JNC TN1400 2005-002

02

分置

社内公募型研究

炭素系内包構造体を利用した放射性核種の処理法及びその利用技術の研究

(平成14年度採択研究報告書)

2005年3月

核燃料サイクル開発機構
社内公募型研究推進室

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

電話：029-282-1122(代表)
ファックス：029-282-7980
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to：
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2005・9・30 印刷

JNC TN1400 2005-002
2005年3月

社内公募型研究

炭素系内包構造体を利用した放射性核種の処理法及びその利用技術の研究

（平成14年度採択研究報告書）

山本　和典※

要　旨

代表的な炭素系内包構造体であるカーボンナノカプセルは、炭素網面つまりグラフェンからなる多角形の籠が、入れ子状になった新しい構造体で、その中心に金属等を内包可能な内部空洞を持っている。その空洞に放射性核種が閉じ込められるならは、カプセルは放射性核種を地下水水分子の攻撃から守り、溶け出すことは無いと期待される。グラフェンが本来持つ物理的安定性と、還元条件下で炭素が持つ高い化学的安定性を考慮すると、この炭素の新しい構造体は、放射性核種の放出を極めて長期にわたって防ぐバリアになる可能性がある。そこで核分裂生成物の代表としてランタンを模擬物質に選んで、対象を100%内包出来る条件の探索と、内包メカニズムの解明に関わる研究を行った。その結果、LaC_2内包カーボンナノカプセルの生成量を、副産物レベルから主生成物レベルまで増加させることが出来た。これらの結果をもとに、LaC_2内包カーボンナノカプセル生成の新しいメカニズムと大量合成法を提案し、HLW核種を内包させた処理体の可能性を考察した。

※社内公募型研究推進室

JNC TN1400 2005-002
March, 2005

Study on Carbon Nano-encapulates for Processing and Utilizing Radionuclides

Kazunori Yamamoto※

Abstract

A carbon nanocapsule has a polyhedral outer shell of nested, concentric layers of carbon. The shell defines an internal cavity where a metal is encapsulated. A radionuclide particle may be physically enclosed within the cavity completely, and the cavity protects it perfectly against attack of water molecules. Considering intrinsic physical stability of graphene and chemical stability of carbon under reducing condition, this carbon structure may be a perfect barrier to extremely long-term release of radionuclides. By choosing La as a representative of FP (Fission Products), encapsulation mechanism of nanocapsules has been investigated for finding optimized condition that the complete encapsulation is achieved. Encapsulation of LaC_2 within carbon nanocapsules increased drastically from by-product to major product. New mechanism has been proposed for synthesizing LaC_2 containing carbon nanocapsules.

※ Headquarters, Innovative Research Promotion Office

目　次

１．　緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1

２．　炭素の新しい形とその物理的・化学的安定性
　２．１　新しい炭素同素体と炭素系内包構造体・・・・・・・・・・・・・・・・・6
　２．２　グラフェンの物理的安定性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・7
　２．３　炭素の化学的安定性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・8

３．　陰極堆積物中における内包カーボンナノカプセルの生成とそのキャラクタリゼーション
　３．１　カーボンナノカプセルに内包される元素と FP 元素／アクチノイド・・・・・・１０
　３．２　実験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・１２
　３．３　陰極堆積物の TEM/ED/EDX によるキャラクタリゼーション・・・・・・・・・・１６
　３．４　陰極堆積物の TGA によるキャラクタリゼーション ・・・・・・・・・・・・・・２０
　３．５　ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化シナリオの検証・・・・・２３
　３．６　考察とまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・２６

４．　カーボンナノカプセルの偏在とフラーレン煤からの内包カーボンナノカプセル生成
　４．１　陰極堆積物内部におけるカーボンナノカプセルの偏在・・・・・・・・・・・・・２９
　４．２　カーボンナノカプセルのフラーレン煤起源説とその検証実験・・・・・・・・・・３１
　４．３　熱処理煤の TEM/ED/EDX によるキャラクタリゼーション・・・・・・・・・・・３２
　４．４　熱処理煤の TGA によるキャラクタリゼーション ・・・・・・・・・・・・・・３５
　４．５　考察とまとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３６

５．　HLW 処理技術への応用と今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３７
６．　結言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・３９
７．　謝辞・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４０
８．　参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・４１

表リスト

表１　使用済み燃料から得られる典型的元素とカーボンナノカプセルへの内包が報告されている元素のまとめ

表２　各アーク放電試験バッチの実験条件と結果、並びに TEM 観察から見積もったアーク放電生成物の存在量、および TGA 分析結果のまとめ

表３　陰極堆積物の乾燥空気中熱処理試験の、処理温度と TEM 観察から見積もった各種成分の存在量のまとめ

表４　ランタンフラーレン煤の熱処理試験の処理温度と、TEM 観察から見積もった各種生成物の平均的な性質と存在量、および TGA 分析から得られた異常昇温開始温度のまとめ

図リスト

図 1　フラーレン C_{60} の分子構造
図 2　典型的なカーボンナノカプセルの透過電子顕微鏡による 002 格子像
図 3　二重フラーレン C_{60}@C_{240} の分子構造
図 4　典型的な多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡による 002 格子像
図 5　電気化学プロセスで使用する各種電極（プラチナ、炭素、水銀）のそれぞれの電位窓
図 6　直流アーク放電式カーボンナノカプセル製造装置
図 7　ランタン含浸炭素電極の模式断面図
図 8　バッチ⑤のアーク放電試験で陰極表面上に成長した陰極堆積物
図 9　バッチ⑤のアーク放電試験で陰極表面上に成長した陰極堆積物の表面
図 10　陰極堆積物表面から外殻を外した様子
図 11　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の低分解能 TEM 写真
図 12　水酸化ランタン粒子の EDX スペクトル
図 13　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I
図 14　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II
図 15　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 III
図 16　サブミクロンカプセル内包物の EDX スペクトル
図 17　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 IV
図 18　アーク放電試験バッチ④の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I
図 19　アーク放電試験バッチ④の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II
図 20　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の低分解能 TEM 写真
図 21　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I
図 22　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II
図 23　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 III
図 24　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の TGA 分析チャート
図 25　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物芯部分の TGA 分析チャート
図 26　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物を空気中 580℃で熱処理した後の TEM 写真
図 27　酸化ランタン La_2O_3 ナノ結晶クラスターの高分解能 TEM 写真
図 28　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物を空気中 580℃で熱処理したサンプル(v)中に見られた穴あきカーボンナノカプセルの高分解能 TEM 写真
図 29　図 28 で穴が開いたカーボンナノカプセル内に残る結晶の EDX 分析チャート
図 30　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物芯最外部の TEM 写真
図 31　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物芯最外部の TGA 分析チャート
図 32　熱処理無しランタンフラーレン煤(A)の高分解能 TEM 写真

図 33　1400℃熱処理済のランタンフラーレン煤(C)の高分解能 TEM 写真
図 34　図 33 の左上のカーボンナノカプセルに内包された物質の EDX 分析チャート
図 35　図 33 の中央下に見える結晶の EDX 分析チャート
図 36　2200℃熱処理後のランタンフラーレン煤(E)の高分解能 TEM 写真 I
図 37　2200℃熱処理後のランタンフラーレン煤(E)の高分解能 TEM 写真 II
図 38　熱処理無しランタンフラーレン煤(A)の TGA 分析チャート
図 39　2200℃熱処理後のランタンフラーレン煤(E)の TGA 分析チャート
図 40　ランタンフラーレン煤の熱処理温度と異常昇温開始温度の関係

1. 緒言

周知のとおり、再処理工程で発生する液体の高レベル放射性廃棄物（HLW）は、最終処分のため安定な固化体に変換する必要がある。固化の目的は２つあり、(1)廃棄物の固定化、及び、(2)長寿命放射性核種の長期にわたる固定化、が同時に達成されなければならない[Benedict *et al.,* 1981, P185]。言い換えると、固化体は高度に安定なもので、廃棄物に含まれる放射性物質が長期にわたり移動しないことが保証できなければならない。この固化体に対して一般的に要求される安定性とは、放射能の高い固体が受けるであろう種々の劣化ないし破壊的効果に対する安定性である。すなわち放射線照射に対する安定性、熱的安定性、機械的もしくは物理的安定性、および化学的安定性で、これらを同時に備える工業材料はそれほど多くない。現在までの知見によれば、このような要求を満足出来そうな物質はガラスおよびセラミックスである。そして現在、液体 HLW の固化法としてガラス固化が最も広く研究されている。ガラス固化された HLW は鋼製キャニスターに封入された後、地下深部の安定な地層中に、再取り出しの必要がないように埋設処分されることになる。地下深部は還元性であること、地下水の流速が小さいことが特徴である。ガラス固化された HLW の安定性は永久には保たれず、またその長期安定性を確証することもできないが、廃棄物の地層処分の概念において、固化体の安定性は追加的な安全障壁のひとつとして極めて望ましいものであると考えられている[Benedict *et al.,* 1981, P186]。以上が HLW 処理・処分の基本的な考え方である。

