein (1993)

地域の特異性

「モノ」のブランド化にはない特異性が存在する。ブランディングの「場」として、ブランディングの「対象」としての地域性という2面性の問題がある。青木2008

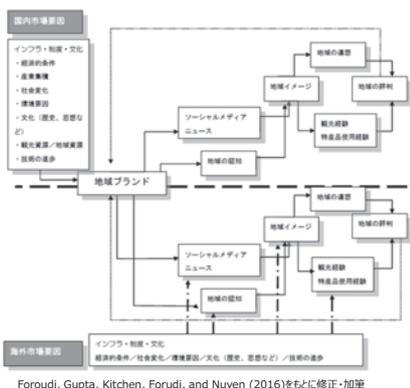
地域資源や地域への愛着や思い

地域ブランド構築においては、「メーカーや消費者の思い」(田村2011)や「地域への誇りや愛着の創造」(和田ほか2009)ということが重要になる。

◆肥前窯業圏における地域ブランディングとまちづくりにおける理論的フレームワーク

肥前窯業圏における窯業産業を中心とする地域ブランド研究として3つの方向性を提示する。地域ブランディングを市場要因から分析する研究(図2)、その地域ブランドのグローバル化の最適パスを考察研究(図3)と肥前窯業圏におけるブランディングの方向性とまちづくり(図4)

図2 地域ブランディングにおける国内外の形成要因と促進要因モデル



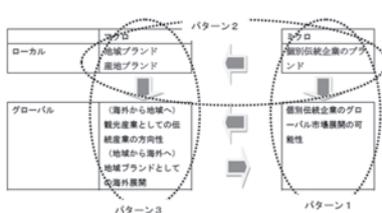
Foroudi, Gupta, Kitchen, Forudi, and Nuyden (2016)をもとに修正・加筆

地域ブランドの形成過程を国内と海外とにわけ、その要因と形成過程のなかでの重要なファクターを明らかにする。そのひとつとして、国によって活用されるソーシャルメディアには違いがあり、そのような違いが地域評判や地域連想に違いを生み出している。

◆地域ブランドとしての視点

地域ブランドの構築においては企業ブランドとはことなり、意思決定に多主体構造をもつ。またそのブランドを教授する側も消費者、観光客、来訪者、住人などさまざまなニーズをもった対象者が存在する。今回、提示した3つも理論的フレームワークは従来のマーケティング論、グローバル・マーケティング論、ブランド論をベースとして地域ブランド構築に必要なファクターを明らかにできるものとして提示した。これらのモデルをもとに、今後、肥前窯業圏を対象とした実証研究を行う予定である。

図3 窯業産業を中心とする地方から海外へグローバルパス



窯業産業の地域ブランド形成において地方から海外へとグローバルパスモデルである。第1のパターンは、個別企業の海外展開である。

第2のパターンはミクロ的な企業のブランドから産業集積として捉え、その伝統産業を中心とする地域ブランドの方向性の議論として、地域における産業としての位置づけの見直し、地方からグローバルへとパスモデルである。

第3のパターンは窯業産業にとどまらず、地域ブランドとしてさまざまな産業とのコラボレーションをもとにグローバル展開を考えるモデルである。従来のグローバル・マーケティングの枠組みを依拠しながら、地域ブランドが世界市場に展開する時のグローバルパスモデルとして示した。

図4 肥前窯業圏におけるブランディングの方向性とまちづくり



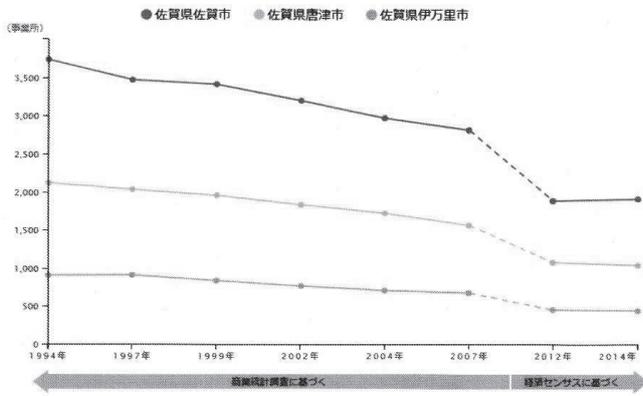
青木 (2008)をもとに修正・加筆

地域ブランド構築には「送り出すブランド」と「招き入れるブランド」がある。青木氏のモデルをベースに窯業産業における地域ブランド構築の要因を示した。「送り出すブランド」では地域外の消費者や音連れたことのある観光客が求めているものを提供することが求められるが、「招き入れるブランド」では、その地域に住む住民満足をつみだす暮らしやすい、すみやすい環境づくりとその地域を訪れた観光客や来訪者の求めるものの提供が重要である。



佐賀県各市の小売構造

図1 佐賀県各市の小売商店数の推移



出所：RESAS。商業統計表、経済センサス各年盤

同じである。図2は図1で対象とした3市の飲食料品小売1店舗当たり販売額は上昇傾向で推移してきた。これは県内の他の市町村でも同様の傾向である。飲食料品に限定したのは佐賀市の全小売店での長期データが市町村合併の影響で採れないためだが、他の業種の小売店を含めても類似の傾向がある。

しかし零細な小売店は新しくできた大型店に取って代わられているばかりではない。卸と小売を分離できないデータではあるが、開業年別の商店数割合をみると開業年の古い店舗の残存率が相対的に高いことがわかる。唐津市や

図2 佐賀県各市の飲食料品小売店舗当たり年間販売額の推移

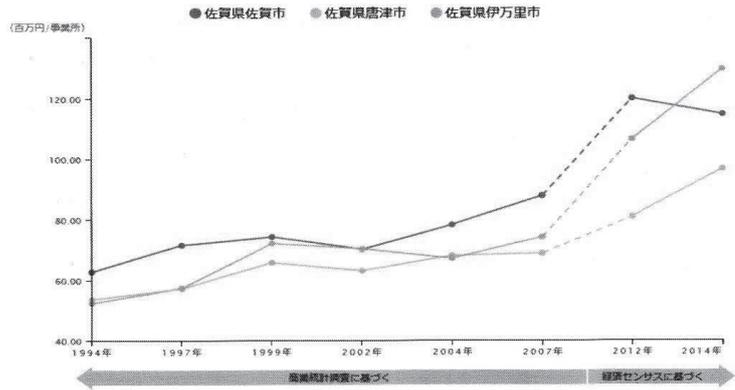
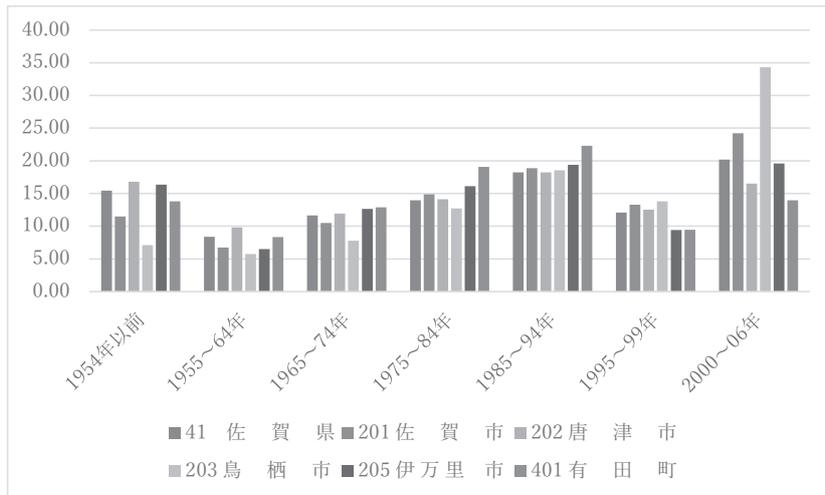


図3 佐賀県各市の開設年月店舗数割合



出所：事業所統計

注：事業所統計が経済センサスに統合されたため近年のデータはない。

自治体名の前の番号は事業所統計での自治体番号

伊万里市は54年以前に開業した店舗の割合が県平均より高い。鳥栖市では逆に近年開業した店舗の割合が高くなる。このように都市の性格により異なった傾向を示していることがわかる。

しかしこのデータは卸売商店が含まれており、また小売での細かい業種を分類することができない。業種によって異なった傾向が示される可能性はあるが、センサスデータを利用するのは、この点を明らかにすることは難しい。

大型店の増加によって影響を受けた小売店がどの業種でどの地区であったのかをより詳細に分析するためには、異なったデータ利用と分析手法が必要とされる。



橋渡型ソーシャル・キャピタル形成に果たす学生の関与

—有田町うちやま百貨店ででの連携を通して—



佐賀大学芸術地域デザイン学部 山下 宗利

問題設定

地域創生に果たす学生の関与

- ・地域資源の発掘と再評価
- ・地域活性化におけるよそ者、若者、バカ者としての学生

実践の場としての地域

- ・新たな活力の必要性
- ・共有できる目標の存在
- ・教育の場

学生の活動の期待される成果

- ・ソーシャル・キャピタルの蓄積
- ・交流の深化
- ・地域活性化への寄与

背景

地域の諸課題：人口流出、高齢化、地域産業の弱体化、コミュニティの共同活動の停滞、空き家・空き店舗の増加（スポンジ化）、フードデザート問題、防災機能の低下、福祉ニーズの高まりと担い手の減少、…

コミュニティにおけるソーシャル・キャピタル

お互いの協力関係の構築

- ・つながりの強化、「信頼」や「お互いさま」といった要素の蓄積

蓄積の利点

- ・メンバー同士の自発的な協力、活発な議論、協働活動
- ・地域課題の解決に向けて、小さな予算、機敏な実行と成果

信頼関係、規範、相互扶助、人的ネットワークなど、人と人や組織などとのつながりを資本資源としてとらえたもの

「うちやま百貨店」と連携し、フィールドワークを通して、うちやま地区の時間の中にもぐり、埋もれている地域資源を発掘し、あるいは活用されないままの状態にある地域資源を活用する。そこからうちやま地区の建物と人との間の物語を見い出す。

異質なソーシャル・キャピタルの付加と地域変容

うちやま地区

伝統的な陶磁器産業に裏打ちされた社会構造

結束型ソーシャル・キャピタルの蓄積大
同質的な内部の結束



橋渡型ソーシャル・キャピタルの新たな付加
異質な水平的な結束



持続可能な社会へ



左：春陽堂
下：手塚商店



成果

コミュニケーション能力の向上

- ・地域の人たちとの連携活動や学生間の議論が出発点

課題探究・解決への意欲の育成

- ・協働的に学ぶことの価値や社会に貢献する意義の学修
- ・責任感、リスクをとることの重要性の学修

連携による地域創生の基盤づくり

地域人々の反応

- ・地域住民自身がこの地域のよさを再認識する機会になった
- ・思いもしないちょっとしたことがきっかけになるので、学生たちに期待している
- ・両者の間には最初は壁があったようだが、すぐに地域に入って楽しんでもらった
- ・学生自身が積極的に企画を出してもらいたい
- ・一過性の取組で終わらず、今後も何度も有田に足を運んでもらいたい。地域とのつながりを大切にしたい
- ・若い力が入ることで旧来のあり方を変えていってもらいたい
- ・交流の頻度を高め、連携を深めたい
- ・対等な立場で協働したい
- ・地域の人々をもっと刺激してもらいたい
- ・地域の活性化にすぐには結びつかないかもしれないが、地域を対象にしてくれるのは嬉しい
- ・学生の活動内容の広報が不足している。今後も応援したい

まとめ・課題

- ・学生と地域との協働は、共通の目標の設定と責任の共有という点で一部不明瞭さがあつた。これを克服することができれば、橋渡型ソーシャル・キャピタルの蓄積がより進むと思われる。さらにお互いの能力や資源、これまでに蓄積された慣習を共有し尊重することによって相乗効果が生まれ、より大きな成果に結び付く。
- ・学生の能力とアイデアを最大限に発揮できる体制も必要である。
- ・多様なソーシャル・キャピタルの蓄積が進み、地域の価値が再認識される端緒となつたが、うちやま地区でのさらなる深化および有田町他地区での広がりが必要である。

大学と地域の連携によるまちづくり手法に関する研究 — 教員・学生参加型まちづくり提案ワークショップの試行（その2） —

(佐賀大学) 有馬 隆文
連絡先: arimat@cc.saga-u.ac.jp

【背景】 地域との連携が求められる大学

◆まちづくりの主体：「行政主導型」から「多様な主体の有機的連携型」へ

かつてのまちづくりの先導的立場にあったのは一般的に「行政」であった。近年では、行政のみならず各種の市民グループ、NPO、自治会、商工会、企業・団体などの有機的な連携が必要であり、もちろん、大学にもその連携の役割が求められる。

◆まちづくり活動への大学の参画：産官学の連携から公民学の連携へ

かつては「産官学の連携」という言葉のもとで大学の参加が要請されてきたが、近年では「産官学の連携」から「公民学の連携」という言葉に置き換わり、連携する組織や対象にも変化が起きている。

◆公民学の連携の「学」は誰？

産官学の連携の「学」は主に「教員」であった。指導や助言を行える研究者や専門家の派遣が要請されたわけである。では、今日の公民学の連携の「学」は誰だろうか？ 指導や助言などの間接的な関与ではなく、地方のまちづくりのプレイヤーとして住民と共に行動できるネットワークの軽い「教員と学生」である。

◆連携の具体的方法を模索する大学

教員と学生が容易に参画できるようなワークショップ・プログラムの開発が求められている。



【実践】 教員・学生参加型まちづくり提案ワークショップの試行

平成30年度 江北町まちづくり提案ワークショップ

主催：江北町ひふみ通り振興会、佐賀大学芸術地域デザイン学部、佐賀大学肥前セラミックセンター
後援：佐賀県江北町
日時：全体フィールドワーク 6月30日（土）14:00-17:00
最終報告会 9月30日（日）14:00-16:00
主会場：全体フィールドワーク ネイブル 2F 学習室大、最終報告会 江北町公民館 大ホール
参加者：学生：佐賀大学学生、九州大学学生
教員：山下宗利、中村隆敏、有馬隆文（佐賀大学）、坂井猛、プラサンナ・ディビガルピティヤ（九州大学）

課題：江北町は「佐賀のへそ」を自称するまちであり、これまで交通の要衝として発展を遂げてきた。江北町に位置する肥前山崎駅は、福岡・佐賀方面、佐世保・有田方面、長崎・諫早方面への分岐駅であり、かつては炭鉱・鉄道などの産業によって大きく栄えた。物資の輸送手段が鉄道からトラックに変わると、いち早く江北バイパスを建設し、大型商業施設を誘致して、ひふみ通りとその周辺エリアを整備し、地域の拠点として役割を担ってきた。学生の皆さんは、江北町の商業集積エリア「ひふみ通りとその周辺」を理解すると共に、課題を整理し、このエリアの今後のまちづくりの方向性を具体的に提案する。

スケジュール：
6月30日（土） フィールドワーク、懇親会（江北町にて）
14:00 挨拶、主旨説明、自己紹介、当日の進め方の説明
江北町の概要（簡単な説明）、まち歩きルートの検討
5グループ（ガイド付き）に分かれてまち歩き・フィールド調査
17:00 懇親会
7月（学生の必要に応じて適宜） 学生が独自にフィールドワーク（江北町にて）
8月（学生の必要に応じて適宜） 学生が独自にフィールドワーク（江北町にて）
9月中（適宜、大学にて） プレゼン作成（PPT）
（天候不良につき最終発表会の延期）
12月9日（日） 最終発表会（江北町公民館大ホール）
学生によるまちづくり提案の発表 全体の持ち時間40分
1グループあたり発表時間：約7分×5チーム

作業フロー



フィールドワーク：開会式

主催者を代表して山下教授よりご挨拶。九州大学と佐賀大学の教員5名と学生22名が参加。



フィールドワーク：現地調査

学生はグループに分かれ、江北町の各所に出向き、現地を調査。課題と改善方針を現地を確認。



フィールドワーク：提案方針の発表

フィールドワークを通して理解したまちの特徴や課題さらには改善方針をPPTにまとめて報告した。



フィールドワーク：意見交換

学生達の報告に対して、住民の皆さんと意見交換を行った。さらには、懇親会を通して親睦を深めた。



最終発表会：まちづくり提案

フィールドワークの成果を持ち帰り各大学で、まちづくり提案内容を検討してPPTにまとめて最終発表会にて発表した。

【成果物：学生の提案例】



◆子育て支援施設の提案



◆地域芸能のアピールの提案



◆水辺空間の利活用の提案



【まとめ】

- ・各学生チームから提案は実現性の観点からみると、そのまま採用することは難しいものが多かった。しかし今後のまちづくりの議論のきっかけづくり、まちづくりへの意識高揚に貢献できた。
- ・住民の方々は学生へ意見を述べやすいようである。最終発表会では住民から様々な意見が得られた。このようなWSは実務の都市づくりの議論の事前検討に有効と考えられる。
- ・前年度の集中型ワークショップ形式の試行と比較すると、日数を増やした効果があった内容の充実が図られた。一方で長期にわたるとスケジュール調整が難しかった。

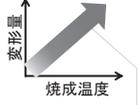
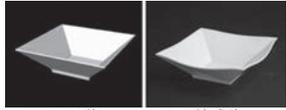
焼成工程が製品の精度へ与える影響を完全に排除した磁器の開発

佐賀大学肥前セラミック研究センター客員研究員：浦地 伸明（佐賀県窯業技術センター）

連絡先：kamochi@scr1.gr.jp

目的

磁器は焼成で軟化し変形する。



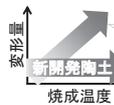
（焼成温度が高くなると変形量が増える）

高精度な磁器製品製造のためには焼成変形量の制御が必要

高精度磁器製造これまでの常識
焼成温度を厳密に管理

最新型焼成炉
設備投資が必要

新しい発想 焼成温度の影響を受けない陶土



11世紀中国、磁器発明以来の常識
「焼成温度が上がると変形量が増える」
を打ち破る、全く新しい磁器を開発。

目標

磁器化温度範囲（目標1230~1350℃）で焼成変形量が一定窯の上段・下段・火前・戸前どこで焼いても同じ製品になる。
歩留まりと製品精度の向上⇒有田焼の競争力向上

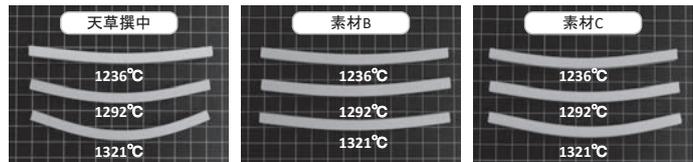
研究対象素材の焼曲特性について

目標に近い物性を持つ素材の焼結性状を確認し開発の足掛かりとした。

天草撰中陶土（以下：素材A）と平成15年度開発耐熱磁器用陶土の改良陶土（以下：素材B）、さらに、ガラス相の影響を確認するために耐熱磁器用陶土97%骨灰3%の割合で割合した陶土（以下：素材C）を加えた3種類について焼成性状を調査した。

使用素材の化学分析値（mass%）

原料名	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
天草撰中	3.63	75.05	16.69	0.60	-	0.05	0.06	0.16	3.45	-
素材B	2.97	47.30	41.35	0.34	0.08	5.14	0.14	0.31	2.02	-
素材C	2.89	45.91	40.11	0.33	0.08	4.99	1.46	0.30	1.96	1.63

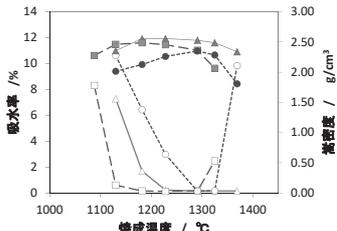


天草撰中、素材B、素材Cの焼曲試験結果（電気炉焼成）

- 天草撰中は1236℃では磁器化していない。焼成温度の上昇と共に軟化変形が進行し焼成変形量が大きくなる一般的な磁器の焼結特性。
- 素材Bはすべての温度で磁器化。焼成温度が上昇しても焼成変形量が変化しない。
- 素材Cは1321℃で膨化、しかし膨化しても焼成変形は天草撰中より小さい

素材B、Cの焼成による吸水率、嵩密度、気孔形状、結晶相の変化を確認。

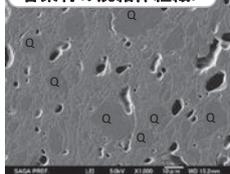
各素材の焼成温度と吸水率嵩密度の関係



吸水率 ○ 天草撰中：△ 素材B：□ 素材C
嵩密度 ● 天草撰中：▲ 素材B：■ 素材C

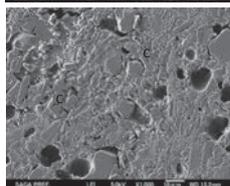
- 天草撰中：適正焼成温度幅1290~1330℃と約40℃。1291℃で磁器化（吸水率が0.2%以下）。1369℃でフローティング（嵩密度の大幅な低下）。
- 素材B：適正焼成温度幅1230~1370℃と100℃以上。1228℃で磁器化。1369℃でも嵩密度の大幅な低下は発生しない。
- 素材C：適正焼成温度幅1180~1290℃と100℃以上。1182℃で磁器化。素材Bより約50℃低下。1325℃でフローティング（吸水率の増加）

各素材の焼結体組織



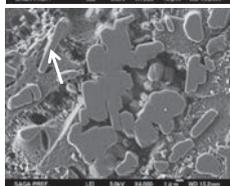
天草撰中1291℃焼結体（α-石英）

亀裂で囲まれた球状の石英粒子の周囲がガラス相で満たされている。石英粒子同士の接触による焼成変形抑制効果はあまり期待できないことが判る。ガラス相の軟化と共に骨材の石英粒子も移動しやすい。



素材C1182℃焼結体

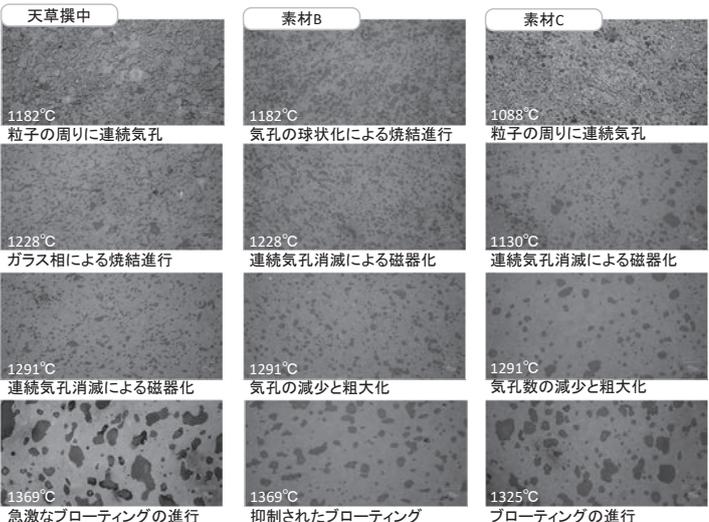
陶土に含まれる石英およびアルミナ粒子の隙間を埋めるように六角板状結晶（記号C）が骨材として生成している。骨材同士が複雑に絡み合っており容易には軟化変形しないことが判る。



素材C板状粒子拡大

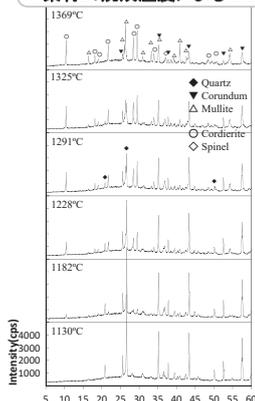
矢印で示した粒子から明らかなように個々の板状粒子は六角形の断面形状を持つ板状結晶である。板状粒子に加えて写真中央部で確認できるような板状結晶が互いに結合して一体化した複雑な形状をした10μmを超えるようなサイズの粒子も多く観察された。

各素材の焼結過程における気孔形状変化



- 天草撰中：焼成温度の上昇によりガラス相が増加するとともに気孔数、サイズが減少し磁器化。過焼成により一気にフローティングが進行。
- 素材B、C：焼成温度の上昇により閉気孔化は進行するが気孔サイズの減少は小さい。ガラス相の増加および骨材の移動が少ないことを示唆。

素材B：焼成温度によるXRDパターン変化



1130℃焼成体は石英、コランダム、ムライト、ガラスが主要鉱物であった。1182℃焼成体においてコーディエライトの生成が確認され、焼成温度の上昇と共に回折強度が増加した。一方で石英とコランダムの回折強度は低下している。従って石英、コランダムがガラス相に熔融しSiやAlがガラス相に供給されると、タルクを起源とするMgと反応しコーディエライト相が新たな骨材として晶出していると推察された。1369℃焼成体ではコーディエライト、ムライト、コランダム、石英、スピネル、ガラスが確認できた。

まとめ

焼成温度が上昇しても焼成変形量に変化しない磁器を対象にその焼結機構の解明を行った。
素材B、Cいずれにおいてもガラス相が増加し磁器化する前に強固な骨格構造が形成され容易には軟化変形しない組織となっていることが明らかになった。また、軟化変形の直接の原因となるガラスの増加もコーディエライト結晶の生成により効果的に抑制されている。種々の要因が焼成変形抑制及び焼結に与える影響の大きさについては、現在、確認中である。

関連発表

- 微粉砕したタルク粒子添加が天草撰磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響
- タルク添加量が天草撰磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響
- ベタライト添加が天草撰磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の焼成変形に及ぼす影響

光彩上絵

佐賀大学肥前セラミック研究センター客員研究員 白石敦則 (佐賀県窯業技術センター)
連絡先: shiraish@scri.gr.jp

「メタリック」調の質感を持つ光彩上絵(Metallic Style Glass ;MSG)の開発に成功しました。

概要

- 1.光彩顔料が上絵(ガラス)中でキラキラとラメ状に光り且つ、表面光沢がある「メタリック」調の陶磁器上絵が表現できます。
- 2.光彩の強さの調整が可能で、また様々な色に着色できます。
- 3.表面光沢あり、汚れが付きにくく、取れやすくなっています。
- 4.無鉛上絵技術を基に開発を行っているために、従来の無鉛上絵と同等の耐酸性を有しております。
- 5.従来の上絵と同様、手描きは勿論、転写などの従来の上絵加飾法が可能で、上絵の焼成温度も従来(800℃程度)と変わりありません。

利用例



試作例(食器)



試作例(ブローチ)

※特許出願中

佐賀県特許を活用した新商品開発の事業化支援

佐賀大学 客員研究員： 蒲地伸明 (佐賀県窯業技術センター 技術開発課 特別研究員) / 副島 潔 (佐賀県窯業技術センター 事業デザイン課課長)
 / 浜野貴晴 (promoduction 代表 / デザイン・ディレクター、佐賀県窯業技術センター 外部アドバイザー)
 連絡先: hamano@promoduction.jp

SEIKO
SINCE 1881

有田焼
(有) しん窯

Supported by
佐賀県窯業技術センター
SAGA CERAMICS RESEARCH LABORATORY

<セイコー プレザージュ>

400年を超える歴史を持つ有田焼をダイヤルに採用

～珙瑯・漆・七宝に次ぐ新たな匠の技～



<セイコー プレザージュ>は、100有余年にわたる機械式時計作りの伝統とノウハウを受け継ぎ、世界に向けて日本の美意識を発信するブランドです。珙瑯や漆・七宝等、日本の匠の技をとり入れたプレステージラインをはじめ、伝統とテクノロジーが融合した幅広い商品ラインアップで、2016年からグローバル展開を開始し、世界中で高い評価を得ています。

《商品特徴》

有田焼は日本初の磁器として1616年に生まれました。それ以来、有田焼の職人技は400年にわたり受け継がれ、その独自の芸術性は多くの人を魅了しています。本作のダイヤルの魅力、それは有田焼によって生み出される印象的な色彩と立体的な形状です。初期の有田焼に多く用いられていた柞灰(いすばい)釉の淡く青みがかった白を再現しました。さらに、磁器の厚みを活かしたダイヤル上面の大きなカーブ、多針モデルにおいてはサブダイヤルに柔らかなくぼみを与えることで、磁器特有の優美な表情を実現しています。

磁器の魅力とダイヤルとしての強度を両立させる、という難しい命題を従来の4倍以上の強度を持つ、新たに開発された高強度の磁器素材を用いることで解決しました。新素材によるこの腕時計のダイヤルは、180年以上続く老舗「しん窯」に所属する伊万里・有田焼下絵付の伝統工芸士 橋口博之氏監修のもと制作されます。

ダイヤルを生み出す過程では多くの複雑な技術が必要となります。はじめに行われる鋳込み工程では、立体的なダイヤルの生地を作り上げます。この作業が完成品の立体感につながる、非常に重要な工程となります。職人の手作業で釉薬を施されたダイヤル生地は焼成により、表面に有田焼らしい淡く青みがかった美しい光沢が生まれるとともに、1,300°Cもの高温で焼き上げることで固くなり、腕時計に相応しい強度が得られます。その後、針の軸穴やカレンダー部分を切り抜き、仕上げ焼きを行うことで断面がスムーズになり、磁器特有の質感と強度を兼ね備えたダイヤルのベースが出来上がります。さらに、国産初の腕時計「ローレル」の意匠を取り入れた印象的な赤と、有田焼の絵付けをイメージした青をインデックスなどに施し、ダイヤルは完成、本体に組み込まれます。

(セイコーウォッチのプレスリリースから抜粋の上、一部編集)

事業化までの流れ

2014年 プロジェクトの立ち上げ

磁器素材の食器分野への展開を模索し、セイコーウォッチへコラボレーションの可能性を持ちかけ、プロジェクトが立ち上がる。

2015年 可能性の検証

佐賀県窯業技術センターが過去に支援した腕時計の文字盤の製造方法や、文字盤の製品開発を経験していた窯元であるしん窯の取り組みをセイコーウォッチに紹介、製造技術を検証するため、開発プロジェクトをスタート。

2016年 試作品の制作

1mm以下の厚さ、ミクロン単位の製造公差が求められるイノベーティブな開発であることから、しん窯と佐賀県窯業技術センターとで技術指導契約を結び、蒲地が素材・製造技術開発支援、副島と松本(佐賀県窯業技術センター 事業デザイン課 副主査)がデジタルデザイン技術による開発支援、浜野がプロジェクトマネジメントおよび事業化支援を担う体制で、セイコーウォッチ(企画販売)およびセイコーインスツル(製造)としん窯との開発をサポートし、新しい製造技術を検証してきた。(企画販売)およびセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。また東京にてセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。また東京にてセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。また東京にてセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。

2017年～2018年 製品開発

2017年に浜野の佐賀県窯業技術センターでの任期満了に伴い、セイコーウォッチおよびセイコーインスツル、しん窯、佐賀県窯業技術センターによる開発チームとなったが、引き続き、浜野が窯業技術センターの外部アドバイザーとして、当プロジェクトの支援にも参画。開発チーム一丸となって、量産のための作業工程の確立と製品としてのクオリティを検証し、製品化を進めた。また東京にてセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。また東京にてセイコーウォッチのデザインやマーケティング担当者とのMTGなどを通じて、販売戦略等のアドバイスを進めた。



成形された有田焼ダイヤル

《商品仕様》

<セイコー プレザージュ> プレステージライン 有田焼ダイヤルモデル



品番	SARW049	SARX061
希望小売価格	200,000円 + 税	180,000円 + 税
ケース	ステンレススチール	
ストラップ	クロコダイヤル(ダークブラウン)	
ダイヤル	有田焼(ホワイト)	
国内取扱店	セイコーグローバルブランドコアショップ	
発売予定日	2019年9月7日(土)	

【共通商品仕様】

ガラス素材	デュアルカーブサファイアガラス(内面無反射コーティング)
裏ぶた	サファイアガラス(シースルー・スクリュールバック)
防水性能	日常生活用強化防水(10気圧防水)
耐磁性能	耐磁時計(JIS 耐磁時計1種)
ケースサイズ	SARW049【外径】40.6mm(ワッザ含まず)【厚さ】14.1mm SARX061【外径】40.0mm(ワッザ含まず)【厚さ】12.4mm
アフターサービス	メーカー保証 保証期間1年間

特筆すべき成果

- ・磁器素材を活用できる新分野の開拓
- ・イノベーティブな商品かつニュース性の高いコラボレーションとすることで、有田焼のブランディングに寄与
- ・佐賀県特許や佐賀県窯業技術センターの先進技術の活用による市場優位性の確立
- ・発信力、販売力のある産地外の企業やクリエイター等との協働により、構想段階から出口まで一貫性のある事業化プロジェクトが実現
- ・消費地と産地を繋ぐことで、消費者動向や市場性、生み出される新しい価値や作り手の想いなどを共有化する情報のロジスティックスを構築

産地としての将来を見据えた継続性のある産地活性化事業

佐賀大学 客員研究員：浜野貴晴 (promoduction 代表 / デザインディレクター、佐賀県窯業技術センター 外部アドバイザー)

連絡先: hamano@promoduction.jp

■ CASE 1

<有田 陶交会>

nextrad「車座会議」の運営による産地を考える場の醸成

2016年、有田陶交会より、会の活性化、会員のスキルアップを目的に浜野へ事業企画の相談があり、佐賀県窯業技術センターと技術指導契約を結び、浜野を講師とした毎月1回の勉強会を開催した。22社が参加して、これからの商品開発手法を紹介する講義や、産地の課題や魅力ある商品とは何かを考えるワークショップの実施、さらに情報整理術などを学んでもらった。

2017年、浜野の窯業技術センター研究員としての任期満了後もこの勉強会を継続したいという希望があり、2017~2018年度の2カ年計画で活性化事業を行うこととした。一方通行となる座学にしたくないという考えから、参加者を絞る目的で年齢制限を設け、若手窯元有志13社によるチームが結成。次世代 (next) の伝統工芸 (tradition) を担い、挑戦的 (radical) に活動するという信念からチーム名を「nextrad」とし、毎月1回集う。

浜野が関わる2カ年以後も継続してほしいと考える、「車座会議」と銘打って、参加者のうち1名が毎回座長を交代して務め、産地が健全にあるための将来像を想定して、座長と浜野でテーマを決め、会議の運営を実践的に経験した。車座にすることで、全員の顔を見て、お互いが主体的に意見交換ができる場を常態化し、各窯元や産地として抱える課題や解決策を話し合うディスカッションや事業経営上の各窯元のノウハウの共有を図っている。



座長となった窯元が提案した、これまでの主な「車座会議」の議題

- 「商社の仕事を学ぶ (商社を迎えてのパネルディスカッション)」
- 「展示会に出展するためのノウハウを共有する」
- 「外部のクリエイターとコラボレーションするために…」
- 「セレクトショップの商品選定と販売ノウハウを学ぶ (セレクトショップ店長との意見交換)」
- 「近年の陶土の状況について (陶土メーカーからの講義との意見交換)」
- 「「Creative Residency in Arita」の取り組みと意義、運営に関する意見交換」
- 「将来の事業経営を見据えた自社の商取引の在り方とキャッシュフローを考える」
- 「我が社のトラブル自慢 一製造トラブルと解決策の共有」
- 「ここが変だよ有田の常識」
- 「もしも明日、窯が壊れたら…他 ーリスクマネジメント」
- 「伊万里と有田 お互いの産地を比較して」
- 「人材確保と育成」
- 「「継ぐ」ということ」

■ CASE 3

<有田焼卸団地協同組合>

アリタセラ「魅力創出プロジェクト」による集客事業の見直しとブランディング

有田焼卸団地協同組合からの依頼を受け、2017年11月より「アリタセラ (旧 有田陶磁の里プラザ)」の集客事業とPRを見直す「魅力創出プロジェクト」を立ち上げ、浜野が同プロジェクトのディレクターに着任した。

組合員の有志約10名が毎月プロジェクトMTGに出席し、「茶わん供養・有田のちやわん祭り」や「有田陶器市」といった年間を通じて数多く開催しているイベントについて、その内容とPR方法について検証し、改善してきた。加えて、新たな集客を見込める催しとして、屋外で料理とお酒を楽しむ「Dining Bar in Arita Será / ダイニング・バル」、2018年4月に開業したホテル・レストラン arita huis と連携した食と器のイベント「有田集賢」、冬の新たな風物詩を目指す「Winter Illumination / ウィンター・イルミネーション」を企画・実施してきた。

また「有田陶磁の里プラザ」という名称がこれまで定着せず、組合員自ら「卸団地」と呼んでいた状況下において、「ここでは業販が中心で一般購入できない」と勘違いされようという認識を促したことから、名称の見直しが決まった。一般公募による名称コンペを開催したところ、全国から450を超える応募があり、厳正なる審査の結果「アリタセラ / Arita Será」に決定。2017年4月をもって新名称に改称した。改称に伴い、ロゴタイプ、看板・サイン類、PRツール (WEBサイト、ショッピングバック、案内リーフレット等) を一新、浜野がデザインも担当した。

改称やイベントの見直しを通じ、自らの属する「アリタセラ」という場をどのようにしていきたいか、有田焼産地内にある、商社が集積した販売の拠点として、どのようにお客様を迎え、楽しんでもらえる場にするべきか、ここならではのイベントとは何なのかを考える必然性が高まり、アリタセラのブランディングに繋がっている。

アリタセラへの来訪者数は、arita huisの開業効果もあり着実に増加。インバウンドの観光客も増えている。当プロジェクトは、2019年度以降も継続し、アリタセラの方向性を考える組織としての確立を目指す。

■ CASE 2

<肥前吉田焼窯元協働組合>

5年、10年後に産地が目指すべき姿から導き出す産地活性化事業

2016年、肥前吉田焼窯元協働組合からの依頼があり、窯業技術センターと技術指導契約を締結の上、浜野が肥前吉田焼 産地活性化事業のアドバイザーに就任。ふるさと財団の「平成28年度 新・地域再生マネージャー事業【外部人材活用助成】」を受け、「肥前吉田焼デザインコンペティション」を開催した。国内外より167点の応募作品があり、全10作品の受賞作を選定、商品化した。嬉野の和木屋別荘と東京青山のスパイラルにて、受賞発表会を行い、多数のメディアに取り上げられ、肥前吉田焼産地としてこれまでにないPRとなり、同助成事業としても非常に高い評価を得た。

平成29年度もふるさと財団からの助成が継続されることとなり、窯業技術センターでの任期満了した浜野が同事業のディレクターに就任。受賞作品の販売促進のため展示会 (FFT) への出展、産地で磁器ののづくりを観光客をはじめ来訪者に楽しんでもらう通年型オープン・ファクトリー「えくぼとほくら」が実施された。さらに各窯元の商品開発のスキルアップの実践および外部クリエイターに磁器の製造工程や商品開発を学んでもらうことを目的に開講した2泊3日のワークショップ「肥前吉田焼デザイン・スクール」には全国から15名が参加した。

平成30年度は、この活性化事業の継続を希望する嬉野市が独自予算を確保し、事業が継続されてきた。5年、10年後の産地が目指すべき姿を想定し、「豚々と生活の道具をつくり続けている現場を見せること」と「吉田らしい磁器づくりが体験できること」をコンテンツに「産業観光」をキーワードとし、2022年の新幹線長崎ルート開通予定を見据えながら、3年目となる本年度の産地活性化事業が計画された。

「嬉野茶」「温泉」そして「肥前吉田焼」を嬉野市の3大文化資産としてお互いを認識し、それぞれの関係者が協働して取り組む「有田茶時」との連携強化、新幹線の駅駅や嬉野IC、嬉野温泉街から肥前吉田焼産地までの誘導方策の検討を行うとともに、来訪された方々が楽しんでいただける場として、会館のリニューアルを検討。ゆっくり滞在してもらうために、嬉野茶やスイーツを提供できるオープンカウンターと様々なイベント時に「食」が提供できるキッチンを整備。さらにこれまで奥の研修室で行ってきた絵付けや手塗り体験を、明るい表のショールームの一角でできるように空間をリフォームし、2019年1月、窯元会館がリニューアルオープンした。

体験コーナーでは、スタンプによる下絵付けや銅板転写も新たにコンテンツに加わり、より肥前吉田焼の産地らしい磁器づくりの体験ができる。

加えて、本年度は各窯元ごとに異なる要望やスキルアップに応えるため、個別相談を実施、浜野が各事業者を回り、事業者ごとにアドバイスをこなしている。

将来を見据えて、今年何をどのような成果を求め、それを踏まえて翌年の事業を計画する。外部有識者からのアドバイスを得ながら、組合員自らが考え、行動していく主体的な活動となっていることに価値がある。

これまでの事業目的と主な事業内容

業の再生

産地産社のみならず依存した流通システムを見直し、OEMや直販など新しい販路を開拓する。
現代のニーズに合った商品開発力やデザイン力、試作から販売まで一貫したのづくりができる産地づくりを目指す。

地の再生

既存の魅力的な風土や、空き工場・空き家などの空間資源を生かし、職、食、住、自然が一体となった暮らしの姿を発信し、チャレンジングな人材を引き寄せる、吉田地区のエリアイメージをつくり上げる。

2016年 「肥前吉田焼デザイン・コンペティション」の開催

2017年 「えくぼとほくら」の実施 / 「肥前吉田焼デザイン・スクール」の開講

2018年 「窯元会館のリニューアル」実施 / 「窯元個別スキルアップ相談」の実施



「肥前吉田焼デザイン・スクール」の様子

特筆すべき成果

- ・同業者が集まり意見交換やディスカッションを行う「情報共有する場」の常態化
- ・自ら考え、主体的に活動しなければならぬ必然性を生み出すことによる当事者としての意識改革とモチベーションの向上
- ・売り上げ、来訪者数、メディアでの掲載数や取材実績、WEBサイトのアクセス数、SNSなどのコメントや口コミなど、活動効果の見える化
- ・活性化事業を「実施すること」ではなく、「実施し続けられること」を目的とした運営体制の構築とオペレーションの確立

4. 公表論文等



ISAC-6_2018

Effect of the friction between a point-sharp indenter and an indented elastoplastic solid on the load and depth sensing indentation

Takashi Akatsu^{a, b*}, Keisuke Yokota^b, Yutaka Shinoda^{b, c}, Fumihiro Wakai^b

^aFaculty of Art and Regional Design, Saga University, 2441-1 Oono-otsu, Arita-cho, Nishimatsuura-gun, Saga 844-0013, Japan

^bLaboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, R3-24 4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama 226-8503, Japan

^cNational Institute of Technology, Ube College, 2-14-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi, 755-8555, Japan

Abstract

An apparent indentation load vs. penetration depth curve, which is analyzed for mechanical property evaluation, doesn't change significantly because of the friction between a point-sharp indenter and an indented solid with a wide range of elastoplasticity, although mean pressure under the indentation and contact depth vary remarkably by the friction.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of 6th International Symposium on Advanced Ceramics.

