量子ビームで「漆黒の闇」 に潜む謎を解明 —縄文から始まった”漆技術” を最先端活用へ—

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究所・プロモーション・オフィス
南川卓也

漆”古代からの天然由来スーパー塗料

未来へげんき

To the Future / JAEA

縄文時代より
漆の樹液を濾過、
塗料として利用してきた。

7,200年前!

縄文時代の遺跡から漆塗りの土器が見つかる

生漆
茶褐色

現代でも優れた性質を持つ漆

- 耐熱・耐湿・耐油・耐薬に優れる
- 塩酸、硫酸、ガソリン、海水に触れても大丈夫
- 唯一、紫外線があたると色が劣化する
- 日本初の特許は漆技術
- 漆の化学組成は日本で発見された(1905)

現代の石油由来
塗料より強い。

- ⊖ しかし乾くのに半年以上かかる
- ⊖ 乾くまでは漆かぶれの原因となる

貝塚（縄文時代のもの）

水戸市塩崎町

縄文の漆器が出土

つくば市栄

大子（奥久慈）の漆は良質

茨城県は
国内第2位の
漆生産地

水戸駅北口
黄門様

徳川光圀公（漆を奨励）所用の印籠は当時の最新技術?? 2

“漆黒” 美しい黒色の漆塗り

主に装飾品として黒漆が利用されてきた

鉄

微量(0.3%)の鉄イオンを入れると非常に光沢のある黒色になる。

装飾だけじゃない“黒漆”の利点!

- 生漆よりも早く乾く
 - ➡かぶれなどの問題も少ないため材料化しやすい。
 - ➡ただし、生漆より光に弱い。
- 有害化学物質を分解する“触媒”機能が出るのが最近わかった
 - ➡古来からの漆技術を最先端技術に発展可能か!?

しかし、黒色になるメカニズムや構造は未だ不明のまま、黒漆の構造解明は、“歴史解明”と“材料開発”の両方で重要。
原子力特有の技術である量子ビームを使って構造を見る!!

漆の成分: ● ウルシオール (~65%) : 日本人により発見 (1905)

- 水 (~30%)
- 多糖 (~7%)
- タンパク質 (~5%)
- ラッカーゼ酵素 (~0.1%)

主成分が発見されて100年以上、黒漆の構造は何故分からないのか?

顕微鏡でも
何も見れない

- ・天然物の複雑な混合物であり構造が複雑
- ・今回の調査で微量な鉄 (0.3wt%) が漆の黒化に影響していることがわかった。
- ➔ 微量な鉄がどのような働きをしているかを測定するところから始める!

最先端分析技術で黒漆の謎に挑む

最先端大型実験施設“SPring-8”と“J-PARC”を利用して、放射光X線と中性子の量子ビームで“黒漆”の徹底した解明に挑む。

SPring-8, 播磨 (兵庫県) 放射光X線:

実験室レベルのX線に比べて12桁以上の強度を持つ。

➔ 物質中の極微量の鉄も捉えることができる。

J-PARC, 東海 (茨城県)

中性子線:

電荷を持たず鉄鋼さえも透過する力がある。ナノ構造によって散乱する。

➔ 黒漆内部の構造も詳しく“観る”ことができる。

ナノ構造: 1mmの1000万分の1スケールの、数十から数百の原子からなる構造

準備したサンプル

黒漆

塩化鉄(FeCl_3)を0.3%添加

UV照射黒漆

黒漆にUV照射したもの

生漆

$1 \mu\text{m} = 0.001\text{mm}$
(髪の毛の約100分の1~1000分の1)

分析方法

放射光X線

中性子線

X線

黒漆中の鉄を検出して分析
(SPring-8)

黒漆中のナノ構造を分析
(J-PARC)

非破壊で、性質の異なる量子ビームを照射して分析

6

黒漆中の鉄の化学状態を明らかに

微量な黒漆中の鉄
を捉えることに成功!