日本における地層処分を考える場合、変動帯に位置するという日本列島の特殊な地質学的特徴を念頭に置く必要がある[JNC, 2000]。この特徴のため、日本は安定大陸に比べて火山・火成活動の頻度が高い。また、降水量が多くそれに伴い地下水が豊富であることも手伝って、日本全国には多くの温泉が存在している。ところで前述のように地層処分される HLW ガラス固化体において、そこに含まれる放射性核種が、地表の人間が活動する環境に到達するための最もありえそうな経路は、地下水による移行であると考えられている[Benedict *et al.,* 1981, P177]。したがって日本における HLW 固化体は、もし可能ならば特別な化学的安定性、特に水や温水の攻撃に対する高い化学的安定性を持つことが望ましいと考えられる。

ガラス固化体は、液体廃棄物または廃棄物の酸化物にガラス原料となる添加物を加えて高温で溶融して得られる生成物で、添加物には SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、Na_2O、CaO 等がある。溶融物の固化によりガラス固化体が得られ、その物理的安定性は、固化前の液体廃棄物や廃棄物酸化物に比べ格段に高くなる。これにより、廃棄物が最終処分場に入れられるまでの全ての取り扱いおよび貯蔵の操作を容易にし、また安全性をも高めることが出来る。それゆえガラス固化体は、HLW 固化の目的(1)：廃棄物の固定化、に沿った理想的な形態であると言える。しかし、最終処分場に入れた後を考えるとどうであろうか。地下水が無い最終処分場が実現できると仮定するならば、HLW 固化の目的(2)：長寿命放射性核種の長期にわたる固定化、を実現できるだけの安定性を、ガラス固化体は保持していると言える。しかし地下水がある環境にガラス固化体を処分する場合は、どうであろうか。電気化学的な見地から言えば、この種のガラスの安定性はそれほど高くはない。ここで言うガラスとは、SiO_2 ネットワークイオンからなる陰イオンと、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンのような陽イオンか

ら構成される珪酸塩化合物のガラスで、これらはいわゆる“電解質”（水に溶かした時に、その水溶液が電気伝導性を持つ物質）である、というのがその理由である。その必然的な結果として、珪酸塩ガラスは水に対して溶解度を持つ。たとえばアルカリ金属の珪酸塩はアルカリガラスを形成するが、これは水によく溶ける物質である。またこの溶解度は、高温ほど大きくなることが知られている。このことはリン酸塩など他のガラスでも同様で、このため一般にガラスは、水に対する化学的安定性を十分には持ち得ないことになる。つまり、最初に述べた HLW 固化の目的：(2)長寿命放射性核種の長期にわたる固定化、に関しては、ガラス固化体の能力だけでは十分に対応出来ないことになる。多重の人工バリアシステム（Multi-Engineered Barrier System）は、まさにこの問題に対処し、これを解決するために考え出されたものであると言えよう。

日本における地層処分概念において、人工バリアシステムは、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材から構成される[JNC, 2000]。その機能は腐食によって徐々に失われることになるが、オーバーパックの機能は、埋設処分されたガラス固化体が地下水と直接接触することを、その初期段階において防ぐことである。また緩衝材の主な機能は、ガラス固化体から水に溶け出した放射性物質の外部環境への移行を制限することである。つまりオーバーパックと緩衝材は、ガラス固化体が水に溶け易くその放射性物質閉じ込め機能が不完全であることを認めたうえで、それを補うものとして、人工バリアシステムに加えられたものである。したがって、もし完全な放射性物質閉じ込め機能が固化体レベルで達成されるならば、それはもはや追加的な安全障壁のひとつという位置付けには留まらず、人工バリアシステムにおいて中心的な安全障壁となることを意味している。このことは、最初に述べた HLW 固化の２つの目的が、固化体レベルで同時にかつ完全に達成されることを意味している。もしこのような HLW 固化が達成されたならば、もちろん安全と経済性を考慮したうえの話であるが、人工バリアシステム全体の設計が大きく変わることになるであろう。しかしながら、そのような高い放射性物質閉じ込めの可能性がある夢の材料の出現までには、長い時間を要した。1990 年代初頭の、材料分野でノーベル賞級のブレイクスルーとなったフラーレン及びその関連物質の発見によって、この夢は初めて日の目を見ることになる。

希ガス中アーク放電により、数～数十ナノメートルの大きさを持つ炭素の多層多面体内部に、ランタンカーバイド粒子が内包されることが 1993 年に初めて発見され、これらは“内包カーボンナノカプセル”と呼ばれるようになった。この内包カーボンナノカプセルは、Krachmer-Huffman 法において直流アーク放電で使用する陽極を、希土類酸化物を含浸させた炭素棒に変更することにより、はじめて合成されたものである[Ruoff *et al.*, 1993; Tomita *et al.*, 1993]。この内包カーボンナノカプセルが生成するのは、陰極表面上に柱状に成長する炭素質の“陰極堆積物”の内部にほぼ限られ、共存するカーボンナノチューブに付随する副産物として偶然発見された。したがって内包カーボンナノカプセルの生成量は、非常に少ないのが通常である。その発見後すぐに、金属相またはカーバイド相のかたちで、多くの元素がカーボンナノカプセルに内包されることが明らかになった（この件に関しては３．１で改めて詳述）。その元素は、ランタノイド、遷移金属、ウランやトリウム、白金族、等で[斎藤、ほか、1998、P28]、それらの合金も内包される[Funasaka *et al.*, 1995]。湿分を含む通常の空気中でランタンカーバイドは直ぐに反応し、急速に（通常、分単位で）加水分解が進行することが知られてい

る[Topp, 1965]。しかし、カーボンナノカプセル内部のランタンカーバイド粒子は、何年もの長期にわたって湿潤空気中に放置されても、全く分解しないことが観測されてきている。この観測事実から、そのカーバイド粒子はナノカプセル空洞の内部に物理的に閉じ込められていて、外部からの水分子の攻撃から完璧に防御されていると考えられている。グラフェンの物理的安定性、および還元条件下における炭素固有の化学的安定性（２章で詳述）を考慮すると、このナノレベルの炭素系内包構造体は、放射性核種を極めて長期間（たとえば百万年～億年単位）にわたって閉じ込めることが可能で、完璧なバリアとしての機能を持つ可能性がある。さらに、グラファイト並の潤滑性を表面に備えたナノレベルの超微粒子カプセルであることの反映として、小さすぎて機械的に破壊することが困難という特徴をも併せ持っている。つまりカーボンナノカプセルには、還元性雰囲気下という条件さえ整えば、内包している放射性物質を永久に保持し移動させない、極めて高い安定性があると期待されるのである。

この新材料を利用することにより、今までは困難だった放射性核種の半永久的な固定化が、HLW固化体レベルで実現できるのではないかと期待されている。その方法としては、まずHLWに含まれる物質をカーボンナノカプセルに内包させて、これを原料に固化体を製造することになる。もちろん単なる固化では無く、カーボンナノカプセルの遮蔽機能を維持したまま、固化体製造を行うことが重要である。カーボンナノカプセルは水による放射性核種の浸出を完璧に防ぐバリア性能を備えているので、実質的に固化体の機能だけで放射性物質の環境への移行が完全に抑えられることになる。ただし、現在のところ内包カーボンナノカプセルの製造に用いられるアーク放電法は、多大なエネルギーを要するプロセスで、高コストであるという欠点がある。このコストを補って余りあるほどの大きなメリットを、どう引き出すかが問題である。

実は、もし固化体の機能だけで放射性核種の半永久的な固定化が実現できるならば、地層処分システムにおける設計当初の安全性を維持したままで、人工バリアシステム全体をよりコンパクトに見直すことが可能になると期待出来る。そしてこの見直しにより、高レベル放射性廃棄物の処理・処分のコストを、全体として引き下げることができると筆者は考えている。コンパクト化の可能性のうち最も影響が大きいと予想されるのは、緩衝材が不要になることである。緩衝材としては現在ベントナイトが候補として挙げられているが、これは前にも述べたように、地下水によるガラス固化体の溶解とそれに伴う放射性核種の浸出を前提に、その現象を時間的に遅らせるバリアとなることを主目的に設けられるものである。さらにこのベントナイトは、バリアとしての健全性を確保するため、常に100℃以下に維持して水分を含んだ状態で保持する必要があり、この意味では熱的安定性が高い物質ではない。したがって緩衝材としての機能を維持した状態のベントナイトと、高い発熱体であるHLWガラス固化体は、共存が本質的に困難な組み合わせとなっている。HLW固化体には高い熱的安定性が要求されているにもかかわらず、固化体のニアフィールドに熱的安定性が低い緩衝材を配置しなければならないというのは極めて深刻な問題で、これを解決するために、現在の地層処分システムでは様々な方策が考えられている。まず最終処分である埋設を行う前に、ガラス固化体の発熱量が低下するまで30～50年間冷却するという方策が採られている。次に、ある程度発熱が収まった後で緩衝材とともに埋設処分する際にも、ガラス固化体からの発熱が蓄積して周りの緩衝材の温度が100℃以上にならないよ

うに、固化体同士の間隔を十分に広くするといった方策が、処分場の設計において重要である。実はこれらの方策に伴う様々な制約が、高レベル放射性廃棄物処分場全体の建設・維持コストを高くしているのが現状である。