Keywords: Instrumented indentation; Point-sharp indenter; Friction; Elastoplastic solid; Finite element method

1. Introduction

Instrumented indentation is characterized as a load and depth sensing indentation, which is utilized for evaluating local mechanical properties through the analysis of the indentation load P versus the penetration depth h (P - h curve, hereafter). The precise observation of a tiny residual impression on an indented solid, which is inevitable for traditional hardness testing, is not needed for the instrumented indentation. This is one of the advantages of the instrumented indentation where the accurate measurement of a P - h curve is, instead of that, required. To simplify the analysis of a P - h curve, the effect of the friction coefficient μ between an indenter and an indented solid on the apparent P - h curve is usually ignored, although the friction is one of the issues we should consider in contact mechanics.

* Corresponding author. Tel.: +81-955-29-8712; fax: +81-955-29-8712.

E-mail address: akatsu@cc.saga-u.ac.jp

There are many studies on the effect of μ on indentation behavior. Most of them are, however, regarding a spherical indentation [1-3, for example] and scratching [4-6, for example]. In contrast, there are not many studies on a frictional indentation made with a point-sharp indenter. In the previous studies, where the frictional point-sharp indentation was simulated with the finite element method (FEM, hereafter), the effect of μ on a P - h curve was discussed for specific materials, i.e. metals where plastic deformation was dominant under an indentation [7-8], bulk metallic glass [9], silicon [10], and so on. There seems to be no systematic study on the effect of the elastoplasticity of an indented solid on a frictional indentation. Some of the previous studies reported the overestimation of hardness and Young's modulus due to the friction [7-9, 11-16] while other studies reported that the friction does not affect a P - h curve significantly [10, 17-20]. The contradiction leads to the confusion whether the frictional effect on a P - h curve can be ignored as is usually done or not.

In this study, the effect of μ on a P - h curve made with a point-sharp indenter is examined systematically in a wide μ -range with varying the elastoplasticity of an indented solid through the simulation of indentations with FEM. The FEM simulation was carried out by using an indenter with an inclined face angle β of 19.7° , which is the equivalent β of the Berkovich/Vickers indenter, as well as 30° . The mean pressure under an indentation and the surface deformation around an indentation were monitored to describe the frictional effect on a P - h curve.

2. FEM simulation of indentation

A conical indentation on a cylindrical elastoplastic solid was modeled to avoid the difficulty of modeling a pyramidal indenter widely used for actual indentations. The effect of μ on a P - h curve with a point-sharp indenter can be discussed for conical indentation in substance, although there may be a difference in local stress distribution between conical and pyramidal indentations. The FEM simulation exploited the large strain elastoplastic capability of ABAQUS in the same way as reported in the literature [21-23]. Indentation contact was simulated using rigid cone indenters with two different inclined face angles β (19.7° and 30°). The friction coefficient μ between the cone indenter and an elastoplastic solid varied widely from 0 to 10 to examine the effect of μ on an indentation under the large friction. For simplicity, the FEM simulation used elastoplastic rules without strain hardening, i.e., $\sigma = E\varepsilon$ for $\sigma < Y$, and $\sigma = Y$ for $\sigma \geq Y$, where σ is the stress, E is the Young's modulus, ε is the strain, and Y is the yield stress, respectively. Indentations were simulated for E and Y ranges of 50–1000 GPa and 0.1–60 GPa, respectively. The von Mises criterion was used to determine the onset of yielding flow.

3. Results and discussion

Apparent P - h curves with a point-sharp indenter are characterized geometrically by the indentation loading parameter k_1 defined as $k_1 \equiv P/h^2$ for loading and the relative residual depth ξ defined as $\xi \equiv h_r/h_{\max}$, where h_r and h_{\max} are the residual and the maximum depths, respectively. The effect of μ on the indentation unloading characterized by the parameter k_2 defined as $k_2 \equiv P/(h-h_r)^2$ can be examined with k_1 and ξ as $k_2 = k_1(1-\xi)^2$. The ξ -value changes from 0 for an indentation on a perfectly elastic solid to 1 for that on a perfectly plastic one. Thus, ξ is an index of the elastoplasticity of an indented solid. The mean pressure $\langle p \rangle$ under an indentation is evaluated as $\langle p \rangle = P/A_c$, where A_c is the projected contact area given by the geometric parameter g of a point-sharp indenter and the contact depth h_c as $A_c = gh_c^2$. The g -value is determined as $g \equiv \pi/\tan^2\beta$ for a cone indenter with an inclined face angle β . The g -value for β of 19.7° is 24.5, which is equivalent to that of the Berkovich/Vickers indenter. The h_c -value is evaluated through the observation of the simulated surface deformation around an indentation. By using the h_c -value, the surface deformation parameter γ is determined as $\gamma \equiv h/h_c$.

Figure 1 plots the change in k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ as a function of μ for a plastic deformation dominant indentation (PDDI, hereafter) where E and Y are 100GPa and 2GPa, respectively. In the PDDI case, ξ is 0.8 for frictionless indentation. We have examined the effect of μ on k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ for several solids with $Y/E=0.02$ by changing E and Y simultaneously. As a result, we have observed almost the same results shown in Fig. 1 for each of the solids, although the absolute values of k_1 and $\langle p \rangle$ increase with an increase of E and Y . Fig. 2 plots the difference in k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ between frictionless and frictional indentations for β of 19.7° as a function of ξ of the frictionless indentation. Fig. 3 plots the change in the parameters k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ due to the friction for β of 30° as a function of

the frictionless ξ . The frictional indentations for Figs. 2 and 3 were simulated for μ of 0.2 because the amount of the change in the parameters k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ due to μ is saturated at $\mu \geq 0.2$ (see Fig.1).

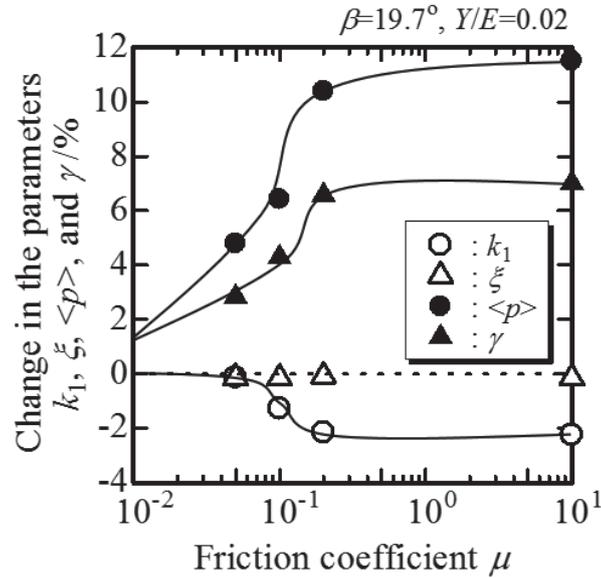


Fig. 1. Change in parameters k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ as function of friction coefficient μ in plastic deformation dominant indentation.

3.1. Effect of μ on k_1

k_1 -value decreases slightly with an increase in μ up to 0.2 for PDDI (see Fig.1). The amount of the decrease in k_1 is saturated at $\mu \geq 0.2$ to be about -2%. The increase of μ leads to the significant increase in $\langle p \rangle$ (see Fig.1) owing to the increase in the resistance for indenter penetration. On the other hand, the increase of μ yields the remarkable decrease in h_c , which corresponds to the large increase in γ (see Fig.1), because of the restriction of the piling-up around a frictional indentation. k_1 is given as a function of $\langle p \rangle$ and γ as follows:

$$k_1 = \frac{g\langle p \rangle}{\gamma^2} \quad (1)$$

The equation indicates that the increase of k_1 by the increase in $\langle p \rangle$ is cancelled because of the decrease of k_1 by the increase in γ . The k_1 decreases slightly with an increase in μ because k_1 decreases in inverse proportion to the second power of γ , while k_1 increases in proportion to $\langle p \rangle$. In the μ -range over 0.2, where the effect of μ on k_1 is saturated, the friction is too large to slip the point-sharp indenter on the surface of the indented elastoplastic solid.

The change in k_1 due to μ is very small for an elastic deformation dominant indentation (EDDI, hereafter) with small ξ in comparison to PDDI with large ξ (see Fig.2). Contact area, where the friction force is applied to, decreases by the sinking-in around an indentation, which typically occurs in EDDI. The change in $\langle p \rangle$ as well as γ is small for EDDI because the total friction force is small for small contact area (see Fig.2). Thus, the tiny change in k_1 due to μ is observed for EDDI.

In the frictional indentation for β of 30° , k_1 -value decreases slightly with an increase in ξ (see Fig.3), which is the same trend observed for β of 19.7° (see Fig.2). The change in $\langle p \rangle$ and γ for β of 30° is much larger than that for β of 19.7° (see Figs.2 and 3) because the indenter penetration and the piling-up are strongly restricted by the friction for large β . The significant increase in $\langle p \rangle$ (see Fig.3), in particular, leads to the increase of k_1 in the whole ξ -range, which is up to about +1%.

Consequently, the amount of the change in k_1 by the friction is within a few percent, although $\langle p \rangle$ and γ significantly increase with an increase in μ and the increase is enhanced by the increase of β .

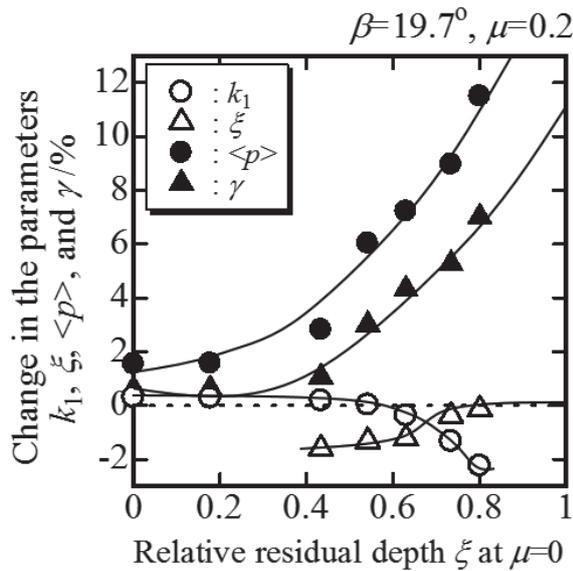


Fig. 2. Change in parameters k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ due to friction with μ of 0.2 under β of 19.7° as function of ξ determined for frictionless indentations.

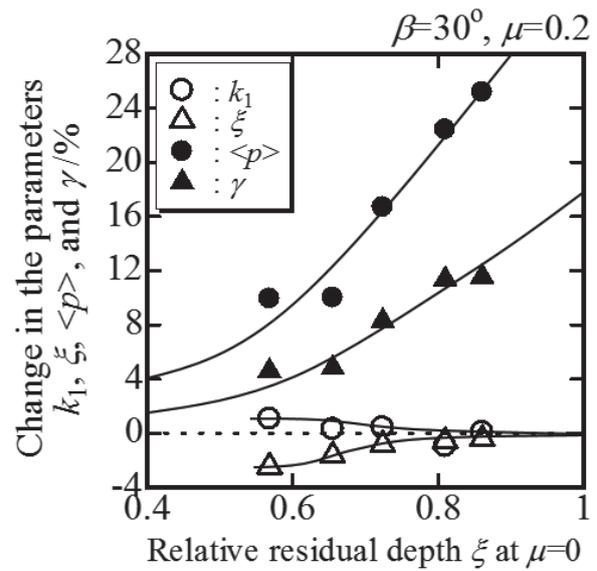


Fig. 3. Change in parameters k_1 , ξ , $\langle p \rangle$, and γ due to friction with μ of 0.2 under β of 30° as function of ξ determined for frictionless indentations.

3.2 Effect of μ on ξ

It is hard to find the change in ξ due to the friction in PDDI (see Fig.1). The friction does not significantly affect the indentation unloading behavior because small elastic rebound in PDDI results in a small slipping distance between an indenter and an indented solid during the unloading.

In the case of EDDI, the decrease in ξ due to the friction is observed (see Fig. 2), which is down to about -2%. The resistance for the indenter pulling out from the indented solid increases by the friction, which leads to the decrease in ξ due to the increase of P during unloading. The effect of the friction on ξ is, however, not significant because the contact area between the indenter and the indented solid is originally small for EDDI due to the sinking-in around the indentation.

The decrease in ξ due to the friction in EDDI is also observed for β of 30° (see Fig.3). The amount of the decrease in ξ for β of 30° is as large as that for β of 19.7° (see Figs.2 and 3), which is down to about -2%.

4. Conclusion

The effect of the friction on an apparent P - h curve is examined quantitatively in a wide μ -range with varying the elastoplasticity of indented solids through the simulation of indentation with FEM. Only a few percent changes in k_1 and ξ are observed because of the friction, although $\langle p \rangle$ and γ significantly increase with an increase in μ especially for PDDI. The main reason is that the increase of k_1 by the increase of $\langle p \rangle$ is cancelled because of the decrease of k_1 by the increase in γ . This means that the apparent P - h relationship, which is analyzed for mechanical property evaluation, does not change significantly because of the friction. The same claim has been made in the previous studies [10, 17-20]. This study clarifies that the claim is valid in a wide elastoplastic range of an indented solid. It must be emphasized that the result in this study is valid only for an indentation on a typical elastoplastic solid. The validity of this study is not guaranteed when the piling-up around the frictional indentation is enhanced extremely, e.g., indentation on a viscoelastic solid, a soft film on a hard substrate, and so on.

References

- [1] S.D.J. Mesarovic, N.A. Fleck, Proc. Roy. Soc. London A 455 (1999) 2707–2728.
- [2] B. Xu, X. Chen, J. Mater. Res. 25 (2010) 2297–2307.
- [3] D.-K. Leu, J. Mech. Sci. Tech. 25 (2011) 1509–1517.
- [4] A. Makagon, M. Kachanov, S.V. Kalinin, E. Karapetian, Phys. Rev. B 76 (2007) 064115.
- [5] S.C. Bellemare, M. Dao, S. Suresh, Mech. Mater. 40 (2008) 206–219.
- [6] B. Feng, Z. Chen, AIP Advances 5 (2015) 057152.
- [7] W.C. Guo, G. Rauchs, W.H. Zhang, J.P. Ponthot, J. Comput. Appl. Math. 234 (2010) 2183–2192
- [8] M. Mata, J. Alcalá, J. Mech. Phys. Solids 52 (2004) 145–165.
- [9] H. Huang, C. Shi, H. Zhao, L. Zhang, AIP Advances 3 (2013) 042116.
- [10] T.H. Wang, T.-H. Fang, Y.-C. Lin, Mater. Sci. Eng. A 447 (2007) 244–253.
- [11] M. Atkinson, H. Shi, Mater. Sci. Tech. 5 (1989) 613–614.
- [12] H. Li, A. Ghosh, Y.H. Han, R.C. Bradt, J. Mater. Res. 8 (1993) 1028–1032.
- [13] J.L. Buaille, S. Stauss, E. Felder, J. Michler, Acta Mater. 51 (2003) 1663–1678.
- [14] E. Harsono, S. Swaddiwudhipong, Z.S. Liu, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 16 (2008) 065001.
- [15] C.J. Adam, M.V. Swain, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 4 (2011) 1554–1558.
- [16] M.M. Marin, A.M. Camacho, M.A. Sebastian, Key Eng. Mater. 615 (2014) 163–168.
- [17] S. Suresh, A.E. Giannakopoulos, Acta Mater. 46 (1998) 5755–5767.
- [18] S. Kucharski, Z. Mroz, Mater. Sci. Eng. A 318 (2001) 65–76.
- [19] N. Fujisawa, W. Li, M.V. Swain, J. Mater. Res. 19 (2004) 3474–3483.
- [20] H. Lee, J.H. Lee, G.M. Pharr, J. Mech. Phys. Solids 53 (2005) 2037–2069.
- [21] T. Akatsu, S. Numata, T. Demura, Y. Shinoda, F. Wakai, F., Mech. Mater. 83 (2015) 66–71.
- [22] T. Akatsu, S. Numata, T. Demura, Y. Shinoda, F. Wakai, F., Mech. Mater. 92 (2016) 1–7.
- [23] T. Akatsu, S. Numata, Y. Shinoda, F. Wakai, materials 10 (2017) 270; doi:10.3390/ma10030270.



ISAC-6_2018

Indentation Size Effect and Hardness Anisotropy in Ti_3AlC_2 with tailored microstructures

Michiyuki Yoshida^{a*}, Takahiro shimotsuma^a, Osamu Sakurada^a and Takashi Akatsu^b

^a*Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-1193, JAPAN,*

^b*Saga University, 1 Honjouchi Saga, 840-8502, JAPAN,*

Abstract

Bulk Ti_3AlC_2 was fabricated by either hot-pressing of synthesized Ti_3AlC_2 powders (HP), to produce strong texture, or in-situ reaction hot-pressing of Ti/Al/TiC mixture (RHP), to produce relatively untextured structure. The vickers hardness of Ti_3AlC_2 with tailored microstructures was investigated in this study. A significant indentation size effect (ISE) was observed in both HP and RHP samples. Hardness anisotropy owing to the effect of the crystal orientation was confirmed only in highly textured Ti_3AlC_2 with platelet length of $42\mu m$ and was in good agreement with that reported in the single crystal.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of 6th International Symposium on Advanced Ceramics.

Keywords: Zirconia; MAX phases; microstructure; Hardness

1. Introduction

Ti_3AlC_2 is a member of layered ternary carbides with the general formula $M_{n+1}AX_n$ (MAX)—where $n = 1, 2,$ or 3 ; M is an early transition metal; A is an A-group element; and X is C and/or N —that exhibits unique combinative properties of both ceramics and metals [1]. Since Barsoum & El-Raghy [2] reported on the synthesis of pure-phase bulk Ti_3AlC_2 samples and its unusual properties, research on the MAX phases has exploded. Numerous studies on the

* Corresponding author. Tel.: +81-58-293-2566; fax: +81-58-293-2794.

E-mail address: myoshida@gifu-u.ac.jp

structure and properties of MAX phases are summarized in several reviews [1, 3-5].

Recently, the controlled development of texture in polycrystalline materials is a topic of interest in ceramic processing, since it allows the directionally dependent properties of single crystals in polycrystalline ceramics [6-8]. Grasso et al. [9] prepared highly c-axis-oriented B_4C by slip casting in a strong magnetic field, and observed anisotropic hardness. The high values of the hardness were in agreement with those reported for B_4C single crystal. The hexagonal unit cell of Ti_3AlC_2 is the highly anisotropic crystal structure. Thus, the mechanical properties of textured Ti_3AlC_2 can be expected to have anisotropic features. In our knowledge, the relationship between the crystallographic texture and the hardness has not been systematically investigated in Ti_3AlC_2 . Part of the reasons might be the difficulty of controlling microstructure in single phase Ti_3AlC_2 ceramics.

Ti_3AlC_2 exists in complex ternary systems in which several quite stable binary and other ternary phases coexist. For example, the phases TiC , Al_3Ti , Al_2Ti , $AlTi$, $AlTi_3$, Ti_3AlC , Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 may all be found on the phase diagram [10]. Depending on the chosen raw materials and processes, some of these phases are often formed as transient intermediates and likely to remain as impurities in synthesized Ti_3AlC_2 . As is known, the sinterability of MAX phases are very poor, which is directly related to its structure. Thereby, both higher sintering temperature and pressure assist (hot pressing or hot isostatic pressing) are necessary to obtain high density for Ti_3AlC_2 . Higher sintering temperature promotes the vaporization of Al, and results in the decomposition of Ti_3AlC_2 to TiC . Due to these difficulties, a process window for controlling microstructure, such as grain size and crystallographic texture, in single phase Ti_3AlC_2 is expected to be narrow.

In this study, we introduce the procedure for controlling the microstructure in Ti_3AlC_2 . The highly textured Ti_3AlC_2 ceramics was successfully obtained by hot pressing of plate-like powder, which was featured by the alignment of the c-planes of the crystals perpendicular to the pressing direction. For comparison, untextured Ti_3AlC_2 was prepared by in-situ reaction hot-pressing from $Ti/Al/TiC$ mixture. Subsequently, the crystallographic and morphologic texture in hot pressed Ti_3AlC_2 was examined by XRD and SEM. Finally, the effects of texture on micro hardness for Ti_3AlC_2 are discussed in this paper.

2. Experimental Procedure

In this paper, two methods were used to prepare the bulk Ti_3AlC_2 . The first method was hot-pressing of synthesized Ti_3AlC_2 powders. This method was abbreviated as HP in this paper. Ti ($< 40\mu m$ powder size, 99 % purity, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd., Japan), Al ($< 40\mu m$ powder size, 99 % purity, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd., Japan) and TiC ($< 2\mu m$ powder size, 99 % purity, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan) were used as raw materials. In this study, Ti_3AlC_2 powders with different grain size were prepared through the reaction of raw materials. Grain size was controlled by changing the annealing temperature. During the synthesis of Ti_3AlC_2 , the vaporization of Al occurs. Higher firing temperature promotes evaporation of Al during the synthesis of Ti_3AlC_2 , and the composition shifts to off-stoichiometry. In this study, the starting compositions of $Ti:Al:C$ were optimized to obtain single phase of Ti_3AlC_2 at each annealing temperatures. The starting mixtures with proper ratio of $Ti:Al:C$, were mixed in ethanol by ball-milling for 4 hour. After drying, cylindrical compacts: $25\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ were prepared under the pressures of 10 MPa. Calcining was carried out in a graphite furnace under Ar atmosphere (Model FVPHP-R-5, Fujidenpa Kogyo Co. Ltd., Osaka, Japan). The heating rate was controlled at $10^\circ C/min$, and the calcining temperature was selected at $1500^\circ C$ and $1600^\circ C$ and held for 4 hour. Through the optimization of the starting composition, single-phase of Ti_3AlC_2 was obtained from the mixture with the starting composition of $Ti:Al:C = 3:1.3:1.7$ at $1500^\circ C$ and $Ti:Al:C = 3:1.5:1.5$ at $1600^\circ C$. The grain size of synthesized powders calcined at $1500^\circ C$ and $1600^\circ C$ were $18\mu m$ (abbreviated as FG) and $39\mu m$ (abbreviated as CG), respectively. A typical SEM micrograph of a synthesized powder confirmed the layered nature of the material, and indicated that the shape of grains were plate-like. The both synthesized FG and CG powders were placed into a $30\times 40\text{ mm}$ graphite mold coated with boron nitride (BN). The synthesized Ti_3AlC_2 powders were hot-pressed at 30MPa under a flowing Ar atmosphere at $1500^\circ C$ for 60 min. In HP method, specimens prepared from FG powder and CG powder were named FG-HP and CG-HP, respectively.

Another method to synthesize Ti_3AlC_2 in this paper was in-situ reaction hot-pressing of $Ti/Al/TiC$ mixture. This method was abbreviated as RHP in this paper. The starting mixture was prepared using the same manner as in the first method. The grain size was controlled by changing the hot-pressing temperature. Also in this method, a little amount

of aluminum will evaporate during the sintering process. The starting composition of Ti:Al:C were optimized to obtain single phase of Ti_3AlC_2 . The starting mixtures with the proper ratio were placed into a 30mm×40mm graphite mold coated with boron nitride. Then they were hot-pressed at 30MPa under a flowing Ar atmosphere at 1400°C for 60min and 1500°C for 120min. Single-phase of Ti_3AlC_2 was obtained from the mixture with the starting composition of Ti:Al:C = 3:1.2:1.8 at 1400°C and Ti:Al:C = 3:1.3:1.7 at 1500°C. In RHP method, specimens prepared at the temperature of 1400 °C and 1500°C were named FG-RHP and CG-RHP, respectively.

After removing the surface layer from the sintered samples by grinding, the density of all the sintered samples was determined by the Archimedes' method with water as the displacing medium; the theoretical density was taken as 4.29g/cm³. For XRD analysis, vickers hardness testing and microstructural observation, plane grinding was done using 400 grit, 800 grit and 2000 grit of SiC abrasive papers with water as a coolant. Then, mirror polishing was carried out using a polishing cloth with a diamond polishing paste of the grain size of 3μm and 1μm. The crystallographic orientation and phase compositions were evaluated by X-ray diffraction (Model UltimaIV, Rigaku Co., Tokyo, Japan) with Cu radiation and a scanning rate of 2°/min at 40kV and 40mA. The vickers micro indentation hardness of the mirror polished samples was determined as per ASTM E384 using a microhardness tester (Model MVK-H2, Akashi Ltd, Japan) at loads of 0.01~2kgf. The vickers hardness of the samples were calculated using the following formula,

$$HV(\text{GPa})=0.0018544 \times P/d^2 \quad (1)$$

, where P is the force (in N), d is the length of the diagonal of the indentation (in mm). For microstructural evaluation, mirror polished surface of the sintered samples was chemically etched in Aqua Regia (1 parts 35% HCl and 1 part 65% HNO₃). The solution was heated to 50°C and the sample was dipped. The microstructure was observed with scanning electron microscope (Model S-4300, Hitachi, Japan).

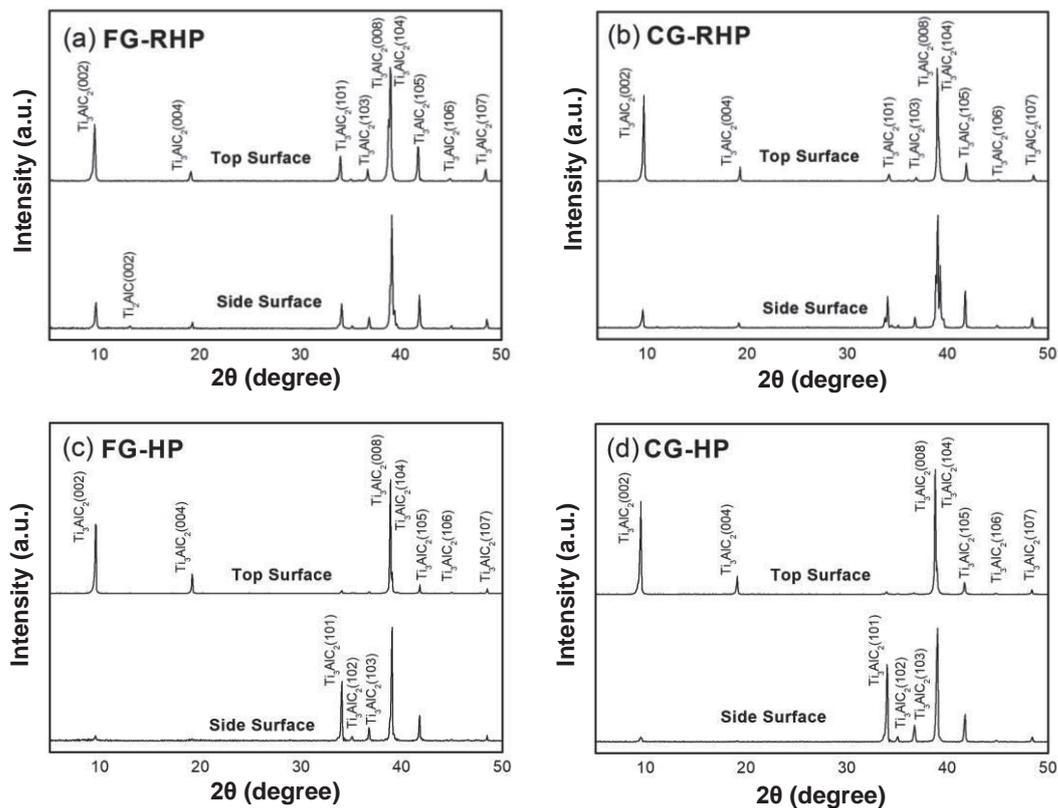


Fig. 1. XRD patterns of the top and side surface of sintered bodies: (a) FG-RHP, (b) CG-RHP, (c) FG-HP and (d) CG-HP.

3. Results

3.1. Crystallographic and Microstructural Results

All the sintered bodies prepared by HP and RHP method were fully dense (98–99% of the theoretical density (4.29g/cm^3)). The XRD patterns of the top and side surfaces of RHP sample are shown in Fig. 1(a) and (b). The top and side surfaces which are parallel and perpendicular to the pressing direction are denoted as TS and SS, respectively. Although Ti_2AlC , which formed as an intermediate carbide during the formation of Ti_3AlC_2 [11], was evident in the side surface of FG-RHP sample, the predominant phase in each case was Ti_3AlC_2 . Figure 1 (c) and (d) show the XRD patterns of the top and side surfaces in the samples obtained by Hot-pressing of the FG powder and the CG powder. No other phases but Ti_3AlC_2 were detected in HP samples. As seen in Fig. 1(c) and (d), it was clear that the diffraction

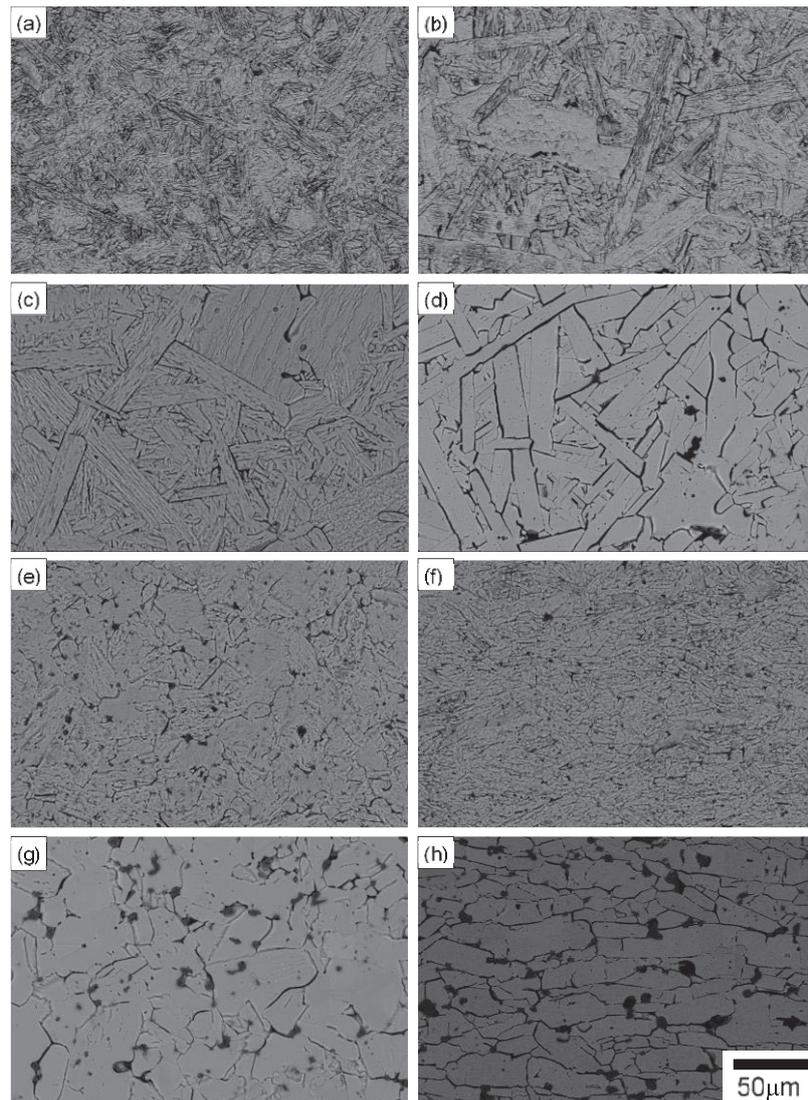


Fig. 2. Back-scatter electron images (BEI) of chemical etched surfaces for (a) top surface of FG-RHP, (b) side surface of FG-RHP, (c) top surface of CG-RHP, (d) side surface of CG-RHP, (e) top surface of FG-HP, (f) side surface of FG-HP, (g) top surface of CG-HP and side surface of CG-HP.

Table 1 Summary of relative density, open porosity, platelet length, platelet width, grain aspect ratio and ratios of the peak intensities for the 002 basal plane / 101 plane in Ti_3AlC_2 .

	Relative density ^a (%)	Open porosity (%)	Platelet length (μm)	Platelet width (μm)	Grain aspect ratio	$I_{(002)}/I_{(101)}$ ^b
FG-HP	99	0.05	18	1.9	3.3	33.75
CG-HP	99	0.06	42	5.3	3.8	45.9
FG-RHP	99	0.01	18	2.4	3.3	1.485
CG-RHP.	98	0.3	32	4.8	3.6	17.55

^aCrystallographic density of Ti_3AlC_2 (4.3 g/cm³, JCPDS#52-0875)was applied for calculation

^bRatios of the peak intensities for the 002 basal plane / 101 plane in top surface

peak of (002) plane of Ti_3AlC_2 , perpendicular to the c-axis of the unit cell, showed much stronger relative intensities on the TS surface than SS surface. While, the diffraction peaks of the (101) planes almost parallel to the c axis showed relatively weak intensities on the TS surface and they became stronger on the SS surface. Due to a high c/a ratio of 6 in hexagonal Ti_3AlC_2 unit cell, the angle between (101) plane and basal plane is 81°. This indicated that the FG and CG of Ti_3AlC_2 particles both strongly oriented during hot-pressing, which was featured by the alignment of the c-planes of the crystals perpendicular to the pressing direction. The differences in preferred orientation between can be quantified by comparing ratios of the peak intensities for the 002 basal plane / 101 plane ($I_{(002)}/I_{(101)}$). The value of $I_{(002)}/I_{(101)}$ for FG-RHP, CG-RHP, FG-HP and CG-HP in TS were 1.485, 17.55, 33.75 and 45.9, respectively. This indicated that even more pronounced preferred orientation occurred in the CG-HP sample. On the other hand, the XRD pattern for FG-RHP is nearly identical to that obtained from untextured Ti_3AlC_2 ($I_{(002)}/I_{(101)} = 1.35$). In contrast, $I_{(002)}/I_{(101)}$ for CG-RHP is higher than that of untextured Ti_3AlC_2 , and the CG-RHP sample has slightly textured microstructure. The nonequiaxed particles, especially plate-like shape are beneficial for particle orientation under uniaxial pressing condition. Higher sintering temperature of CG-RHP enhanced grain growth of plate-like Ti_3AlC_2 during densification, and resulted in slightly textured microstructure through rearrangement of Ti_3AlC_2 platelets.

Typical back scattered SEM micrographs of polished and etched surfaces of Ti_3AlC_2 prepared by RHP and HP process are shown in Fig. 2. The samples prepared by RHP process does not show any obvious orientation of grains. The average length and width of the platelets in FG-RHP were 18 and 2.4 μm , respectively. In CG- RHP, the average length and width of the platelets were 32 and 4.8 μm , respectively. The grain size of Ti_3AlC_2 was increased with increasing the sintering temperature from 1400°C to 1500°C in RHP process. On the other hand, the preferred orientation in HP process was shown from microstructure. The photographs taken from the side surface (perpendicular to the pressing direction (Fig.3 (f) and (h)) shows mostly platelet edges, while sections taken parallel to the pressing direction (Fig.3 (e) and (g)) shows mostly platelet faces. In both FG-HP and CG-HP samples, many of the plate-like grains are stacked nearly parallel to the pressing direction. The average length and width of the platelets in FG-HP were 18 μm and 1.9 μm , respectively. In CG-HP, the average length and width of the platelets were 42 μm and 5.3 μm , respectively. The dark contrast observed in this sample (and the other samples in the study) is due to the action of the chemical etching, as aggressive etching conditions were used in order to show the grain boundaries clearly. Although the XRD spectra for CG-HP did not show the presence of any other phases, back scattered SEM micrographs of polished cross sections indicated that another phase was present in the final microstructure; EDS indicated that this phase, most probably, was Al_2O_3 [12].