黒漆中の鉄は Fe^{3+} として存在している!!

Fe^{3+}

Fe^{2+}

Fe^{3+} だと黄色のはずなのに??
鉄の量も少ないし??

➡ 黒漆の“色”は主にウルシオールが生成している。

7

散乱の強度比

サンプル	強度比
黒漆	40 ± 4.7
UV照射黒漆	39 ± 4.7
生漆	2687 ± 220

生漆と黒漆の散乱が異なる。
 → ナノ構造が違う
 計算により構造を解析!

計算により、生漆と黒漆で全く構造が違うことを初めて発見

生漆

疎水性の分子が並んでフィルム化

ウルシオール同士が繋がっていない、色はほぼ茶色のまま

黒漆

Feを起点にベンゼン環が並んで黒色にフィルム化

ウルシオール同士がつながり可視領域の光が全て吸収され黒化

黒漆が黒い理由が初めて示された!

例:褪色した黒漆サンプル

もとの黒漆の色

黒い漆が
太陽光で褪色
透明~茶色へ

鉄による黒漆
江戸時代に
広まった技術

印籠はおそらく
最新技術!!

今回の発見!!

褪色した黒漆膜のナノ構造は、元の黒漆特有のナノ構造を保持

今回の手法で、もともと黒漆であったかを非破壊で判別可能

鉄を加える黒漆の製法技術

◀ 詳細な起源は確認手法がなく不明
→ 学術的には江戸時代発祥?

非破壊分析で、もともと黒漆だった場所が分かるようになった
→ 未解明だった黒漆製法の歴史解明などにつながる!

なぜ黒漆は光で劣化するのか?

光照射でナノ構造は変わっていないのに何故色が変わる?

赤外線

ウルシオール反応部位

黒色だった部分の結合様式が変わり褪色する!
原因が分かれば、光に強い黒漆が開発可!

放射光X線による微量鉄分の解析 @ SPring-8:

黒漆中の鉄は Fe^{3+} として存在している。
“黒色”は漆液の成分が発色していることを発見

中性子とX線によるナノ構造解析 @ J-PARC:

黒漆中のナノ構造を初めて明らかにした。
生漆と黒漆が全く違うナノ構造を持つことを初めて発見

赤外分光法による黒漆褪色の解析

なぜ黒漆の色が光で劣化するのかを明らかにした。

➡ 材料開発と歴史解明に重要な知見を得た

12

NHKサイエンスZEROで先月放送
昨年全国紙を含む多くの新聞等でも記事として取り上げられた。

現在は漆技術を活かした新材料の開発を行っている。

茨城県は歴史的にも漆の産地である。

新たな漆の利用法を開発して茨城での協力も考えたい。

13

- 安全かつ耐久性の高い材料で触媒として危険物の吸着・分解
 - ➡ お盆、食器、箸などにも使う材料なのでとても安全!

- 金属の添加や濃度増加で乾燥時間短縮や物性が変わる可能性
 - ➡ 安価に劣化しない黒色等を作れる可能性が生まれた!
- 優れた特性を活かして、黒漆を防食材料や接着剤等として原子力施設への応用等
 - ➡ 環境にやさしく、非常に強い耐性のある“漆”を極限環境に利用する。

課題 漆は従来の手法では構造を測定することが非常に難しい
 ➡ 漆が黒くなるメカニズムはウルシオール発見から100年たっても未知である

成果 物質を透過する力に優れた放射光、中性子、X線を利用
 ➡ 黒漆に含まれる鉄の濃度
 黒漆の中の鉄の化学状態
 黒漆膜と生漆膜のナノ構造とその違いの解析に世界で初めて成功した!
 鉄イオンによりウルシオールの重合が促進され出来た構造が漆黒の原因であった。

今後 漆の構造的特色や、非常に自然に優しい性質等を利用した新たな機能性材料の開発