もし、放射性核種の浸出が起こらないHLW固化体が実現できるならば、浸出に備えて配置される緩衝材は不要になり、それらのコストを削減できることになる。緩衝材が不要になるということの意味は、人工バリアシステムから緩衝材自体が無くなることに留まらず、先に述べた緩衝材の機能を維持するための様々な時間的・空間的制約から開放されることを意味する。したがって、そのコスト削減効果はかなりの大きさになることが期待され、これが先に述べた内包カーボンナノカプセルの製造コストを吸収して、全体のコスト削減につながる可能性がある。筆者はそう信じて、この研究をすすめている。さらにまた、炭素はガラスより熱伝導率が高く、また還元条件下では熱的安定性が極めて高いので、HLWの発熱とその冷却に関して様々なメリットが生ずることが期待されるが、これらの点もコスト削減に寄与することが期待される。

ここに至るまで夢や期待を先行して述べてきたが、HLWの処理・処分の分野において、実際に内包カーボンナノカプセルを利用する技術を開発しようとすると、カーボンナノカプセルに関する具体的な技術情報が決定的に不足しているという問題に突き当たる。特にカーボンナノカプセルの物理的／化学的安定性に関する現物を基にした評価はほとんど皆無であり、また、カーボンナノカプセルの効率的な調製方法など工学的技術情報についても、1993 年の発見以来、あまり解明が進んでいない。この理由としては、内包カーボンナノカプセルの生成メカニズム自体が未解明なままで、実験的にも全く検証が進んでいないことが大きいと考えられる。このような状態では、内包カーボンナノカプセルを用いたHLWの処理・処分の具体的シナリオを描くことは難しい。ナノカプセルの具体的な物質特性が明らかになった時点で、それが期待されるレベルに届かない事が判れば、期待はずれとなる可能性も無いとはいえない。期待やイメージが先行するばかりでは、現在のガラス固化体を用いた地層処分概念と比較できるレベルに近づくことさえ、容易ではないと思われる。

そこで本公募型研究では、カーボンナノカプセルを利用したHLW固化体の概念を構築するために、以下の課題に関する研究を理論的／実験的立場から実施した：

- カーボンナノカプセルの物理的／化学的安定性に関する情報の取得とその実験的検証、
- カーボンナノカプセルの効率的な調製方法など工学的技術情報の取得とその実験的検証、
- 内包カーボンナノカプセルの生成メカニズムの解明と検証。

これらを通して、以下の疑問に対する答を用意した：

（1）カーボンナノカプセルは、FP核種などHLWに含まれる各種元素を内包するのか。または、内包するような見通しがあるか。

（2）内包カーボンナノカプセルは、内包物を外部の攻撃から遮蔽し、安定に保持することが出来るのか。または、それが達成されるような理論的・技術的見通しがあるか。

（3）カーボンナノカプセルの生成には何が関わっているのか。その生成メカニズムは何か。
（4）副産物として少量生成する内包カーボンナノカプセルを、工学的に大量製造することが可能なのか。または、それが達成されるような技術的見通しがあるか。

次の章では、本研究課題を提案するに至った背景として、炭素の新しい形態とその物理的・化学的安定性に関する重要な点についてまとめて示す。第３章以降に、カーボンナノカプセルの形態とこれまでに判っている性質について示す。そこでは、核分裂生成核種（FP 核種）のモデル物質として特にランタンを選定し、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルを大量製造する方法を目指した試験の結果について示す。さらにカーボンナノカプセルの、空気中における耐酸化性評価について示す。最後に、アーク放電法というカーボンナノカプセルの合成法で同時に生成するフラーレン煤に注目し、そのキャラクタリゼーションについて実験結果を示す。これらを通して、内包カーボンナノカプセルの新しい生成メカニズムを示す。おわりに、内包カーボンナノカプセルを利用した放射性核種の処理・処分について、今後の課題について述べる。

2．　炭素の新しい形とその物理的・化学的安定性

2．1　新しい炭素同素体と炭素系内包構造体

炭素は炭や煤の形で身近に存在する、ありふれた元素である。純粋な炭素の同素体としてはグラファイトとダイヤモンドがよく知られ、しばしばセラミックスの一員として分類されている。Krachmer-Huffman 法という大量合成法が 1990 年に発見されて以降、炭素の新しい同素体としてサッカーボール状分子 C_{60}（図１）が加わった[Kratchmer *et al.*, 1990]。それ以降、様々なナノサイズの炭素系内包構造体が発見されてきた[斎藤、ほか、1998, P1]。C_{60} は最小の球殻状炭素分子であり、その後 C_{70}、C_{76}、C_{78}、C_{80}、C_{82}、C_{84} など、炭素原子数の異なる様々な大きさの球殻状炭素分子が発見された。これら内部空間を持つ安定な球殻状炭素分子を総称して、“フラーレン”と呼ぶ。一方、このフラーレンが“かご構造”を保ちながらその炭素数を数百・数千・数万と増やして大きくなり、入れ子状に積み重なって全体として多層多面体の形態をなしているのが“カーボンナノカプセル”（図２）である。一般にカーボンナノカプセルは、C_{60} フラーレンに比べて直径で 10～100 倍大きい。フラーレンやカーボンナノカプセルは空洞を持ち、そこに物質を内包する可能性があることが大きな特徴であるが、実際に金属原子や金属化合物微結晶が内包されることが報告されている。フラーレンが内包型であることを“あらわ”に表すためには、@（アットマーク）を使って化学式を書く習わしになっている。例えば $M_n@C_{82}$ と書いて、元素記号 M で表される原子 n 個が C_{82} フラーレンの内部空間に内包されていることを示す。考えうる最小のカーボンナノカプセルは、C_{240} フラーレンの中に C_{60} が入った二重かご構造で $C_{60}@C_{240}$ と表される物質であるが、これはまた最小サイズの二重フラーレンでもある（図３）。さらにこのカーボンナノカプセルが、チューブ状に長くなった形態を持つ物質は、“カーボンナノチューブ”（特にこの場合、多層カーボンナノチューブ：MWNTs）と呼ばれる。図４に示されるように、多層カーボンナノチューブとカーボンナノカプセルは共存して見い出される例が多く、生成メカニズムの共通性が指摘されている。このカーボンナノチューブの炭素層が一層のものが“単層カーボンナノチューブ（SWNTs）”と呼ばれて特に区別されているが、これは球殻状炭素分子フラーレンが１方向にだけ長くなったものと考えることが出来る。このためカーボンナノチューブもまた、物質の内包が可能な物質である。以上に示した“フラーレン”、“カーボンナノカプセル”、“カーボンナノチューブ”は、全てグラフェン（グラファイトの網面１枚を特にこう呼ぶ）が切れ目無く閉じた構造を取っていて、内部に閉じた空間を持つ。その空間に様々な物質を内包可能であるという点で、これらは全て炭素系内包構造体に分類されるものである。内包される物質量が多く、かつ多重の“かご構造”によって内包物質が確実に保護されるという点では、カーボンナノカプセルが最も優れた炭素系内包構造体であると考えることも可能である。

２．２　グラフェンの物理的安定性

炭素結晶（グラファイト）は炭素六角網面が無限に広がって互いにファンデルワールス力（van der Waals force）によって積層した構造を取っているが、この一枚の網面をグラフェンと呼ぶ。グラフェンの面内原子間の C-C 結合は他のどの物質よりも強いので、質量密度当りの引張強度（比強度）と弾性率（比弾性率）が最も高い材料を炭素から作ることが出来る[山田、1995]。カーボンファイバーやカーボンナノチューブの高い引張強度は、このグラフェンの物理的安定性が 1 次元で発現した例であるといえる。本研究で注目しているカーボンナノカプセルは、グラフェンを切れ目なく球殻状に閉じたもので、その物理的安定性が 2 次元で発現することが期待されている材料である。C_{60} や C_{70} フラーレンはグラフェンが閉じた最小レベルの球殻と考えられ、実際に内部に希ガス原子を閉じ込めた希ガス内包フラーレンが製造されている[Saunders, *et al.,* 1994]。希ガス内包フラーレンの一種である $He_2@C_{70}$ では、C_{70} 殻にヘリウム原子が 2 個内包されていて、ヘリウム原子は C_{70} 内部を自由に運動していることが知られている[Saunders, *et al.,* 1998]。この場合、C_{70} の内部空間における圧力は室温で 2000 気圧を超えるが、500℃までは C_{70} が内圧で破壊されることはない。これもグラフェンの高い物理安定性を示している例といえる。同様の物理的安定性は、カーボンナノカプセルにも備わっていることが十分に期待される。この点で、ある物質を内包したカーボンナノカプセルは、同じ物質の微粒子についてその表面を炭素膜でコーティングした単なる炭素膜被覆複合粒子に比べ、その物理的安定性がはるかに高いことが期待できる。その理由は、通常の炭素膜ではグラフェンが結晶子ごとに切れ切れになってランダムに配向しているため[稲垣、1985, P66]、先に述べたグラフェン固有の物理的安定性が全く発現されていないためである。カーボンナノカプセルに極めて高い物理的安定性が期待出来る理由は、このようにグラフェンが連続していて切れ目が無いことが大きく関わっている。

２．３　炭素の化学的安定性

ここで議論を一般の炭素材料に戻す。地層処分を考える時、炭素材料が持つ最大の利点は耐腐食性とそれに伴って発現される耐浸出性である。炭素材料は酸化条件下では燃焼により CO や CO_2 となってガス化消失する材料であるが、酸素の無い地下（日本では当然、地下水が存在する）での腐食を考えるとき、その腐食速度は鉄や珪酸塩ガラスに比べて驚くほど低いことが知られている。電解質でない鉄（炭素鋼）や炭素材料が、電解質で水に溶けるガラスより耐腐食性が高いのは当然である。一方、炭素材の耐腐食性が鉄より高い理由は、還元条件下におけるこれらの物質の腐食メカニズムにある。これらの物質は、水と反応して腐食が進行する。炭素の腐食反応は(１)式に従って起こる：

$$C(graphite) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g), \quad (1)$$