The microstructural properties of HP and RHP samples were summarized in Table 1. It can be seen that the grain aspect ratio exhibits about 3.5 in all samples, and is independent of grain size and crystallographic orientation. These microstructural evidences show that the grain growth of Ti_3AlC_2 occurs under constant aspect ratio during the densification process. In RHP process we successfully obtained a relatively untextured microstructure with similar grain size, for comparison with the textured Ti_3AlC_2 prepared by HP process. Based on the X-ray analysis and microstructural / EDS observation, our previous study revealed TiC particle acted as seed crystal during the formation of Ti_3AlC_2 from Ti, Al and TiC powder mixture [11]. The strong relationship between the unit cells of Ti_3AlC_2 and

TiC resulted in a topotactic formation. In this study, the starting powder for TiC had an equiaxed shape, and seems to be difficult to form textured structure in uniaxial pressing process. A relatively untextured microstructure of Ti_3AlC_2 was originated from the random orientation of TiC particle in a graphite mold for hot-pressing.

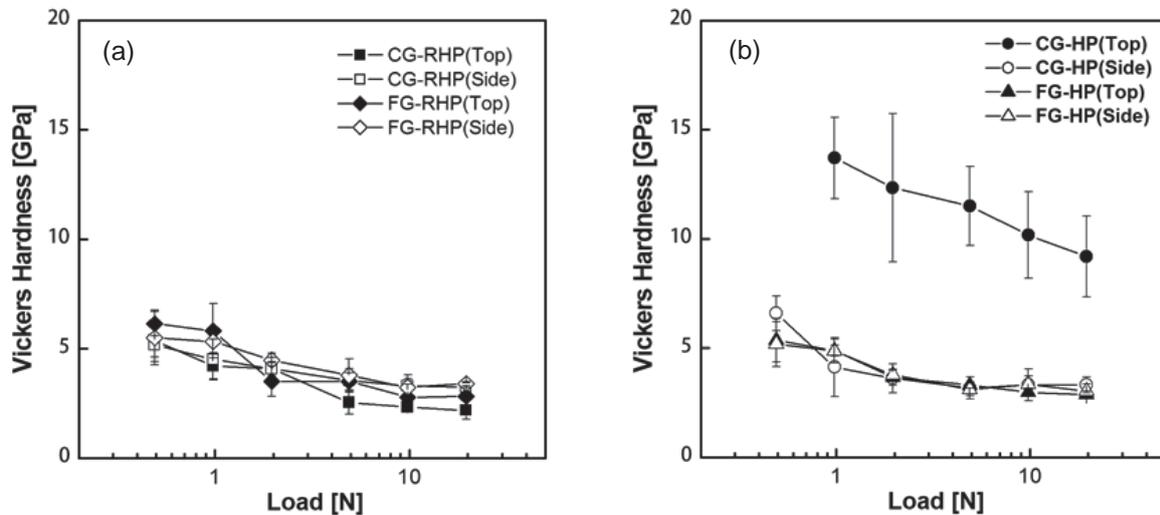


Fig. 3. Vickers hardness versus indentation load for (a) RHP and (b) HP. Each point represents the average of 5 separate measurements.

3.2. Vickers hardness

Figure 5(a) shows the vickers hardness of the top and side surfaces for FG-RHP and CG-RHP. The hardness was measured at loads of 0.5, 1, 2, 5, 10 and 20 N using a vickers hardness tester. Each point represents an average of five measurements. At the load of 20N, the vickers hardness of the top and side surfaces for FG-RHP and CG-RHP were about 3GPa. The hardness values of FG-RHP and CG-RHP were increased with decreasing applied load, and exhibited the values of 5GPa at the load of 0.5N. In the relationship between vickers hardness and applied load for RHP samples, all data fall onto each other. The values of the vickers hardness were found to be independent on grain size and orientation of applied load. The similar dependence between the applied load and the vickers hardness in randomly oriented Ti_3AlC_2 was reported in the literature [12]. The vickers hardness of FG-HP and CG-HP as a function of the applied load is shown in Fig 5(b). At higher loads, vickers hardness, except for top surface of CG-HP, asymptotes to a value of about 3GPa, and increased with decreasing load levels. This was the similar behavior observed in RHP sample. On the other hand vickers hardness in top surface of CG-HP at 20N exhibited a higher value of 9 GPa than that observed in other HP samples, and increased to have the value of 14GPa at 1N. Below the load of 1N, hardness of the CG-HP sample was not measurable because no trace of the indentations was found. In CG-HP sample, a significant scatter was also observed in the values of hardness.

SEM micrographs for RHP and HP at the load of 20N are shown in Fig. 7. These micrographs reveal many unique and characteristic features of the indented surfaces in Ti_3AlC_2 . There is a distinct uplift of grains around the indentation. No dominant cracks emanated from the corners of the indentation at the load of 20N. Noticeable difference between TS and SS was not observed in FG-RHP and CG-RHP. On the other hand, distinctly different damage behaviors were observed in both FG-HP and CG-HP. TS of FG-HP and CG-HP displayed uplift of platelet faces. On the other hand, SS of FG-HP and CG-HP exhibited uplift of platelet edges. In the vicinity of indentation for SS, the damage region extended to asymmetrically. Uplift of platelet edges was much pronounced parallel to the stacking direction of platelets. Although, no significant difference was observed in vickers hardness for TS and SS in FG-HP, damage behavior around the indentation was quite different. There was clear indication of basal slip lamellae within pushed

out platelet edges. This seems to be attributed to the anisotropy of the mechanical property in Ti_3AlC_2 . In the damage region that extends perpendicular to the stacking direction, compressive stress around the indentation may be appropriately oriented to basal slip dislocation. In this case the dominant deformation mechanism was the dislocation slip along the basal plane, and the compressive stress around the indentation was accommodated by the shear deformation of platelets. On the other hand, the direction of compressive stress is not appropriately oriented to basal slip dislocation in the damage region parallel to the stacking direction. Therefore limited dislocation activity in basal plane was not enough to relief the compressive stress around the indentation. Additional accommodation mechanism such as grain push out was needed.

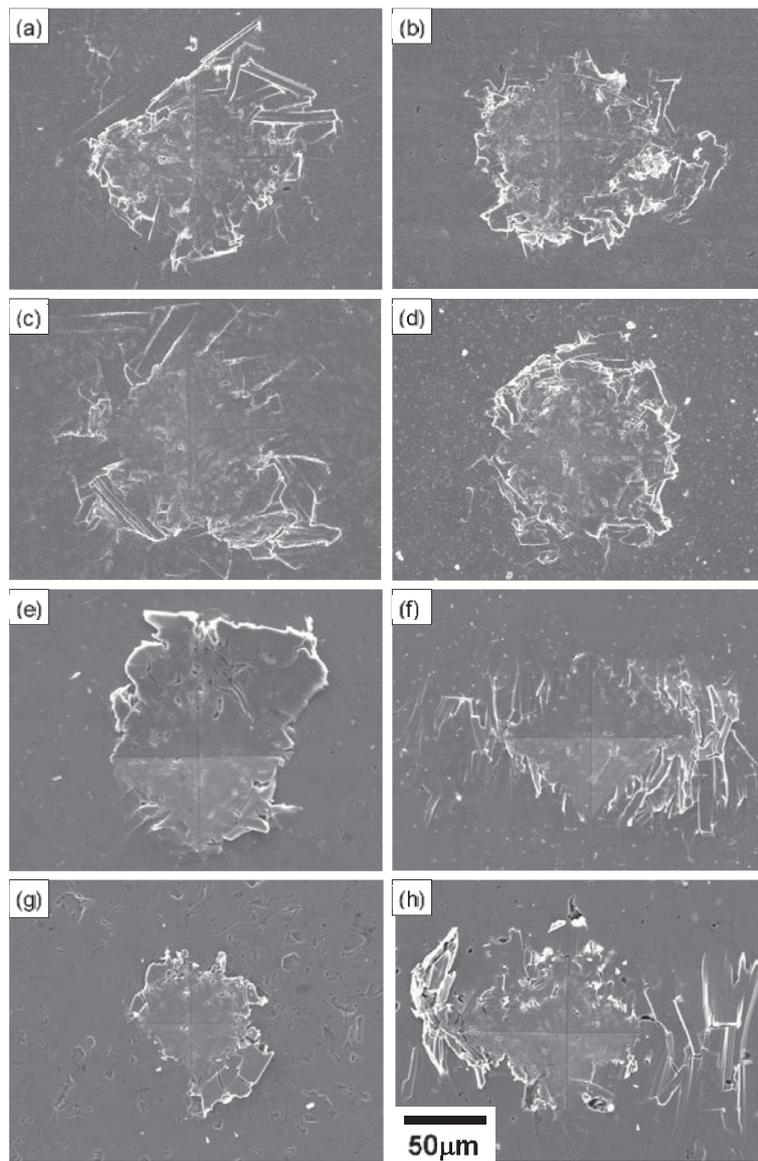


Fig. 4. SEM images of Vickers indentation at 20N for(a) top surface of FG-RHP, (b) side surface of FG-RHP, (c) top surface of CG-RHP, (d) side surface of CG-RHP, (e) top surface of FG-HP, (f) side surface of FG-HP, (g) top surface of CG-HP and side surface of CG-HP.

4. Discussion

4.1. Indentation size effect

Investigations have confirmed that the hardness value calculated with Eq. (1) is usually load-dependent. When a very low load is used, the measured hardness is usually high; with an increase in test load, the measured hardness decreases. Such a phenomenon is sometimes referred to as indentation size effect (ISE). The load-dependence of the measured vickers hardness values can also be described quantitatively through the application of the classical Meyer's law:[13]

$$P=Ad^n \quad (2)$$

where P is the force (in N), d is the length of the diagonal of the indentation (in mm), A and n are constants that can be derived directly from the curve fitting of the experimental data. The Meyer's law parameters for RHP and HP samples determined by the regression analysis are summarized in Table 2. Note that the ISE is usually related to the deviation of the n -value from two. If n is equal to two, there is no indentation size effect. For RHP and HP samples, the power law exponent n had the values between 1.56 and 1.68. The correlation factors R^2 were between 0.9904 and 0.9987. A significant ISE was observed in our Ti_3AlC_2 . In the literature, dense polycrystalline ceramics (such as mullite, alumina, TZP and SiC) have values of 1.79–1.98 for n in Eq. (2). The values of n observed in our Ti_3AlC_2 were lower than those reported in dense polycrystalline ceramics.

Much research work has been performed to explain the origin of the ISE, and several possible explanations such as indentation elastic recovery,[14] the energy consumed in creating new surface (indentation facets and microfracture)[15], and other mechanism (dislocation activity,[16] frictional contribution,[17] etc) have been proposed in metals and ceramic. Especially in indentation of ceramics, micro-fracture around the indentation and elastic recovery are often attributed to the origin of ISE. The hardness/modulus ratio, H/E can be taken as useful indicator of a given material's elastic recovery at hardness indentations. As H/E increases, the degree of elastic recovery increase. The H/E values for most ceramics are in the range of 0.02–0.1, whereas most metals possess values in the range of 0.001–0.03. By applying the reported value of modulus (297GPa) for bulk Ti_3AlC_2 , [12] the H/E value was calculated in this study. The H/E value of our Ti_3AlC_2 , except for TS of CG-HP, was 0.012 which is lower than that for most if not all ceramics, and is comparable with the value for soft steel. This suggests that the origin of ISE observed in this study, with the exception of TS for CG-HP, is unlikely to be caused by elastic recovery. Other mechanisms proposed to explain the ISE in Max phase is dislocation activity [18]. Due to the limited dislocation activity in MAX phase, energy dissipation caused by the dislocation based model in individual grain is expected to have anisotropy. Although FG-HP and CG-HP have highly oriented microstructure, any anisotropy of ISE was not observed. In this study the formation of the damage zone was observed around the impression. The extra energy dissipation during indentation might occur due to the combination of micro-cracking, grain push out and the dislocation activity.

Table2. Regression analysis results of the experimental data according to Meyer's law.

Sample		n	R ²
FGRHP	Top	1.59	0.9970
	Side	1.68	0.9987
CGRHP	Top	1.56	0.9979
	Side	1.63	0.9904
FGHP	Top	1.62	0.9978
	Side	1.59	0.9941
CGHP	Top	1.65	0.9916
	Side	1.56	0.9917

4.2. Hardness anisotropy

According to the microstructural observation, the top surface of CG-HP is mainly consisted of platelet faces, which was comparable with the indentation size of $60\mu\text{m}$ obtained at the maximum load of 20N. In such case, the observed hardness is expected to have similar value, which is measured along a direction parallel to the c-axis in single crystal. While the hardness of Ti_3AlC_2 single crystal has not been reported to date, Nickl et al [19] prepared single crystal of Ti_3SiC_2 , which has the same crystal structure of Ti_3AlC_2 , by chemical vapor deposition and investigated the hardness anisotropy. They reported that the single crystal of Ti_3SiC_2 had the anisotropic hardness, and the hardness being parallel and normal to the c-axis yielded 12-15GPa and 3-4GPa, respectively. The reported hardness parallel to the c-axis in single crystal of Ti_3SiC_2 was in good agreement with that observed in TS for CG-HP.

Due to the highly oriented microstructure, TS of FG-HP mainly consisted of c-plane of the crystals. However, hardness anisotropy was confirmed only in CG-HP. Based on the results of nanoindentations in Ti_3SiC_2 , the hardness at grain boundaries in the Ti_3SiC_2 was lower than that of grain interior [20]. This indicates that the presence of grain boundary under the indentation impression lowers the value of hardness. When multiple grain deformation occurred in the indentation of our hot-pressed Ti_3AlC_2 , vickers hardness were found to be independent on grain size and orientation of applied load, and exhibited the value of 3-6GPa in this study, which was in same range of that reported in single crystal of Ti_3SiC_2 (normal to the c-axis). These results suggested that the hardness of polycrystalline Ti_3AlC_2 in multiple grain indentation condition was dominated by the lower hardness in single crystal with anisotropic hardness.

Hardness anisotropy in textured Ti_3AlC_2 fabricated by the strong magnetic field alignment technique followed by spark plasma sintering has been reported recently [21]. The platelet length of their textured Ti_3AlC_2 was about $5\mu\text{m}$ which was 4 times smaller than that of FG-HP in this study. Although multiple grain deformation occurs in their textured Ti_3AlC_2 , the measured hardness parallel to pressing direction (7.4GPa) was about 28% higher than perpendicular one (5.8GPa). In the literature, 15vol % of Al_2O_3 was observed in the textured microstructure. The well dispersed oxide phase might reinforce grain boundary and result in hardness anisotropy under multiple grain deformation.

In this paper, we showed the simple way of controlling microstructure of Ti_3AlC_2 ceramics by hot pressing. The relationship between microstructure and mechanical response revealed in this article will help to have better understanding of microstructural design for bulk Max phase materials.

5. Summary

Highly c-axis-oriented Ti_3AlC_2 was fabricated by hot-pressing of synthesized Ti_3AlC_2 powders (HP). The resulting material exhibited very strong crystallographic texture with most of the plate-like grains are stacked nearly parallel to the pressing direction. The vickers hardness of this textured Ti_3AlC_2 was compared with the relatively untextured Ti_3AlC_2 fabricated by in-situ reaction hot-pressing of Ti/Al/TiC mixture (RHP). A significant ISE was observed in our Ti_3AlC_2 . The Meyer's law parameters for RHP and HP samples exhibited the value between 1.56 and 1.68, which was lower than those reported in dense polycrystalline ceramics (1.79–1.98). Hardness anisotropy owing to the effect of the crystal orientation was confirmed only in the textured Ti_3AlC_2 with platelet length of $42\mu\text{m}$. The observed hardness anisotropy was in good agreement with that for single crystal of Ti_3SiC_2 .

References

- [1] M. W. Barsoum, Prog Solid St Chem., 28 (2000) 201-81.
- [2] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, J. Am. Ceram. Soc., 79 1996 1953–56.
- [3] X. H. Wang and Y.C. Zhou, J. Mater. Sci. Technol., 26 2010 385–416.
- [4] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, Thin Solid Films, 518 2010 1851–78.
- [5] M. W. Barsoum and M. Radovic, Annu. Rev. of Mater. Res., 41 2011 195-227.
- [6] T. Ohji, K. Hirao and S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc., 78 1995 3125-28.
- [7] M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi and S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc., 84 2001 2570-84.

- [8] P. W. Hall, J. S. Swinnea and D. Kovar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 2001 1514-20.
- [9] S. Grasso, C. Hu, O. Vasykiv, T. Suzuki, S. Guo, T. Nishimura and Y. Sakka, *Scripta Mater.*, 64 2011 256-9.
- [10] M.A. Pietzka, J.C. Schuster, *J. Phase Equilib.*, 15 1994 392-400.
- [11] M. Yoshida, Y. Hoshiyama, J. Ommyoji and A. Yamaguchi, *Mater. Sci. Eng. B*, 173 2010 126-29.
- [12] N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 2000 825-32.
- [13] E.Meyer, *Phys Z.*, 9 1988 66.
- [14] B. R. Lawn and V. R. Howes, *J. Mater. Sci.*, 16 1981 2745–52.
- [15] F. FRÖHLICH, P. GRAU and W. GRELLMANN, *Phys. Status Solidi (a)*, 42 1977 79-89.
- [16] B. W. Mott, *Micro-Indentation Hardness Testing*. Butterworths, London, 1956.
- [17] H. Li and R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.*, 28 1993 917–26.
- [18] A. Murugaiah, M. W. Barsoum, S. R. Kalidindi, and T. Zhen, *J. Mater. Res.*, 19 2004 1139-48.
- [19] J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg, *J. Less Common Metals*, 26 1972 335–53.
- [20] B.J. Kooi, R.J. Poppen, N. J. M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson and M. W. Barsoum, *Acta Mater.*, 51 2003 2859–72.
- [21] H.B. Zhang, C.F. Hu, K. Sato, S. Grasso, M. Estili, S.Q. Guo, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, T.S. Suzuki, M.W. Barsoum, B.N. Kim, Y. Sakka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 2015 393–7.

Low-temperature Raman spectroscopy reveals small chromophore distortion in primary photointermediate of proteorhodopsin

Tomotsumi Fujisawa¹ , Masahiro Abe¹, Jun Tamogami² , Takashi Kikukawa^{3,4} , Naoki Kamo² and Masashi Unno¹ 

¹ Department of Chemistry and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saga University, Japan

² College of Pharmaceutical Sciences, Matsuyama University, Matsuyama, Ehime, Japan

³ Global Station for Soft Matter, Global Institution for Collaborative Research and Education, Hokkaido University, Sapporo, Japan

⁴ Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

Correspondence

T. Fujisawa, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan
Fax: +81 952 28 8548
Tel: +81 952 28 8603
E-mail: tfuji@cc.saga-u.ac.jp

(Received 27 June 2018, revised 29 July 2018, accepted 3 August 2018, available online 24 August 2018)

doi:10.1002/1873-3468.13219

Edited by Richard Cogdell

Proteorhodopsin (PR) is a microbial rhodopsin functioning as a light-driven proton pump in aquatic bacteria. We performed low-temperature Raman measurements of PR to obtain the structure of the primary photoproduct, the K intermediate (PR_K). PR_K showed the hydrogen-out-of-plane modes that are much less intense than those of bacteriorhodopsin as the prototypical light-driven proton pump from haloarchaea. The present results reveal the significantly relaxed chromophore structure in PR_K, which can be coupled to the slow kinetics of the K intermediate. This structure suggests that PR transports protons using the small energy storage within the chromophore at the start of its photocycle.

Keywords: K intermediate; proteorhodopsin; Raman spectroscopy

Among retinal-based photoreceptors of microorganisms (referred to as microbial rhodopsins) [1–3], the most abundant and widespread is proteorhodopsin (PR) [4,5]. The function of PR is to transport, via its light-driven proton pump, protons from the cytoplasmic to the extracellular side to create electrochemical membrane potential with photoabsorption. PR was discovered in 2000 from marine γ -proteobacteria [5]. Since then, the protein has been found not only in the world's oceans but also in nonmarine habitats accompanied by the adjustment of its absorbing spectral wavelengths [4,7]. Before the discovery of PR, the proton-pumping microbial rhodopsin was known only from haloarchaea living in extremely hypersaline environments, such as bacteriorhodopsin (BR) from *Halobacterium salinarum* [8]. However, the finding of PR from eubacteria expanded the range of bacteria

known to contain this photoreceptor, and PR is now considered the most ubiquitous of the light energy conversion modules of microbes. Thus, PR is the origin of the currently identified diverse retinal-based ion pumps from a variety of eubacteria [9–11].

In PR, the retinal chromophore is covalently bound to the seven-pass transmembrane protein via Schiff base formation with the Lys231 on the seventh helix. Before photoabsorption, the chromophore is the all-*trans* retinal protonated Schiff base. The absorption of light then induces a series of chemical changes starting from the all-*trans* to 13-*cis* isomerization of the chromophore. PR transports a proton across the cell membrane in synchrony with the photoreaction. The functional and spectroscopic characterizations revealed that the proton transport mechanism of PR was similar to but still different from that of BR, the

Abbreviation

BR, bacteriorhodopsin; PC, phosphatidylcholine; PR, Proteorhodopsin.

representative archaeal light-driven proton pump [12]. A relevant structural difference is the presence or absence of a proton-releasing complex [12,13]. BR has a proton-releasing complex including Glu194 and Glu204 to mediate proton transfer between the protein and the extracellular side [2], but PR lacks such a proton-releasing component. Also, the timing of the proton release is different between PR and BR. In PR, proton release follows proton uptake at pH 7–9.5 [12,14,15], whereas in BR proton release occurs before proton uptake [2].

The photocycle of BR provides the basis of the reaction process for proton pumping, in which the photoexcited retinal chromophore goes through several intermediates as $K \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$ [2,8]. After photoexcitation of BR, the first photoproduct, K intermediate, which has a distorted 13-*cis* chromophore, is produced and then structurally relaxes into the L intermediate. The M intermediate, having a deprotonated retinal Schiff base, is then formed through proton transfer from the chromophore to the nearby Asp85 (proton acceptor, $pK_a = 2.6$ [16]). The protein eventually recovers the all-*trans* retinal protonated Schiff base through the reprotonation of the chromophore (M-to-N step) and the reverse isomerization (N-to-O step), turning back to the original state. In PR, a similar photocycle is achieved under alkaline conditions because Asp97, the proton acceptor that produces the M intermediate, has a high pK_a value of about 7.5 [12,17–21]. A notable difference in the photoreaction of PR is the absence of the L intermediate prior to M formation, as shown in Fig. 1. In PR, the apparent $K \rightarrow M$ process has been observed with a relatively long lifetime (10–200 μs) of the K intermediate [12,22,23]. This indicates that the initial structural change in PR is distinctive.

To date, time-resolved or low-temperature spectroscopic techniques have been applied to study the structural change associated with the K formation. Low-temperature FTIR studies revealed the hydrogen bond (s) involving the chromophore and the internal water molecules in the K intermediate of PR (PR_K) [24,25]. A time-resolved IR study reported the subpicosecond protein response occurring concomitantly with the K formation [26]. Also, a recent low-temperature NMR study of PR_K revealed the chemical shift change of the C10–C14 carbons of the retinal chromophore after photoisomerization but the unaffected chemical shift of Schiff base nitrogen in PR_K , which was a different situation from that of BR [27]. However, the structural information thus far obtained for PR_K largely concerns the structural changes around the chromophore, including the protein and internal water molecules.

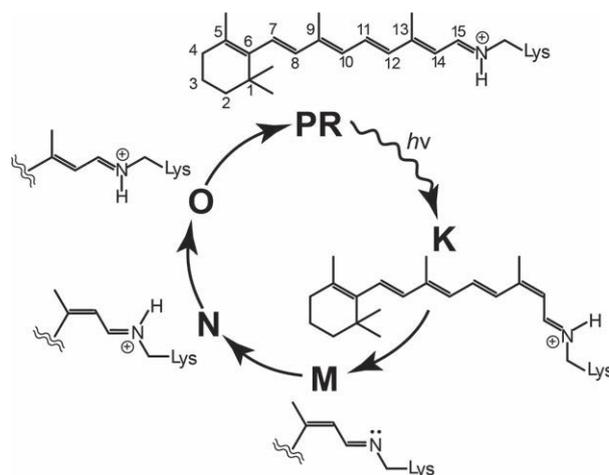


Fig. 1. Photocycle of PR_K . Chromophore structural changes are illustrated.

Therefore, the conformational change of the chromophore itself, which initiates the subsequent reactions for proton pumping, has been rather unclear. In this letter, we carried out the low-temperature Raman measurements of PR_K . Raman spectroscopy has been particularly useful to detect chromophore structural changes in retinal-based photoreceptors [28–30]. This present study clearly shows the different Raman spectral features of PR_K in comparison to those of BR and reports a distinctive primary structural change in the eubacterial proton pump.

Materials and methods

Proteorhodopsin was prepared as reported previously [14,15,31]. The purified PR sample was reconstituted into the phosphatidylcholine (PC) liposome with PR/PC molar ratio of 1 : 50, and was suspended in the 2 mM borate buffer solution with pH 10 (alkaline form of the wild-type) or 2 mM citrate buffer solution with pH 5 (acidic form of the wild-type). The PR film for the low-temperature measurement was prepared by drying the suspension on a glass plate. The dried sample was then sealed by using another glass plate and a rubber O-ring gasket. A drop of aqueous solution of 10% glycerol was placed beside the sample for hydration under water vapour-saturated conditions. The hydrated PR film prepared in this way was mounted in a liquid nitrogen-cooled cryostat (Oxford Instruments, Optistat DN2) for spectroscopic measurements at 80 K. The absorption spectrum was measured using a UV-visible spectrophotometer (HITACHI, U-3900, Tokyo, Japan). The Raman spectrum of PR was measured by a 785 nm laser (Toptica) with ~ 60 mW power at the sample. The back-scattered light from the sample film was collected and dispersed in a 30 cm polychromator, which was equipped with

an electronically cooled CCD detector (Pixis 256E; Princeton Instruments, Tokyo, Japan) to obtain the Raman spectrum. A green LED (Luxeon, 510–540 nm) or laser light (Cobolt, 532 nm) was used for the photoexcitation of PR to produce its K intermediate. The low-temperature absorption and Raman spectra of BR (from *H. salinarum*) were also measured for comparison.

Results and Discussion

Figure 2A illustrates the absorption spectra of PR (black) and its photoinduced changes (red) at 80 K. As can be seen, the absorption component, which is attributed to the photoproduct, appears on the red

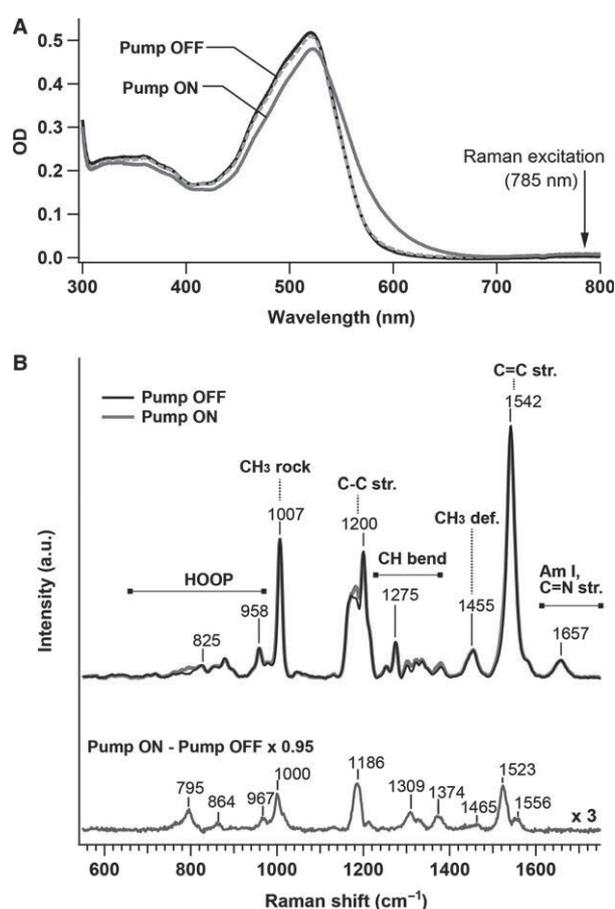


Fig. 2. (A) Absorption spectra of PR (at pH 10) at 80 K. Black (solid line): pump-off spectrum under dark condition, red (solid line): pump-on spectrum after green-LED illumination, grey (dashed line): spectrum after green-LED illumination followed by red-LED illumination (B) Raman spectra of PR (at pH 10) at 80 K. Black: pump-off spectrum under dark condition, red: pump-on spectrum after green-laser illumination (~ 1 mW), blue: K-intermediate spectrum obtained by the spectral difference between pump-on and pump-off spectra.

edge after green LED irradiation. This photointermediate returns almost completely to the original state (unphotolysed PR) when excited by red LED (see grey dashed line). These spectroscopic properties of the photointermediate of PR well agree with those of K intermediate of BR at 77 K [32], allowing us to attribute the observed light-induced change to the production of the K intermediate of PR. Next, the Raman spectra of PR obtained at 80 K are shown in Fig. 2B. Under a dark condition, the Raman spectrum of PR at 80 K exhibits the preresonantly enhanced vibrational bands of the retinal chromophore. They are assigned to the C=C stretch (1542 cm^{-1}), CH_3 deformation (1455 cm^{-1}), C–C stretch/CH in-plane bend ($1150\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$), CH_3 rocking (1007 cm^{-1}), and HOOP (hydrogen out-of-plane) vibrations ($800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$). The spectral feature shares close similarity to the reported preresonance Raman spectrum at room temperature [33], although we found a slight temperature dependence of the bandshape of C–C stretches ($1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) and the frequency of the C=C stretch (1537 cm^{-1} at 298 K vs. 1542 cm^{-1} at 80 K). By photoexcitation with green laser light (< 1 mW), small but clear spectral changes were induced in the Raman spectrum (red) at 80 K, as the C–C stretch ($1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) and HOOP mode ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$) changed their respective band shapes. Then, the subtraction of the unphotolysed PR contribution ($\sim 95\%$) produced the preresonance Raman spectra of the K intermediate (blue). The K intermediate shows the C=C stretch (1523 cm^{-1}), CH_3 rock (1000 cm^{-1}) and HOOP (967 cm^{-1}), whose frequencies are consistent with those observed in FTIR studies at 77 K [24,25].

Figure 3 (upper side) shows the low-temperature Raman spectra of PR (dark state at pH 5 and 10) and that of BR for comparison. When the Raman spectra of PR are compared with that of BR, significant differences are found in the intensity patterns of C–C stretches and in the frequencies of the C=C stretches. The C=C stretching frequency is a measure of electronic delocalization over the chromophore, which is known to empirically correlate with the $S_1 \leftarrow S_0$ absorption peak. The high-frequency shift of the C=C stretch from BR to PR (by 14 cm^{-1}) corresponds to the blue shift of the absorption band from 573 nm (BR) to 520 nm (PR, at pH 10) at 80 K. The C–C stretching modes at about $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ are sensitive to the geometry of the chromophore [28,34,35]. The complicated intensity pattern of the C–C stretching region originates from the coupling with the in-plane CH bend. Since the coupling depends on the chromophore structure [34,35], the different intensity patterns of

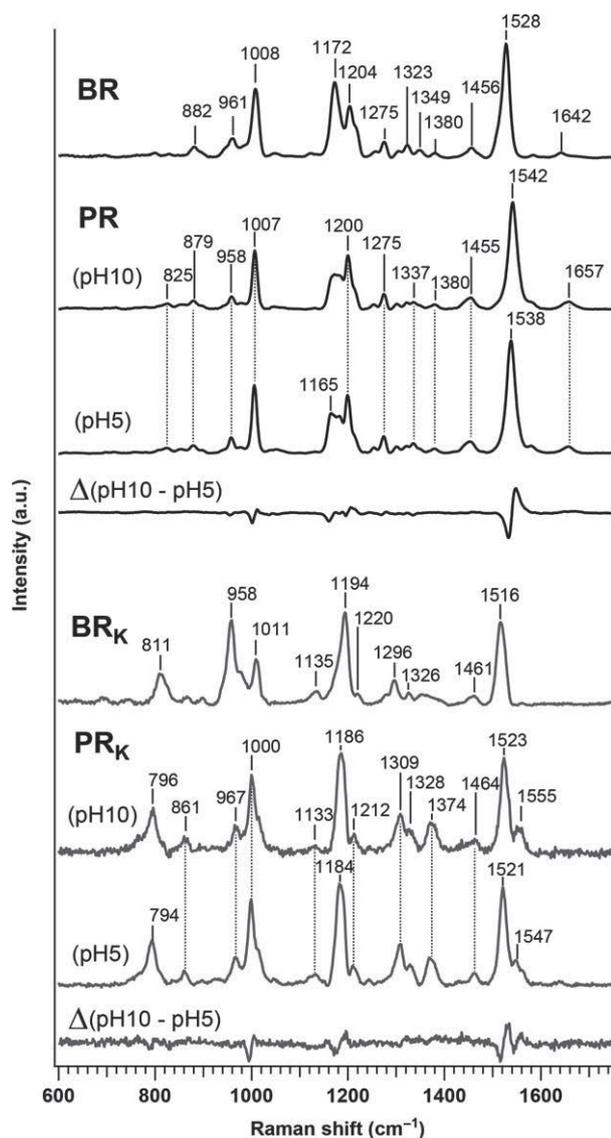


Fig. 3. Raman spectra of PR and the K intermediate (PR_K) in comparison to those of BR and BR_K . Upper: PR (at pH 10 and 5) vs BR, Lower: PR_K (at pH 10 and 5) vs BR_K . The difference spectra (Δ) between pH 10 and 5 are also shown.

C–C stretches of BR and PR indicate the conformational difference of the all-*trans* chromophore between their retinal-binding sites. As for the Raman spectra of PR in alkaline and acidic pH, their spectral features are very similar. At alkaline pH, PR typically presents the outward proton-pump activity with the deprotonated Asp97 counter ion (pK_a 7–8) [12,17–21], whereas it was reported that PR showed the inward proton pumping [21,36] or weak outward proton-pump activity [14,18] with the protonated counter ion at acidic pH. Despite this functional difference, the Raman spectra of PR at pH 5 and 10 show no large

differences. The C=C stretch at ~ 1540 cm^{-1} exhibits a small shift (by 4 cm^{-1}) between pH 5 and 10, as the absorption maxima changes with the protonation state of Asp97 (520 nm at pH 10, 530 nm at pH 5). The intensity pattern about the C–C stretch region (1150–1200 cm^{-1}) and the relative intensity of CH_3 rocking (1007 cm^{-1}) change only slightly.

The Raman spectra of the K intermediate of PR (at pH 5 and 10) are shown in Fig. 3 (lower side) in comparison to that for BR. The low-temperature Raman spectrum of the K intermediate was measured previously for BR [37]. The Raman spectrum of the K intermediate of BR (BR_K) obtained in our experiment showed vibrational bands with the same frequencies and consistent relative intensities as reported [37]. The C=C stretch at 1516 cm^{-1} of BR_K has a lower frequency relative to that of the unphotolysed BR, reflecting the red shift of the absorption band [32]. The C–C stretching modes show a strong band at 1194 cm^{-1} , which has been attributed to the vibrational feature of the 13-*cis* conformation of the chromophore [35]. The C=N *trans* configuration of the Schiff base was supported by only a small change in the C–C stretching modes due to the deuteration of the Schiff base in D_2O [38] (Figs S1–S3). Importantly, BR_K shows the enhanced intensities of the HOOP modes. The intensities of the HOOP modes are sensitive to the skeletal distortion of the chromophore [39]. Therefore, the moderately strong HOOP mode of C14-H (at 811 cm^{-1}) indicates the structural distortion at about $C_{13}=C_{14}$ associated with the *trans-cis* isomerization. In particular, the HOOP mode involving $HC_{11}=C_{12}H$ (at 960 cm^{-1}) exhibits unusually strong intensity, providing evidence that the K intermediate has a large structural distortion in the polyene chain of the chromophore [37].

In the higher frequency region of about 1000–1600 cm^{-1} , the Raman spectra of PR_K (pH 5 and 10) have close similarities with that of BR_K . The C=C stretch of PR_K shows a significant low-frequency shift (1542 \rightarrow 1523 cm^{-1} for PR_K at pH 10) from that of the unphotolysed PR, as is observed for BR_K (1528 \rightarrow 1516 cm^{-1}). Also, the intensity patterns of the C–C stretch (1100–1250 cm^{-1}), the CH in-plane bend (1250–1350 cm^{-1}), and CH_3 deformation regions (1350–1460 cm^{-1}) are similar overall, although the CH bending (~ 1300 cm^{-1}) and the CH_3 deformation modes (~ 1374 cm^{-1}) of PR_K are less split and more intense. In addition, the C14-H HOOP at ~ 800 cm^{-1} similarly shows moderate intensities for BR_K and PR_K . However, a remarkable difference between BR_K and PR_K (at pH 5 and 10) is found in the intensity of the HOOP mode at 960 cm^{-1} , which is assigned to the out-of-plane motion of hydrogen at about

$\text{HC}_{11}=\text{C}_{12}\text{H}$. This vibrational mode shows very strong intensity for BR_K , but the intensity becomes much lower for PR_K . Since the spectral features of PR_K are almost the same at pH 5 and 10, the initial conformational change of the chromophore hardly depends on the protonation state of Asp97. The pH change actually caused merely $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ frequency shifts of C=C and C–C stretches and a slight change in the relative intensity of the CH_3 rocking mode. These comparisons of BR_K and PR_K (at pH 10 and 5) indicate that the chromophore structures of the K intermediates of BR and PR are different specifically in the structural distortion at about $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$. Briefly, PR_K has a much less distorted 13-*cis* configuration than BR_K .

According to the photocycle of BR, it has been postulated that the retinal chromophore has a distorted structure in the K intermediate and that the L intermediate is subsequently formed through the structural relaxation. The L intermediate is the preparatory stage for the chromophore to undergo deprotonation, thus producing the M intermediate. Therefore, a hydrogen bond network is formed between the retinal Schiff base and the proton acceptor (Asp 85 counter ion in BR) in the L intermediate with the distortion of the chromophore relaxed [28]. However, this molecular picture established for BR is not readily applicable to PR. The chromophore conformation in PR_K is already relaxed largely, as the intensities of the HOOP modes are much lower than those of BR_K . The spectral feature in the HOOP region rather resembles that of the L intermediate of BR, which exhibits low HOOP intensities [28]. Also, a low-temperature FTIR study by Ikeda *et al.* revealed the difference in the hydrogen bond around the retinal Schiff base between PR_K and BR_K [24]. They measured the light-induced frequency difference of the ND stretch of the Schiff base at 77 K and indicated that the hydrogen bond exists around the Schiff base in PR_K , whereas it is significantly weakened in BR_K [24]. Therefore, like the L intermediate of BR, PR_K can be characterized by the relaxed chromophore structure with the Schiff base hydrogen bonded.