この反応は25℃で吸熱反応である(炭素としてグラファイトを考える場合、ΔG = 31.38 kcal/mol at 298.15K)。反応(１)は高温ほど、また低圧ほど起こり易いものであるが、反応の活性化エネルギーが極めて大きく、実質的には1000℃以下ではほとんど起こらない反応である[Kinoshita, 1988]。グラファイト以外の他の炭素材料でも、この傾向は変わらない。一方、還元条件下での鉄と水の反応は、（２）式に従う：

$$Fe + 2H_2O(g) = Fe^{2+} + 2OH^- + H_2(g), \quad (2)$$

この反応は発熱反応で、室温で容易に起こる鋼材の腐食反応である。

ここで炭素は、白金より安定で電位窓が広く使えるため、多くの電気化学プロセスにおいて電極として昔から広く使用されていることに注目すべきである[Sawyer *et al.,* 1947]（図５）。また酸化条件、還元条件の如何にかかわらず、白金は鉄（炭素鋼）よりもはるかに化学的安定性が高い金属であることが知られている。さらに人工バリアシステムにおいて、鉄（炭素鋼）はガラス固化体の溶解を遅らせるためのオーバーパックの素材として考えられている材料で、電解質である珪酸塩ガラスより高い耐腐食性（つまり化学的安定性）がある。これらのことを勘案すると、還元条件下での材料の耐腐食性は、以下の順であることが容易に結論できる：

珪酸塩ガラス　＜　炭素鋼（鉄）　＜　白金　＜　炭素　　（３）

還元条件下での炭素の化学的安定性は、以上のように物質の中で最も高いと考えられる。ここで示された安定性の順（３）は、ある意味で世間一般の常識からは大きくかけ離れている。酸化や燃焼が起こり易い炭素の化学的安定性が、物質の中で最高であるというのは、いかなる理由かという素朴な疑問があろう。しかしその常識は、あくまで酸化条件下で蓄積された知見・経験に基づくものであって、還元条件下では前提が全く異なる。地下深部のような還元条件下の世界における現象については、一

般常識が通用しない場合があることに十分注意する必要がある。

地下の還元条件下における炭素の安定性を表す代表的な例として、石炭の存在を挙げることが出来よう。石炭は、地質年代的に数千万年から数億年の長きにわたって地下に貯蔵されてきた植物化石で、植物の遺骸が地下で石炭化作用を受けて炭素含有量の多い形態に変化したものである。炭素ばかりでなく水素や酸素などの他の元素を含むという点で、石炭の化学的安定性はグラファイトのような純粋な炭素に劣る。しかし石炭層は、植物が石炭に変質してから数百万年以上にわたり、地下水による腐食・浸出を受けずに同じ場所で安定に存在してきた幅広い実績がある。その理由はもちろん、炭素が持つ還元条件下での高い化学的安定性によるところがきわめて大きい。なおこのような安定性は、同じ炭素の同素体であるダイヤモンドを除くと、他の物質・鉱物では全く確認されていない。

地下の還元条件下における炭素の安定性を示す別の例としては、日本各地の遺跡で地下から発見される遺物がある。高温多湿な日本では、鉄器や青銅器は腐食した状態で発見される場合がほとんどであり、これらが比較的健全な状態で発見されるのは、粘土層に埋まって密封されたような特殊な場合に限られる。しかしながら、焚火跡の煤や炭、食物等の炭化物は、どのような埋蔵条件下であってもほぼ確実に発見される遺物となっている。炭素の地下環境下での安定性を示す例は、探せばこの他にもたくさん見つける事が出来るであろう。

３． 陰極堆積物中における内包カーボンナノカプセルの生成とそのキャラクタリゼーション

３．１ カーボンナノカプセルに内包される元素と FP 元素／アクチノイド

ランタンカーバイド粒子が内包されることが 1993 年に発見されてからしばらくして、様々な元素がカーボンナノカプセルに内包されることが明らかになった。それらの元素は、様々なランタノイド、遷移金属、一部のアクチノイド、白金族などで、周期律表のかなりの部分を占めていることが知られている[斎藤、ほか、1998、P28]。このうち金属相で内包される元素は、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、ルテニウム Ru、ロジウム Rh、パラジウム Pd、レニウム Re、オスミウム Os、イリジウム Ir、白金 Pt、金 Au、ゲルマニウム Ge、アンチモン Sb などで、そのほか純粋相での内包が報告されている元素としてイオウ S とセレン Se がある。その他の内包される元素は、ホウ素 B、ケイ素 Si、カルシウム Ca、スカンジウム Sc、チタン Ti、バナジウム V、クロム Cr、マンガン Mn、ストロンチウム Sr、イットリウム Y、ジルコニウム Zr、ニオブ Nb、モリブデン Mo、バリウム Ba、ハフニウム Hf、タンタル Ta、タングステン W、ほとんどのランタノイド、トリウム Th、ウラン U で、ほとんどの場合カーバイド相での内包が報告されている。ランタノイドで内包が報告されている元素は、ランタン La、セリウム Ce、プラセオジム Pr、ネオジム Nd、ガドリニウム Gd、テルビウム Tb、ジスプロシウム Dy、ホルミウム Ho、エルビウム Er、ツリウム Tm、ルテチウム Lu である。なお内包現象は化学的プロセスで、核種の質量数による違い（同位体効果）や放射能の有無による違いは無いと考えられている。

これらの元素と、FP 元素／アクチノイドとの関係をまとめたものを表 1 に示す。この表は、典型的な加圧水型原子炉から発生する使用済み核燃料を 10 年間冷却した場合に、ウラン 1 ton あたりから発生する元素の組成を kg 単位（中段）、放射能を TBq 単位（下段）で示した計算値をベースにしたものである[Choppin, G. R., et al., 2002]。そこに、これまでに報告されたカーボンナノカプセルへの内包報告の有無について表示した。なお生成する元素の計算に用いた原子炉の条件は、平均中性子束 3.24 x 10^{18} $nm^{-2}s^{-1}$、燃焼度 33 $MWdkg^{-1}$ で、3.2 %の ^{235}U 濃縮燃料を使用した場合である。表 1 を見ると、多くの FP 元素について、カーボンナノカプセルへの内包が報告されていることが判る。表 1 で内包の報告がある FP 元素は 23.0 kg で、全ての FP 元素 34.2 kg に対して 67 wt%を占めている。FP 元素のうち再処理の過程で失われ、HLW に含まれないクリプトン Kr、キセノン Xe、臭素 Br、ヨウ素 I などを除いた FP 元素 28.2 kg に対して考えると、大部分の 82 wt%が内包される元素側に分類される。もちろん内包の報告例が無い場合でも、内包試験が行われていないだけで将来的に内包が期待される元素があるので、この割合は将来的に増加すると考えられる。例えば残る主要な FP 元素のうちテクネチウム Tc、テルル Te、プロメチウム Pm、サマリウム Sm、ユーロピウム Eu については、将来的にカーボンナノカプセルへの内包が期待でき（これらは 8 wt%にあたる）、これらを含めると内包される元素は 90 wt%に達する。内包されにくいと思われる元素の大部分を占めるのはアルカリ金属（ルビジウム Rb とセシウム Cs で 10 wt%にあたる）で、特に放射能が大きいセシウムの内包について報告例がないことは、注目に値する。セシウムについて内包が試みられたかどうかは不明であるが、カリウム

やルビジウムについて試験が行われたが成功例が無いことから、内包されにくい元素であると予想される。ただし内包されないと決め付けるのは早計で、将来、内包されるようになる可能性は十分ある。なお、FP セシウムの大部分の放射能を担う ^{134}Cs（半減期 2 y）や ^{137}Cs（同 30 y）は、長寿命放射性核種には含まれないので内包処理の必要が無いと考えれば、逆に、他の元素のカーボンナノカプセルへの内包処理のプロセスを通して、そのプロセスの副産物として、HLW に含まれる Rb や Cs を濃縮・分離することが可能である。なおこのカーボンナノカプセルへの内包処理においては、ガラス固化処理工程では揮発しやすく取り扱いにくい Ru 化合物が常に金属相で取り扱われるため、揮発せずに処理体に 100 %導入できるという大きな利点があることを付記しておく。

なお、アクチノイドに関しては U、Th のみ内包報告があるが（表 1 参照)、これは他のアクチノイド、たとえば Np や Pu 等の元素がカーボンナノカプセルに内包されないことを示しているのではなく、単に内包試験が行われていないことの反映に過ぎない。今後、このアクチノイドを含めカーボンナノカプセルに内包される元素は、表 1 に示した元素よりも広がってゆく可能性が高いと思われる。さらに特記事項として、カルシウムとイオウの例がある。これらの元素の場合には、カーバイド CaC_2 や純粋イオウ相 S としての内包例のほか、硫化物 CaS としての内包報告がある[Kusunoki, M., *et al.*, 1995]。硫化物としての内包に関しては、他の金属元素についてはまだほとんど研究が進んでいないことを考えると、今後カーボンナノカプセルに内包される元素は、さらに広がって行く可能性が高いと予想されている。

以上のように様々な元素がカーボンナノカプセルに内包されている現状を踏まえたうえで、本公募型研究ではランタンを代表的な内包元素として選定し、緒言で示した課題について今後の試験研究を進めて行くことにした。ランタンのカーボンナノカプセルへの内包形態はカーバイド相であり、ランタノイドやアクチノイドはもちろん、ジルコニウムやモリブデンを含むカーバイド相で内包されうる元素すべての代表例とみなす事が出来るからである（表 1 参照)。さらにランタンカーバイドは、スカンジウム、イットリウム、ランタノイドを含む 3A 族元素の中で最も反応性が高いという点が、特にランタンを代表として選定した理由になっている。この理由の詳細については、3．3 にて後述する。

３．２　内包カーボンナノカプセルの調製と評価実験の方法

ランタンカーバイドを内包したカーボンナノカプセルの製造方法については、既に論文に報告した方法と本質的には同じである[Funasaka *et al.,* 1995]。実験方法は通常のアーク放電法で、ヘリウムガス雰囲気下で、ランタン含浸炭素電極の陽極とグラファイト陰極との間に、直流アーク放電を起こして陽極側を蒸発させ、煤を発生させるとともに陰極表面上に堆積物を得る方法である。本研究のカーボンナノカプセルの調製では、市販のフラーレン製造装置（CC-A/180-1/4 カーボン粒子製造装置、東北真空冶金株式会社製）をそのまま転用して使用した。試験装置の断面を図６に示す。この装置において、陽極に純粋な炭素電極を使用しフラーレン条件と呼ばれるアーク放電条件（装置内ヘリウム圧 40～150Torr）で蒸発させると、蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、煤（“フラーレン煤”と呼ばれる）を形成して、装置内壁に付着する[篠原、ほか、1997]。この煤の中に、フラーレンが重量で最大 15%程度生成する。蒸発した残りの炭素は陰極先端部に直接堆積して、炭素質の硬いスラグ状堆積物を形成するが、これを“陰極堆積物”と呼ぶ。この堆積物中に、少量の多層カーボンナノチューブやカーボンナノカプセルが成長する（図４参照）[斎藤、ほか、1998、P8]。陽極にランタン含浸炭素電極を用いて同様にアーク放電すると、フラーレン煤中に生成するフラーレン（空フラーレン）の量が激減し、純粋な炭素電極を用いた場合より１桁以上少なくなる。さらにこの空フラーレンに含まれる不純物として、$La@C_{82}$、$La_2@C_{80}$、等に代表されるランタン内包フラーレンがごく少量生成する[稲熊、ほか、1999]。一方陰極堆積物中には、多層カーボンナノチューブやカーボンナノカプセルに混ざって、今回の研究対象であるランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが副産物として生成するが、その量は少ない。なお、陰極堆積物中に生成する多層カーボンナノチューブ、空のカーボンナノカプセル、内包カーボンナノカプセルの生成メカニズムに関しては様々な説があるが、希土類カーバイド内包カーボンナノカプセルに関しては、金属の蒸気圧と内包金属の関係をもとに提案された陰極表面での成長モデルが有力である[Saito, *et al.,* 1993]。

内包試験で使用するランタン含浸炭素電極は、外径 10mmϕ×150mm－内径 6.2mmϕ×深さ 100mm の円筒状炭素棒（イビデン、T-4、純度：>99.98%）のものを用いた（図７）。この円筒空洞にランタン酸化物 La_2O_3（関東化学、純度：>98.0%）とグラファイト粉末（添川理化学、純度：>99%）、バインダー（住友ベークライト、スミライトレジン PR-50590B）を混ぜて固めた外径 6mm の円柱状ペレットを詰めて、油回転ポンプで排気された真空中 900℃で１時間焼成し、放電用の電極とした。この焼成操作は、ランタン酸化物粒子（900℃焼成では酸化物のままである）を電極内部に固定することにより、アーク放電時にランタンが蒸発せずに散乱するのを防ぐのが目的である。ランタン酸化物、グラファイト粉末、バインダーの重量混合比は、50:25:25 と 30:50:20 の２種類を使用した。ランタン酸化物の比率がより高い例を試みたが、調製や焼成の工程中、または調製後に、同酸化物の吸湿膨張のためと思われる電極筒の割れ現象が多発し、断念した。放電で蒸発し消耗する電極部分のランタン濃度は、調製後それぞれ平均して 1.45 および 0.65 atom%La となった（濃度は、図７左側のランタン酸化物混合物が詰まった円筒部分に対応。電極のこの部分が左から右に向かって蒸発・消耗。）。

図６の装置に取り付けたランタン含浸炭素電極（陽極側）と炭素陰極は、はじめは先端を接触さ

せた状態で装置を真空排気し（油回転ポンプとメカニカルブースターポンプを使用）、そのまま直流電流（270A、7～9 V）で通電加熱して、電極に吸着しているガス成分の除去（脱ガス操作）を行った。この脱ガス操作は、金属内包フラーレン生成に関して必須の作業であることが知られているが[稲熊、ほか、1999]、後に内包カーボンナノカプセル生成に関しても重要な操作であることが判明した。放射温度計（測定波長：0.96 μ m、IR-AHS、CHINO）による観測から、この脱ガス操作時の電極温度は、最高 1500℃前後であった。電極温度が予想以上に高いことが判明したため、酸化ランタンが炭素と反応してランタンカーバイドに変わる後述の反応(4)の進行が懸念された。しかし、もし反応(4)が起こっているならば、反応に伴い発生する CO ガスによる圧力上昇が起こるはずで、それが全く観測されないことから、反応(4)はまだほとんど進行していないと最終的に結論された。その後、装置内にヘリウムガスを流して圧力を 300～350Torr に維持した状態で、電極先端を 2～5mm 離して通電し、アーク放電を行った。アーク放電時の電流は、各バッチ試験で 150、165、181A の一定電流値（電極断面積で規格化した電流密度に換算すると、それぞれ 1.9、2.1、2.3 A/mm^2 に対応）とした。放電時の電圧は電極間距離など状況によって変動したが、ほぼ 20～35 V であった。なお、これらの電流密度は、代表的な金属内包フラーレンである La@C_{82} が最も多く生成する電流密度（2.5～3.2A/mm^2）[Yamamoto *et al.*, 1994]よりも、低めであることが特徴的である。なお、150 A より低いアーク電流値では、電極 1 本の蒸発に 60min 以上の時間を要し、調製方法として実用的ではないことが判った。他の重要なアーク放電試験条件として、雰囲気圧力がある。これに関しては 100～350 Torr の範囲で簡単な試験を行い、圧力が高いほど陰極堆積物の生成率（陽極の全蒸発量を 100%とした場合の陰極の重量%）が高くなる傾向を確認した。陰極堆積物の量が多いほどそこに含まれるカーボンナノカプセルの量も増えることが期待されたので、全てのアーク放電試験を 300～350 Torr のヘリウムガス雰囲気下で行った。実はこの条件は、カーボンナノチューブやカーボンナノカプセルが生成しやすい圧力条件（カーボンナノチューブ条件：500～600 Torr）[McHenry *et al.*, 2000]に近い。同じ条件に設定しなかった理由は、単に装置の設計仕様上の制約による。ちなみにこの圧力条件は、フラーレンが生成しやすい条件（スタンダードフラーレン条件：100～125 Torr）[McHenry *et al.*, 2000]の約 3 倍であり、電流密度の設定と同様、フラーレン及び金属内包フラーレン生成に適した条件とは異なった設定となった。なお雰囲気圧力については、系統的評価の必要性があると考えているが、本研究の範囲には含めなかった。

ところでアーク放電試験を規定する試験パラメーターとしては、上で挙げた放電電流値やヘリウム雰囲気圧力の他にも、放電電圧や、電極間距離、電極や装置壁面の冷却条件など、様々なものがあるので、これらについて簡単に考察しておく。このうち放電電圧については、以下に示すように直接制御が困難な実験条件であった。まず、電極間距離をほんのわずかに離してアーク放電が開始する最低の電圧が、15～20 V である。ただしこの電圧では電極の再接触が起こり易く、そのためアーク放電自体が不安定になる傾向があるため、やや電極間距離を広げて 2～3 mm に維持してアーク放電が安定に継続するようにしたが、この時の放電電圧はおよそ 20～30 V であった。ただし放電状況の急激な変化により陽極の蒸発が進み、距離が 5 mm 程度まで一時的に広がった時には、放電電圧は 35～40 V に及ぶことがあった。またより高いアーク電圧は、電極間距離をさらに広げることで達成されるが、そ

うするとアーク放電が不安定化して突然放電が停止する傾向が見られた。したがって今回の実験では、アーク放電試験中の電圧を 20〜35 V、および電極間距離を 2〜5 mm の範囲に保つ試験条件として、その他の値での電圧制御や電極間距離制御は特に行わなかった。電極の冷却速度などその他の試験パラメーターについては、市販の製造装置では制御が困難なものがほとんどであり、各試験装置に固有の値のまま設定して特に制御を行わなかった。なおこれまでのアーク放電法によるカーボンナノカプセル調製の研究報告において、このような試験パラメーターがナノカプセルの形態に及ぼす影響を明らかにした例は無く、逆に様々な試験パラメーターが存在するにもかかわらず、どんな条件でも驚くほど似通った結果が得られたことが、一種の驚きをもって報告されている[Majetich, *et al.,* 1994]。