The above-mentioned structural feature in the active site of PR_K may correlate with the initial reaction process that is characteristic of PR. PR shows a photoreaction where the K intermediate has lifetimes in the 10–200 μs range, such as 20 and 180 μs [12,23]. These lifetimes of PR_K are significantly longer than that of BR_K ($\sim 2\text{ }\mu\text{s}$) [40]. Moreover, the L intermediate is not clearly observed in PR before the production of the M intermediate. A possible interpretation of this reaction process is that the L intermediate (PR_L) is kinetically not observable, probably because PR_K decays more slowly than PR_L does [12,21]. When we compare

BR_K and PR_K , we see that the chromophore in BR_K is highly deformed and weakly hydrogen-bonded [24]. This unstable active site may favor a quick relaxation into the L intermediate. In contrast, the situation is significantly different in PR_K . The chromophore in PR_K is much less distorted and the Schiff base forms the hydrogen bond(s) [24]. Due to this stabilized chromophore structure in the active site, the lifetime of PR_K can be prolonged, thereby slowing the production of PR_L . Then, the high $\text{p}K_a$ (7–8) [12,17,19–21] of the Asp97 counterion would accelerate the decay of PR_L due to the high proton affinity, thus obscuring the appearance of PR_L . According to the X-ray crystallography of BR_K [41–43], Matsui *et al.* [41] predicted that the 13-*cis* retinal chromophore has a 17° twist at about the $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$ bond. Using the density functional theory calculation (at the B3LYP/6-31+G* level of theory), a $10\text{--}25^\circ$ twist at about the $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$ bond of the chromophore is predicted to store the potential energy of 0.4–2.74 kcal/mol. These values are large enough to change the activation barrier to form the L intermediate and affect the reaction rate by a factor of 5–100. The distortion of the chromophore can be an important factor for the kinetic properties of the K intermediates.

What, then, is the molecular origin of the small chromophore distortion in PR_K ? One possibility is the small steric hindrance around the polyene chain of the chromophore in the active site (cf. Fig. 4). PR has multiple aromatic amino acid residues (Trp98, Trp197 and Tyr200) surrounding the chromophore, and these bulky residues can exert the effect of steric hindrance [13]. Recently, a theoretical study using the QM/MM method examined the photoisomerization dynamics in PR based on a homology model derived from the

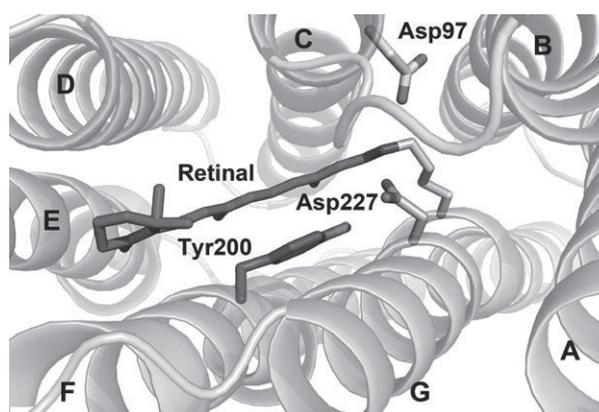


Fig. 4. Active-site model in PR. PR structure is modelled from SwissModel server [6] using the blue-absorbing variant (PDB entry: 4KNF) as a template.

crystal structure of a blue-absorbing PR variant [44]. In that study, the authors used a fixed protein structure and proposed that the steric interaction between the chromophore and Tyr200 played an important role in the outcome of photoisomerization at about the C₁₃=C₁₄ bond [45]. Therefore, the flexibility in the position of Tyr200 was suggested to decrease steric interaction in the formation of PR_K. Another possibility associated with chromophore distortion is the hydrogen bond structure around the retinal Schiff base. In BR, the chromophore-binding site is characterized by the pentagonal hydrogen bond network involving the protonated Schiff base, internal water molecules and the aspartate residues of Asp85 and Asp212 (Asp97 and Asp227 in PR) [46]. On the other hand, this particular kind of hydrogen bond network around the retinal Schiff base has not been found for PR or the variant [44]. The absence of a rigid hydrogen bond network as well as the reduced steric interaction may loosen the structural restriction around the chromophore, and thus may be the molecular origins of the distinctively small chromophore distortion in PR_K.

To date, it has been presumed that the initial photointermediate stores photon energy as mechanical distortions of the chromophore, principally based on the structure of BR_K. However, contrary to the case of BR_K, the chromophore structure is already significantly relaxed in PR_K. This study suggests that the proton transport of PR is achieved with small energy storage within the chromophore at the very initial stage of the photocycle.

Conclusion

We measured the Raman spectrum of the K intermediate of PR at 80 K to study the primary structural change of the eubacterial light-driven proton pump. The Raman spectrum of PR_K showed much lower intensity of the vibrational mode at 960 cm⁻¹, which is assigned to the out-of-plane hydrogen motion of HC₁₂=C₁₃H, as compared to BR_K. This spectral feature indicates that PR_K has the distinctively small distortion in the retinal chromophore than BR_K has, and thus provides unprecedented insight into the initial photoreaction process. The present results suggest a stable chromophore structure under a loose constraint in the retinal-binding site of PR, which can be coupled to the slow kinetic property of PR_K.

Acknowledgements

This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Numbers 26410017 and 17K05756 to M.U., 18K05037

to T.F., 16K18519 to J.T., and 17K07326 to T. K. T. F. is grateful to The Naito Foundation and the Japan Educational Mutual Aid Association of Welfare Foundation for their research grants.

Author contributions

TF, JT, TK, NK, and MU designed this research. MA, TF, JT and TK performed the experiment. MA and TF analyzed data. TF and MU wrote the paper.

References

- Sharma AK, Spudich JL and Doolittle WF (2006) Microbial rhodopsins: functional versatility and genetic mobility. *Trends Microbiol* **14**, 463–469.
- Ernst OP, Lodowski DT, Elstner M, Hegemann P, Brown LS and Kandori H (2014) Microbial and animal rhodopsins: structures, functions, and molecular mechanisms. *Chem Rev* **114**, 126–163.
- Govorunova EG, Sineshchekov OA, Li H and Spudich JL (2017) Microbial rhodopsins: diversity, mechanisms, and optogenetic applications. *Annu Rev Biochem* **86**, 845–872.
- Bamann C, Bamberg E, Wachtveitl J and Glaubitiz C (2014) Proteorhodopsin. *Biochim Biophys Acta* **1837**, 614–625.
- Beja O, Aravind L, Koonin EV, Suzuki MT, Hadd A, Nguyen LP, Jovanovich SB, Gates CM, Feldman RA, Spudich JL *et al.* (2000) Bacterial rhodopsin: evidence for a new type of phototrophy in the sea. *Science* **289**, 1902–1906.
- Schwede T, Kopp J, Guex N and Peitsch MC (2003) SWISS-MODEL: an automated protein homology-modeling server. *Nucleic Acids Res* **31**, 3381–3385.
- Beja O, Spudich EN, Spudich JL, Leclerc M and DeLong EF (2001) Proteorhodopsin phototrophy in the ocean. *Nature* **411**, 786–789.
- Lanyi JK (2004) Bacteriorhodopsin. *Annu Rev Physiol* **66**, 665–688.
- Inoue K, Ono H, Abe-Yoshizumi R, Yoshizawa S, Ito H, Kogure K and Kandori H (2013) A light-driven sodium ion pump in marine bacteria. *Nat Commun* **4**, 1678.
- Inoue K, Ito S, Kato Y, Nomura Y, Shibata M, Uchihashi T, Tsunoda SP and Kandori H (2016) A natural light-driven inward proton pump. *Nat Commun* **7**, 13415.
- Niho A, Yoshizawa S, Tsukamoto T, Kurihara M, Tahara S, Nakajima Y, Mizuno M, Kuramochi H, Tahara T, Mizutani Y *et al.* (2017) Demonstration of a light-driven SO₄²⁻: transporter and its spectroscopic characteristics. *J Am Chem Soc* **139**, 4376–4389.
- Dioumaev AK, Brown LS, Shih J, Spudich EN, Spudich JL and Lanyi JK (2002) Proton transfers in

- the photochemical reaction cycle of proteorhodopsin. *Biochemistry* **41**, 5348–5358.
- 13 Reckel S, Gottstein D, Stehle J, Lohr F, Verhoefen MK, Takeda M, Silvers R, Kainosho M, Glaubitc C, Wachtveitl J *et al.* (2011) Solution NMR structure of proteorhodopsin. *Angew Chem Int Ed Engl* **50**, 11942–11946.
 - 14 Tamogami J, Sato K, Kurokawa S, Yamada T, Nara T, Demura M, Miyauchi S, Kikukawa T, Muneyuki E and Kamo N (2016) Formation of M-like intermediates in proteorhodopsin in alkali solutions (pH \geq \sim 8.5) where the proton release occurs first in contrast to the sequence at lower pH. *Biochemistry* **55**, 1036–1048.
 - 15 Tamogami J, Kikukawa T, Miyauchi S, Muneyuki E and Kamo N (2009) A tin oxide transparent electrode provides the means for rapid time-resolved pH measurements: application to photoinduced proton transfer of bacteriorhodopsin and proteorhodopsin. *Photochem Photobiol* **85**, 578–589.
 - 16 Balashov SP, Imasheva ES, Govindjee R and Ebrey TG (1996) Titration of aspartate-85 in bacteriorhodopsin: what it says about chromophore isomerization and proton release. *Biophys J* **70**, 473–481.
 - 17 Imasheva ES, Balashov SP, Wang JM, Dioumaev AK and Lanyi JK (2004) Selectivity of retinal photoisomerization in proteorhodopsin is controlled by aspartic acid 227. *Biochemistry* **43**, 1648–1655.
 - 18 Dioumaev AK, Wang JM, Balint Z, Varo G and Lanyi JK (2003) Proton transport by proteorhodopsin requires that the retinal Schiff base counterion Asp-97 be anionic. *Biochemistry* **42**, 6582–6587.
 - 19 Partha R, Krebs R, Caterino TL and Braiman MS (2005) Weakened coupling of conserved arginine to the proteorhodopsin chromophore and its counterion implies structural differences from bacteriorhodopsin. *Biochim Biophys Acta* **1708**, 6–12.
 - 20 Lakatos M, Lanyi JK, Szakacs J and Varo G (2003) The photochemical reaction cycle of proteorhodopsin at low pH. *Biophys J* **84**, 3252–3256.
 - 21 Friedrich T, Geibel S, Kalmbach R, Chizhov I, Ataka K, Heberle J, Engelhard M and Bamberg E (2002) Proteorhodopsin is a light-driven proton pump with variable vectoriality. *J Mol Biol* **321**, 821–838.
 - 22 Varo G, Brown LS, Lakatos M and Lanyi JK (2003) Characterization of the photochemical reaction cycle of proteorhodopsin. *Biophys J* **84**, 1202–1207.
 - 23 Maiti TK, Yamada K, Inoue K and Kandori H (2012) L105K mutant of proteorhodopsin. *Biochemistry* **51**, 3198–3204.
 - 24 Ikeda D, Furutani Y and Kandori H (2007) FTIR study of the retinal Schiff base and internal water molecules of proteorhodopsin. *Biochemistry* **46**, 5365–5373.
 - 25 Furutani Y, Ikeda D, Shibata M and Kandori H (2006) Strongly hydrogen-bonded water molecule is observed only in the alkaline form of proteorhodopsin. *Chem Phys* **324**, 705–708.
 - 26 Amsden JJ, Kralj JM, Chieffo LR, Wang X, Erramilli S, Spudich EN, Spudich JL, Ziegler LD and Rothschild KJ (2007) Subpicosecond protein backbone changes detected during the green-absorbing proteorhodopsin primary photoreaction. *J Phys Chem B* **111**, 11824–11831.
 - 27 Mehler M, Eckert CE, Leeder AJ, Kaur J, Fischer T, Kubatova N, Brown LJ, Brown RCD, Becker-Baldus J, Wachtveitl J *et al.* (2017) Chromophore distortions in photointermediates of proteorhodopsin visualized by dynamic nuclear polarization-enhanced solid-state NMR. *J Am Chem Soc* **139**, 16143–16153.
 - 28 Smith SO, Lugtenburg J and Mathies RA (1985) Determination of retinal chromophore structure in bacteriorhodopsin with resonance Raman spectroscopy. *J Membr Biol* **85**, 95–109.
 - 29 Kajimoto K, Kikukawa T, Nakashima H, Yarmayo H, Saito Y, Fujisawa T, Demura M and Unno M (2017) Transient resonance Raman spectroscopy of a light-driven sodium-ion-pump rhodopsin from *Indibacter alkaliphilus*. *J Phys Chem B* **121**, 4431–4437.
 - 30 Mizuno M, Nakajima A, Kandori H and Mizutani Y (2018) Structural evolution of a retinal chromophore in the photocycle of halorhodopsin from *Natronobacterium pharaonis*. *J Phys Chem A* **122**, 2411–2423.
 - 31 Tamogami J, Kikukawa T, Nara T, Shimono K, Demura M and Kamo N (2012) Photoinduced proton release in proteorhodopsin at low pH: the possibility of a decrease in the pK_a of Asp227. *Biochemistry* **51**, 9290–9301.
 - 32 Lozier RH, Bogomolni RA and Stoerkenius W (1975) Bacteriorhodopsin: a light-driven proton pump in *Halobacterium halobium*. *Biophys J* **15**, 955–962.
 - 33 Kralj JM, Spudich EN, Spudich JL and Rothschild KJ (2008) Raman spectroscopy reveals direct chromophore interactions in the Leu/Gln105 spectral tuning switch of proteorhodopsins. *J Phys Chem B* **112**, 11770–11776.
 - 34 Smith SO, Braiman MS, Myers AB, Pardo JA, Courtin JML, Winkel C, Lugtenburg J and Mathies RA (1987) Vibrational analysis of the all-trans-retinal chromophore in light-adapted bacteriorhodopsin. *J Am Chem Soc* **109**, 3108–3125.
 - 35 Smith SO, Pardo JA, Lugtenburg J and Mathies RA (1987) Vibrational analysis of the 13-cis-retinal chromophore in dark-adapted bacteriorhodopsin. *J Phys Chem* **91**, 804–819.
 - 36 Pflieger N, Worner AC, Yang J, Shastri S, Hellmich UA, Aslimovska L, Maier MS and Glaubitc C (2009) Solid-state NMR and functional studies on proteorhodopsin. *Biochim Biophys Acta* **1787**, 697–705.
 - 37 Braiman M and Mathies R (1982) Resonance Raman spectra of bacteriorhodopsin's primary photoproduct:

- evidence for a distorted 13-cis retinal chromophore. *Proc Natl Acad Sci U S A* **79**, 403–407.
- 38 Smith SO, Myers AB, Pardo JA, Winkel C, Mulder PP, Lugtenburg J and Mathies R (1984) Determination of retinal Schiff base configuration in bacteriorhodopsin. *Proc Natl Acad Sci U S A* **81**, 2055–2059.
- 39 Eyring G, Curry B, Mathies R, Fransen R, Palings I and Lugtenburg J (1980) Interpretation of the resonance Raman spectrum of bathorhodopsin based on visual pigment analogs. *Biochemistry* **19**, 2410–2418.
- 40 Milder SJ and Kliger DS (1988) A time-resolved spectral study of the K and KL intermediates of bacteriorhodopsin. *Biophys J* **53**, 465–468.
- 41 Matsui Y, Sakai K, Murakami M, Shiro Y, Adachi S, Okumura H and Kouyama T (2002) Specific damage induced by X-ray radiation and structural changes in the primary photoreaction of bacteriorhodopsin. *J Mol Biol* **324**, 469–481.
- 42 Edman K, Nollert P, Royant A, Belrhali H, Pebay-Peyroula E, Hajdu J, Neutze R and Landau EM (1999) High-resolution X-ray structure of an early intermediate in the bacteriorhodopsin photocycle. *Nature* **401**, 822–826.
- 43 Schobert B, Cupp-Vickery J, Hornak V, Smith S and Lanyi J (2002) Crystallographic structure of the K intermediate of bacteriorhodopsin: conservation of free energy after photoisomerization of the retinal. *J Mol Biol* **321**, 715–726.
- 44 Ran T, Ozorowski G, Gao Y, Sineshchekov OA, Wang W, Spudich JL and Luecke H (2013) Cross-protomer interaction with the photoactive site in oligomeric proteorhodopsin complexes. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **69**, 1965–1980.
- 45 Borin VA, Wiebeler C and Schapiro I (2018) A QM/MM study of the initial excited state dynamics of green-absorbing proteorhodopsin. *Faraday Discuss* **207**, 137–152.
- 46 Luecke H, Schobert B, Richter H-T, Cartailier J-P and Lanyi JK (1999) Structure of bacteriorhodopsin at 1.55 Å resolution. *J Mol Biol* **291**, 899–911.

Supporting information

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of the article.

Fig. S1. Raman spectra of BR and BR_K.

Fig. S2. Raman spectra of PR and PR_K at pH = 10.

Fig. S3. Raman spectra of PR and PR_K at pH = 5.



Spectroscopic ruler for measuring active-site distortions based on Raman optical activity of a hydrogen out-of-plane vibration

Shojiro Haraguchi^a, Takahito Shingae^a, Tomotsumi Fujisawa^a, Noritaka Kasai^a, Masato Kumauchi^b, Takeshi Hanamoto^a, Wouter D. Hoff^b, and Masashi Unno^{a,1}

^aDepartment of Chemistry and Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan; and ^bDepartment of Microbiology and Molecular Genetics, Oklahoma State University, Stillwater, OK 74078

Edited by Qiuming Yu, University of Washington, and accepted by Editorial Board Member Tobin J. Marks July 9, 2018 (received for review April 16, 2018)

Photoactive yellow protein (PYP), from the phototrophic bacterium *Halorhodospira halophila*, is a small water-soluble photoreceptor protein and contains *p*-coumaric acid (*p*CA) as a chromophore. PYP has been an attractive model for studying the physical chemistry of protein active sites. Here, we explore how Raman optical activity (ROA) can be used to extract quantitative information on distortions of the *p*CA chromophore at the active site in PYP. We use ¹³C8-*p*CA to assign an intense signal at 826 cm⁻¹ in the ROA spectrum of PYP to a hydrogen out-of-plane vibration of the ethylenic moiety of the chromophore. Quantum-chemical calculations based on density functional theory demonstrate that the sign of this ROA band reports the direction of the distortion in the dihedral angle about the ethylenic C=C bond, while its amplitude is proportional to the dihedral angle. These results document the ability of ROA to quantify structural deformations of a cofactor molecule embedded in a protein moiety.

photoreceptor | chromophore | vibrational spectroscopy | density functional theory | molecular strain

Many biological cofactors, including light-absorbing chromophores in photoreceptors, are modulated upon insertion into a protein binding pocket by both electrostatic and steric interactions. The electrostatic component of these effects, including hydrogen bonding and charge–charge interactions, has been studied in some detail (1, 2). The steric contribution can cause structural distortions in the cofactor, and such effects have been considered to be crucial for biological function but are less well understood. Proposed functional roles for cofactor distortions include the out-of-plane distortion of chromophores as a key factor in controlling their absorption spectra (3, 4). Furthermore, photoexcitation of these proteins produces primary high-energy intermediates with structurally perturbed chromophores (5–8), which drive subsequent protein conformational changes (9, 10). Such structural distortions have proven difficult to measure experimentally.

Recent progress in Raman optical activity (ROA) spectroscopy has revealed this technique as a promising avenue to derive structural details on the distortion of a chromophore within a protein environment (11–15). ROA measures the difference in Raman scattering intensity between right (*I*^R) and left (*I*^L) circularly polarized incident light, which provides information on molecular chirality (16–18). The sum of *I*^R and *I*^L corresponds to the Raman spectrum. A protein environment can distort an achiral chromophore into a chiral conformation, and ROA spectroscopy provides an approach to derive detailed structural information of the chromophore in the protein under physiological solution conditions. This method can be extended to a structural studies of short-lived intermediate (15). These studies suggested that the hydrogen out-of-plane (HOOP) mode is especially sensitive to the distortion of the chromophore. We recently reported that preresonance conditions are ideal for measuring structurally informative ROA spectra, since chromophore signals are substantially enhanced without the disruption of the ROA

effect that occurs under full-resonance conditions (14, 19). Here, we aim to further develop the use of preresonance ROA spectroscopy in determining chromophore distortions in photoactive yellow protein (PYP).

PYP is a small water-soluble blue light photoreceptor protein from the phototrophic bacterium *Halorhodospira halophila*, and it provides an attractive model system for studying the physical chemistry of protein active sites (20–22). It contains a *p*-coumaric acid (*p*CA) chromophore, which is covalently linked to Cys69 through a thiol ester bond (23, 24). As shown in Fig. 1A, the *p*CA is in the *trans* conformation and its phenolic oxygen is deprotonated in the initial dark state, pG. The chromophore is out-of-plane distorted in its active site, although the distortions of the *p*CA chromophore vary significantly among the available high-resolution crystal structures of the pG state (25–32). In Fig. 1 and *SI Appendix*, Table S1, we use three dihedral angles $\tau(C3-C4-C7-C8)$, $\tau(C4-C7-C8-C9)$, and $\tau(C7-C8-C9-O2)$ to characterize the chromophore distortions. The values of these angles exhibit a fair amount of scatter among these crystal structures, as displayed in *D* and *E*. The fact that the values do not appear to be converged even below 1-Å resolution documents that these dihedral angles are difficult to determine using state-of-the-art high-resolution X-ray and neutron diffraction approaches. PYP exhibits several intense ROA bands ascribed to the ethylenic HOOP modes (12, 14). Here, we report

Significance

Many biological cofactors, including light-absorbing chromophores in photoreceptors, are modulated upon insertion into a protein. The steric contribution can cause structural distortions in the cofactor, and such effects are considered to be crucial for biological function. For example, the out-of-plane distortion of chromophores is a key factor in controlling their absorption spectra. In spite of the functional importance, such structural distortions are difficult to measure experimentally. In this study, we used a unique capability of Raman optical activity (ROA) to address the above-mentioned issue. This study applied ROA spectroscopy to a photoreceptor protein and indicates that a hydrogen out-of-plane ROA band provides a spectroscopic ruler for the out-of-plane distortion of the chromophore that is embedded in a protein environment.

Author contributions: T.F., W.D.H., and M.U. designed research; S.H., T.S., T.F., N.K., M.K., and T.H. performed research; T.F. analyzed data; and T.F., W.D.H., and M.U. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission. Q.Y. is a guest editor invited by the Editorial Board.

Published under the PNAS license.

¹To whom correspondence should be addressed. Email: unno@cc.saga-u.ac.jp.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1806491115/-DCSupplemental.

Published online August 13, 2018.

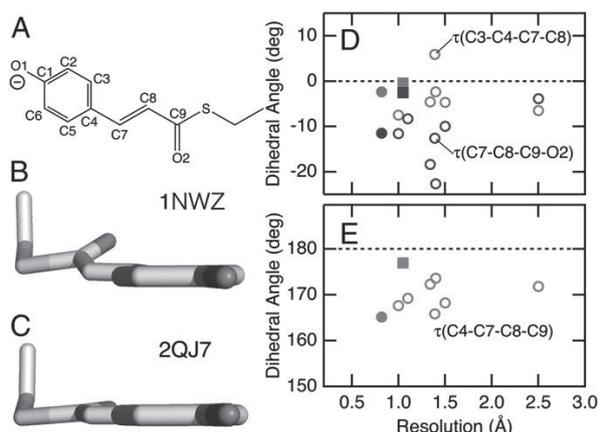


Fig. 1. The structures of the *pCA* chromophore for PYP. (A) The structure and atom numbering of the chromophore. (B and C) The structures of the chromophore in two representative crystal structures (PDB ID codes 1NWZ and 2QJ7). (D and E) Dihedral angles $\tau(\text{C3-C4-C7-C8})$, $\tau(\text{C7-C8-C9-O2})$, and $\tau(\text{C4-C7-C8-C9})$ as a function of crystallographic resolution. The data for 1NWZ and 2QJ7 are displayed as closed circles and squares, respectively.

how these HOOP modes can be used to extract information on distortions of the *pCA* chromophore in its active site.

Results and Discussion

The published assignment of the proposed ethylenic HOOP modes of *pCA* was not confirmed, and the possibility that the observed ROA bands are due to the protein moiety remained open (12). Therefore, as a first step, we used isotope labeling to confirm the assignment of one of the important HOOP modes γ_8 . To conclusively test the proposed assignment to the γ_8 mode, we prepared PYP whose chromophore is labeled with ^{13}C at the C8 carbon atom. Fig. 2 shows the preresonance Raman and ROA spectra for the *pG* state of wild-type PYP with 785-nm excitation (black traces *a* and *e*, respectively). The resonance Raman spectra for a long-lived blue-shifted intermediate denoted *pB* (also called I_2 or PYP_M) are displayed in *SI Appendix*, Fig. S1. These spectra are consistent with those reported previously (12, 14, 33, 34). In Fig. 2, we also show the Raman and ROA spectra for $^{13}\text{C8-pCA}$ PYP (red traces). In addition, the figure depicts the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ difference spectra (traces *c* and *g*). These data reveal that four different ROA signals, including the prominent band at 826 cm^{-1} , are clearly affected by the isotope editing. This negative ROA band was tentatively assigned to γ_8 , which is a HOOP mode of the C8-H moiety (12, 35). It exhibits a 6 cm^{-1} downshift upon $^{13}\text{C8}$ substitution, supporting the assignment of this band to γ_8 . The effect of the isotopic substitution can also be seen at $1,556$, $1,283$, and $\sim 1,050\text{ cm}^{-1}$ in the difference ROA spectrum. These bands were ascribed to the C=C stretching mode ν_{13} , HC7=C8H rocking ν_{23} , and C8-C9 stretching ν_{29} , respectively (12). All of these modes involve motions of the C8 atom, and the present observations are consistent with the previous assignment (12, 35).

To provide a quantitative test of these band assignments, we performed density functional theory (DFT) calculations and examined the effects of the $^{13}\text{C8}$ substitution of the *pCA* chromophore. In these calculations, we used an active-site model (model 1) that consists of deprotonated *pCA* methyl thiol ester as a chromophore model (12). Model 1 also includes methanol, acetic acid, and methylamine to mimic surrounding Tyr42, Glu46, and Cys69 residues, respectively. These components were arranged on the basis of the crystal structure (*SI Appendix*, Fig. S3) (27, 32). In this model, six dihedral angles (listed in *SI*

Appendix, Table S1) are constrained based on crystal structures of PYP (27, 32). These structural constraints have been shown to be important to reproduce the main features of the observed ROA spectrum (12). The hybrid functional B3LYP and the 6-31+G** basis set were used for these calculations, and a larger basis set with an additional diffused function (6-311++G**) only moderately affected the calculated spectra (*SI Appendix*, Fig. S4). In Fig. 2, we display the calculated Raman and ROA spectra (traces *b* and *f*). The ^{13}C minus ^{12}C difference Raman and ROA spectra are also calculated for model 1 (traces *d* and *h*), and most of the observed isotope effects are reproduced by the present calculation. Importantly, the assignment of the 826 cm^{-1} band to γ_8 is confirmed by the observed shift of -6 cm^{-1} upon $^{13}\text{C8}$ substitution and the comparable shift of -8 cm^{-1} for model 1 ($792\text{--}784\text{ cm}^{-1}$). In addition, the assignment of the other $^{13}\text{C8}$ -sensitive bands such as ν_{13} , ν_{23} , and ν_{29} is also confirmed by the DFT calculations.

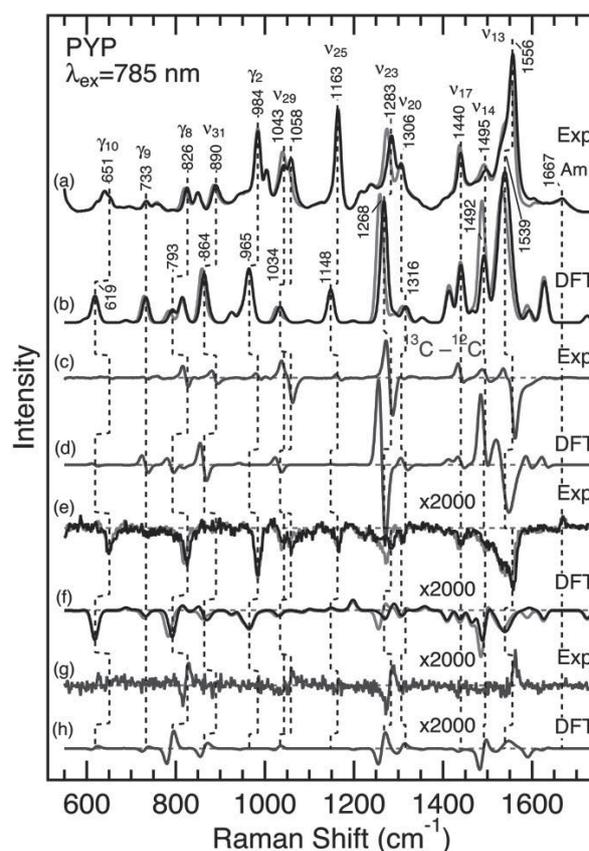


Fig. 2. Observed and calculated Raman and ROA spectra of PYP whose chromophore is unlabeled (black) and $^{13}\text{C8}$ labeled (red). (A) The observed Raman spectra. (B) The calculated Raman spectra. (C) The observed and (D) calculated ^{13}C minus ^{12}C difference Raman spectra. (E) The observed ROA spectra. (F) The calculated ROA spectra. (G) The observed and (H) calculated ^{13}C minus ^{12}C difference ROA spectra. PYP samples were dissolved in 10 mM Tris-HCl, pH 7.4, and the sample concentration was 4–5 mM. The spectra were obtained with 785-nm excitation ($\sim 200\text{ mW}$). The calculated spectra were based on model 1, and Gaussian band shapes with a 10 cm^{-1} width were used except a 20 cm^{-1} width for the highest band at $1,539\text{ cm}^{-1}$. Raman and ROA intensities for the highest intensity bands were reduced by a factor of 2 ($1,319$, $1,314$, $1,310$, $1,268$, $1,266$, and $1,259\text{ cm}^{-1}$) or 10 ($1,633$, $1,628$, and $1,539\text{ cm}^{-1}$) to make the other bands visible in the figure. The ROA spectra are magnified by a factor of 2,000.

These Raman and ROA spectra of PYP containing $^{13}\text{C}_8\text{-}p\text{CA}$ allow the conclusive assignment of the ROA band at 826 cm^{-1} to the HOOP vibration of the ethylenic moiety. As displayed in Fig. 2, the γ_8 band is one of the main ROA bands for PYP, and its intensity is more than 50% to that of the most intense ν_{13} band. This is in sharp contrast to the case of the Raman spectra, where the intensity of the γ_8 band is only 15% of the ν_{13} intensity. The observation of the intense ROA band leads us to expect that the HOOP γ_8 mode provides a good spectroscopic ruler for the chromophore distortions.

Thus, we aimed to extract information on structural deformations of the $p\text{CA}$ from this band. We next performed systematic DFT calculations to explore what structural factors affect the ROA spectra, particularly the sign and intensity of HOOP bands. For this analysis, we focus on the three dihedral angles $\tau(\text{C}3\text{-C}4\text{-C}7\text{-C}8)$, $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$, and $\tau(\text{C}7\text{-C}8\text{-C}9\text{-O}2)$ to characterize the out-of-plane distortions of the chromophore. We used the active-site models analogous to model 1 and varied these three dihedral angles up to $\pm 30^\circ$ from a planar structure, while the other structural parameters were not constrained. As an example, Fig. 3A displays the effects of varying $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$ on the simulated Raman and ROA spectra. The dihedral twist about the $\text{C}7\text{=C}8$ bond does not affect the overall spectral features of the Raman spectra. An exception is the γ_8 band near 800 cm^{-1} , and its intensity increases when the chromophore is distorted, while its frequency exhibits a small 2 cm^{-1} upshift upon changing $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$ by 30° from a planar structure. In contrast to the Raman spectra, many of the ROA bands change its signs and/or intensities as a function of $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$. As illustrated in Fig. 3A, the γ_8 band is especially sensitive to this dihedral twist. These results indicate that both the position and intensity of bands in Raman spectra generally are insensitive to changes in dihedral angle. On the other hand, the intensity of bands in ROA spectra are sensitive to dihedral angles, and thus provide an opportunity to study distortions of these angles in protein active sites.

Fig. 3 B–D illustrates the effects of chromophore distortions on the ROA band intensities, and the results can be summarized in the following two points. (i) The ROA intensities almost linearly change as a function of the dihedral angles. This implies

that the ROA intensity reflects the extent of the out-of-plane distortions of the chromophore and its sign indicates the direction of the structural distortions. (ii) The γ_8 mode is especially sensitive to $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$. Because of this high sensitivity, even modest distortions of this angle can be experimentally detected. As summarized in *SI Appendix*, Table S1, the value of $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$ for model 1 is 170.0° , which is consistent with both the direction and the degree of twist found in the crystal structures (27, 32). To confirm the dominant contribution of the twist about the $\text{C}7\text{=C}8$ bond, we have performed further DFT calculations for models with additional structural constraints. *SI Appendix*, Fig. S5 compares the γ_8 intensities with and without a constraint of $\tau(\text{C}3\text{-C}4\text{-C}7\text{-C}8) = -10^\circ$ or $\tau(\text{C}7\text{-C}8\text{-C}9\text{-O}2) = -10^\circ$. As seen in the figure, the additional structural constraints cause only minor effects on the γ_8 intensities, implying that this ROA band can be used as a marker of the dihedral twist of the ethylenic C=C bond. We conclude that $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$ is a major factor in determining the amplitude of the ROA band of the γ_8 mode, and that the amplitude of this band at 826 cm^{-1} can therefore be used to gauge distortions over this angle at the PYP active site.

The HOOP modes in Raman spectra for a photoreceptor protein have been used to probe the chromophore distortions (36, 37). Thus, we next examine the effects of the structural distortion on the Raman intensities of γ_8 in *SI Appendix*, Fig. S6. In this work, we aimed to identify the most valuable spectroscopic readout for obtaining information on dihedral angles. In contrast to the ROA intensities, the Raman intensities exhibit a nonlinear dependence on the dihedral twist about the $\text{C}7\text{=C}8$ bond. In fact, the data for the γ_8 Raman band can be fitted with a parabolic curve as illustrated as a dashed line in the figure. On the basis of these data in *A*, we also calculated circular intensity difference (CID) Δ , which is defined by Eq. 1:

$$\Delta = \frac{I^R - I^L}{I^R + I^L} \quad [1]$$

SI Appendix, Fig. S6B demonstrates that the CID value exhibits somewhat complicated dependence on $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9)$. This

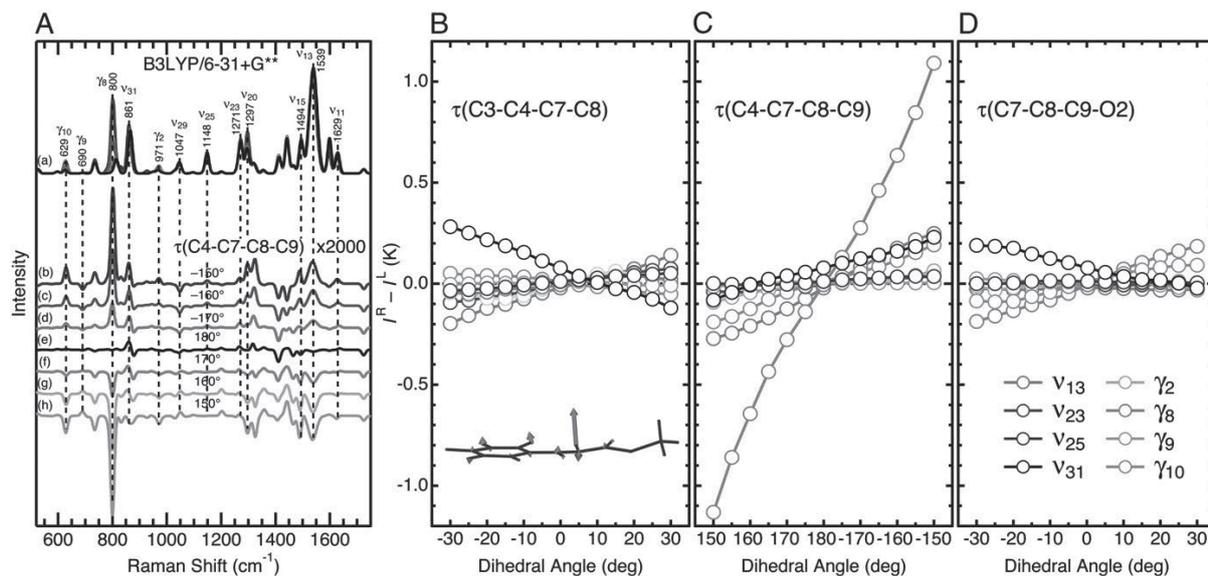


Fig. 3. Simulated Raman and ROA spectra of the active-site models for PYP. (A) Raman (a) and ROA (b–h) spectra are shown. The dihedral angle about the $\text{C}7\text{=C}8$ moiety was varied up to $\pm 30^\circ$ from a planar geometry of $\tau(\text{C}4\text{-C}7\text{-C}8\text{-C}9) = 180^\circ$. The ROA spectra are magnified by a factor of 2,000. (B–D) ROA intensities as a function of the dihedral twists for the chromophore model of PYP. K is a constant (*SI Appendix*). The *Inset* shows the normal mode γ_8 for model 1.

behavior of the Δ value is due to the fact that the ROA signal is roughly proportional to a dihedral twist, while the Raman intensity exhibits a parabolic dependency. The theoretical basis for these differences is discussed in *SI Appendix*. These theoretical considerations also show that the ROA invariants for the distorted structure are proportional to the Raman polarizability. Thus, the large Raman intensity for γ_8 explains the high sensitivity of the corresponding ROA band. These considerations indicate that the amplitude of the ROA band of γ_8 is the most valuable experimental parameter for examining distortion of $\tau(C4-C7-C8-C9)$. The ROA intensity of this mode is directly proportional to this dihedral angle, providing a spectroscopic ruler for distortions of this bond.

As discussed above, the ROA intensities are roughly proportional to the three dihedral twists (Fig. 3). It is, therefore, expected that we can estimate a relative value of a dihedral angle from the observed spectra. For instance, if the γ_8 ROA intensity of a mutant PYP is one-half of that of wild type, we expect that $\tau(C4-C7-C8-C9)$ of the mutant is also one-half compared with that of wild type. Ideally, the amplitude of the ROA band of γ_8 would allow the determination of the absolute value of this angle. Two approaches can be considered for obtaining the absolute value of the dihedral angle of $\tau(C4-C7-C8-C9)$. First, the experimental determination of the absolute Raman and ROA cross-sections of this mode would allow the absolute value of this dihedral angle to be derived. This approach therefore would require high-accuracy measurements as well as theoretical predictions of the absolute cross-section. Second, the CID for the HOOP mode could be used. Since this is a dimensionless value, measurement of the absolute Raman and ROA cross-sections is not needed for an experimental determination. Care should be taken in this approach, since the dependence of the CID on the dihedral twist is not linear (*SI Appendix*, Fig. S6B). This approach would rely on the accurate computation of the intensities of the Raman and ROA bands of a vibrational mode. The calculated CID value for γ_8 at a dihedral angle of 170° is -1.3×10^{-3} , while the experimentally determined value reported here is -0.82×10^{-3} . While an accuracy of within a factor ~ 1.5 is reasonable for current quantum-chemical calculations, the estimated value of $\tau(C4-C7-C8-C9)$ would have a relatively large error. Therefore, this approach will require improvements in computational methods for deriving absolute intensities of Raman and ROA signals.