本研究では、1.45 atom% La の電極 3 本について、それぞれ① 1.9、② 2.1、③ 2.3 A/mm² の電流密度で 3 バッチのアーク放電試験が行われた。同様に 0.65 atom% La の電極 3 本について、それぞれ同様に④ 1.9、⑤ 2.1、6 2.3 A/mm² の電流密度で 3 バッチのアーク放電試験が行われた。アーク放電により生成したフラーレン煤と陰極上に堆積した陰極堆積物を回収してその重量を測定するとともに、陽極の全蒸発量と放電時間から、陽極の蒸発速度（mg/sec)、フラーレン煤および陰極堆積物への変換効率（wt%）を試験バッチ毎に求めた。試験条件と結果については、表 2 の第 1〜6 行にまとめて示した。

カーボンアーク放電における陰極表面温度は通常 3500℃程度と見積もられている[斎藤、ほか、1998、P42]ので、電極に含まれる酸化ランタン粒子と炭素の間で次に示す一種の還元反応が進行し、熱エネルギーが消費されると想定される：

$$La_2O_3(s) + 7C(graphite) = 2LaC_2(s) + 3CO(g), \qquad (4)$$

この反応は大きな吸熱反応で、熱力学的に平衡（$\triangle G = 0$）となる 1940℃以上で、カーバイド生成反応が顕著に進むと考えられる[Pialoux, 1988]。したがって酸化ランタン含有量が高い電極ほど、アーク放電時の温度が低くなり、それに伴い電極の蒸発速度が低くなることが予想できる。表 2 の第 4 行に示した陽極の蒸発速度（陽極消耗量をアーク放電時間で割ったもの）について、同じ電流密度でランタン濃度の異なる試験バッチの組（バッチ①と④、②と⑤、③と⑥）を比較すると、ランタン原子濃度（ランタン酸化物濃度に比例）が高い方ほど蒸発速度が低い結果を示し、この予想と一致することが確認出来た。

各アーク放電試験で生成した陰極堆積物を評価するため、陰極堆積物の外殻をはずした芯部分をすり潰して粉末サンプルとして、そこに含まれる物質の微視的構造と形態および組成について、透過型電子顕微鏡（TEM、日立製作所、HF-2000 FE TEM, HV = 200 kV）による格子像の観察による評価を行った。試料の TEM 観察中に、対象の分析が必要となった場合は、電子線回折（ED）による回折像の観察、エネルギー分散型蛍光X線マイクロアナライザー（EDX）による元素分析を行った。なお TEM 観察用試料は、陰極堆積物から採取した芯の試料をメノウ乳鉢で粉砕後、イソプロピルアルコールに分散し、銅製 TEM 観察用グリッド表面に滴下・乾燥させて調製した。この他に、試料の熱重量分析を行った。熱重量分析（TGA、セイコー、EXTRA6000 DSC/TG/DTA）は、試料容器に白金パン

を用い、乾燥空気中で30℃から950℃まで昇温速度10 deg/minの条件で行った。さらに熱重量分析装置を用いて、試料の高温処理を行った。陰極堆積物から採取した芯を粉砕した後小分けして、熱重量分析装置にセットした後、乾燥空気を流しながら昇温速度10 deg/minで試料を昇温させて、(ⅰ) 460、(ⅱ) 500、(ⅲ) 520、(ⅳ) 540、(ⅴ) 580℃の各最高到達温度に到達後に急冷して調製した試料に関して、それぞれTEM観察、ED測定、EDX分析、TGA分析による評価を行った。

３．３　陰極堆積物のTEM/ED/EDXによるキャラクタリゼーション

図８に、陰極堆積物の形態の典型的な例として、バッチ⑤の試験で生成した堆積物の写真を示す。ほとんどのアーク放電バッチ試験において、陰極堆積物は中空で、径1～5mmのいびつな穴を中心に持つ円筒状をしていた。例外として、ランタン濃度が0.65atom%と低くかつ電流密度が2.3A/mm^{2}と最も高いバッチ⑥の場合だけは、陰極堆積物に中心空洞が無く中実で、円柱状であった。なお、今回の試験条件よりも高い電流密度（2.5～3.2A/mm^2、金属内包フラーレンLa@C_{82}が大量に生成する電流密度）[Yamamoto *et al.*, 1994]のアーク放電により生成した陰極堆積物は、常にバッチ⑥と同じ円柱状であった。また、陽極にランタン濃度が全体にわたって均一な電極を使用した場合でも、電流密度が低い時には円筒状の陰極堆積物となった。これらのことから、今回観察された中心空洞がある円筒状の陰極堆積物は、アーク放電の電流密度が低い場合に見られる形態であると考えられる。図９に、図８と同じ陰極堆積物の表面拡大写真を示す。陰極堆積物表面は、色調は銀白色から黒色など様々に変化するが、このような硬い外殻に覆われているのが常であった。陰極堆積物からこの外殻を外した後の写真を、図10に示す。堆積物の芯は黒く柔らかい物質で占められていて、電流密度が高い場合など、これが硬く焼結している場合があった。この芯部分に、目指すカーボンナノカプセルが含まれていた。なお外殻の厚さは条件によって変化し、この図の例のように厚さ1mm程度の場合もあるが、電流密度が高い場合など数mmに及ぶ場合もあり、様々であった。

TEMとEDXの観察結果から、アーク試験バッチ①から⑥までの全てのサンプルに、カーボンナノカプセルが存在することがわかった。しかし、その生成量は各バッチで異なっていた。以下にその結果を示すとともに、表２にまとめを示した。

図11に示したのは、アーク試験バッチ②で生成した陰極堆積物の芯を、低倍率TEMで観察した結果である。通常の陰極堆積物に含まれる典型的な生成物が、偶然ではあるがここにほぼ揃って示されている。それは、(a)グラファイトシート、(b)グラファイト結晶、(c)水酸化ランタン$La(OH)_3$のマイクロ粒子、(d)カーボンナノカプセル、(e)カーボンナノカプセルのクラスター、(f)サブマイクロカプセルで、これらに(g)カーボンナノチューブを加えると典型的な生成物が全て揃うことになる。これらの物質の同定は、TEMによる形態観察のほか、EDによる回折像の確認、及びEDX測定による元素分析を組み合わせて行われた。

まず水酸化ランタンは、数百nmから数μmの不定形で非晶質の粒子として観察される例がほとんどであった。バッチ①、②、③、④において水酸化ランタンはほとんど観察されず、図11に示されるような数百nm径の小さめの粒子が、ごくたまに発見されるのみであった。なお、これらの水酸化ランタン粒子は全て、陰極堆積物中に存在していたほぼ同じ大きさのランタンカーバイドLaC_2粒子が、アーク放電終了後に大気に曝されて湿分と反応して、二次的に生成したものと考えられる。従ってランタン水酸化物粒子の存在は、ほぼ同じ大きさのランタンカーバイド粒子が陰極堆積物内に生成していたことを物語る存在である。ランタンのカーバイドは室温であっても水との反応性が高く、ランタノイド中で最も反応し易いことが知られている[Topp, 1965]。このため炭素で被覆されていないランタンカーバイド粒子だけでなく、被覆が一部分でも不完全なカーバイドは、空気中の湿分と反応してす

ぐに水酸化物に変わってしまう。そのため、被覆されているランタンカーバイド（つまり、ナノカプセルやサブマイクロカプセルに内包されているカーバイド）との区別が極めて簡単に行えるという利点がある。本研究で3A族元素、つまりスカンジウム、イットリウム、ランタノイドの代表元素としてランタンを選定した積極的な意味は、ランタンのこの性質に着目したためである。図 12 に図 11 の $La(OH)_3$マイクロ粒子部分のEDXスペクトルを示す。サンプルを載せている銅グリッド由来の銅ピークのほかは、酸素とランタンのピークのみが観察された。EDX分析では、サンプルに水素が含有されるかどうか全くわからないという欠点があるが、酸素とランタンのピーク強度比を比較することで、共にランタンと酸素のピークを示す$La(OH)_3$とLa_2O_3を区別することが可能である（３．４にて詳述。図29のEDXスペクトル参照）。またこの粒子のTEM写真が結晶格子像を示さないことからも、この粒子がLaC_2粒子と水との反応で生成した$La(OH)_3$粒子であると考えて、矛盾しないことが示された。

陰極堆積物中の典型的生成物であるが図11に示されていない重要なものとしては、(g)カーボンナノチューブ（この場合、多層カーボンナノチューブ）がある。カーボンナノチューブは、ランタン濃度が1.45atom%と高いバッチ①、②においては、サンプルを詳細に観察したが不完全なものがごくわずかしか発見できなかった。一方バッチ⑤、⑥では、それほど量は多くないが陰極堆積物中にその存在をはっきり確認することが出来た。バッチ③、④では、ごくわずかのカーボンナノチューブが陰極堆積物に含まれていることがわかった。一方これらの典型的生成物のなかで、(f)サブマイクロカプセルはバッチ②のみで観察され、それ以外では全く観察されなかった物質である。その理由としては、サブマイクロカプセルの存在自体が極めて少ない可能性が第一に挙げられる。別の理由としては、サブマイクロカプセルが極めて観察しにくいこと、つまりサブマイクロカプセルは、しばしば試料厚が大きすぎて電子線透過が困難なため内包物を確認出来ないという理由から、単なるグラファイト結晶として観察されている可能性がある。ナノ粒子は乳鉢で磨り潰そうと試みても小さすぎて破壊が困難であるが、径が大きくなるにつれて徐々に破壊の可能性が高まる。サブマイクロカプセル（正確には、ランタンカーバイド内包カーボンサブマイクロカプセル）は、TEM試料の調製過程ですべて破壊されてしまっているため、観察されない第三の可能性もある。しかしその場合は、内包されていたランタンカーバイドのサブマイクロ粒子が水酸化物に変化したものがサンプル中に多く観察されることが期待されるが、そのような水酸化物粒子はほとんど観察されていない。いずれにせよ、このバッチ②の例（図 11、15）で発見出来たのが、(f)サブマイクロカプセルの唯一のTEM観察例となった。しかし他の典型的生成物(a)～(e)、(g)に関しては、存在量の多い少ないの違いはあっても、多くのアーク試験バッチで複数回にわたり存在が確認された。

図11下部に写っているカーボンナノカプセルのクラスター部分について、拡大したTEM像を図13に示す。図13には確認できる範囲で数十個のナノカプセルが存在し、粒径数十nmの内包カーボンナノカプセルと空のカーボンナノカプセルが混在して写っていることがわかった。そこではランタンカーバイドを内包しているナノカプセルが主成分で、空のナノカプセルが混合し、ナノカプセル以外の物質は全くと言って良いほど含まれていないことが判った。さらに、図13の右端に写っている内包ナノカプセルに着目して拡大した高分解能TEM写真を図14に示す。この写真より、このカプセルは26層の閉じたグラフェンからなり、その中心空洞にランタンカーバイド単結晶を内包していること

はっきり確認できた。内包物質とそれを包むグラフェン層の間に中間層は全く観察されなかった。この形態と大きさは、1993 年に初めて報告[Tomita *et al.,* 1993]されたカーボンナノカプセルと同じものである。全体としてバッチ②で見られたカーボンナノカプセルは、ランタンカーバイドを内包しているものが多く、同様の傾向はバッチ①、③においても観察された。

なおこれらのナノカプセルクラスターはどの部分を見ても均一で、ここで観察されているクラスターよりもずっと大きな固まり（おそらく mm サイズかそれ以上）から、TEM 観察が可能な大きさまで小さく砕けた一部分が、観察されていると予想できる。実際、バッチ②サンプルの超低分解能 TEM 観察を行うと、カーボンナノカプセルのバルク固まりらしいものの中に水酸化ランタンのマイクロ粒子やグラファイト結晶が埋まっている大きな固まり状のものが、大量に存在していることが観察された。同様のカーボンナノカプセルバルク固まりは、バッチ①、③のサンプル中にも多く見られ、これらが典型的な産状と考えられた。

次に図 11 の上部に写っているサブマイクロカプセルの拡大写真を、図 15 に示す。図 13 で観察されたナノカプセルは粒径 20～50 nm 程度のものが多かったが、このカプセルは名前で示される通り 100～数百 nm に及ぶ大きさを持つ。そして観察できた範囲では、内部に大きなランタンカーバイド結晶 LaC_2（図 15 で、矢印で示したコントラストの高い部分）を内包しているものがほとんどであった。これほど大きなカーバイド結晶がグラフェンで厚く厚く取り囲まれている例はバッチ②だけで、他のバッチからのサンプルでは観察できなかった。この部分の EDX スペクトルを測定すると、ランタンと炭素のピークは存在するが酸素のピークが無く、ここに内包された物質がランタンカーバイドであることが確認された（図 16）。またこのランタンカーバイドを包んでいるカプセルの殻部分だけで厚さ数十 nm あり、拡大すると発達したグラファイトシートが 100 層を越えて積層しているのか確認出来た（図 17 参照）。このサブマイクロカプセルは、ナノカプセルのサイズを一桁大きくしたものだが、サブマイクロカプセル同士、ナノカプセル同士で互いに集合したクラスターが別々に見られる例ばかりで、２種類が混ざりあって共存している例は無かった。（図 11 のように多くの典型的生成物が同じ TEM 写真視野内に見える例は極めて稀で、乳鉢による磨り潰しとアルコール分散に伴うサンプルの混合による偶然の産物であることに注意する必要がある。）

図 11 から図 15 までの TEM 写真は、全てランタン濃度 1.45atom%の例であったが、次にランタン濃度 0.65atom%の試験例について示す。図 18 に、バッチ④の陰極堆積物芯部分について、高分解能 TEM 写真を示す（倍率は図 13 の場合と同じ）。ここには、薄いグラファイトシート上に散在するカーボンナノカプセルが写っている。多くのナノカプセルはランタンカーバイドを内包していて、グラファイトシート上にほぼ孤立して散在した状態で見つかった。また別の視野では、ナノカプセルがクラスターを形成している例も観察された。バッチ④のサンプルは、観察した多くの例でナノカプセルとグラファイトシートが主生成物であった。また多層カーボンナノチューブに関しては、図 18 で観察されなかっただけで無く、１例を除いてバッチ④のほとんど全てのサンプルにおいて、確認することが出来なかった。図 18 の上部に写っている典型的な内包カーボンナノカプセル２つを、拡大して図 19 に示す。どちらのカプセルも径 30nm ほどで、11 層のグラフェンからなる多角形の空洞にランタンカーバイド結晶が内包され、一部空洞が残されていることが確認できる。このように、図 19 は典型的

な内包カーボンナノカプセル構造を示している。

これまでのバッチ①から④は、カーボンナノカプセルが陰極堆積物芯部分の主要な構成成分であったが、全く異なる状況を示す例を次に示す。図 20 は、アーク試験バッチ⑥で生成した陰極堆積物の芯を、低倍率 TEM で観察した典型的な例である。このサンプルは、ほとんどがグラファイトシートと、水酸化ランタン $La(OH)_3$ のマイクロ粒子から構成されており、これが陰極堆積物の主成分であった。なお大きく厚いグラファイト結晶は電子線が透過しないので、TEM では直接観察できないが、サンプルを乳鉢で粉砕する工程でそこから生じたグラファイトシートは容易に観察される。これは、グラファイト化した材料炭素を TEM 観察する際に通常見られる現象である。したがってグラファイトシートが観察された場合は、より大きなグラファイト結晶の存在を想定しなければならない。また水酸化ランタンのマイクロ粒子はここに示したような 1μm を越える大型のものが支配的であった。カーボンナノカプセルが集まったクラスターやカーボンナノチューブは、図 20 の視野で見つからないだけではなく、観察したどのバッチ⑥のサンプルの中にも、見つけることが出来なかった。ただしカーボンナノカプセル自身は全く見つからないわけではなく、少量ではあるが、グラファイトシート表面に分散して存在しているのを確認した。図 21 は、図 20 のグラファイトシートの一部を拡大したもので、図 20 に写る視野内では、この部分のほかではナノカプセルを見つけられなかった。図 21 の右上四半分をさらに拡大した写真を図 22 に示す。写真上部に径 200 nm ほどのグラファイト結晶があり、またシート上に多くのカーボンナノカプセルが観察された。このナノカプセルは平均径が 10～20 nm と小さく、またグラフェン層数も 2～8 層とこれまで観察してきたものに比べて薄い傾向が見られた(図 23)。またナノカプセル全体を見渡すと、ランタンカーバイドを内包しているものより空のものが目立ち、バッチ①～④で観察されたナノカプセル群とは、明らかに様相が異なっていた。バッチ⑤については TEM 写真を省略するが、その結果はバッチ④と⑥の中間的な様相を示すほか、多層カーボンナノチューブを比較的多く含む部分が一部で観察された。

3．4　陰極堆積物のTGAによるキャラクタリゼーション

前項3．3で用いたTEM写真観察、ED測定、EDXスペクトル測定は、電子線が当たっている箇所の個別情報が得られる観測手段である。均一な試料を測定する際には問題がないが、不均一な試料を測定する場合、「木を見て森を見ず」のことわざどおり、一箇所の観測視野から全体の情報を得ることは困難になる。したがってサンプル全体を評価するためには、観測視野や測定部位を増やすなど、様々な工夫が必要である。また、TEM写真はあくまでサンプルの二次元情報であり、そこから内包という三次元の現象を断定的に言うことが出来るのか、という本質的な問題がどうしても残る。これを克服するためには、別次元の情報が必要になる。ところでTGAは、これらTEM/ED/EDXとは全く性質が異なる分析手段である。今回のように酸化反応を伴うTGA分析では、サンプルの反応結果を反映した重量変化が得られるが、これは明らかにサンプル全体の平均情報である。そのため、TGA分析とTEM/ED/EDX測定をうまく組み合わせることが出来れば、混合物であるサンプルの全体情報と各成分の個別情報が得られることとなり、より正確で詳細な評価ができると期待される。