Finally, we briefly discuss energies associated with the chromophore distortions. *SI Appendix*, Fig. S7 displays the relative

energies ΔE compared with a planar geometry for the active-site models used in Fig. 3 and *SI Appendix*, Fig. S5. It is seen from the figure that the distortion energy for the C7=C8 double bond is higher than that for the C4-C7 or C8-C9 single bond. For the higher-energy C=C bond, a twist by 30° causes a distortion energy of ~ 16 kJ·mol $^{-1}$, which is somewhat smaller than a typical energy for a hydrogen bond (20–60 kJ·mol $^{-1}$) (38, 39). This analysis indicates that ROA has an ability to detect subtle structural distortions of the chromophore that can be induced by hydrogen bonding interactions with the surrounding protein moiety.

In summary, we have measured the Raman and ROA spectra of $^{13}\text{C}8\text{-pCA PYP}$. The reported results provide clear evidence that the ethylenic HOOP mode γ_8 exhibits an intense ROA band for PYP. Further DFT calculations using the active-site models demonstrated that the γ_8 ROA band is specifically sensitive to an out-of-plane distortion of the ethylenic C7=C8 bond. The sign of the ROA band reflects the direction of the distortion, and its intensity is proportional to a dihedral twist of $\tau(C4-C7-C8-C9)$. These observations indicate that a HOOP ROA band provides a spectroscopic ruler for the out-of-plane distortion of the chromophore that is embedded in a protein environment. Since structural distortions of cofactors are considered to be important for many biological functions (3, 4, 8–10), ROA spectroscopy will be useful to detect this functionally important structural information.

Materials and Methods

We prepared *p*-coumaric-8- ^{13}C -acid ($^{13}\text{C}8\text{-pCA}$) from *p*-hydroxybenzaldehyde and triethylphosphonoacetate-1- ^{13}C followed by alkaline hydrolysis of the ester (*SI Appendix*). Production of wild-type PYP apoprotein from *Escherichia coli*, reconstitution of the holoprotein with the chromophore, and the subsequent protein purification were performed as reported in a previous study (40). The near-infrared ROA instrument used in this study is based on an incident circular polarization scheme described previously (11, 12). Preresonance Raman and ROA spectra with 785-nm excitation were calculated using the DFT method via the Gaussian 09 program (41). The hybrid functional B3LYP and the 6-31+G** basis set were used for these calculations. In some cases, a larger basis set with an additional diffused function (6-311++G**) was used. The calculated frequencies were scaled using a factor of 0.9648 (42).

ACKNOWLEDGMENTS. We thank T. Horiuchi for his assistance in preparing ^{13}C -labeled compound. This work was supported by Japan Society for the Promotion of Science KAKENHI Grants 17K05756 (to M.U.) and 16K17859 (to T.F.), and National Science Foundation Grant CHE-1413739 (to W.D.H.). A portion of the computations was performed at the Research Center for Computational Science in Okazaki, Japan.

- Spudich JL, Yang C-S, Jung K-H, Spudich EN (2000) Retinylidene proteins: Structures and functions from archaea to humans. *Annu Rev Cell Dev Biol* 16:365–392.
- Boulanger E, Harvey JN (2018) QM/MM methods for free energies and photochemistry. *Curr Opin Struct Biol* 49:72–76.
- Rocha-Rinza T, Sneskov K, Christiansen O, Ryde U, Kongsted J (2011) Unraveling the similarity of the photoabsorption of deprotonated *p*-coumaric acid in the gas phase and within the photoactive yellow protein. *Phys Chem Chem Phys* 13:1585–1589.
- Sekharan S, Morokuma K (2011) QM/MM study of the structure, energy storage, and origin of the bathochromic shift in vertebrate and invertebrate bathorhodopsins. *J Am Chem Soc* 133:4734–4737.
- Schotte F, et al. (2012) Watching a signaling protein function in real time via 100-ps time-resolved Laue crystallography. *Proc Natl Acad Sci USA* 109:19256–19261.
- Jung YO, et al. (2013) Volume-conserving *trans-cis* isomerization pathways in photoactive yellow protein visualized by picosecond X-ray crystallography. *Nat Chem* 5: 212–220.
- Kuramochi H, et al. (2017) Probing the early stages of photoreception in photoactive yellow protein with ultrafast time-domain Raman spectroscopy. *Nat Chem* 9:660–666.
- Gamiz-Hernandez AP, Kaila VR (2016) Conversion of light-energy into molecular strain in the photocycle of the photoactive yellow protein. *Phys Chem Chem Phys* 18: 2802–2809.
- Warshel A, Barbov N (1982) Energy storage and reaction pathways in the first step of the vision process. *J Am Chem Soc* 104:1469–1476.
- Birge RR, Cooper TM (1983) Energy storage in the primary step of the photocycle of bacteriorhodopsin. *Biophys J* 42:61–69.
- Unno M, Kikukawa T, Kumauchi M, Kamo N (2013) Exploring the active site structure of a photoreceptor protein by Raman optical activity. *J Phys Chem B* 117:1321–1325.
- Shingae T, Kubota K, Kumauchi M, Tokunaga F, Unno M (2013) Raman optical activity probing structural deformations of the 4-hydroxycinnamyl chromophore in photoactive yellow protein. *J Phys Chem Lett* 4:1322–1327.
- Kubota K, et al. (2013) Active site structure of photoactive yellow protein with a locked chromophore analogue revealed by near-infrared Raman optical activity. *J Phys Chem Lett* 4:3031–3038.
- Haraguchi S, et al. (2015) Experimental detection of the intrinsic difference in Raman optical activity of a photoreceptor protein under preresonance and resonance conditions. *Angew Chem Int Ed Engl* 54:11555–11558.
- Fujisawa T, Leverenz RL, Nagamine M, Kerfeld CA, Unno M (2017) Raman optical activity reveals carotenoid photoactivation events in the orange carotenoid protein in solution. *J Am Chem Soc* 139:10456–10460.
- Blanch EW, Hecht L, Barron LD (2003) Vibrational Raman optical activity of proteins, nucleic acids, and viruses. *Methods* 29:196–209.
- He Y, Wang B, Dukor RK, Nafie LA (2011) Determination of absolute configuration of chiral molecules using vibrational optical activity: A review. *Appl Spectrosc* 65:699–723.
- Parchaňský V, Kapitán J, Bour P (2014) Inspecting chiral molecules by Raman optical activity spectroscopy. *RSC Adv* 4:57125–57136.
- Nafie LA (1996) Theory of resonance Raman optical activity: The single electronic state limit. *Chem Phys* 205:309–322.
- Hellingwerf KJ, Hendriks J, Gensch T (2003) Photoactive yellow protein, a new type of photoreceptor protein: Will this “yellow lab” bring us where we want to go? *J Phys Chem A* 107:1082–1094.
- Imamoto Y, Kataoka M (2007) Structure and photoreaction of photoactive yellow protein, a structural prototype of the PAS domain superfamily. *Photochem Photobiol* 83:40–49.

22. Kottke T, Hoff WD, Xie A, Larsen DS (2018) Photoreceptors take charge: Emerging principles for light sensing. *Annu Rev Biophys* 47:291–313.
23. Hoff WD, et al. (1994) Thiol ester-linked *p*-coumaric acid as a new photoactive prosthetic group in a protein with rhodopsin-like photochemistry. *Biochemistry* 33:13959–13962.
24. Baca M, et al. (1994) Complete chemical structure of photoactive yellow protein: Novel thioester-linked 4-hydroxycinnamyl chromophore and photocycle chemistry. *Biochemistry* 33:14369–14377.
25. Borgstahl GEO, Williams DR, Getzoff ED (1995) 1.4 Å structure of photoactive yellow protein, a cytosolic photoreceptor: Unusual fold, active site, and chromophore. *Biochemistry* 34:6278–6287.
26. van Aalten DMF, Crielard W, Hellingwerf KJ, Joshua-Tor L (2000) Conformational substates in different crystal forms of the photoactive yellow protein—Correlation with theoretical and experimental flexibility. *Protein Sci* 9:64–72.
27. Getzoff ED, Gutwin KN, Genick UK (2003) Anticipatory active-site motions and chromophore distortion prime photoreceptor PYP for light activation. *Nat Struct Biol* 10:663–668.
28. Anderson S, Crosson S, Moffat K (2004) Short hydrogen bonds in photoactive yellow protein. *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* 60:1008–1016.
29. Shimizu N, Kamikubo H, Yamazaki Y, Imamoto Y, Kataoka M (2006) The crystal structure of the R52Q mutant demonstrates a role for R52 in chromophore pKa regulation in photoactive yellow protein. *Biochemistry* 45:3542–3547.
30. Fisher SZ, et al. (2007) Neutron and X-ray structural studies of short hydrogen bonds in photoactive yellow protein (PYP). *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* 63:1178–1184.
31. Coureux P-D, Fan ZP, Stojanoff V, Genick UK (2008) Picometer-scale conformational heterogeneity separates functional from nonfunctional states of a photoreceptor protein. *Structure* 16:863–872.
32. Yamaguchi S, et al. (2009) Low-barrier hydrogen bond in photoactive yellow protein. *Proc Natl Acad Sci USA* 106:440–444.
33. Unno M, Kumauchi M, Sasaki J, Tokunaga F, Yamauchi S (2000) Evidence for a protonated and *cis* configuration chromophore in the photobleached intermediate of photoactive yellow protein. *J Am Chem Soc* 122:4233–4234.
34. Unno M, Kumauchi M, Sasaki J, Tokunaga F, Yamauchi S (2003) Assignment of resonance Raman spectrum of photoactive yellow protein in its long-lived blue-shifted intermediate. *J Phys Chem B* 107:2837–2845.
35. Unno M, Kumauchi M, Tokunaga F, Yamauchi S (2007) Vibrational assignment of the 4-hydroxycinnamyl chromophore in photoactive yellow protein. *J Phys Chem B* 111:2719–2726.
36. Eyring G, Curry B, Broek A, Lugtenburg J, Mathies R (1982) Assignment and interpretation of hydrogen out-of-plane vibrations in the resonance Raman spectra of rhodopsin and bathorhodopsin. *Biochemistry* 21:384–393.
37. Kukura P, McCamant DW, Yoon S, Wandschneider DB, Mathies RA (2005) Structural observation of the primary isomerization in vision with femtosecond-stimulated Raman. *Science* 310:1006–1009.
38. Kaledhonkar S, Hara M, Stalcup TP, Xie A, Hoff WD (2013) Strong ionic hydrogen bonding causes a spectral isotope effect in photoactive yellow protein. *Biophys J* 105:2577–2585.
39. Steiner T (2002) The hydrogen bond in the solid state. *Angew Chem Int Ed Engl* 41:49–76.
40. Kort R, et al. (1996) The xanthopsins: A new family of eubacterial blue-light photoreceptors. *EMBO J* 15:3209–3218.
41. Frisch MJ, et al. (2009) *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT).
42. Merrick JP, Moran D, Radom L (2007) An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors. *J Phys Chem A* 111:11683–11700.

Hydrogen Bonding Environments in the Photocycle Process around the Flavin Chromophore of the AppA-BLUF domain

Tatsuya Iwata,^{*,†,‡,§,||} Takashi Nagai,[†] Shota Ito,[†] Shinsuke Osoegawa,[§] Mineo Iseki,[‡] Masakatsu Watanabe,^{||,¶} Masashi Unno,^{§,||} Shinya Kitagawa,[†] and Hideki Kandori^{†,||}

[†]Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan

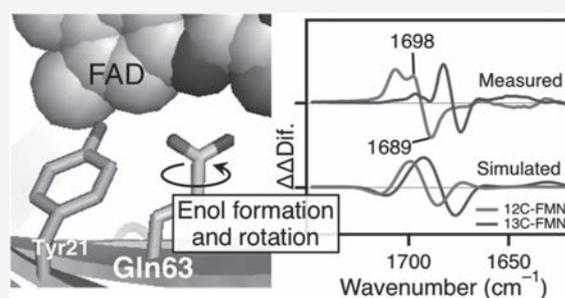
[‡]Department of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan

[§]Department of Chemistry and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saga University, Saga 840-8502, Japan

^{||}The Graduate School for the Creation of New Photonics Industries, Nishi-ku, Hamamatsu 431-1202, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: Three kinds of photochemical reactions are known in flavins as chromophores of photosensor proteins, reflecting the various catalytic reactions of the flavin in flavoenzymes. Sensor of blue light using the flavin FAD (BLUF) domains exhibit a unique photoreaction compared with other flavin-binding photoreceptors in that the chromophore does not change its chemical structure between unphotolyzed and intermediate states. Rather, the hydrogen bonding environment is altered, whereby the conserved Gln and Tyr residues near FAD play a crucial role. One proposal for this behavior is that the conserved Gln changes its chemical structure from a keto to an enol. We applied light-induced difference Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to AppA-BLUF. The spectra of AppA-BLUF exhibited a different feature upon ¹⁵N-Gln labeling compared with the previously reported spectra from BlrB, a different BLUF domain. The FTIR signals were interpreted from quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) calculation as the keto–enol tautomerization and rotation of the Gln63 side chain in the AppA-BLUF domain. The former was consistent with the result from BlrB, but the latter was not uniquely determined by the previous study. QM/MM calculation also indicated that the infrared signal shape is influenced depending on whether a Trp side chain forms a hydrogen bond with the Gln side chain. FTIR spectra and QM/MM simulations concluded that Trp104 does not flip out but is maintained in the intermediate state. In contrast, our data revealed that the Trp residue at the corresponding position in BlrB faces outward in both states.



INTRODUCTION

Flavins act as coenzymes and participate in various reactions in different flavin-binding enzymes.^{1,2} A new function of flavins as a chromophore of photoreceptors was discovered in 1993.³ The two flavins, flavin mononucleotide (FMN) and flavin adenine dinucleotide (FAD), are components of various photoreceptors, including cryptochrome (CRY);^{3,4} the light, oxygen, and voltage (LOV) domain;⁵ and the sensor of blue light using FAD (BLUF) domain.^{6–8} CRY was the first flavin-binding photoreceptor identified in plants for photomorphogenesis.³ Later, CRYs were also discovered in insects and animals as components of the circadian clock.^{9,10} Their primary and tertiary structures are similar to DNA photolyases (PHR), and they are classified as the CRY/PHR family.^{3,10} The LOV domain was identified as a blue-light-sensing domain of phototropin in *Arabidopsis thaliana*,⁵ whereas the BLUF domain was identified in *Euglena gracilis* as a FAD-binding photoreceptor domain in photoactivated adenylyl cyclase (PAC) and in AppA in *Rhodobacter sphaerhoides*.^{6,7} The LOV and BLUF domains mostly consist of separate protein

domains, except in PixD (Slr1694) from cyanobacteria and BlrB from *R. sphaerhoides*, which only consist of a BLUF domain.⁸

The photoreactions of the various flavin-binding photoreceptors differ from each other. In CRY, the photoreaction of the flavin chromophores involves reduction of FAD, whereas in the LOV domain, it involves covalent bond formation between the C4a atom of FMN and the sulfur atom on the nearby cysteine.^{4,11,12} The photoreaction in the BLUF domain is unique, and UV–vis spectroscopy reveals no apparent change in the chemical structure of the FAD chromophore between unphotolyzed and intermediate states.⁷

Upon illuminating the BLUF domain ($\lambda_{\text{max}} \sim 450$ nm), a 10 nm red-shifted intermediate is formed,⁷ and the absorption spectra of the unphotolyzed and intermediate states show that the chemical structure of FAD is in the oxidized form. Ultrafast transient spectroscopy of PixD and PapB from purple bacteria

Received: May 16, 2018

Published: August 31, 2018

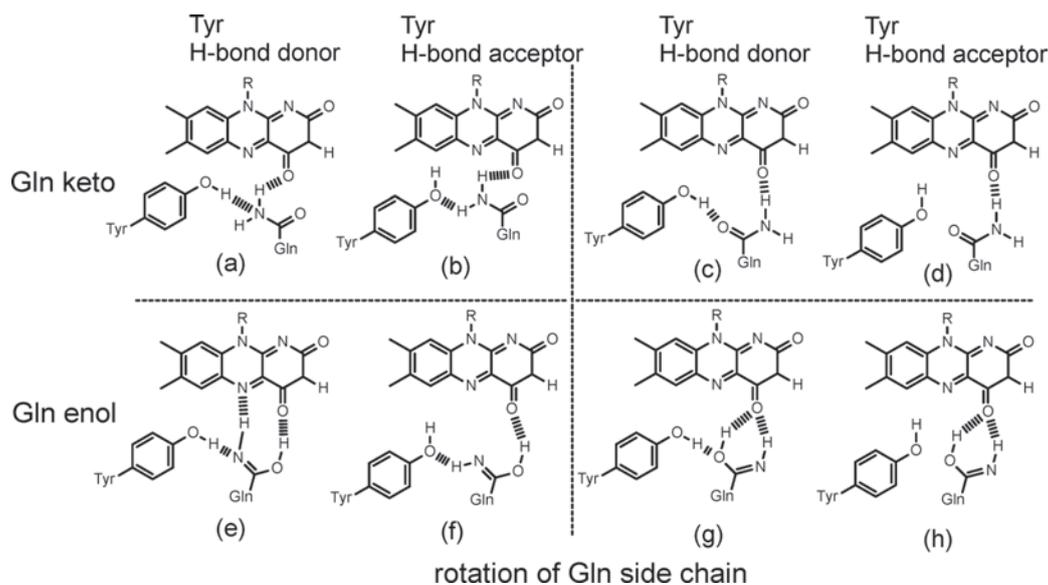


Figure 1. Schematic models of the possible relative positions and chemical structures of Gln and Tyr residues in the BLUF domain. Broken lines represent hydrogen bonds and are based on ref 33 and our QM/MM calculation (see the “Results” section).

showed that electron-coupled proton transfer occurs between the conserved Tyr and Gln and FAD, followed by a reverse transfer from FAD in the formation of the red-shifted intermediate.^{13,14} However, such radical formation was not observed in the BLUF domains from AppA and BlsA by ultrafast infrared spectroscopy.¹⁵ Thus, the early steps of the photoreaction of the BLUF domain remain uncharacterized.

Consequently, an outstanding question in the field is how the red shift in the BLUF domain is achieved. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy shows that the C4=O group of FAD forms stronger hydrogen bonds in the red-shifted intermediate state.^{16–19} Mutational studies have shown that the conserved Gln and Tyr residues near the FAD isoalloxazine ring play a crucial role in the formation of the red-shifted intermediate and in the early photochemical process.²⁰ Because the Gln residue is located in the vicinity of FAD’s C4=O group, it must be involved in the hydrogen bonding alteration.

To explain the FTIR and UV–vis spectroscopy results, a model was proposed that involves the rotation of a Gln side chain, whereby a strong hydrogen bond in the C4=O group of FAD forms in the intermediate state.²¹ Although X-ray crystal structures of BLUF domains have been reported,^{21–24} X-ray crystallography is neither able to detect hydrogen atoms in proteins nor can it distinguish oxygen and nitrogen atoms in Gln residues at the reported resolutions.

The direction of Trp104 side chain in AppA-BLUF is proposed to involve the stable isomer state of the Gln side chain. Although the Trp residue is not conserved across all BLUF domains⁶ and a site-directed mutant at Trp104 of AppA-BLUF forms the red-shifted intermediate state,²⁵ the intermediate state of mutant AppA-BLUF has a shorter lifetime.²⁵ Different X-ray crystal structures of the orientation of Trp104 have been reported for the AppA-BLUF domain, where it is either located near the FAD chromophore (Trp_{in} form) or it flips out into the solvent (Trp_{out} form).^{21,24} X-ray crystal structures of PixD, BlrB, and PAC from the cyanobacterium *Oscillatoria acuminata* have been reported as Trp_{out} forms.^{22,23,26} Rotational isomers of the Trp side chain

were thought to be related to the unphotolyzed and intermediate states by calculation of the stable Gln rotamers.²⁷ Another calculation study explored the structure responsible for the absorption shift of the flavin chromophore using single amino acid mutations.²⁸ In both cases, the Trp_{out} structure was concluded to represent the unphotolyzed state. In contrast, a free-energy simulation study indicates that Trp_{in} and Trp_{out} conformations are in equilibrium in the unphotolyzed though the Trp_{in} form is slightly more stable.²⁹ Resonance Raman spectroscopy of the AppA-BLUF domain showed that Trp104 was in the Trp_{in} conformation.³⁰ Thus, the structure of the Gln side chain in the unphotolyzed state remains an open question, as does the hydrogen bonding environment around Gln and flavin and the structure of the intermediate state.

An alternative proposal of keto–enol tautomerism in the photoreaction of BLUF domains was first reported by Stelling et al. using ultrafast infrared spectroscopy.³¹ An early theoretical study using quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) calculation supported enol formation in the intermediate state of the AppA-BLUF domain by searching for structures that reproduce the electronic transition of the flavin and C4=O stretching vibration.³² The enol model was further supported in the above-mentioned calculation studies.^{27,28}

Figure 1 summarizes the possible models of the relative positions for the chemical structures of Gln and Tyr residues. Variation in the direction of the Gln side chain, the keto or enol form of the Gln side chain, and the hydrogen bonding donor of the O–H group of the Tyr side chain are illustrated. The Trp residue (Trp104 in AppA) is not illustrated because this residue is not directly involved in the photoreaction.²⁵ The free-energy simulation study shows that the conformations of Gln and Tyr side chains undergo interconversion as well as Trp side chain.²⁹

Recently, in a study using a combination of experiment and calculation, FTIR and density functional theory (DFT) were used to show that the enol isomer of the Gln side chain was formed in the stable red-shifted intermediate state in BlrB and BlrP1-BLUF.³³ This study used ¹⁵N-Gln labeling of BlrB to

show that keto–enol tautomerism of the Gln side chain occurred in the intermediate state. However, they did not draw a conclusion on the orientation of Gln side chain for the intermediate state because their simulated infrared spectra did not necessarily reproduce the measured infrared spectra by ^{15}N -Gln labeling.³⁵

In this study, we applied FTIR spectroscopy using ^{15}N -Gln to AppA-BLUF to evaluate its photoreaction modes. As mentioned above, FTIR spectroscopy is a powerful method, especially for detecting hydrogen bonding environments (e.g., reviewed in ref 34). The isotope effect of our FTIR spectra was quite different from that of Domratcheva et al. despite using the same isotope labeling and measurement technique.³³ Using the QM/MM approach, we found that different directions of the Trp side chain affect the apparent isotope effect of the FTIR signal. We could also identify the only photoreaction model that involved keto–enol tautomerism and rotation of the Gln63 side chain. The O–H group of the Tyr21 side chain acts as the hydrogen bonding donor in the unphotolyzed state, and the stretching vibrational mode was inferred by H/D exchange as an O–D stretch.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of AppA-BLUF Domain. AppA-BLUF was purified as reported previously^{35,36} but with slight modifications. Briefly, N-terminal His₆-tagged AppA-BLUF was expressed in a Gln auxotrophic *Escherichia coli* strain known as ML17, which is *gln A* deficient.³⁷ ML17 was grown in an M9 medium containing 0.5 g/L of Gln. For ^{15}N -Gln labeling of, L-glutamine-(amide- ^{15}N) (98% ^{15}N ; Cambridge Isotope Laboratories) and other unlabeled amino acids were added at a concentration of 0.5 g/L each to prevent scrambling. To label ^{15}N or ^{13}C uniformly, $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ (Cambridge Isotope Laboratories) or ^{13}C -D-glucose (Chlorella Industry) were used at concentrations of 0.5 or 4.0 g/L, respectively. For Tyr-D₄ labeling (deuteration at the 2'3'5'6' ring positions), *E. coli* strain BL21 (DE3) was used, as reported previously.³⁵ Inclusion bodies containing AppA-BLUF polypeptides were collected from the bacteria, and reconstitution of the AppA-BLUF domain was performed as reported previously.^{35,36}

To use isotope-labeled flavins purified from LOV domains, FMN was used as a chromophore of AppA-BLUF. As Masuda et al. previously reported, the same light-induced FTIR spectra are obtained regardless of the chromophore used.³⁸ Uniformly labeled ^{15}N or ^{13}C FMN was purified from the LOV domain expressed in *E. coli* BL21 (DE3). Expressed *Arabidopsis* phot2-LOV2 domain in BL21 (DE3) was purified as reported elsewhere.³⁹ The purified LOV domain was concentrated and denatured by heating at 95 °C for 5 min. Insoluble denatured protein was removed by centrifugation, and the supernatant containing FMN was collected.

Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (MALDI-MS) Measurements. Dialyzed AppA-BLUF in 50 mM NH_4HCO_3 , pH 8, was applied to immobilized-trypsin enzyme spin columns (MonoSpin Trypsin, GL Sciences) and digested over three cycles of centrifugation (25 °C, 10 × g). α -Cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA; Wako) was used as a matrix and matrix solution [10 mg/mL CHCA in 50% acetonitrile (Wako) containing 0.1% TFA (Wako)] was mixed with the tryptic digest at a ratio of 5:1 (v/v). Subsequently, 0.5 μL of the sample/matrix solution was spotted onto a MALDI sample plate.

MALDI-MS spectra were acquired using a high-resolution spiral time-of-flight mass spectrometer (JMS-S3000 SpiralTOF, JEOL Ltd.) equipped with a pulsed Nd:YLF laser ($\lambda = 349$ nm, 2 ns pulse width). Positive ions generated by laser irradiation were introduced into the flight tube with an accelerating voltage of 20 kV. All mass spectra were acquired by averaging 100 individual laser shots with the delay time set to 290 ns ($n = 1$ –3; Figure S1). When ^{15}N -Gln was introduced into AppA-BLUF, the value of m/z increased in the peptide fragments containing Gln, and the peak intensity ratio changed in the peptide

fragments containing Asn. The isotope labeling efficiency for Gln and the scrambling efficiency for other amino acids were calculated from peak intensity ratios of isotopomers in the mass spectra. We estimated that isotope labeling for Gln was 92–99%, with less than 13% scrambling for Asn observed. Scrambling of other amino acids was almost never observed. High intensity peak observations in the seventh peptide (HSNVEILAEPIAK; see Figure S1) did not come from the BLUF peptide, and the His₆-tag was not investigated.

FTIR Spectroscopy. Light-induced FTIR spectra were measured with an FTS-40 (Bio-Rad) equipped with a cryostat (Optistat-DN, Oxford). The films were illuminated with 400–500 nm light, which was supplied by a combination of a halogen-tungsten lamp (1 kW) and an optical filter (C-40B, Asahi Techno Glass) at 260 K. Three to eight independent measurements with 128 interferograms were averaged. The obtained spectra at 260 K were almost identical to those measured at 288 K (Figure S2). Under these conditions, the intermediate formed was stable. Therefore, the film was incubated at room temperature for 1–2 h in the dark to revert to the unphotolyzed state. The photoreaction of the film was repeated 2–3 times.

Spectral fitting was carried out using Igor Pro software (WaveMetrics). The bands of different FTIR spectra in the 1720–1660 cm^{-1} region were fitted using multiple Gaussian functions.

DFT calculation. DFT calculation using propionamide as a model compound for Gln was performed using the B3LYP functional with a 6-31+G(d,p) basis set using Gaussian 09 software (Gaussian, Inc.).⁴⁰ Optimization of molecular structures and calculation of vibrational frequencies were carried out for propionamide and its enol isomer as a model compound for glutamine (Figures S3 and S4, Table S1 and S2). A water molecule was placed as a hydrogen-bonding partner, and calculated frequencies were scaled with a single scaling factor of 0.9648.⁴¹

QM/MM Calculations. All quantum chemical calculations were performed using Gaussian 09.⁴⁰ A two-layer ONIOM⁴² method was used to perform the QM/MM calculations on the BLUF domains of AppA. Initial protein coordinates were obtained from the crystal structures of the BLUF domains of AppA (PDB codes 1YRX²¹ and 2IYG²⁴), and missing hydrogen atoms were added using GaussView 5 by standard protonation state conventions.⁴³ The only exception was Glu63, since both keto and enol forms were considered for this residue. For Glu63, we also considered models where the positions of the N ϵ and O ϵ atoms were alternated. The QM region in the QM/MM calculations comprised FMN, with the phosphate group being eliminated from the QM region, and the side chains of Tyr21, His44, Asn45, Gln63, Trp104 (1YRX), and Met106 (2IYG) (Figure S5). The covalent bonds across the QM-MM boundary were capped with hydrogen link atoms. QM/MM geometry optimization and vibrational analysis (calculations of harmonic frequencies and IR intensities) were performed within the electronic embedded scheme,⁴⁴ which considers the partial charges of the MM region in the QM calculations. The QM subsystem was described by DFT at the B3LYP/6-31G** level of theory, while the MM region was treated by an empirical AMBER force field.^{45,46} The calculated vibrational frequencies were scaled uniformly using a factor of 0.9627.⁴¹ Simulated IR spectra were generated assuming a Gaussian band shape with a half-width of 10 cm^{-1} .

RESULTS

FTIR Analysis of an FMN-Reconstituted Sample at 260 K. In this study, the measurement and sample conditions differed from our previous work.³⁵ One difference is that measurement was conducted at 260 K to prevent fluctuation of the spectra in the 1760–1600 cm^{-1} region, where the O–H bend of water appears. We found that the light-induced difference in the spectrum at 260 K was quite similar to that measured at 288 K (Figure S2a and S2b, also see refs 19, 25, and 38, reported by Masuda and co-workers). This is in contrast to the LOV domains, where progressive structural changes take place at temperatures of ≥ 250 K.^{39,47}

A second difference is that we used FMN instead of FAD in the reconstituted chromophore. As we describe below, we used FMN for uniformly ^{13}C - or ^{15}N -labeled flavins, which were purified from LOV domains labeled with ^{13}C or ^{15}N . As Masuda et al. previously reported, the same photoreaction occurs regardless of the chromophore used.³⁸ Indeed, our FTIR spectrum of AppA-BLUF reconstituted with FMN was identical to the one of AppA-BLUF reconstituted with FAD (Figure S2c,b). Therefore, FMN reconstituted AppA-BLUF was used and is referred to hereafter as unlabeled AppA-BLUF

Detection of the C=N Stretch of Gln's Enol Isomer.

To investigate whether the side chain of Gln63 forms an enol isomer in the intermediate state, we compared the light-induced difference in the FTIR spectra between 1750 and 1600 cm^{-1} . As shown in Figure S1, the estimated labeling efficiency of ^{15}N -Gln was 92–99%, and scrambling to Asn was <13% in the polypeptide synthesized by Gln auxotrophic *E. coli*. This high labeling efficiency was a big advantage, especially for the calculation of double difference spectra, which were calculated from difference spectra measured in different samples. Therefore, we could attribute the spectral shift caused by the introduction of ^{15}N -Gln directly to the presence of the Gln side chain.

Figure 2a compares the light-induced difference spectra of unlabeled (red line) and ^{15}N -Gln labeled (blue line) AppA-BLUF. A new band appeared at 1691 (+) cm^{-1} for the ^{15}N -Gln

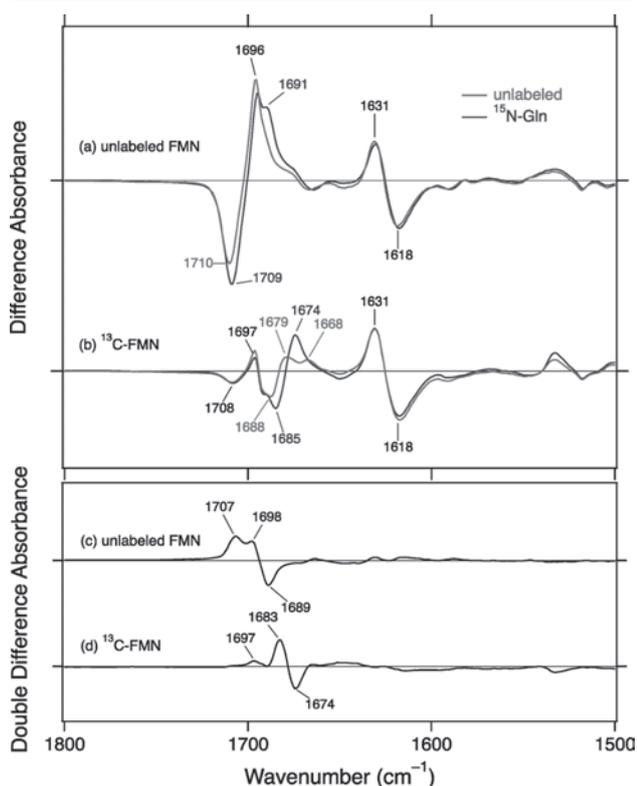


Figure 2. (a, b) Light-induced difference FTIR spectra of the AppA-BLUF domain reconstituted with unlabeled (a) and uniformly ^{13}C -labeled (b) FMN in the 1800–1500 cm^{-1} region. Red and blue lines show unlabeled and ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF, respectively. (c, d) Double difference spectra between unlabeled and ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF reconstituted with unlabeled (c) and ^{13}C -labeled (d) FMN, respectively.

labeled AppA-BLUF. The intensity of a negative band at $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ appeared larger in ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF. A double difference spectrum between unlabeled and ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF is presented in Figure 2c. Positive peaks at 1707 and 1698 cm^{-1} are present, as is a negative peak at 1689 cm^{-1} .

In a previous report, DFT calculation of model compounds of Gln showed that the C=O stretch of the keto form and C=N stretch of enol form appear at 1678–1641 and 1679–1638 cm^{-1} , respectively, and these vary depending on the presence/absence of hydrogen bonding partners.³³ The frequency shifts induced by ^{15}N labeling were 1–4 and 16–14 cm^{-1} , respectively.

We also conducted DFT calculations of propionamide as a model compound for Gln. The calculation of the keto form of propionamide shows that the C=O stretch should appear in the 1723.4–1667.6 cm^{-1} region and that the expected shift by amide- ^{15}N labeling should be 0.6–3.0 cm^{-1} with/without a water molecule placed as a hydrogen bonding partner (Figure S3 and Table S1). The calculated frequency region and shift values of the C=N stretch by ^{15}N labeling were 1717.6–1645.2 and 12.5–16.6 cm^{-1} , respectively (Figure S4 and Table S2). Although our calculation of the C=O stretching region did not cover the value calculated by Domratheva et al.,³⁵ the overall tendency on the effect of ^{15}N labeling was similar.

On the basis of the DFT calculations, the downshift of 18 cm^{-1} (1707–1689 cm^{-1}) or 9 cm^{-1} (1698–1689 cm^{-1}) by ^{15}N -Gln labeling could not be explained by either the C=N stretch or the C=O stretch. We noted that the double difference spectrum was much less complex than that of BlrB, in which C=N and C=O stretches from Gln and FAD were influenced by ^{15}N -Gln labeling.

Behavior of C=N Stretches in the Presence of ^{13}C -Labeled Flavin. The larger signals originating from the C4=O stretch of flavin overlapped in this region, which may have prevented the extraction of smaller signals, and we could not determine whether the band at 1707 or 1698 cm^{-1} originated from the C= ^{14}N stretch. To address this problem, we used ^{13}C -labeled flavin. Under this scenario, C=O stretches from flavin should exhibit a downshift of $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, and the C=N stretch should be detected more clearly when the C=N group formed. Figure 2b shows the spectra from light-induced FTIR of unlabeled (red line) and ^{15}N -Gln labeled (blue line) AppA-BLUF reconstituted with uniformly ^{13}C -labeled FMN. Upon ^{15}N -Gln labeling, a clear spectral shift of 3 and 5 cm^{-1} was observed at 1688 (–) and 1679 (+) cm^{-1} , respectively. The double difference spectrum between unlabeled and ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF is shown in Figure 2d. There was a positive peak at 1683 cm^{-1} and a negative peak at 1674 cm^{-1} . If the same signal was detected as was obtained from unlabeled FMN reconstituted samples, then the double difference spectra should have been same. However, a clear spectral shift due to ^{13}C labeling of FMN was evident.

A question was raised as to why the double difference spectra exhibited a downshift of 15 cm^{-1} due to ^{13}C -labeling of FMN, since the signals from FMN must have been eliminated. Without the formation of covalent bonds between the apoprotein and the chromophore, it is unknown whether the ^{13}C -labeling of FMN could influence the C=N stretch of Gln.

Interpretation of the FTIR Bands. To investigate which signals are involved in the difference (or double difference) spectra, we applied curve fitting to the difference spectra in the

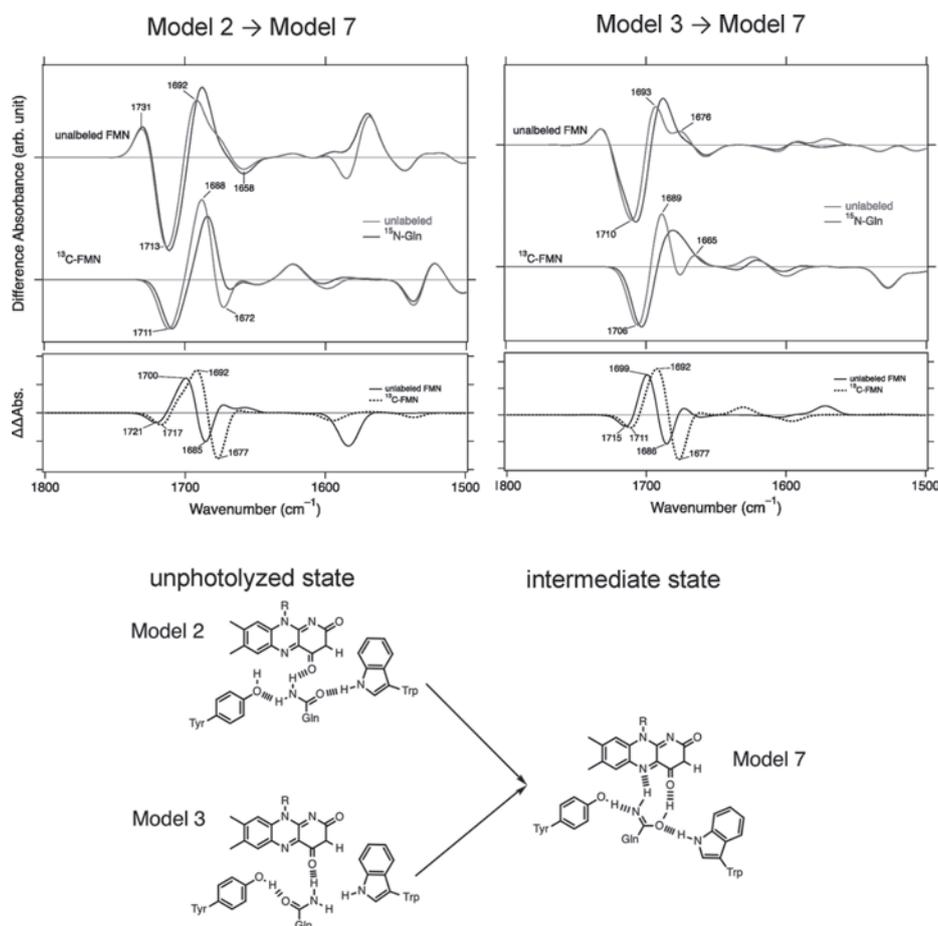


Figure 3. (Upper panel) Simulated difference infrared spectra in the 1800–1500 cm^{-1} region showing similar characteristics as those measured (see Figure 2). (Lower panel) Schematic drawing of models 2, 3, and 7. All simulated spectra and models can be found in Figures S8 and S9.

1720–1670 cm^{-1} region. Figure S6a shows the spectra fitted using Gaussian functions. Peaks occurred at 1709.6 (–), 1702.1 (+), 1696.1 (+), and 1690.2 (+) cm^{-1} in the 1720–1670 cm^{-1} region of the difference spectrum of unlabeled AppA-BLUF. Similarly, the signals of ^{15}N -Gln labeled AppA-BLUF were fitted and peaks were detected at 1709.5 (–), 1696.2 (+), and 1690.2 (+) cm^{-1} . The signal intensity at 1690.2 cm^{-1} of ^{15}N -Gln-labeled AppA-BLUF was twice as large as that of unlabeled AppA-BLUF. Other bands were identical between unlabeled and ^{15}N -Gln-labeled AppA-BLUF. Therefore, we concluded that the signal at 1702.1 (+) cm^{-1} was downshifted to 1690.2 (+) cm^{-1} due to ^{15}N -Gln labeling. The C=O stretch of the keto isomer of Gln likely occurred at 1709.5 (1709.6) cm^{-1} , where the C4=O stretch of the flavin overlaps or is coupled. The C4=O stretch of the flavin in the intermediate state is either at 1696.1 (1696.2) or 1690.2 cm^{-1} . The origin of the positive band, which was not assigned as the C4=O stretch, is unknown.

Similar fitting was carried out for ^{13}C -FMN reconstituted samples (Figure S6b). The shift was from 1683.9 (+) cm^{-1} to 1674.7 (+) cm^{-1} after ^{15}N -Gln labeling and the negative band at 1687.5 (1683.5) cm^{-1} could originate from the C=O stretch of Gln. If the band was assigned as the C=O stretch of Gln, then an FTIR signal originating from the C4=O stretch of flavin was not observed. Though these data suggest the existence of a C=N stretch from the Gln side chain in the positive side of the difference spectra (intermediate state), a

question remains as to whether and how the ^{13}C -FMN influences the C=N stretch of Gln.

We analyzed the reconstituted AppA-BLUF with uniformly ^{15}N -labeled FMN and uniformly $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -labeled FMN using the same approach (Figure S7). The double difference spectra of AppA-BLUF reconstituted with ^{15}N - and $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -labeled FMN showed that unlabeled and ^{15}N -Gln-labeled apoprotein were similar to those reconstituted with unlabeled and uniformly ^{13}C -labeled FMN, respectively. Thus, ^{13}C -labeled FMN influenced the signals originating from the side chain of Gln. However, it was still unclear whether the signal originated from the C=N stretch of the enol form.

QM/MM Simulation of AppA-BLUF. To understand the behavior that the C=N stretch band was likely downshifted due to ^{13}C -labeled FMN (see Figure 2), we used QM/MM calculation on the AppA-BLUF structure, and the effect of isotope labeling was investigated. Some models were eliminated from the schematic drawing in Figure 1. For example, the keto form in Figure 1d, where Tyr and Gln do not form a hydrogen bond, was unlikely because of its instability. Of the enol form as a candidate for the intermediate state, the models in Figure 1f,h can be eliminated because the O–H stretch of Tyr does not act as a hydrogen bonding donor, which is contrary to our previous result.³³ Thus, taking the Trp_{in} and Trp_{out} structures into account, a total of 10 model structures were constructed (See the “Materials and Methods”

section and Figure S5), and their vibrational frequencies calculated.

First, the O–H stretch of Tyr21 was investigated, and the calculated frequency of the O–H stretch of Tyr21 is summarized in Table S3. The calculated values were much higher than 2800 cm^{-1} . We previously investigated the anharmonic effect of the N3–H stretch of FMN in the LOV domain by DFT calculation, and the frequency was $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ less.⁴⁸ Anharmonicity was not taken into consideration in the calculation on the BLUF domain, so the frequency of the O–H stretch would be calculated at a higher frequency. Here we chose possible candidates for the intermediate state where the O–H stretch of Tyr21 was calculated at $<3400\text{ cm}^{-1}$, which include models 3, 4, 6, 7, and 9.

We next postulated that the following conditions should be fulfilled for possible structures of the unphotolyzed state: (i) The enol form cannot be present in the unphotolyzed state, which leaves models 1–6 as possible unphotolyzed candidates. (ii) A conformational change from only Trp_{in} to Trp_{out} or Trp_{out} to Trp_{in} cannot be a candidate, since BLUF domains can also exhibit red-shifted intermediate states with no Trp at the corresponding position at 104 of AppA-BLUF (e.g., PAC α F2³⁶ and W104F mutant of AppA-BLUF).²⁵ This eliminated models 1–4 (4–1), 2–5 (5–2), and 3–6 (6–3). Consequently, 22 possible combinations of the reaction remained (Figure S8).

Infrared difference spectra were calculated for these 22 combinations (Figure S9) based on unlabeled and ¹⁵N-Gln labeled apoprotein with unlabeled and ¹³C-labeled flavin. The spectra revealed the following characteristics. First, the conformation of the Trp104 side chain influenced the infrared spectra. For example, the spectra of model 3 or 6 in the unphotolyzed state and model 7 or 9 in the intermediate state were quite different although the conformational changes of Gln and Tyr are the same. C2=O and C4=O stretches from the flavin chromophore and the C=O (or C=N) stretch of Gln63 were influenced by whether the N–H group of Trp104 forms hydrogen bonds with the nitrogen or oxygen atom of the Gln63 side chain. Second, in the double difference spectra, where the influence of ¹⁵N-Gln was extracted, the spectra exhibited shifts of 2–11 cm^{-1} due to ¹³C-FMN. Upshift or downshift from ¹⁵N-Gln labeling was dependent on the combination of structures.

We looked for similarities between the measured spectra in Figure 2 and the simulated spectra. Two difference spectra (Figure S9l and S9m) exhibited downshifts of bands in the 1710–1680 cm^{-1} region, and the double difference spectra revealed a $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ downshift from ¹³C-FMN labeling. These spectra are reproduced in Figure 3.

The possible patterns in the 22 candidates were reduced to two kinds for ¹⁵N-Gln-, ¹³C-, and ¹⁵N-FMN labeling. To narrow down these candidates, we examined the vibration of the Tyr C–O–H group. Takahashi et al. reported that the C–O stretch and the C–O–H bend are highly dependent on the hydrogen bonding environment.⁴⁹ In particular, the C–O–H bend of Tyr appears in a lower frequency region (1167 cm^{-1}) when the oxygen atom of the Tyr side chain acts as a hydrogen bonding acceptor. Calculations were performed for Tyr-D₄-labeled models 2, 3, and 7 and compared with the measured spectrum. In model 2, the C–O–H bend of the Tyr21 side chain appeared at 1152 cm^{-1} and was upshifted by 10 cm^{-1} upon Tyr-D₄ labeling. In contrast, in models 3 and 7, the C–O–H bend and the C–O stretch appeared in a higher frequency region ($>1200\text{ cm}^{-1}$; Figures 4 and S10 and Table

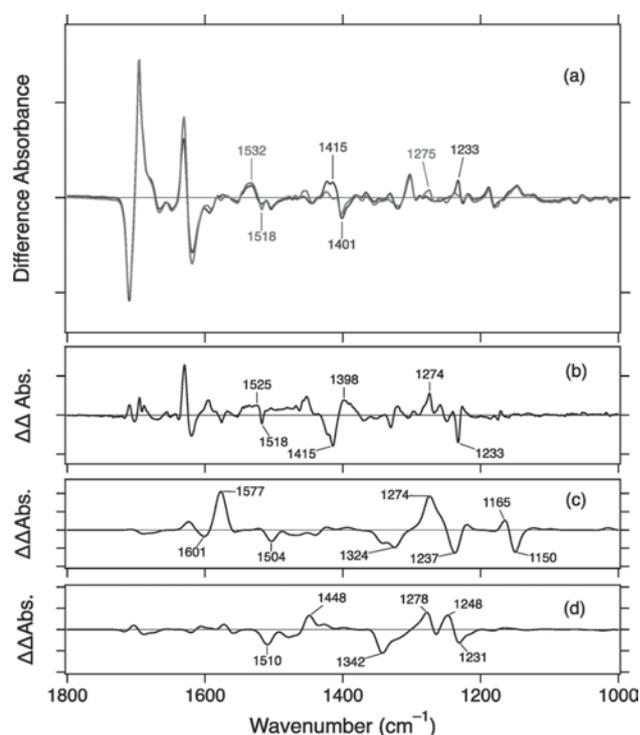


Figure 4. (a) Light-induced difference FTIR spectra of unlabeled (red) and Tyr-D₄-labeled (blue) AppA-BLUF domain reconstituted with unlabeled FMN in the 1800–1000 cm^{-1} region. (b) Double difference spectrum between unlabeled and Tyr-D₄-labeled AppA-BLUF. (c, d) Simulated double difference spectra between unlabeled and Tyr-D₄-labeled AppA-BLUF in models 2 and 7 (c) and models 3 and 7 (d).

S4). In the measured and the double difference spectra, the signals originating from Tyr appeared at $>1200\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4a,b), ruling out the possibility of model 2. Note that the spectra obtained from measurement and calculation did not coincide, particularly in the 1500–1300 cm^{-1} region (Figure 4b and d). One reason is that the hydrogen bonding environment was not reproduced well enough by the QM/MM calculation for the anharmonicity of Tyr vibrations to be taken into consideration. Another is that AppA-BLUF domain used in this experiment contains two Tyr residues, Tyr21 and Tyr56, and their signals may overlap. Nevertheless, these data suggest that no Tyr side chain acts as a hydrogen bonding acceptor.

Collectively, these data suggest that AppA-BLUF undergoes a shift from model 3 to 7 upon illumination, such that rotation and keto–enol tautomerism of the Gln side chain occurs and Trp is maintained in the Trp_{in} form. This conjecture that Trp is maintained in the intermediate state is consistent with resonance Raman spectroscopy analysis of Trp³⁰ but inconsistent with calculations.^{27,28}

Tyr O–D Stretch in the Unphotolyzed State. In the above analysis, we deduced the only model where the measured spectra could be explained by QM/MM calculations. In this reaction model, Tyr O–H acts as a hydrogen bonding donor in the unphotolyzed and intermediate states. This result is consistent with previous results from PixD.⁴⁹

To directly observe the O–H stretch signal of Tyr21 in the unphotolyzed state, we used a deuterated hydrogen in a D₂O environment. Figure S11 shows the O–H and O–D stretching

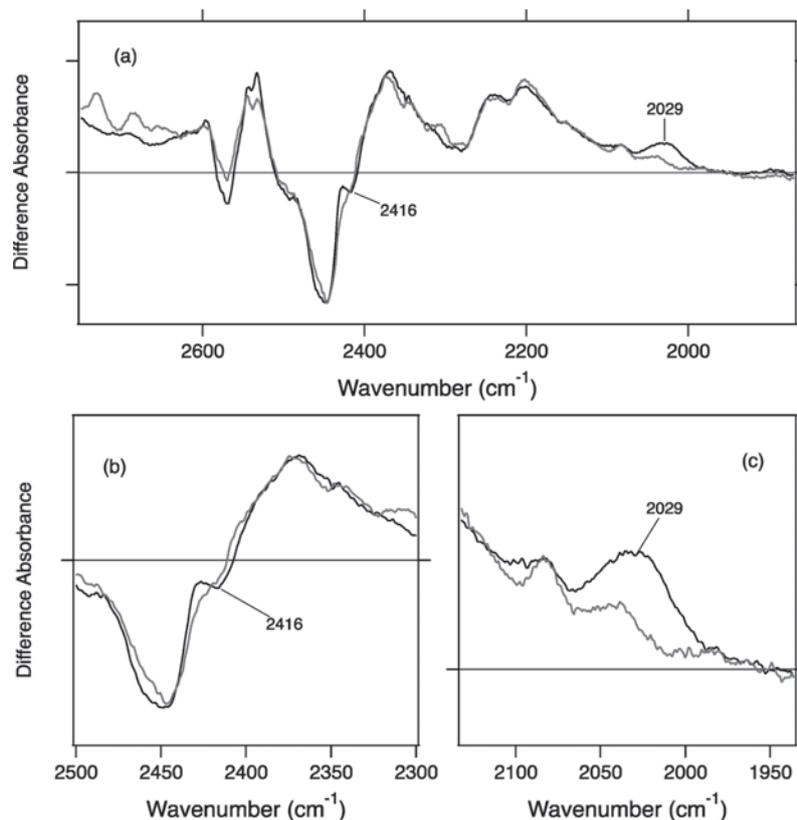


Figure 5. (a) Light-induced difference FTIR spectra of unlabeled (black) and Tyr-D₄-labeled (red) AppA-BLUF domain hydrated with D₂O in the 2750–1920 cm⁻¹ region. (b and c) Expanded spectra in the 2750–1800 cm⁻¹ (b) and 2160–1800 cm⁻¹ (c) regions.

vibrational regions upon hydration with H₂O and D₂O, respectively. Because the exchangeable X–H groups (X = N, O) were deuterated, the signal intensity at the X–H stretching region decreased, and the signal intensity in the X–D stretching region increased.⁵⁰ The corresponding X–H/X–D stretches were observed.

A positive band at 2029 cm⁻¹ was observed, which originally occurred at ~2800 cm⁻¹ in a continuum band,³⁵ and we concluded that the band at 2029 cm⁻¹ originated from the O–D stretch of Tyr21. Interestingly, this signal was influenced by deuteration at the 2'3'5'6' ring positions, which decreased signal intensity (Figure 5). This may be because of an anharmonic effect with the ring vibration mode. We note that the isotope effect of the O–D stretch of ring D₄ labeling was not reproduced by the present QM/MM calculation because the anharmonic effect was not taken into account.

Because we assigned the band at 2029 cm⁻¹ to the O–D stretch for Tyr21 in the intermediate state, we should find the O–D candidate stretch in the unphotolyzed state in the 2600–2200 cm⁻¹ region. According to the QM/MM calculation, the O–D stretch of Tyr in model 3 was at 2235 cm⁻¹.

The negative band at 2416 cm⁻¹ was smaller in the Tyr-D₄-labeled AppA-BLUF, suggesting at this represented the O–D stretch in the unphotolyzed state. This frequency region shows that the O–D group forms hydrogen bonds, which is consistent with model 3.

Implications of the Present Simulation on the Photoreaction of BlrB. By the measurement and calculation of spectra of uniformly isotope-labeled samples, the only consistent photocycle model was determined for the

unphotolyzed and red-shifted intermediate states of AppA-BLUF (Figure 3, lower panel; models 3 and 7, respectively). As mentioned above, spectral characteristics observed here after ¹⁵N-Gln labeling were quite different from those reported previously.³³ The simulated infrared spectra in Figure S9 indicate that Trp_{in} and Trp_{out} conformation has a large influence to the spectra, which could be the reason for the inconsistency between the spectra of AppA-BLUF and BlrB. Next, we investigated whether there is the simulated infrared spectra similar to those from BlrB where the isotope effect by ¹⁵N-Gln looks similar.

Because we did not evaluate the enol model shown in Figure 1g, we could not verify its models completely; instead, only the model involving Trp side chain rotation was investigated. Three kinds of models were possible: model 6–7 (Trp flip-in), model 3–9 (Trp flip-out), and model 6–9 (Trp kept-out; see Figure S8 for each conformational model). Their corresponding infrared spectra are shown in Figure S9p,s,v, respectively. Of those, difference spectra of Figure S9s (model 3–9) exhibited upshifts of the bands in the 1710–1680 cm⁻¹ region, indicating that this cannot be the candidate. As for the remaining spectra of two kinds, the influences of ¹⁵N-Gln labeling looked different. The double difference spectrum shown by a solid line in Figure S9p (model 6–7) was similar as that in Figure S9m (model 3–7), the photoreaction of AppA-BLUF. However, the double difference spectra in Figure S9v (model 6–9) showed more complex feature as well as the reported double difference spectrum.³³ As far as the simulated model can be applied to BlrB, we propose that the photoreaction of BlrB comprises tautomerization of keto to

enol and rotation of the Gln side chain but that the side chain of Trp (Trp92 in BlrB) keeps outward. In the previous report, they did not determine the rotation state of Trp92 in the intermediate state,³¹ and the result of the unphotolyzed state of Trp92 as being the “out” form was consistent with our result. It should be noted that the band in the higher frequency region was 1742 (–)/1720 cm^{-1} (Figure S9v); because the observed band was at 1710 (–)/1695 cm^{-1} in the measured spectra of BlrB,³³ our optimized structures do not necessarily reproduce the structures of BlrB.

DISCUSSION

Keto–Enol Tautomerism and Rotation of Gln Side Chain. In this study, we investigated whether keto–enol tautomerism and rotation of the Gln side chain takes place in the photocycle of the AppA-BLUF domain. Using FTIR measurement and QM/MM calculation of isotope-labeled samples (models), we determined the only model in which rotation and keto–enol tautomerism of the Gln side chain occurred and Trp was maintained in the Trp_{in} form for the photocycle of AppA-BLUF. The reason why the O–H group of the Tyr side chain forms an unusually strong hydrogen bond in the intermediate state was explained by the nitrogen atom of the enol form functioning as the hydrogen bonding acceptor. Our conclusion of keto–enol tautomerism of the Gln side chain was the same as previously reported by Domratcheva et al. for the photoreaction of BlrB.³³ However, we could determine the orientation of Gln using various isotope-labeled (¹⁵N-Gln, ¹³C-FMN, and Tyr-D₄) samples.

A recent study on the X-ray crystallography of a bacterial PAC from the cyanobacterium *Oscillatoria acuminata* showed that the Gln side chain was rotated at $\sim 40^\circ$ between the unphotolyzed and intermediate states.⁵¹ The oxygen atom was assigned to the vicinity of the Tyr side chain, but it was difficult to distinguish oxygen and nitrogen atoms by X-ray crystallography. The rotation at 140° may take place.

Influence of ¹⁵N-Gln Labeling. Figure S12 shows the calculated bands that are involved in signals in the 1750–1660 cm^{-1} region when reconstituted with unlabeled FMN. Model 3 consists of three bands at 1722.1, 1707.9, and 1687.5 cm^{-1} . The first originates from the C2=O stretch of flavin, while the second and third are combinations of the C4=O stretch of the flavin and the C=O stretch of Gln63 with reverse phase. The bands at 1722.1 and 1687.5 cm^{-1} were not influenced by ¹⁵N-Gln labeling, whereas the band at 1707.9 cm^{-1} was shifted slightly ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$).

Model 7 also consists of three bands at 1726.9, 1693.7, and 1677.4 cm^{-1} . The first originates from the C2=O stretch of flavin, which did not shift due to ¹⁵N-Gln labeling, while the second and third are combinations of the C4=O stretch of flavin and the C=N stretch of the enol form of Gln63 with reverse phase. The bands exhibited a downshift of 5.3 and 9.1 cm^{-1} upon ¹⁵N-Gln labeling, respectively. In models 3 and 7, the first signals (C=O stretch from the flavin) did not differ, whereas the second and third signals were downshifted because of the change from the C=O to C=N groups of the Gln side chain. As a result, in the comparison of spectra between models 7 and 3, the main bands at 1710 (–)/1693 (+) cm^{-1} were attributable to the disappearance of the C=O group associated with the formation of the C=N group. Upon ¹⁵N-Gln labeling, the signal at 1693 (+) cm^{-1} was downshifted to 1688 (+) cm^{-1} .

Thus, the QM/MM data are consistent with the FTIR data (see Figure 2), and the influence of ¹⁵N-Gln labeling was not extended to the C=O stretches of flavin but limited to the C=O/C=N stretches of Gln, which was different from the results for BlrB.³³

Behavior Reconstituted with ¹³C-Labeled Flavin. In model 3, upon ¹³C-FMN labeling, there are three bands in the 1750–1600 cm^{-1} region: 1705.3, 1680.7, and 1676.9 cm^{-1} (Figure S13). The band at 1705.3 cm^{-1} originated from the C=O stretch of Gln and was downshifted by 1.7 cm^{-1} by ¹⁵N-Gln labeling. Both of the bands at 1680.7 and 1676.9 cm^{-1} originated from the ¹³C2=O stretch of flavin. The band from the ¹³C4=O stretch of the flavin was not observed clearly, and the vibration contributed to the three bands. These bands from flavin were not affected by the ¹⁵N-Gln labeling.

The spectrum of model 7 upon ¹³C-FMN labeling contains three bands at 1688.5, 1683.9, and 1670.6 cm^{-1} . The bands at 1688.5 and 1670.6 cm^{-1} originated from the C=N stretch of Gln and ¹³C4=O stretch of flavin, which exhibited a downshift to 1677.5 and 1667.1 cm^{-1} , respectively, by ¹⁵N-Gln labeling. The band at 1683.9 cm^{-1} originated from the ¹³C2=O stretch and did not exhibit a downshift upon ¹⁵N-Gln labeling. The C=N stretch (in model 7) was downshifted by ¹³C-labeling of the flavin by 11 cm^{-1} (from 1688.5 to 1677.5 cm^{-1} , see Figures S13 and S14) because of vibrational coupling with the C2=O stretch of the flavin, which caused the spectral shift in shown Figure 2. In the cases of both ¹²C- or ¹³C-labeled flavin, ¹⁵N-Gln labeling did not affect its C=O stretches except for the coupling of the C4=O group of the flavin and the C=N group of Gln.

Quasi-Model of BlrB as a Trp_{out} BLUF. Comparison of the measured and calculated infrared spectra showed that the most probable photoreaction model of BlrB is the tautomerization of keto–enol of the Gln side chain with the Trp side chain maintaining the out form. When the vibrational signals were checked for the unphotolyzed (model 6 in Figure S8) and intermediate (model 9 in Figure S8) structures, the spectral feature upon ¹⁵N-Gln labeling differed from that presented by Domratcheva et al.³³

Figure S14 shows the difference spectra of keto–enol tautomerism for Gln and Trp in the Trp_{out} form (model 6–9 in Figure S9). In model 6, the unlabeled protein has vibrational signals at 1741.2, 1704.5, and 1676.1 cm^{-1} . These were assigned to the C2=O stretch of flavin, a combination of the C4=O stretch of flavin and C=O stretch of the Gln side chain, and another C=O stretch of the Gln side chain, respectively (red spectra in Figure S14, bottom). The former two signals were not influenced by ¹⁵N-Gln labeling (blue spectra). The newly appearing bands at 1673.5 and 1667.7 cm^{-1} upon ¹⁵N-Gln labeling were identified as the C=O stretch of the Gln side chain and the combination of the C4=O stretch of flavin and the C=O stretch of the Gln side chain, respectively. In model 6, ¹⁵N-Gln labeling affected the C4=O stretch of flavin and the C=O stretch of the Gln side chain.

In model 9, unlabeled protein exhibited vibrational signals at 1722.6, 1713.5, 1688.1, and 1647.0 cm^{-1} , which were assigned to the C2=O stretch of flavin, the combination of the C2=O and C4=O stretches of flavin, the C4=O stretch of flavin, and the C=N stretch of the enol form of the Gln side, respectively (red spectra in the upper panel of Figure S14, bottom). A prominent spectral shift was observed only in the 1747.0 cm^{-1} band, which downshifted to 1635.3 cm^{-1} (blue spectra). Insofar as we applied our models to BlrB, the infrared

spectral shift was not particularly extended to the flavin moiety but rather restricted to the Gln moiety, which is in contrast to the results of Domratcheva et al.³³

There are no explanations for the differences between the results of our computational simulation methods and those of Domratcheva et al. After comparing the stabilities of their calculated structures, Domratcheva and colleagues claimed that the structure shown in Figure 1c is unstable when the Trp side chain is buried inside the protein.^{32,33} Our strategy was to find the most stable structures with the expected hydrogen bonding network. Another one is that our model does not well reproduce the BlrB structure because the C=O stretches appeared at too higher frequency region. A difference other than the rotation state of the Trp side chain may exist that was not taken into account in the structure of AppA-BLUF.

Discrepancies were observed in the rotation state of the Trp side chain, not only in the theoretical studies but also in the experimental ones.^{21–24,26,29,30} Although the Trp residue appears conserved at that position, its role may differ between proteins. In this context, the differences in AppA-BLUF Trp_{in} and Trp_{out} forms found by X-ray crystallography are difficult to explain. The crystallization conditions may have affected a specific amino acid residue. The present results as well as previous Raman spectroscopy measurements support the Trp_{in} form in AppA-BLUF.

Isomerization Mechanism from Keto to Enol Forms.

In general, the enol form is more unstable than the keto one. Nevertheless, the stable enol form develops in the BLUF domain at least a few seconds of lifetime. This is because a strong hydrogen bond forms between the nitrogen atom and the O–H group of Tyr21. The lifetime of the intermediate state is dependent on the types of BLUF domain and is in the order of 10¹–10³ s.^{7,36,52} Thus, hydrogen bond formation may vary among BLUF domains. Recently, Gil et al. reported that the pK_a value of Tyr21 strongly affects the lifetime of the intermediate state, indicating the involvement of the proton transfer process of Tyr21 in the recovery to the unphotolyzed state.⁵³ Proton transfer from Tyr to the nitrogen atom of the enol of Gln may be one of the triggers for the recovery process.

Although there are many reports on the early stage of the photoreaction, no consensus model exists. This may be because of the influence of a tryptophan residue, an amino acid that acts as a hydrogen bonding donor for a nitrogen residue of the glutamine side chain. However, as we have shown, when electron transfer occurs from Tyr to FAD, the phenolic cation that forms can act as an acidic catalyst. Future theoretical and experimental studies will be necessary to further develop these models.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The following files are available free of charge. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/jacs.8b05123.

Simulated frequencies of the C=O and C=N stretches, the simulated frequencies of the O–H and C–O stretches, C–O–H bend modes of Tyr21 in the created models, mass spectra of tryptic digests of the AppA-BLUF domain, light-induced FTIR difference spectra, structural models for QM/MM calculation, 22 combinations of the structural changes from unphotolyzed and intermediate states and their infrared spectra, Tyr-D₄-

labeled spectra and light-induced FTIR difference spectra from samples hydrated with D₂O (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone and fax: 81-47-472-1780. E-mail: tatsuya.iwata@phar.toho-u.ac.jp.

ORCID

Tatsuya Iwata: 0000-0002-4519-6962

Masashi Unno: 0000-0002-5016-6274

Hideki Kandori: 0000-0002-4922-1344

Funding

This work was supported by grants from the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to H.K. (25104009, 15H02391), M.U. (17K05756), and T.I. (16K07318). A portion of the computations was performed at the Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

#M.W. died on March 13, 2014.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Profs. Leonid S. Brown and Robert B. Gennis for the information on the Gln-deficient mutant of *E. coli*. We thank Enago (www.enago.jp) for the English language review.

■ REFERENCES

- (1) Massey, V. *Biochem. Soc. Trans.* **2000**, *28* (4), 283–96.
- (2) Macheroux, P.; Kappes, B.; Ealick, S. E. *FEBS J.* **2011**, *278* (15), 2625–34.
- (3) Ahmad, M.; Cashmore, A. R. *Nature* **1993**, *366* (6451), 162–6.
- (4) Lin, C.; Robertson, D. E.; Ahmad, M.; Raibekas, A. A.; Jorns, M. S.; Dutton, P. L.; Cashmore, A. R. *Science* **1995**, *269* (5226), 968–70.
- (5) Huala, E.; Oeller, P. W.; Liscum, E.; Han, I. S.; Larsen, E.; Briggs, W. R. *Science* **1997**, *278* (5346), 2120–2123.
- (6) Iseki, M.; Matsunaga, S.; Murakami, A.; Ohno, K.; Shiga, K.; Yoshida, K.; Sugai, M.; Takahashi, T.; Hori, T.; Watanabe, M. *Nature* **2002**, *415* (6875), 1047–51.
- (7) Masuda, S.; Bauer, C. E. *Cell* **2002**, *110* (5), 613–23.
- (8) Gomelsky, M.; Klug, G. *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27* (10), 497–500.
- (9) Todo, T.; Ryo, H.; Yamamoto, K.; Toh, H.; Inui, T.; Ayaki, H.; Nomura, T.; Ikenaga, M. *Science* **1996**, *272* (5258), 109–12.
- (10) Cashmore, A. R.; Jarillo, J. A.; Wu, Y. J.; Liu, D. *Science* **1999**, *284* (5415), 760–765.
- (11) Salomon, M.; Christie, J. M.; Knieb, E.; Lempert, U.; Briggs, W. R. *Biochemistry* **2000**, *39* (31), 9401–10.
- (12) Crosson, S.; Moffat, K. *Plant Cell* **2002**, *14* (5), 1067–1075.
- (13) Gauden, M.; van Stokkum, I. H.; Key, J. M.; Luhrs, D.; van Grondelle, R.; Hegemann, P.; Kennis, J. T. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (29), 10895–900.
- (14) Fujisawa, T.; Takeuchi, S.; Masuda, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (51), 14761–73.
- (15) Lukacs, A.; Brust, R.; Haigney, A.; Laptienok, S. P.; Addison, K.; Gil, A.; Towrie, M.; Greetham, G. M.; Tonge, P. J.; Meech, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (12), 4605–15.
- (16) Masuda, S.; Hasegawa, K.; Ishii, A.; Ono, T. A. *Biochemistry* **2004**, *43* (18), 5304–13.
- (17) Hasegawa, K.; Masuda, S.; Ono, T. A. *Biochemistry* **2004**, *43* (47), 14979–86.
- (18) Hasegawa, K.; Masuda, S.; Ono, T. A. *Plant Cell Physiol.* **2005**, *46* (1), 136–46.

- (19) Masuda, S.; Hasegawa, K.; Ono, T. A. *Biochemistry* **2005**, *44* (4), 1215–24.
- (20) Okajima, K.; Fukushima, Y.; Suzuki, H.; Kita, A.; Ochiai, Y.; Katayama, M.; Shibata, Y.; Miki, K.; Noguchi, T.; Itoh, S.; Ikeuchi, M. *J. Mol. Biol.* **2006**, *363* (1), 10–8.
- (21) Anderson, S.; Dragnea, V.; Masuda, S.; Ybe, J.; Moffat, K.; Bauer, C. *Biochemistry* **2005**, *44* (22), 7998–8005.
- (22) Kita, A.; Okajima, K.; Morimoto, Y.; Ikeuchi, M.; Miki, K. *J. Mol. Biol.* **2005**, *349* (1), 1–9.
- (23) Jung, A.; Domratcheva, T.; Tarutina, M.; Wu, Q.; Ko, W. H.; Shoeman, R. L.; Gomelsky, M.; Gardner, K. H.; Schlichting, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102* (35), 12350–5.
- (24) Jung, A.; Reinstein, J.; Domratcheva, T.; Shoeman, R. L.; Schlichting, I. *J. Mol. Biol.* **2006**, *362* (4), 717–32.
- (25) Masuda, S.; Hasegawa, K.; Ono, T. A. *Plant Cell Physiol.* **2005**, *46* (12), 1894–901.
- (26) Ohki, M.; Sugiyama, K.; Kawai, F.; Tanaka, H.; Nihei, Y.; Unzai, S.; Takebe, M.; Matsunaga, S.; Adachi, S.; Shibayama, N.; Zhou, Z.; Koyama, R.; Ikegaya, Y.; Takahashi, T.; Tame, J. R.; Iseki, M.; Park, S. Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113* (24), 6659–64.
- (27) Udvarhelyi, A.; Domratcheva, T. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (10), 2888–97.
- (28) Collette, F.; Renger, T.; Schmidt am Busch, M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (38), 11109–19.
- (29) Goyal, P.; Hammes-Schiffer, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (7), 1480–1485.
- (30) Unno, M.; Kikuchi, S.; Masuda, S. *Biophys. J.* **2010**, *98* (9), 1949–56.
- (31) Stelling, A. L.; Ronayne, K. L.; Nappa, J.; Tonge, P. J.; Meech, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15556–64.
- (32) Domratcheva, T.; Grigorenko, B. L.; Schlichting, I.; Nemukhin, A. V. *Biophys. J.* **2008**, *94* (10), 3872–9.
- (33) Domratcheva, T.; Hartmann, E.; Schlichting, I.; Kottke, T. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22669.
- (34) Gerwert, K.; Freier, E.; Wolf, S. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2014**, *1837* (5), 606–13.
- (35) Iwata, T.; Watanabe, A.; Iseki, M.; Watanabe, M.; Kandori, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (9), 1015–9.
- (36) Ito, S.; Murakami, A.; Sato, K.; Nishina, Y.; Shiga, K.; Takahashi, T.; Higashi, S.; Iseki, M.; Watanabe, M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4* (9), 762–9.
- (37) Lin, M. T.; Sperling, L. J.; Frericks Schmidt, H. L.; Tang, M.; Samoilova, R. I.; Kumasaka, T.; Iwasaki, T.; Dikanov, S. A.; Rienstra, C. M.; Gennis, R. B. *Methods* **2011**, *55* (4), 370–8.
- (38) Masuda, S.; Hasegawa, K.; Ono, T. A. *FEBS Lett.* **2005**, *579* (20), 4329–32.
- (39) Koyama, T.; Iwata, T.; Yamamoto, A.; Sato, Y.; Matsuoka, D.; Tokutomi, S.; Kandori, H. *Biochemistry* **2009**, *48* (32), 7621–8.
- (40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (41) Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (45), 11683–700.
- (42) Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *461–462*, 1–21.
- (43) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. M. *GaussView*, version 5; Semichem Inc.: Shawnee Mission, 2009.
- (44) Vreven, T.; Byun, K. S.; Komáromi, I.; Dapprich, S.; Montgomery, J. A.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (3), 815–26.
- (45) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M., Jr.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.
- (46) Schneider, C.; Suhnel, J. *Biopolymers* **1999**, *50* (3), 287–302.
- (47) Iwata, T.; Nozaki, D.; Tokutomi, S.; Kagawa, T.; Wada, M.; Kandori, H. *Biochemistry* **2003**, *42* (27), 8183–91.
- (48) Iwata, T.; Nozaki, D.; Yamamoto, A.; Koyama, T.; Nishina, Y.; Shiga, K.; Tokutomi, S.; Unno, M.; Kandori, H. *Biochemistry* **2017**, *56* (24), 3099–3108.
- (49) Takahashi, R.; Okajima, K.; Suzuki, H.; Nakamura, H.; Ikeuchi, M.; Noguchi, T. *Biochemistry* **2007**, *46* (22), 6459–67.
- (50) Kandori, H.; Kinoshita, N.; Shichida, Y.; Maeda, A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7899–7905.
- (51) Ohki, M.; Sato-Tomita, A.; Matsunaga, S.; Iseki, M.; Tame, J. R. H.; Shibayama, N.; Park, S. Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (32), 8562–8567.
- (52) Fukushima, Y.; Okajima, K.; Shibata, Y.; Ikeuchi, M.; Itoh, S. *Biochemistry* **2005**, *44* (13), 5149–58.
- (53) Gil, A.; Haigney, A.; Laptinok, S. P.; Brust, R.; Lukacs, A.; Iuliano, J.; Jeng, J.; Melief, E.; Zhao, R. K.; Yoon, E.; Clark, I.; Towrie, M.; Greetham, G. M.; Ng, A.; Truglio, J.; French, J.; Meech, S. R.; Tonge, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3), 926–935.

Article

Size Separation of Silica Particles using a Magnetite-Containing Gel-Packed Column

Manoka Miyoshi ¹, Kosuke Takayanagi ¹, Shintaro Morisada ¹, Keisuke Ohto ¹,
Hidetaka Kawakita ^{1,*} and Shoichiro Morita ²

¹ Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University, Saga 840-8502, Japan; 17578033@edu.cc.saga-u.ac.jp (M.M.); kesuko.1203@outlook.com (K.T.); morisada@cc.saga-u.ac.jp (S.M.); ohtok@cc.saga-u.ac.jp (K.O.)

² Nitchitsu Co., Ltd., Nagasaki 859-6203, Japan; s-morita@nitchitsu.co.jp

* Correspondence: kawakita@cc.saga-u.ac.jp; Tel.: +81-952-28-8670

Received: 23 February 2019; Accepted: 4 April 2019; Published: 8 April 2019

Abstract: A magnetite-containing gel was prepared by water-in-oil radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide and *N,N'*-methylenebisacrylamide in the presence of magnetite. The size of the prepared gel particles was 86 μm . The obtained magnetite-containing gel was packed in a column and first permeated with water, which revealed that the gel displayed a nonlinear response to pressure drop with increasing flow rate. Thus, the gel particles at the bottom of the column felt more pressure from the fluid than those at the top, causing greater deformation of the gel particles at the bottom of the column than at the top. The gaps between the packed gel particles functioned as pores to filter particles of appropriate size and morphology. An industrial silica particle suspension with particle sizes of 300 nm, 800 nm, and 10 μm was permeated through the gel layer. The smallest (300 nm) silica particles passed through the column. The filtered silica particles were recovered from the gel layer by using a magnet to separate the magnetite-containing gel from the filtered silica particles. This magnetite-containing gel has wide application prospects for the separation of not only ceramics but also other colloids.

Keywords: magnetite-containing gel; separation; deformation; recovery; silica particle

1. Introduction

Separation of colloidal particles such as microorganisms, cells, and ceramic particles has been studied. The sophisticated separation of colloids depends on their different characteristics. For example, a porous membrane combined with chromatography has been used to separate a microorganism suspension via pH-gradient flow through a particle-packed column [1], and microfiltration with a cross flow has been performed to sweep the filtered residue from the membrane pores [2,3]. Glass beads packed in a column and microchannels have been used for separation based on the different mobilities of the colloidal particles [4,5]. At present, the pores in a membrane, the gaps between glass beads, and the microchannel diameter used for separation need to be uniform. If the pores used for filtration were able to be dynamically change, separation performance could be greatly enhanced in a wide range of applications.

In chromatography, spherical gel particles are packed in a column, and then water is permeated through the column to increase the pressure drop by narrowing the gaps between the gel particles through the deformation of the packed gel. The gel particles at the bottom of the column feel more pressure and thus deform to a greater extent than the gel particles at the top of the column. Through such deformation, the gaps between the gel particles become smaller at the bottom of the column compared with those at the top. Because the flow of water through deformable gel particles changes the pores in the flow direction, injected colloids are dynamically separated depending on their size

and morphology [6]. Silica particle suspensions have been separated using gel particle deformation in columns. The spherical gel particles prepared by radial polymerization were packed in a column to separate an injected silica particle suspension with particle sizes ranging from 100 nm to 10 μm . It was found that silica particles with a diameter of 100 nm passed through the column, whereas those with a diameter of 10 μm were captured at the top of the gel layer. The dynamic filtering efficiency of silica particles with a diameter of 1 μm depended on the gel size, gel elasticity, and flow rate of water. It may be possible to recover a filtered colloid at the top of the gel layer by floating the filtered colloid particles using the elasticity of the gel layer and then applying a cross flow across the column [7]. However, an appropriate technique to recover the filtered colloid particles in a gel layer has not been proposed yet.

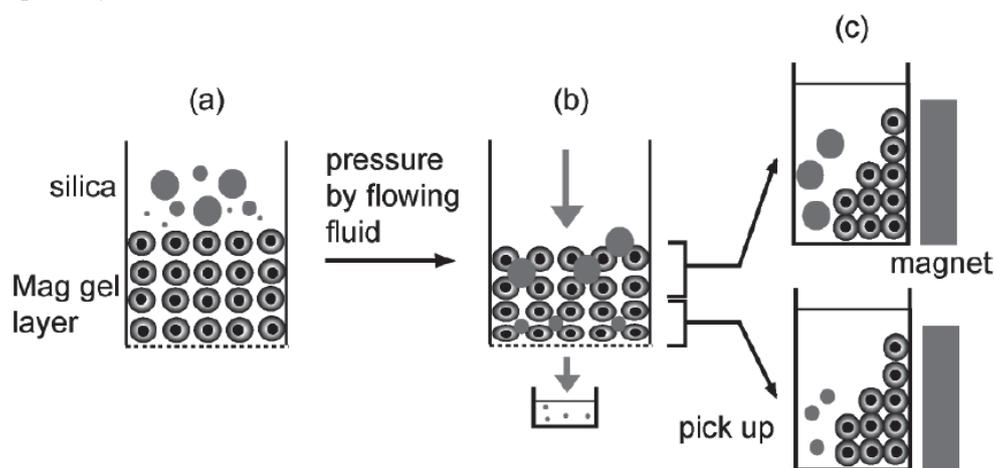


Figure 1. Separation of silica particles using a magnetite-containing gel and recovery of filtered silica particles from the gel by applying a magnet. (a) Magnetite-containing gel particles were packed in a column, and then a silica particle suspension was injected on the top of the gel layer. (b) The pressure of water flowing through the gel layer induced the deformation of the gel, which changed the filtration pores in the flow direction. As a result, small silica particles were eluted. Larger silica particles remained near the top of the column, and medium silica particles moved closer to the bottom of the column. (c) The magnetite-containing gel and filtered silica particles were taken from each region of the column, and then a magnet was applied. The magnetite-containing gel moved towards the magnet, allowing the filtered silica particles and magnetite-containing gel to be separated.

In this study, particle separation using a magnetite-containing gel layer in a column is proposed (Figure 1). The magnetite-containing gel should be easily moved by the application of a magnetic field to allow the separation of the filtered particles in the gel layer from the gel particles. Materials including magnetite have been studied from a chemistry perspective for their preparation [8,9] and applications [10]. A macroscopic magnetite assembly has been used as a filter medium for the separation of several particles and subsequent recovery by the application of a magnetic field [11,12]. Here, a column packed with a magnetite-containing gel was used to separate industrial silica particles prepared by a dry process. Large volumes of silica particles are industrially produced by dry processes; that is, silica ore is cracked to obtain electronics materials such as fillers to control heat transfer. The regulation of the size and morphology of the cracked silica particles is crucial for potential high-performance applications. This study had three main objectives: 1) the preparation of a magnetite-containing gel, 2) the individual filtration of silica particles with diameters of 1 and 10 μm , and 3) the filtration of industrial silica particle suspensions using the magnetite-containing gel and the recovery of the filtered silica particles from the gel layer by using a magnet. The sizes of the silica particles obtained after separation were analyzed by dynamic light scattering (DLS).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Magnetite was prepared from iron (III) chloride hexahydrate (095-00875), iron (II) chloride tetrahydrate (099-00915), and sodium hydroxide (192-15985) purchased from Wako Pure Chemical Industries, Japan. D-Glucose (07-0690-6-5) was obtained from Sigma-Aldrich, MI, USA. The monomer, crosslinker, and initiator used to prepare the gel particles were *N,N*-dimethylacrylamide (049-19185), *N,N'*-methylenebisacrylamide (M0506), and ammonium persulfate (018-03282) purchased from Wako Pure Chemical Industries, Japan. Span 80 (S0060) and Tween 80 (T2533) were obtained from Tokyo Chemical Industry Co., Japan. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA; 09-1320) was purchased from Katayama Chemical Ltd., Japan. Glass beads (105–125 μm , BZ-01) were purchased from AS-ONE, Japan. Black silica particles (size: 10 μm) and white silica particles (size: 1.0 μm) were purchased from Micromod Partikeltechnologie GmbH, Germany. Industrial silica particles were donated by Nitchitsu Co., Ltd., Japan. Other chemicals were of analytical grade or higher.

2.2. Preparation of Magnetite

Solution 1 was first prepared by dissolving sodium hydroxide in distilled water to give a concentration of 10 mol/L. Iron(III) chloride hexahydrate (11 g, 0.041 mol) and iron(II) chloride tetrahydrate (4.07 g, 0.020 mol) were dissolved in water at 303 K in a water bath (Eyela, SB-350) while stirring at 500 rpm by a stirrer (Eyela, Mazel, ZZ-1200) to give solution 2. Glucose (8.75 g, 0.049 mol) was dissolved in solution 1, and then solution 1 was added dropwise to solution 2 at a rate of one drop every two seconds. The obtained solution was stirred at 303 K and 500 rpm for 1 h. The precipitate present after this time responded to a neodymium magnet (0.10 T, 50 \times 20 \times 2 mm, Sangyo Supply Co., Ltd., Sendai, Japan). The magnetite particles were observed by optical microscopy (VH-S5, Keyence Corporation, Osaka, Japan), and their size distribution was determined by measuring the diameters of more than 200 particles. The mean size of the magnetite particles was 670 nm.

2.3. Polymerization of Spherical Gel Particles Including Magnetite

To prepare the oil phase, Span 80 (9.0 g) and Tween 80 (3.0 g) were dissolved in hexane (200 g). *N,N*-Dimethylacrylamide (9.33 g), *N,N'*-methylenebisacrylamide (0.16 g), EDTA (0.15 g), and water (25 g) were mixed, and then ammonium persulfate (0.33 g) was added. The prepared magnetite suspension (10 (w/w)%, 10 mL) was dispersed in the oil phase. The water phase was dropped into the oil phase over 30 s and then stirred at 500 rpm and 333 K for 4 h. Under these conditions, the added magnetite particles moved into the water phase. After the polymerization, the reactor was cooled to room temperature. The obtained magnetite-containing gel suspension was filtered under vacuum and then washed with hexane (250 mL) and ethanol (1 L) twice for 2 h. The obtained suspension was finally washed with distilled water, filtered through a nylon mesh (161 μm , NBC Meshtec Inc., N-N0110S 115, P1604A09925-03, Tokyo, Japan), and then filtered again through a finer nylon mesh (42 μm , NBC Meshtec Inc., N-N0330T 115, E1802A00255-01, Tokyo, Japan) to remove the residual polymer, magnetite, and larger-size gel particles. The obtained magnetite-containing gel is referred to as “Mag gel”. The concentration of Mag gel in water was set to 10 wt %. The obtained Mag gel was observed by optical microscopy (VH-S5, Keyence Corporation, Osaka, Japan), and its particle size distribution was determined by measuring the diameters of more than 200 particles. For comparison, polymerized gel spheres without magnetite were also fabricated.

The magnetite concentration in the Mag gel was quantitatively determined. Mag gel (1 mL) was dried in a drying oven (DX-31, Yamato Scientific Co., Ltd., Tokyo, Japan). Nitric acid solution (3.0 M, 25 mL) was added to the dried gel at 333 K, and then the mixture was agitated using a shaking bath (SB-20, As One, Japan). The time dependence of iron concentration was determined by atomic absorption spectroscopy (AA-6800, Shimadzu, Corporation, Kyoto, Japan) to determine the concentration of leaked iron ions at steady state in solution.

2.4. Water Permeation through the Mag Gel

Glass beads (105–125 μm) were first packed in a column (ID: 0.5 cm, OD: 0.9 cm, height: 20 cm, 7370522, Bio-Rad Laboratories, Inc., CA, USA) to a height of 1.0 cm. Mag gel suspension (10 (w/w)%,

1.4 mL) was added to the column and then allowed to settle via gravity for 15 h, so that the height of the gel layer was 1.0 cm. After filling the gel layer in the column with water, water was permeated through the column at 25 mL/h to measure the pressure drop of the Mag gel layer. The eluent was collected to check the concentrations of iron and gel that leaked from the column by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy at 600 nm (V-630 BIO, JASCO, Tokyo, Japan).

2.5. Permeation of Silica Particle Suspensions through the Mag Gel Layer

Silica particle suspensions with particle sizes of 1.0 and 10 μm (1.0 g/L, 0.40 mL) were individually permeated through the Mag gel-packed column at a flow rate of 25 mL/h. The eluent from the column was collected to determine the concentration of silica particles by UV-Vis spectroscopy at 600 nm.

To separate the industrial silica particle suspension, the suspension (1.0 g/L, 0.4 mL) injected on the top of the Mag gel layer was permeated through the column at a flow rate of 10, 25, or 50 mL/h. The eluent was collected continuously, its absorbance was determined by UV-Vis spectroscopy at 600 nm, and the particle size was measured by DLS (ELZ-ZA PUS, Otsuka Electronics Co., Ltd., Osaka, Japan).

To recover the filtered particles in the magnetite-containing gel, the Mag gel and filtered particles in the upper half and lower half of the column were taken out by a pipette. A neodymium magnet was then applied to the bottom of each suspension to separate the filtered silica particles from the Mag gel by washing the suspension with water and ethanol. The particle size of the supernatant (5 mL) was determined by DLS.

3. Results and discussion

3.1. Preparation of Mag Gel

The introduction of magnetite into the inner part of the gel spheres provided gel particles that were able to move under the application of a magnetic field. As proposed in Figure 1, after the separation of particles by Mag gel, the filtered particles could be obtained by using a magnet to remove the Mag gel particles. EDTA-adsorbed magnetite particles with a size of 670 nm were introduced during water/oil emulsion polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide and *N,N'*-methylenebisacrylamide to give the Mag gel. EDTA was adsorbed onto the magnetite particles to make their surface more hydrophilic, allowing the magnetite particles to move into the water phase during water/oil polymerization [13]. An optical microscopy image and the size distribution of the Mag gel particles are shown in Figure 2. The introduction of magnetite to the gel was confirmed, and the mean size of the Mag gel particles was 86 μm .

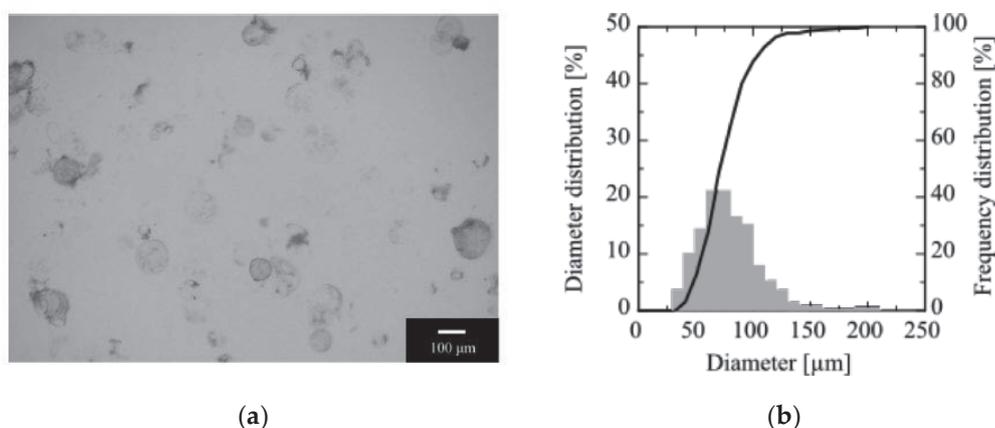


Figure 2. Optical microscopy image (a) and particle size distribution (b) of the magnetite-containing gel.

The amount of magnetite included in the gel was determined by immersing the Mag gel in 3.0 M HNO_3 and then measuring the concentration of leaked iron ions at steady state by atomic

absorption spectroscopy. From the concentration of leaked iron ions at steady state, the amount of magnetite included in the Mag gel was calculated to be 0.26 mg Fe/mg dry Mag gel. For comparison, spherical gel particles without magnetite were prepared by the same method except that the magnetite particles were omitted. The magnetite-free gel particles had a mean diameter of 81 μm .

3.2. Permeation of Water through Mag Gel

The time dependence of the pressure drop during permeation of water through the Mag gel-packed column is shown in Figure 3a, along with the behavior of the reference gel-packed column (Figure 3b). No pressure drop was measured at water flow rates of 10 and 25 mL/h. However, at a flow rate of 50 mL/h, the pressure drop increased gradually over time. When water was permeated through the gel-packed column at a flow rate of 10 mL/h, as shown in Figure 3b, the pressure drop gradually increased and then levelled off. At the higher flow rate, the pressure drop dramatically increased in a non-linear manner. Compared with that of the Mag gel-packed column, the pressure drop of the gel-packed column was larger because of the smaller deformation of Mag gel relative to that of the reference gel in the column. This is because magnetite in the gel particles disturbed the free deformation at the contacting surfaces of the gel particles, resulting in a smaller pressure drop [6,14].

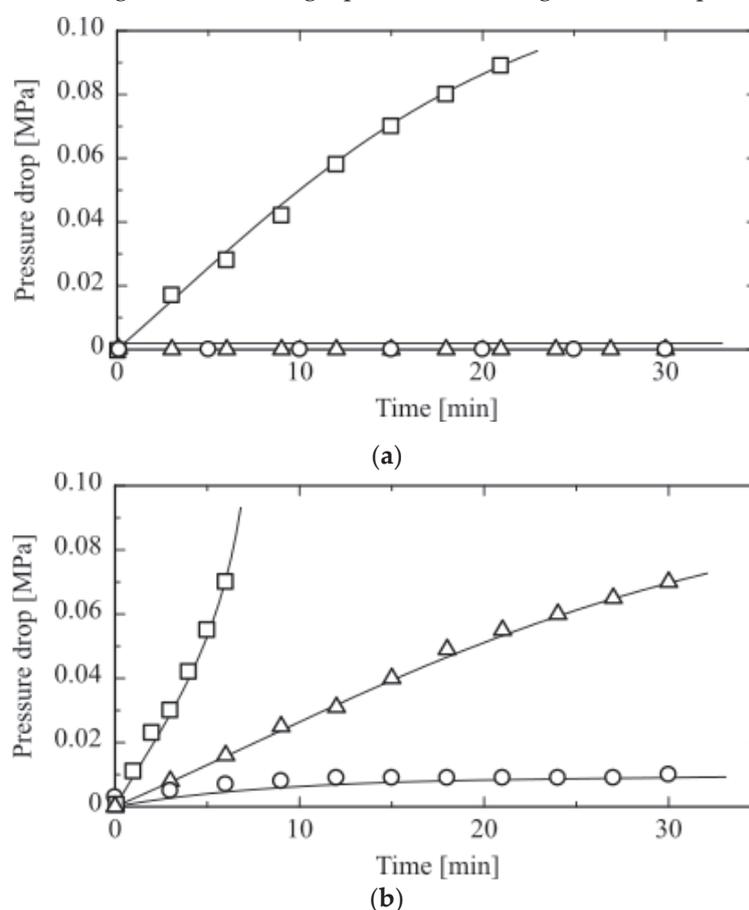


Figure 3. Time dependence of the pressure drop during permeation of water through (a) Mag gel-packed column and (b) gel-packed column. Circles: 10 mL/h, triangles: 25 mL/h, squares: 50 mL/h. The initial height of the Mag gel layer was set to 1.0 cm.

3.3. Permeation of Individual Silica Particle Suspensions through Mag Gel

Silica particle suspensions with particle sizes of 1 and 10 μm were individually injected on the top of the Mag gel layer, and then water was permeated through the column. The concentration and volume of each silica particle suspension were 1.0 g/L and 0.40 mL, respectively. The time dependence of the concentration of particles eluted from the column at a flow rate of 25 mL/h is shown in Figure 4. Silica particles with a diameter of 10 μm eluted more slowly, and the eluted

percentage was lower than for the 1 μm particles. This is because the larger silica particles were filtered between the Mag gel particles or eluted through the column via collision with Mag gel. The elution percentages of silica particles after 30 min at different flow rates are summarized in Table 1. In the case of 10 μm silica particles, the elution percentage was low at all flow rates. Conversely, the 1 μm silica particles eluted more quickly with increasing flow rate. This is because the 1 μm silica particles were transported via a convection flow of water through the Mag gel layer before the compaction of the gel layer. The balance between deformation of the Mag gel layer and transport of particles by convection through the layer should be considered to obtain appropriate separation performance. The data in Table 1 show that the Mag gel layer was able to separate particles in the size range from 1.0 to 10 μm .

Table 1. percentage of silica particle.

Diameter of silica particle [μm]	Flow rate [mL/h]		
	10	25	50
10	8	6	7
1	55	50	63

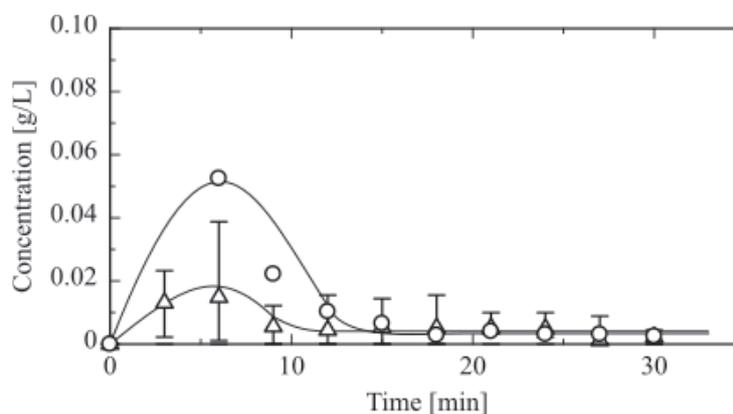


Figure 4. Time dependence of the concentration of silica particles eluted from the Mag gel-packed column. Circles: 1 μm , triangles: 10 μm . The injected volume of silica suspension was 0.4 mL, and the suspension concentration was 1.0 g/L.

3.4. Permeation of an Industrial Silica Particle Suspension through Mag Gel

Silica particles are produced by wet and dry methods. When using the wet methods, although the productivity of silica is lower than that of dry methods, silica particles of uniform size may be synthesized [15]. When using the dry methods, silica ore is cracked in large quantities. However, the size and morphology of the obtained silica particles vary [16]. Obtaining uniform silica particles by a dry method is an attractive cost-effective approach with high potential for a wide range of applications. In this work, industrial silica particles produced by a dry method were provided by Nitchitsu Co., Ltd., Nagasaki, Japan. An SEM image and the size distribution of these particles are shown in Figure 5. The SEM image of the silica particles indicated their various morphologies. DLS measurements showed the particle sizes in solution were 300 nm, 800 nm, and 10 μm , with relative contents of 0.15, 0.69, and 0.16, respectively.

The industrial silica particle suspension was then permeated through the Mag gel column. The particle size distributions of the eluents obtained at various flow rates are presented in Figure 6. At flow rates of 10 and 25 mL/h, the main particle size in the eluent was 300 nm. After 30 min, silica particles with a wide size distribution were detected in the eluent. This was because during the transport of silica particles through the gaps between the Mag gel particles at low flow rate, the smaller silica particle strongly aggregated and then eluted. At higher flow rate, some of the larger silica particles eluted. Larger silica particles tended to be filtered at the top of the Mag gel layer.

However, the larger silica particles were more susceptible to the pressure and shear stress from the fluid than the smaller particles, resulting in the elution of some larger particles from the column.

The industrial silica particles remaining in the Mag gel layer after separation were recovered by first collecting the top and bottom halves of the gel layer with a pipette and then by using a magnet to separate the Mag gel from the filtered industrial silica particles. Each suspension was washed with ethanol, as mentioned in Section 2, to shrink the Mag gel particles and remove any adsorbed silica particles on their surface. The obtained solution including separated silica particles was evaluated by DLS, as shown in Figure 7. Silica particles recovered from the top half of the Mag gel layer were large, because this domain contained less deformed Mag gel particles, so it filtered the larger silica particles. However, for the particles obtained from the bottom half of the Mag gel layer, some larger particles were observed because of the enforced transport of smaller silica particles by fluid convection, which induced the aggregation of silica particles. The aggregated silica particles after recovery could possibly be redispersed by solvent addition to weaken the interaction between the silica particles. The above results revealed that the Mag gel layer had the ability to achieve size filtration through deformation in a column, and filtered particles in the Mag gel layer could be recovered by using a magnet to separate the Mag gel and filtered particles.

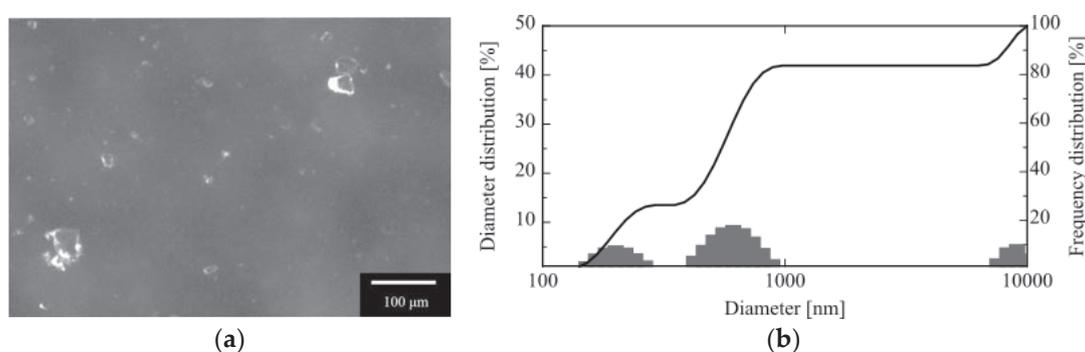
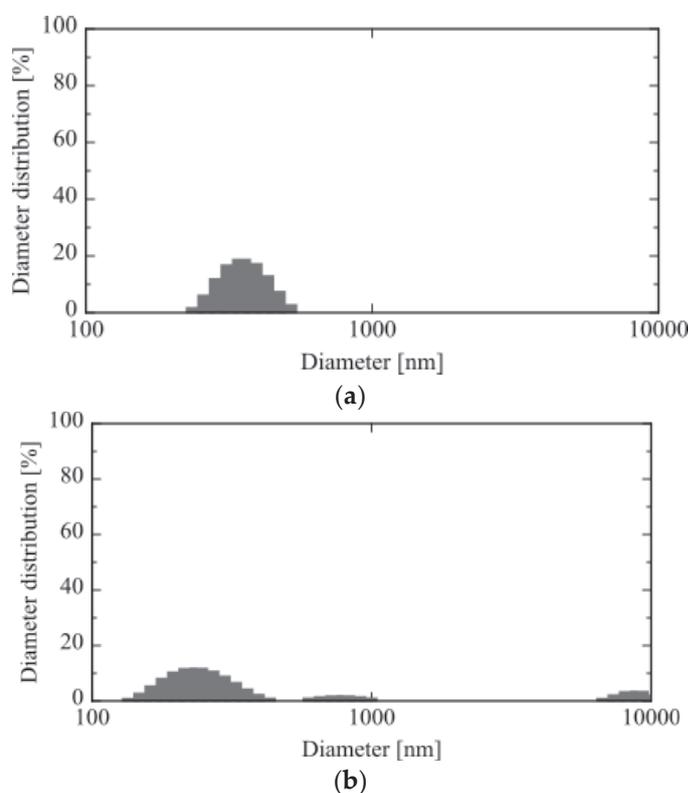


Figure 5. SEM image (a) and size distribution (b) of the industrial silica particle suspension.



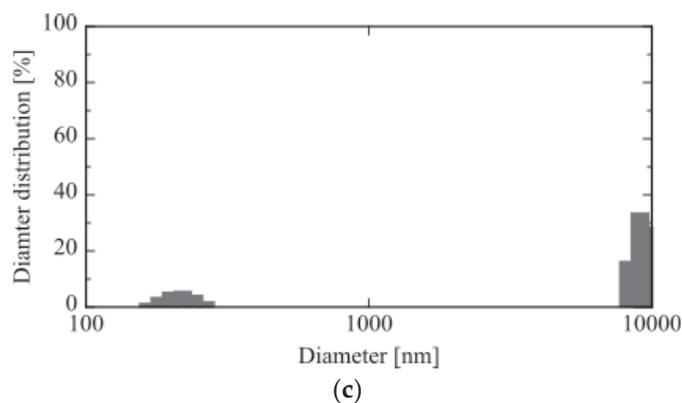


Figure 6. Size distribution of silica particles eluted from the Mag gel-packed column. (a) Elution time: 15 min, flow rate: 15 mL/h, (b) elution time: 9 min, flow rate: 25 mL/h, and (c) elution time: 9 min, flow rate: 50 mL/h.

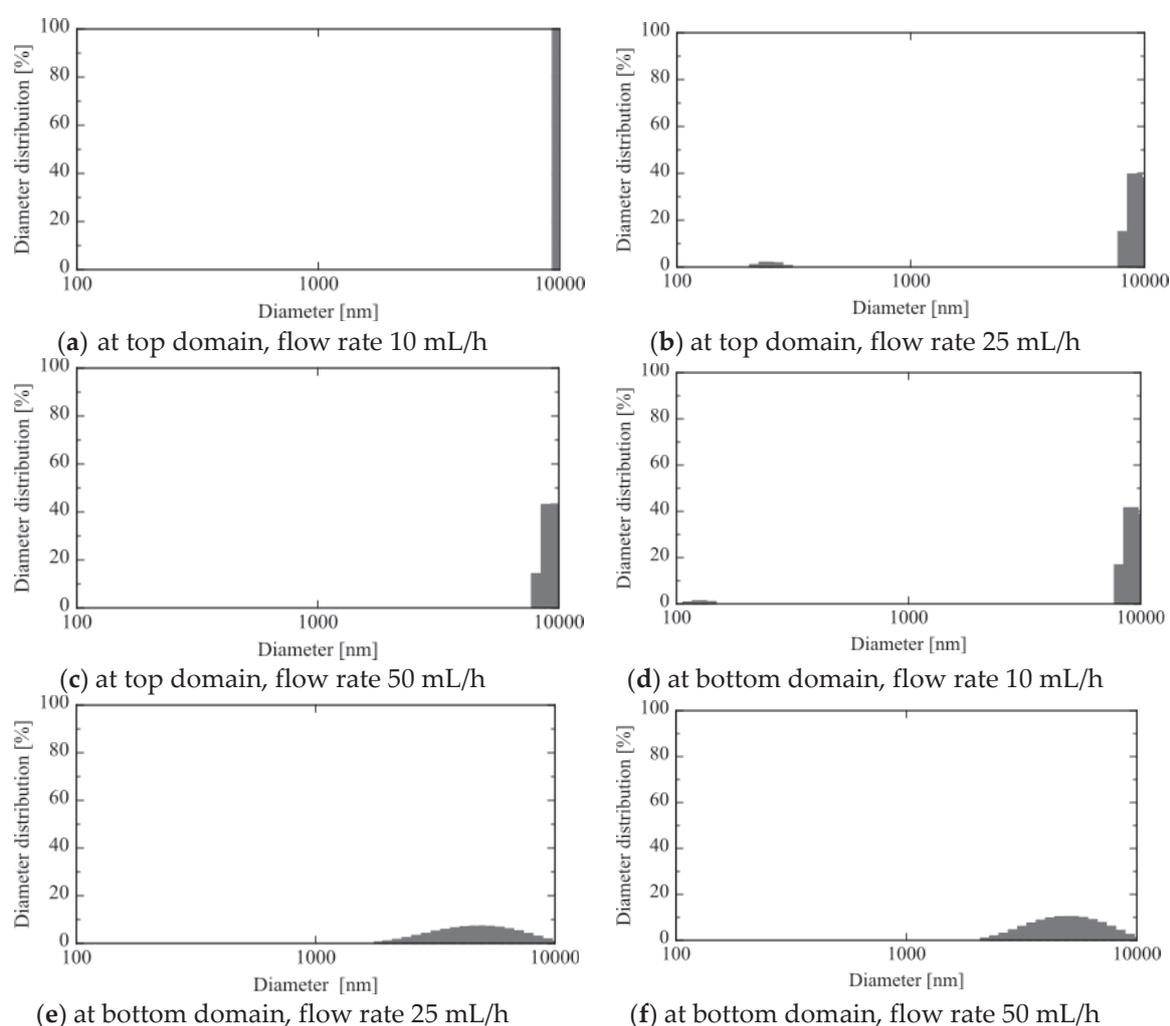


Figure 7. Size distribution of filtered silica particles obtained from the Mag gel layer, filtered by using different flow rates of water. Silica and Mag gel particles were separated using a magnet. (a)–(c) Silica particles from the top half of the Mag gel layer and (d)–(f) silica particles from the bottom half of the Mag gel layer.

5. Conclusions

Magnetite was introduced into spherical gel particles to give a magnetite-containing gel that had the ability to deform under pressure and respond to a magnetic field. Mag gel packed in a column was used to separate industrial silica particles with sizes of 300 nm, 800 nm, and 10 μm . A silica

particle suspension was injected on the top of the Mag gel layer, and then water was permeated through the layer. The Mag gel layer responded to the pressure and shear stress of the fluid by deforming, causing the gaps between the Mag gel particles to change in the flow direction of the column. The pressure was higher at the bottom of the Mag gel layer than at the top, resulting in smaller gaps between the gel particles at the bottom of the column than at the top. Thus, larger silica particles were captured at the top of the column, and smaller silica particles were filtered to the bottom of the column or eluted. The sizes of the separated silica particles were determined by DLS. The filtered silica particles present in the Mag gel were recovered by the external application of a magnetic field. This separation technique has potential applications for the separation of different silica particles, cells, microorganisms, proteins, and polysaccharides. In engineering, the foundations of gel preparation and column design as well as the operating conditions should be considered in a mathematical manner. The interactions between gel and colloidal particles should also be considered because they affect elution and filtration.

Author Contributions: Conceptualization, M.M. and H.K.; methodology, M.M. and K.Y.; validation, M.M., S.M., K.O., and H.K.; investigation, H.K.; resources, S.M.; data curation, M.M. and H. K.; writing—original draft preparation, H.K.; writing—review and editing, H.K.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgment: We thank Natasha Lundin, PhD, from Edanz Group (www.edanzediting.com/ac) for editing a draft of this manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Y. Aoi, Y. Kaneko, S. Tsuneda, pH-gradient ion-exchange microbial cell chromatography as a simple method for microbial separation. *J. Biosci. Bioeng.* **2017**, *123*, 431-436.
2. N. Dizge, G. Soydemir, A. Karagunduz, B. Keskinler, Influence of type and pore size of membranes on cross flow microfiltration of biological suspension. *J. Membrane Sci.* **2011**, *366*, 278-285.
3. K.-J. Hwang, P.-S. Huang, Cross-flow microfiltration of dilute macromolecular suspension. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68*, 328-334.
4. G. Stegeman, J. C. Kraak, H. Poppe, R. Tijssen, Hydrodynamic chromatography of polymers in packed columns. *J. Chromatogr. A* **1993**, *657*, 283-303.
5. D. D. Cario, D. Irimia, R. G. Tomkins, M. Toner, Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannel. *PNAS* **2007**, *27*, 18892-18897.
6. Y. Takaoka, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, Filtration of colloidal particles using compacted-gel media packed in column. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2017**, *50*, 815-820.
7. Y. Takaoka, M. Miyoshi, K. Sakaguchi, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, Recovery of filtered graphene oxide residue using elastic gel packed in a column by cross flow. *Processes* **2018**, *6*, 43.
8. E. Ye, B. Liu, W. Y. Fan, Preparation of graphite-coated iron nanoparticles using pulsed laser decomposition of Fe₃(CO)₁₂ and PPh₃ in hexane. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3845-3849.
9. S.-H. Liu, H. Gao, E. Ye, M. Low, S. H. Lim, S.-Y. Zhang, X. Lieu, S. Tripathy, W. Tremelc, M.-Y. Han, Graphitically encapsulated cobalt nanocrystal assemblies. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4749-4751.
10. A. P. Safronov, E. A. Mikhnevich, Z. Lotfollahi, F. A. Blyakhman, T. F. Sklyar, A. L. Varga, A. I. Medvedev, S. F. Armas, G. V. Kurlyandskaya. Polyacrylamide ferrogels with magnetite or strontium hexaferrite: next step in the development of soft biomimetic matter for biosensor applications. *Sensors* **2018**, *18*, 257.
11. H. Tanaka, Y. Uno, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, Filtration and recovery of starch granules using assembled magnetite filter. *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensif.* **2016**, *110*, 128-133.
12. T. M. Petrova, B. Tzaneva, L. Fachikov, J. Hristov, Silver recovery from spent photographic solutions by a magnetically assisted particle bed. *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intensif.* **2013**, *71*, 83-96.
13. T. M. Cocker, C. J. Fee, R. A. Evans, Preparation of magnetically susceptible polyacrylamide/magnetite beads for use in magnetically stabilized fluidized bed chromatography. *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, *53*, 79-87.
14. S. Gerontas, T. Lan, M. Micheletti, N. J. Tichener-Hooker, Evaluation of a structural mechanics model to predict the effect of inserts in the bed support of chromatographic columns. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *129*, 25-33.

15. S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862-3875.
16. D. Mowla, G. Karimi, K. Ostadnezhad, Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *58*, 419-423.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

シンポジウムシリーズ 2

分離技術のシーズと ライセンス技術の実用化



分離技術会

ゲル層の変形を用いた粒子分離

川喜田 英 孝^{*1}・高岡 祐 士^{*2}・江崎 翔 平^{*3}

Hidetaka Kawakita · Yuji Tkaoka · Shohei Esaki

1. はじめに

セラミックス，結晶，コロイド粒子や細胞などの 100 nm から 10 μm の粒子はさまざまな工学の分野で利用されている。粒子の特性として比重やサイズ，そして形状が重要な性質になり，さらに粒子の形状は球状だけでなく楕円形や多角形などさまざまな形状をとる。条件によっては粒子同士が相互作用して凝集する。

膜分離や流体を用いた分離によってさまざまなサイズや形状をもつ粒子を分離する方法が提案されている。一般的な遠心分離を用いる方法，microfiltration¹⁾によって粒子を分離する方法，hydrodynamic chromatography²⁾によって円管中に流体を透過して粒子の拡散や流体による対流の影響の違いによって分離する方法，そして流体の流れと共に電場や異なる流れを形成して分離する field-flow fractionation³⁾の方法が提案されている。さらに，膜やゲルなどの内部に粒子と相互作用を形成する分子を導入して粒子を捕捉する技術が提案されている。

カラム内に充填したゲルは，ゲルパーミエーションクロマトグラフィーや酵素の固定担体として利用されている。このゲル充填構造に流体を透過して，その流量を増加すると，内部のゲルは圧力，せん断応力，およびカラムの壁の影響を受けて変形する。ゲルが変形すると，ゲル間隙の距離が小さくなるために，透過時の圧力は指数的に増加する。カラム内部のゲル層の変形挙動について，Östergren によって流体とゲル変形の効果を取り入れた解析が行われている^{4,5)}。ろ過膜の上部にゲルの層を形成させる研究は，ろ過の分野で圧密として研究されてきた。特に，食品に含まれるたんぱく質や糖をろ過する場合には，外部の力によって変形が起こるために，ろ過膜上では圧密構造が形成される。ゲルを充填したカラムの上部から流体を透過する。膜上部のゲル層は，流体を透過すると徐々に圧縮され，ゲルの間隙から水がゲル層の上部あるいは下部に移動する。ゲル層の下部になるほど高い圧力を受けるためにゲルの変形度合いは増加し，ゲルは球状から楕円状へと変化する。さらに，ゲルの変形はカラムに透過する流体の種類や流量によって変化し，流体の透過流量によって非定常にゲルの変形は進行する。

本研究では，球状ゲルからなるゲル層の非定常な変形を用いた新規な粒子分離システムを提案する。カラムの内部に充填された球状ゲルは，カラムの上部から流体を透過すると下部が圧力を受けるために球状から楕円形に変形する。流体によって変形したゲル同士の間隙の距離はそれに伴い変化するために，分離粒子の移動度はゲル層の下部になるほど低下する。

佐賀大学大学院工学系研究科 ^{*} 准教授 ^{**} 博士課程 ^{***} 修士課程

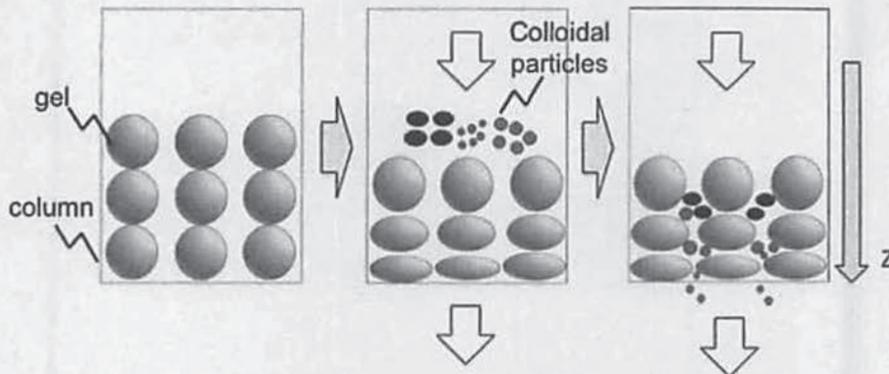


図1 カラム内のゲル層の変形を用いた粒子分離システムの模式図

サイズや形状の異なる粒子分散液をゲル層の上部に存在させ流体を上部から透過すると、サイズの大きな粒子はゲル層上部のゲル間隙で捕捉され、小さいサイズの粒子はゲル層の下部で捕捉される⁶⁾。つまり、ゲル層の変形具合によって粒子を分離することが可能になる(図1)。本稿では、以下のような項目について紹介する。①懸濁高分子重合法で調製した球状ゲルをカラムに充填し水を透過したときのゲル層の高さと圧力変化、②サイズの異なるシリカ粒子のゲル層による分離、③酸化グラフェンの分離およびゲル層変形緩和による酸化グラフェンの溶出について紹介する。

2. 水を透過したときのゲル層の変形

ゲル層を形成する粒子として球状ゲルを懸濁高分子重合法によって調製した。分散安定剤として Span 80 および Tween 80 をヘキサンに溶解させた溶液を調製した。つぎに、モノマーである *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA) および架橋剤である *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS) をそれぞれ量り取り、そこへ蒸留水を加えて溶解させた。その後、重合開始剤である ammonium persulfate を加えて溶解させて水相とし、滴下漏斗を用いて油相へ滴下して 1.0 h 反応させた。反応終了後、吸引濾過、遠心分離、洗浄を行った。生成物は遠心分離後の沈殿物を wet gel とし、蒸留水を用いて球状ゲル分散液として保存した。球状ゲル分散液の懸濁液を光学顕微鏡によって観察した。DMAA と BIS のモル比が 9 : 1 のときの光学顕微鏡写真を図 2 に示す。DMAA と BIS のモル比を変化させると球状ゲルの弾性を変化させることが可能であり、攪拌速度などの重合条件を変化させるとサイズを変化できる。

調製したゲルを内径 0.5 cm のカラムの内部に重力を用いて高さ 1 cm に設定した。水の流量を変化させたときのゲル層の高さ変化および圧力損失の変化を図 3 に示す。ここで、4 mL/h から 25 mL/h の水の透過流量の場合にはゲル層の高さは時

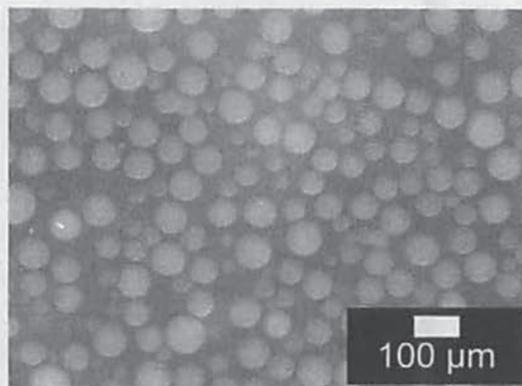


図2 球状ゲルの光学顕微鏡写真(DMAA : BIS = 9 : 1)

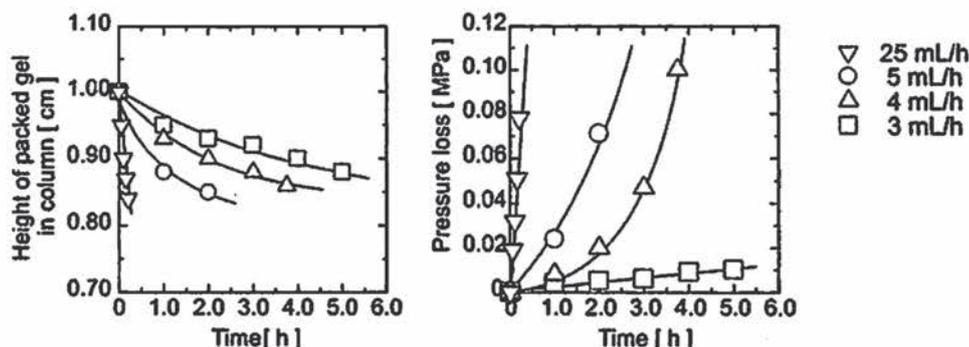


図3 球状ゲル充填カラムへの水の透過によるゲル層の高さ変化および圧力損失

間とともに減少し、またゲル層高さは指数関数的に増加することが分かった。一方、3 mL/h の場合には、ゲル層の高さは徐々に減少するものの圧力損失は線形に増加し、定常状態を形成することがわかった。透過する流量によって、圧力損失の挙動が著しく異なることが分かり、球状ゲルの弾性および球状ゲルが集積したゲル層への水の透過流量と圧力損失の関係が非線形になることがわかった。

球状ゲルをカラムに充填するとゲル層の下部の球状ゲルほど変形し、また上部はそれほど変形しないことがすでに明らかになっている⁷⁾。球状ゲルが剛直な場合(ガラスビーズ)を充填した場合、流量と圧力との関係は定常状態で線形になるのに対して、本研究のような変形を伴うゲルを充填した場合には、流量に対してゲル層の変形は非線形となる。濾過などで観察される圧密現象と類似の現象が観察された。

3. サイズの異なるシリカ粒子のゲル層による分離

変形する球状ゲル(DMAA : BIS = 9 : 1)をカラム内部(カラム内径 : 0.5 cm)に重力沈降によって充填(ゲル層高さ : 1 cm)した。そして、ゲル層上部にサイズの異なるシリカ粒子分散液(サイズ, 0.12 μm , 1.0 μm , 10 μm)をそれぞれ注入し、水を透過したときのシリカ粒子の流出挙動について調べた。水の透過流量は、25 mL/h に設定し、圧力変化、ゲル層の高さ、および流出液中のシリカ濃度の経時変化を図4に示す。ここで、球状ゲルと同一サイズのガ

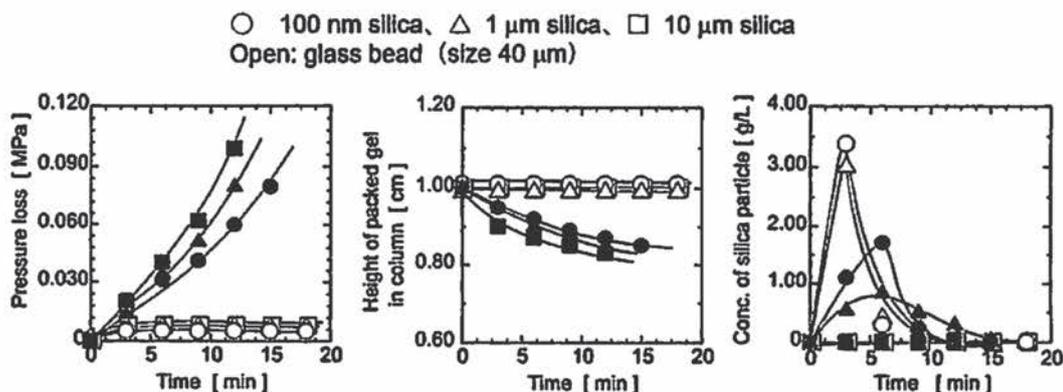


図4 球状ゲル充填カラムによるサイズの異なるシリカ粒子の流出挙動と圧力変化、
流量 : 25 mL/h, シリカ分散液 : 0.4 mL (10 g/L)

ラスビーズ(サイズ: 40 μm)を同様に充填したときの結果も比較のために示す。圧力変化: ガラスビーズを充填したカラムの場合, 圧力損失はほとんど増加せずすぐに定常状態になった。一方, ゲル層の場合には, 圧力損失の経時変化は指数関数的に増加することが明らかになった。ゲル層高さ: ガラスビーズの場合には, 粒子が硬い構造であるためにガラスビーズ層の高さは一定であった。しかしながら, ゲル層の場合には, 透過すると共に徐々にゲル層高さは減少することがわかった。シリカ粒子の流出: ガラスビーズの場合, 1 μm および 10 μm のシリカ粒子の時はガラスビーズ層を通過しすぐに溶出されることがわかった。また, サイズの大きな 10 μm の場合には, ガラスビーズ層およびゲル層ともにすべて濾過されることが分かった。さらに, ゲル層の場合には, 100 nm の粒子はすぐに流出されるのに対して, 1 μm のサイズのシリカ粒子はそれよりも遅く流出した。これは, 形成されている球状ゲルの間隙が変化し, 1 μm のサイズのシリカ粒子を捕捉しやすい距離にゲル間隙が形成されたためである。ゲル層およびガラスビーズ層の濾過率の結果を表 1 にまとめる。ゲル層の変形によってガラスビーズにより影響と比較して徐々にサイズごとにシリカ粒子が溶出することがわかった。

ゲル層にシリカ粒子を流れによって導入すると, 図 4 のように圧力損失の増加は, 導入するシリカ粒子のサイズに依存することが明らかになった。10 μm が最も圧力損失の増加が大きく, 100 nm の場合には圧力損失が増加していない。これは, シリカ粒子のサイズによって, ゲル層において捕捉されている部位が異なるためである。ゲル層は下部になるほど, 変形しゲル間隙の距離は小さくなる, つまり小さい粒子ほど捕捉される。一方, ゲル層の上部はほとんど変形しないために, 大きなサイズの粒子のみが捕捉される。よって, 10 μm のサイズのシリカ粒子の場合, ゲル層上部を覆うために圧力が増加したと考えられる。またサイズが小さい 100 nm のシリカ粒子はゲル層の下部で捕捉され圧力損失の増加が低く, これは 100 nm のシリカ粒子がゲル間隙に侵入すると濾過され連結したシリカ粒子が壁の役割を果たし球状ゲルの変形を抑制するためである⁸⁾。

球状ゲルをカラム内部に充填し, 固定化酵素や微生物をゲル内部に固定したバイオリクターや高分子の分子量を測定するゲルパーミエーションクロマトグラフィーとして利用している研究例は数多く存在する。この場合, 球状ゲルの変形はリアクターや分析システムとして適切ではないために, それを引き起こさないために球状ゲルの調製や運転条件が求められる。一方, 本稿ではその球状ゲルで形成されるゲル層の変形を積極的に利用した粒子分離に成功した。

4. ゲル層による酸化グラフェンの分離およびゲル層の変形変化による溶出

粒子分離の一つの方法として球状ゲルをカラムに充填し変形を積極的に利用する方法が有効であることが分かった。そこで, 実用例として酸化グラフェン(GO)のサイズや形状ごとの分離に用いることとした。GO は水素貯蔵材料やイオン選択的透過膜といった利用につい

表 1 球状ゲル充填カラムと変形をしないガラスビーズ充填カラムによるろ過率の比較

	Gel layer [%]	Glass bead [%]
10 μm silica	100	100
1.0 μm silica	80	11
100 μm silica	57	10

ても研究され需要が高まっている。Hummer's 法で調製した GO は、アスペクト比が 10000 以上になることもあり、層数などが完全に制御されておらずサイズや形状に分布が生じる。できるだけその形状やサイズに応じて分離した方が、その後の工業用途に有利である。GO のサイズ分離の手法として、density gradient centrifugation⁹⁾や、membrane filtration¹⁰⁾がある。density gradient centrifugation は、サイズに起因する粒子密度を利用した手法である。membrane filtration は、膜の細孔径による透過する物質のサイズ排除によってサイズ分離する手法であり、工業的にも広く用いられている。しかしながら、density gradient centrifugation はスケールアップが困難である。membrane filtration は使用する膜の細孔径によるある決まったサイズの分離対象のみに利用できる。したがって、これらの手法では、幅広いサイズ分布を有する粒子を一度に大量に分離することは困難である。本稿の方法を用いると、スケールアップが可能であるために大量処理も可能になる。

GO は Hummer's 法を用いて調製し水に分散させた。DMAA : BIS = 9 : 1 で重合した球状ゲルを用いた。ゲル層の上部に GO 分散液を注入し、水を透過することでゲル層による分離を試みた。水の流量を 25 mL/h および 50 mL/h と変化させたときの圧力損失および流出液中の GO の経時変化を図 5 に示す。流出液中の GO を 600 nm における紫外可視分光光度計で行った。高流量で水を透過した方が流出液中の GO の濃度は低かった。これは高流量で透過するとゲル層の下部における球状ゲルの変形が大きく、GO がより捕捉されたためである。水の透過流量を変化させると球状ゲルの変形度合いも変化し、溶出する GO のサイズに影響を与える可能性を見出した。さらに、ゲル層において変形をしない上部、変形をするゲル層の下部、および流出液に存在する GO を光学顕微鏡によって観察した(図 6)。推測通り、大きなサイズの GO はゲル層の上部に、中くらいのサイズの GO はゲル層下部に、また流出液中にはさらに小さい GO が存在することがわかった。

ゲル層の変形が分離に有効であることが実証されたが、まだゲル層内部には GO が残存している。残存している GO は変形した球状ゲルの間隙で捕捉されているために、球状ゲルの変形を抑制し元に戻せば、捕捉された GO をさらに流出できると考えた。そこで、ゲル層上部に GO 分散液を注入した後に、始めに 25 mL/h の流量で水を透過し GO の分離を行い、つぎに透過を止めて圧力損失を始めの状態に戻した。ゲル層の高さも可逆的に始めの状態に

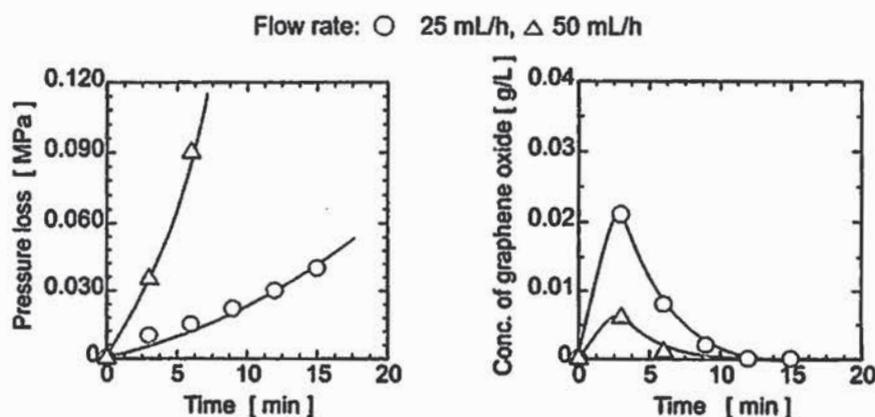


図 5 球状ゲル充填カラムによる酸化グラフェン分散液の流出挙動と圧力変化、ゲル層初期高さ 1.0 cm、酸化グラフェン分散液注入濃度 1.0 g/L、注入体積 0.4 mL

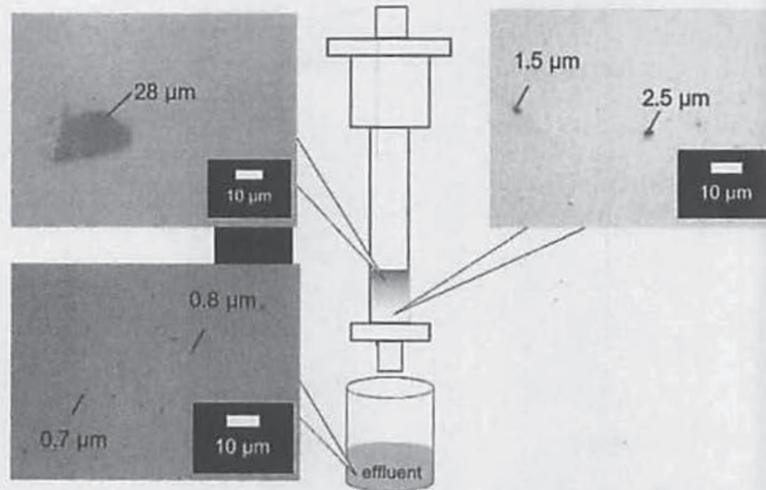


図6 ゲル層中および流出液中の酸化グラフェンの光学顕微鏡写真およびサイズ

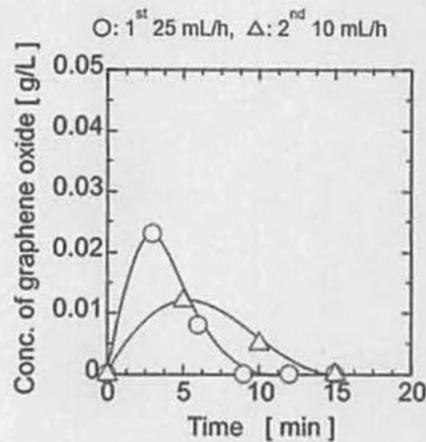


図7 流量変化によるゲル層からの酸化グラフェンの流出挙動, ゲル層初期高さ 1.0 cm, 酸化グラフェン分散液注入濃度 1.0 g/L, 注入体積 0.4 mL

戻った。そして、10 mL/h の透過流量で水を透過すると、再び GO が流出することがわかった(図6)。つまり、高流量から低流量に変更することで、球状ゲルの変形度合いを抑制することができ、捕捉されていた GO をカラム外に流出することができた。

5. まとめ

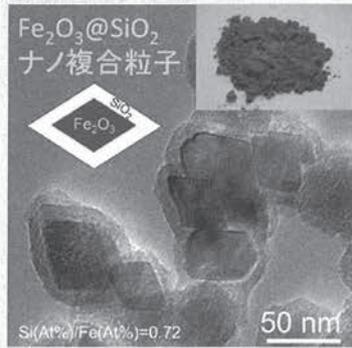
粒子はさまざまなサイズや形状をもち、その分離方法の研究が行われてきた。本稿で紹介したゲル層の変形を用いた粒子分離の研究はスケールアップができ大量処理も可能になると考える。球状ゲルのサイズや弾性、カラムの内径やゲル総高さ、運転条件を変化させると分離できる粒子範囲も変化する。球状ゲルやゲル層のゲル変形の力学や流体の流れなど工学的に検討するべき点は数多くあるが、粒子分離を考える上で有用な技術になると考える。

文 献

- 1) Y. P. Zhang, A. G. Fane, A. W. K. Law, *J. Membrane Sci.*, **282**, 189 (2006)
- 2) Y. Miyagawa, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, *Carbohydr. Polym.*, **146**, 109 (2016)
- 3) M. H. Moon, J. C. Gidding, *J. Food Sci.*, **58**, 1166 (1993)
- 4) K. C. E. Östergren, C. Trägårdh, G. G. Enstad, J. Mosby, *AIChE J.*, **44**, 2 (1998)
- 5) K. C. E. Östergren, C. Trägårdh, *Chem. Eng. J.*, **72**, 153 (1999)
- 6) Y. Takaoka, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **50**, 815 (2017).
- 7) W.-M. Lu, K.-L. Tung, S.-M. Hung, J.-S. Shiau, K.-J. Hwang, *Powder Technol.*, **116**, 1 (2001)
- 8) S. Gerontas, T. Lan, M. Micheletti, N. J. Titchener-Hooker, *Chem. Eng. Sci.*, **129**, 25 (2015)
- 9) E. Bidram, A. Sulistio, A. Amini, Q. Fu, G. G. Qiao, A. Stewart, D. E. Dunstan, *Carbon*, **103**, 363 (2016)
- 10) J. Chen, Y. Li, L. Huang, N. Jia, C. Li, G. Shi, *Adv. Mater.*, **27**, 3654 (2015)

5. 活動紹介広報

(佐賀大学広報誌「かちがらす」40号)



耐熱性の新しい赤絵顔料

●新原料・新プロセスで
新しいデザイン・アート表現へ！

新しい陶磁器原料やコンピュータによる3D製造技術を用いると、これまでできなかったデザインや形状を作ることができるようになります。今年度から、そのような新原料や技術を用いたデザイン・アート研究を地元研究機関と共同で開始し、海外との有田焼商品デザイン共同製作も行っています。

●地域ブランディングや
まちづくりの研究を開始！

生産額が最盛期の数分の一に減った有田焼をはじめとするやきもの業界の地域活性化を目指し、経済学的な切り口で肥前窯業圏のやきもの産業を分析した地域ブランディングの研究を開始しました。さらに、肥前窯業圏のまちづくりに関する研究なども行っています。

【地域協働・教育活動】

●外国アーティストや
地元組合との交流支援！

レジデンスイン有田で来日したアーティストを有田キャンパスに招いて行う大学生向けワークショップや有田陶交会との商品開発協働などを行っています。参加した学生は実際のアーティストや窯元と触れ合っ



有田陶交会と学生の共同デザイン開発(2月)



海外アーティストによる学生ワークショップ(7月)

●佐賀大の地元企業教育・
中学生教育！

佐賀県や九州内には、知名度以上にすごい実績の窯業関連企業が数多くあります。

学生の企業訪問や企業インターンシップを推進し、学生が地元企業を知る機会を支援して、地元就職に繋がる教育を行っています。また、ダイバーシティ推進室と共同で地元中学生などのサイエンス教育にも協力しています。

●将来の陶磁器産業について
地域と共に考える!?

有田焼創業400年から2年が過ぎ、有田焼は今後どうすべきか、地域はどうあるべきかなどについて、人間国宝の今泉今



中学生のリケジョサイエンス教育
(ダイバーシティ推進室共催、8月)



学生の地元企業訪問(1月)

右衛門先生をはじめ様々な分野の講師を招いた講演会やシンポジウムを開催し、学生や地域の皆さんと共に考える機会を提供しています。



有田の地域活性化シンポジウム(11月)

【国際交流】

●韓国窯業技術院(KICET)と
研究協力協定を締結！

陶磁器サイエンスを中心とした研究交流を目的とし、1月に韓国の国立研究所である韓国窯業技術院(KICET)と研究協力協定を締結しました。今後、国際シンポジウム開催などの交流を進め、中国を含む東アジアにおける連携をさらに深めていく予定です。国内でも連携協定、共同研究契約を増やし連携の輪を広げるところです。

その他、技術相談なども行っています。ご連絡は以下のサイトをご覧ください。
肥前セラミック研究センターホームページ
<http://www.hizen-cera.crc.saga-u.ac.jp>

陶磁器・セラミックスを通じた 地域貢献へ

肥前セラミック研究センター



九州北西部の佐賀県から長崎県にまたがる地域を近年まで「肥前」と呼んでいました。昔から自然が豊かで陶石、陶土、燃料、水などの陶磁器を営む条件が揃っていたため、中国から朝鮮半島を通じて伝来したとされるやきものの生産が盛んに行われ始めた地域で、とくに有



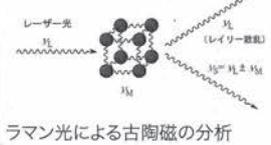
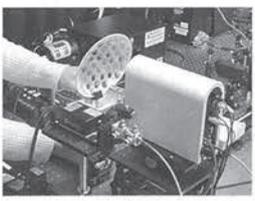
田は1616年に日本で初めて磁器が生産され世界へ輸出していたことで有名です。また、明治時代になると、この磁器製造技術を基に有田の香蘭社が送電設備材料である磚子(がいし)の生産に日本で初めて成功し、さらに様々な工業用磁器やセラミックスが生産されるようになっていったのです。そして2016年、このような歴史的背景から伊万里、有田、唐津、武雄、嬉野、波佐見、三河内等を包含する肥前地域が「肥前窯業圏」として日本遺産に認定されました。佐賀大学は、このように世界的な歴史文

化を持つ有田を中心とした肥前窯業圏への地域貢献を目指し、平成29年4月、有田キャンパスに肥前セラミック研究センターを開設しました。現在、地元の研究機関、企業・団体、自治体などと協働し、陶磁器やセラミックスの「科学」「芸術」「経済」に関する研究や活動を始めています。

【研究活動】

●先端技術で古陶磁分析！

有田の古陶磁がいつどこで、どんな原料を使って作られたのかという考古学的な調査研究を行うため、地元博物館などと連携し現代の先端技術を用いた解析に挑戦しています。貴重な古陶磁にダメージを与えない

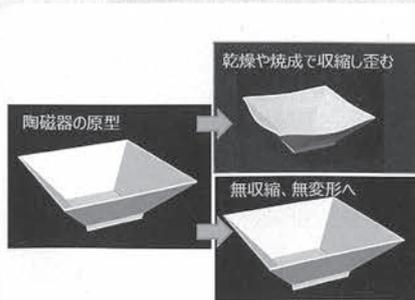


ラマン光による古陶磁の分析

いようにラマン分光法やシンクロトロン光での分析法を用いています。遠い昔のやきものの歴史が再発見されるといいですね。

●新しい陶磁器を開発中!?

やきものやセラミックスは成形、乾燥、焼成するときに寸法が大きく縮むため割れたり歪んだりすることがあり、どんな形でも作れるわけではない陶磁器原料や製造技術の研究に地元研究機関と共同で着手し、これまでにない新しい形状の製品創出を目指しています。その他にも、企業団体とも共同研究を開始し、IHで効率よく加熱できる陶磁器、原料精製技術、顔料、成形技術などの新しい陶磁器研究を行っています。



乾燥や焼成で収縮しない陶磁器の概念図



肥前セラミック研究センター
センター長
いのせ ひろ ひとし
一ノ瀬 弘 道

6. 肥前セラミック研究センターパンフレット (平成 30 年 12 月改定)



国立大学法人
佐賀大学

芸術と科学の融合による
「やきものイノベーション」の創出



佐賀大学 学内共同教育研究施設

肥前セラミック研究センター

Ceramic Research Center of Saga University

“肥前”

九州北西部の佐賀県から長崎県にまたがる地域を近年まで“肥前”と呼んでいました。この地域は昔から自然が豊かで、陶石・燃料（山）・水（川）など、窯業を営む条件が揃っており、とくに有田は日本磁器発祥の地として有名です。

2016年には伊万里焼、有田焼、唐津焼、武雄古唐津焼、吉田焼、波佐見焼、三河内焼などの日本を代表する焼物の地は、「肥前窯業圏」として日本遺産に認定されました。

“HIZEN”

The region in the northwest part of Kyushu Island, which extends from Saga prefecture to Nagasaki prefecture, was called “Hizen” until the end of the Edo Period. The region has always been rich in natural resources and blessed with ideal conditions for ceramic production including sources of pottery stone, fuel, and water. Arita, in particular, is famous as the birthplace of Japanese porcelain.

In 2016, the Hizen region was certified as a Japanese Heritage Site as the leading ceramic region in the country, including Imari-yaki, Arita-yaki, Karatsu-yaki, Takeo/Kokaratsu-yaki, Yoshida-yaki, Hasami-yaki, and Mikawachi-yaki.

世界的に著名な陶磁の地、そして、磁器発祥の佐賀県の有田において、柔軟な発想力と優れた手わざをもつ人材の育成を行い、産業振興等に貢献するため、佐賀大学は平成 28 年 4 月、芸術地域デザイン学部有田セラミック分野を開設しました。さらに、市場のニーズを反映した高付加価値デザインと新機能をもった商品開発や、他産業分野とのコラボレーションなどに総合的に対応するため、「肥前セラミック研究センター (Ceramic Research Center of Saga University)」を平成 29 年 4 月に設置し、セラミック産業における“芸術-科学-マネジメント”が融合した国際的学術研究拠点として、産業・地域へ貢献します。肥前セラミック研究センターでは、市場調査等の陶磁器産業研究の分析に基づき、肥前陶磁（有田焼、伊万里焼、唐津焼、波佐見焼など）の“伝統的技術・工芸”とファインセラミックスの“先進技術”要素を組み合わせた素材開発や、やきもの表現活動、プロダクトデザイン研究開発を行い、人材育成及び地域活性化に貢献します。学内外における異分野教員が横断的に協力し、さらに佐賀県窯業技術センター、佐賀県立九州陶磁文化館、地元陶磁器関連企業、海外の陶磁器関連大学等との連携により、“やきものイノベーション”の創出を図ります。



In April 2016, Saga University opened the Faculty of Art and Regional Design, which included the Arita Ceramic Course. Its aim is to educate students so they can develop excellent artistic skills and ideas and contribute to the development of culture and industry in Saga, which is world-renowned for its traditional ceramic products. Later, in April 2017, Saga University opened the Ceramic Research Center to respond to market needs with the development of new products characterized by high value-added design and new functions and to collaborate with other fields. The center is designed to be an international academic research center in which art, science, and management are integrated in terms of the ceramic industry. The Ceramic Research Center is also designed to contribute to the promotion of the ceramic industry as well as the Hizen region. Through research and analysis of the ceramic industry, the Ceramic Research Center contributes to the development of human resources and regional activation. It promotes the development of new materials that utilize the essence of traditional artistic skills/crafts from the Hizen region and high technologies in advanced ceramics, expression through ceramics, and product design research and development. The Ceramic Research Center promotes “Yakimono innovation,” an innovative research project on ceramics that promotes interdisciplinary collaboration of professors at Saga University as well as other institutions, and collaboration with Saga Ceramics Research Laboratory, Kyushu Ceramic Museum, ceramic companies in the Hizen region, and international ceramic institutions.

ART & DESIGN

プロダクトデザイン・アート研究部門

サイエンス・マネジメントと協働し、多面的にやきものを創造しデザインする

セラミックサイエンス部門の研究に基づき、これまで困難だった造形や参入の薄い分野にセラミックの可能性を開拓し、焼き物での美術表現の領域を広げることやプロダクトの領域で他分野でのセラミックの利用など付加価値をデザインすると共に、マネジメント部門と協働し芸術的思考やデザイン力で有田の街にアイデアを投げかけ、街の活性に焼き物を中心に何が出来るかを考えていきます。

また、ヨーロッパやアジアの国々のデザイナーや造形作家、セラミックの研究機関や大学と交流しながら新しいものの考え方を取り入れ、多面的なものづくりやデザインを進め、プロトタイプの生産実験や研究発表等により産地に貢献します。

Versatile Pottery Creation and Design

Based on research done by the ceramic science department, we explore shapes that have been historically difficult to model and ceramics possibilities in fields where it has little penetration. In so doing, we not only expand the area of artistic expression through ceramics but also add value using advanced ceramics as products in other fields. In parallel, we cooperate with the management department to propose collaborations to the city of Arita, based on artistic thinking and design force, on how to harness the power of ceramics to revitalize the area.

We also incorporate new concepts through contact with designers, plastic artists, and ceramics research institutions and universities in Europe and Asia to build versatile manufacturing and design and further contribute to the region with production prototypes and research publications.



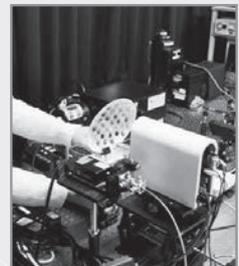
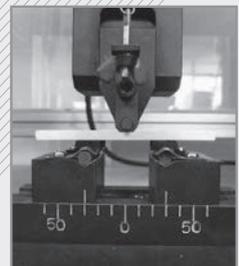
SCIENCE

セラミックサイエンス研究部門

“やきもの”の科学的研究と“新やきもの”創製

肥前陶磁の原料から製品までを科学的視点から研究します。肥前産業界のニーズ、芸術家やデザイナーやプロダクトデザイン・アート部門のニーズ、マネジメント部門の調査に基づくニーズをもとに、天草陶土や泉山陶土の特性評価と改良、鑄込み成形技術の高度化、焼成過程の解析・制御、新規顔料・釉薬の創製、陶磁器の特性向上、最新の機器分析を用いた陶磁器の構造解析、陶磁器関連素材のリサイクル技術の開発などを目指します。これらの成果を新しい“やきもの”として製品に活かします。

さらに、ニーズに基づく研究だけでなく、新しい陶磁器やファインセラミックス、また、それらの製造技術や応用技術を発信・提案し、肥前地区の持続的な発展に貢献します。



Scientific Research of “Ceramic Ware” and Creation of “New Ceramic ware”

We conduct research on Hizen ceramics, from raw materials to finished products, from a scientific perspective. Based on the needs of the Hizen ceramic industry, artists, designers, and product art/design departments, as well as the management department, we evaluate and enhance the properties of Amakusa and Izumiyama clay, improve cast molding technology, analyze and control the firing process, create new pigments and glazes, adjust the properties of ceramic ware, carry out structural analysis of ceramic ware using the most advanced techniques, and develop recycling technologies for ceramic ware-related materials.

The results of these analyses are applied to the production of “new ceramic ware”. Besides needs-based research, we also contribute to the continual development of the Hizen region with new ceramic ware and advanced ceramics, as well as the proposal and dissemination of manufacturing and applied technologies used in those processes.

MANAGEMENT

マネジメント研究部門

肥前窯業圏における陶磁器産業研究とまちづくりへの貢献

肥前窯業圏では少子高齢化や人口減少の問題に直面しており、陶磁器産業の持続性や地域の活性化に向けた対策が求められています。マネジメント部門は、経済学およびマーケティングの視点から肥前窯業圏の産業構造と市場特性を分析するとともに、陶磁器の生産・流通・消費に関わる様々な業界・団体との異業種交流の結節点としての機能を果たしながら地域の課題を解決し、地域経済を活性化するためのヒントを探っていきます。

また、まちづくりに関しては、従来のマスタープラン型まちづくりから脱却し、小さな点の変化がつながり共鳴し合っているネットワーク型まちづくりを目指して、肥前窯業圏の魅力と課題をフィールドワークにより再発見し、肥前地域におけるまちづくり活動に貢献していきます。



Contribution to Ceramic Industry Research and Local Development at Hizen Ceramics Circle

Hizen Ceramics Circle is facing the problems of declining birthrate and aging population, necessitating measures to preserve the ceramic industry and revitalize the region. While acting as a key intersection for cross-sectoral cooperation with various businesses and groups involved in ceramic ware production, distribution, and consumption, our management department analyzes the industrial structure and market properties of the Hizen Ceramics Circle from economic and marketing perspectives to contribute to solving regional issues and stimulating the local economy.

Our objective is to rediscover the beauty and the assets of the Hizen Ceramics Circle through fieldwork and thereby contribute to local development activities in the Hizen region. This will make it possible to switch from the conventional “masterplan-type” local development model to a “network-type” local development model, which occurs through making small changes that connect with one another, amplifying their impact.



日本磁器発祥の地、国指定史跡 泉山磁石場（有田町泉山）

有田焼の原料となる陶石（カオリン鉱脈）の採掘場であり、朝鮮人陶工・李参平により発見された。江戸時代初期の1616年（元和2年）、日本で初めて磁器焼成に成功した。

Izumiyama Quarry (Designated National Historical Site)

The Izumiyama Quarry was used to provide kaolin, the raw material for Arita porcelain. The Korean potter Yi Sam Pyeong discovered this kaolin deposit (porcelain stone). In 1616, the early Edo Period, he succeeded to firing porcelain at Arita and led to the production of Japan's first porcelain.

佐賀大学
SAGA University

教育学部 Faculty of Education	学校教育学研究科 Graduate School of Teacher Education
芸術地域デザイン学部 Faculty of Art and Regional Design	地域デザイン研究科 Graduate School of Regional Design in Art and Economics
経済学部 Faculty of Economics	
医学部 Faculty of Medicine	医学系研究科 Graduate School of Medical Science
理工学部 Faculty of Science and Engineering	工学系研究科 Graduate School of Science and Engineering
農学部 Faculty of Agriculture	農学研究科 Graduate School of Agriculture

学内協同教育研究施設
Common Facilities

総合分析実験センター Analytical Research Center for Experimental Science
総合情報基盤センター Computer and Network Center
シンクロトン光応用研究センター Synchrotron Light Application Center
地域学歴史文化研究センター Center of Regional Culture and History
肥前セラミック研究センター Ceramic Research Center

佐賀大学 肥前セラミック研究センター

〒844-0013
佐賀県西松浦郡有田町大野乙 2441-1
TEL : 0955-29-8888
FAX : 0955-43-3033
(佐賀大学有田キャンパス内)

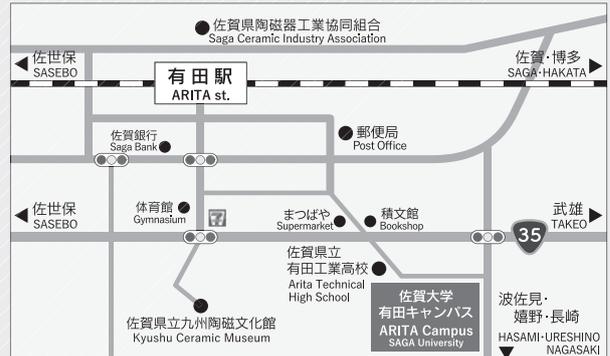
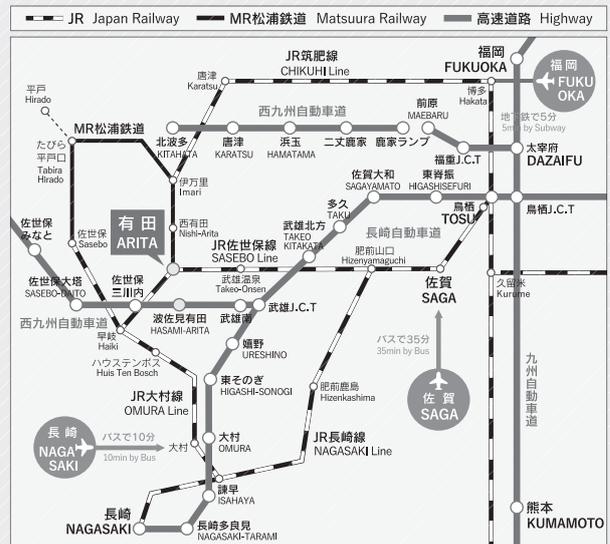
Ceramic Research Center of Saga University

2441-1 Ono-otsu, Arita-cho, Nishimatsuura-gun,
Saga prefecture, 844-0013, Japan
TEL : +81-955-29-8888
FAX : +81-955-43-3033
(ARITA Campus Office of SAGA University)

E-Mail hizenceric@mail.admin.saga-u.ac.jp
URL <http://www.hizen-cera.crc.saga-u.ac.jp/>

アクセス方法（佐賀大学有田キャンパス）

- JR佐世保線 有田駅下車 徒歩15分
15 minute by walk from Arita station
- 波佐見有田インターチェンジから 車で3分
3 minute by car from Hasami-Arita interchange



7. 平成 30 年度予算決算

平成30年度 肥前セラミック研究センター予算

(単位：万円)

収入			支出		
事項	金額	備考	事項	金額	備考
一般運営経費	1,007		事務補佐員雇用（1名）	200	一般運営経費
学長裁量経費	117		光熱水費	52	一般運営経費
機能強化経費	1,257	機能強化促進分	教員人件費	1,059	機能強化経費
全学管理経費	435	学術室関連事業	国際交流事業	35	全学管理経費
機能強化促進費	4,356		非常勤研究員雇用（1名）	460	全学管理経費400万円＋ 一般運営経費60万円
			3次元X線CTシステム一式 粘度・粘弾性測定装置一式	4,500	機能強化促進費4,356万円＋ 一般運営経費144万円
			共通経費 （共通イベント、印刷代等）	566	一般運営経費・機能強化経 費・学長裁量経費
			事業費	300	15万円×19名 各部門予備費5万円
合計	7,172		合計	7,172	

平成30年度 肥前セラミック研究センター決算

(単位：万円)

収入			支出		
事項	金額	備考	事項	金額	備考
一般運営経費	1,007		事務補佐員雇用（1名）	181	一般運営経費
学長裁量経費	117		光熱水費	22	一般運営経費
機能強化経費	1,257	機能強化促進分	専任教員人件費	1,030	機能強化経費
全学管理経費	435	学術室関連事業	国際交流事業	37	全学管理経費
機能強化促進費	4,356		非常勤研究員雇用（1名）	457	全学管理経費400万円＋ 一般運営経費60万円
			3次元X線CTシステム一式	3,456	機能強化促進費
			粘度・粘弾性測定装置一式	850	機能強化促進費
			小型電動式移動ステージ	50	機能強化促進費
			事業費	904	一般運営経費
			共通経費（共通イベント、印刷代、 消耗品費等）	182	
			執行残額	3	
合計	7,172		合計	7,172	

8. 構成員

構 成 員 (平成 31 年 3 月 31 日現在)

センター長 : 一ノ瀬弘道 (教授、専任)
副センター長 : 赤津 隆 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)

プロダクトデザイン・アート研究部門

部門長 : 田中 右紀 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)
湯之原 淳 (講師、併任、芸術地域デザイン学部)
甲斐 広文 (講師、併任、芸術地域デザイン学部)
三木 悦子 (講師、併任、芸術地域デザイン学部)

セラミックサイエンス研究部門

部門長 : 矢田 光徳 (准教授、併任、工学系研究科)
近藤 文義 (教授、併任、全学教育機構)
海野 雅司 (教授、併任、工学系研究科)
川喜田英孝 (准教授、併任、工学系研究科)
成田 貴行 (准教授、併任、工学系研究科)
渡 孝則 (教授、協力教員、工学系研究科)
根上 武仁 (講師、協力教員、工学系研究科)
三沢 達也 (助教、協力教員、工学系研究科)
磯野 健一 (助教、協力教員、工学系研究科)

マネジメント研究部門

部門長 : 西島 博樹 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)
山下 宗利 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)
有馬 隆文 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)
山口夕妃子 (教授、併任、芸術地域デザイン学部)
宮崎 卓朗 (教授、併任、経済学部)

客員研究員 (平成 30 年 9 月～)

副島 潔 (佐賀県窯業技術センター事業デザイン課長)
白石 敦則 (佐賀県窯業技術センター特別研究員)
蒲地 伸明 (佐賀県窯業技術センター特別研究員)
浜野 貴晴 (promoduction 代表)

非常勤研究員 : HAO DONG

事務補佐員 : 松尾 晴奈



平成 30 年度
肥前セラミック研究センター活動報告書
令和元年 7 月発行

国立大学法人 **佐賀大学**
肥前セラミック研究センター

〒844-0013

佐賀県西松浦郡有田町大野乙 2441-1

電話 : 0955-29-8888 FAX : 0955-43-3033

Mail : hizenceramic@mail.admin.saga-u.ac.jp



SAGA UNIVERSITY
国立大学法人

佐賀大学