ランタンカーバイド内包ナノカプセルがほとんど生成していないことがTEM観察から予想されたバッチ⑥について、その陰極堆積物の芯部分を白金パンに9.12 mg取って乾燥空気中でTGA分析した。その結果を図24に示す。このサンプルは、500℃あたりまで比較的なだらかな重量減少を示し、その後800℃までに急に重量が減少して、最後に20数パーセントの白い不燃物（ランタン酸化物La_2O_3である）を残した。はじめの500℃までの重量減少は、TEM観察とEDX分析によりバッチ⑥の陰極堆積物に大量に含まれることが確認されたランタン水酸化物$La(OH)_3$が原因で、その脱水反応によるものと帰属された。また500～800℃までの重量減少の様子は、普通の炭素材料（例えば電極の炭素材T-4）のTGA分析の結果とよく似たものであり、グラファイトの燃焼によるものと帰属された。したがって図24に示した例は、ランタン水酸化物とグラファイトを主な成分として含む混合物サンプルの、典型的なTGA分析チャートということになる。

次の例として、ランタンカーバイド内包ナノカプセルが多く生成しているバッチ③について、その陰極堆積物の芯部分を白金パンに9.64 mg取って乾燥空気中でTG測定した結果を、図25に示す。この試料はバッチ⑥の結果とは異なり、500℃までにそれほど大きな重量減少を示さなかった。これは水酸化ランタン$La(OH)_3$の含有が少ないことに対応すると考えられる。このバッチ③のサンプルに特徴的なことは、昇温開始後約50 min辺り、サンプル温度約500℃から起こった約25 %に及ぶ極めて急激な重量減少であった。さらに特異的なのはこの時の高い発熱と急激な温度変化で、昇温速度一定の設定にもかかわらず、550℃あたりまで急な温度の上昇が起こり、その後急降下して定常昇温ライン上に復帰するという“異常昇温現象”が観測された。図25のTGA分析チャートの横軸に、通常使われる温度ではなく時間を用いた理由は、この異常昇温の経緯を示すためである。なお、炭素100%の単なるカーボンナノカプセルを含む試料について同様のTGA分析を行っても、この種の高い発熱と異常昇温現象は全く観測されなかった。

この高い発熱と異常昇温現象は、ランタンカーバイドの急激な酸化反応によるものと解釈できる。つまり、カーボンナノカプセルに内包され保護されているランタンカーバイドナノ結晶は、酸素と接

触出来ないために500℃付近まで酸化されずにそのまま生き残ってきたが、500℃を越えたある時点で酸化によってカプセルに穴が開いて、はじめて酸素と接触して急激にカーバイドの酸化が進行する、というシナリオを考えることが出来る。このシナリオを仮定して初めて、図25のような大きな発熱と異常昇温現象を説明することが可能になる。このシナリオは、後にTEM観察により正しいことが確認された（３．５参照)。なおこのシナリオによると、ある温度に達するまで、グラフェン多重層に内包されたランタンカーバイドは、酸素分子の攻撃から完璧に遮蔽され、保護されていることになる。このようなグラフェンの気体分子不透過性は、ヘリウム内包フラーレン He@C_{60} におけるフラーレン殻 C_{60} のヘリウム不透過性に共通するものである[Shimshi, *et al.*, 1996]。

ところで、ランタンカーバイドの酸化反応は次式(５)に従うが、この反応が左辺から右辺に進んでも、固体(s)に関しては実質的に質量変化が起こらないことに注意する必要がある：

$$4LaC_2(s) + 11O_2(g) = 2La_2O_3(s) + 8CO_2(g), \tag{5}$$

この反応は極めて大きな発熱を伴う反応である[Pialoux, 1988]。TGA分析チャート（図25）における500～550℃の高い発熱は、この反応に帰属させることが出来る。反応前後で固体成分(s)の質量を比較すると、左辺は4x(139+12x2)=652、右辺は2x(139x2+16x3)=652で全く同じになるため、ランタンカーバイドの酸化・燃焼反応は、反応の前後で固体成分においては、質量の増減を生じないことがわかる。それでは、バッチ③サンプルのTGA分析チャート（図25）で観察された、異常昇温現象に伴って発生した急激な質量減少は、何に起因するのであろうか。その原因としては炭素の酸化以外に考えられないが、500～550℃の低温で炭素がこのような酸化挙動を示す例は無い。この急激な質量減少の解釈もまた、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化シナリオに関連して解釈することが出来る。この場合では、ランタンカーバイドの酸化反応が、通常の空気中での酸化温度（100℃以下で完了すると思われる）よりもかなり高温側の500℃で起こったことが重要である。ため、酸化反応は急激でかつ発熱が短時間に集中したために、その内包ナノカプセル周辺では局所的に急激な温度上昇が起こったはずである。その最高温度は、TGA測定で示されたサンプルの平均温度よりも高く、この温度がグラファイトの酸化温度約700℃に達した場合には、カーボンナノカプセルを形成するグラフェン層など周囲の炭素の酸化を促進して、急激な重量減少を引き起こす可能性は十分にある。この仮説は、３．５でTEM観察により正しいことが確認された。図25では700℃付近で２回目の大きな質量減少が観測されたが、これは残ったグラファイト成分の酸化によるもので、バッチ⑥のTGA分析チャート（図24）の同じ温度で見られた現象と同じものと解釈された。バッチ③に限らず、バッチ①、②、④の陰極堆積物芯部分から取ったサンプルでは、多くのTGA分析チャートが図25と同様の異常昇温現象を示した。これらの異常昇温現象の有無について、まとめて表２の14行に示した。異常昇温現象の開始温度は、多少のばらつきはあったがバッチ①～④のどの例でも500～550℃であった。また異常昇温現象をはっきりと示さない場合でも、バッチ①～④のサンプルは常に、500～600℃でDTG（重量変化の時間微分）とDTA（発熱変化の時間微分）がピークを示し、グラファイト成分本来の酸化に伴う700℃付近のピークとあわせて２つのピークを持つという極めて特徴的な結果を示した（図24を参

照)。

ところでバッチ⑥のサンプルには、3．2で述べたようにランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが少量ではあるが含まれていることが、TEM 観察（図 21～23）により判明している。それにもかかわらず、バッチ⑥の TGA 分析チャート（図 24）がバッチ①、②、③、④のものと異なる理由は、どこにあるのであろうか。その理由は、内包カーボンナノカプセルの含有量、より正確に言うと、そのカプセルに含まれるランタンカーバイド（LaC_2）の含有量にあり、これが不十分であったためと考えられる。つまりバッチ⑥では、サンプルの局所的で十分な昇温を可能にするだけの LaC_2 含有量に足りなかったため、図 24 の TGA 分析チャートに異常昇温ピークが出なかったという解釈で、TEM 観察と TGA 分析の結果を矛盾無く説明することができる。バッチ⑥から得られたサンプルでは図 24 と同様の TGA 分析結果が常に観測されたが、バッチ⑤からのサンプルでもまれに観測された。内包カーボンナノカプセルの含有量が中間的なバッチ⑤のサンプルについて TGA 分析を複数回行ったところ、500～550℃近辺での異常昇温現象を示す場合と示さない場合があったが、DTG/DTA（質量変化の時間微分／熱収支の時間微分）曲線ではほぼ常に 500～550℃と 700℃付近の2箇所にピークを示すことが判明した。また、TEM 観察から内包カーボンナノカプセルの含有量が多いことが予想されていたバッチ①、②、③の場合、その TGA 分析チャートに現れる異常昇温ピークは大きく、また同時に観察される重量減少の幅も大きいことがわかった。このことは、サンプルに含まれているランタンカーバイド量が多いこと、つまりそれを内包したカーボンナノカプセルがより多く含まれていることに対応するものである。したがって、TGA 分析における温度範囲 500～600℃の質量減少幅の大きさは、ランタンカーバイド内包ナノカプセルの量を反映している可能性が高い。表２の最下段に、各バッチについてこの質量減少幅の平均的な値をまとめて示した。この値はバッチ①～④で全て 20 %以上を示したのとは対照的に、バッチ⑤では 12 %、バッチ⑥では 8 %であった。

これらの結果は、多くの TEM 観察から導かれた陰極堆積物中でのランタンカーバイド内包ナノカプセルの含有量を見積もった結果とよく一致し、TGA 分析の結果が TEM 観察の結果と矛盾しないことが確認出来た。

3．5　ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化シナリオの検証

炭素より圧倒的に酸化し易いカーバイドを内包したカーボンナノカプセルは、どのように酸化するのであろうか。ここでは、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが酸化する前後の様子をTEM観察し、3．4で提案した酸化シナリオの検証を行う。ランタンカーバイド内包ナノカプセルを最初に発見したRuoffらは、彼らが取得した特許の中で次のような酸化挙動を示している：多層グラフェンからなるカーボンナノカプセルは、酸素を含む環境下500～600℃で処理すると、表面のグラフェン一層ごとに順番に酸化で失われてゆくため、グラフェン層数が減少してナノカプセルの径がだんだん小さくなり、徐々に酸化が進んで行く[Ruoff, *et al.,* 1994]。この仮説は、3．4で実験結果を説明するために仮定した、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化シナリオとは異なる。どちらが正しいのであろうか。これを確認するため、乾燥空気中でランタンカーバイド内包ナノカプセルのTGA分析を行い、設定サンプル温度が(ｉ) 460 ℃、(ⅱ) 500 ℃、(ⅲ) 520 ℃、(ⅳ) 540 ℃、(ｖ) 580 ℃の各温度を示した時に昇温を止めて急冷したサンプルについて、それぞれTEM観察を行った。

図26は、バッチ④の陰極堆積物の芯部分について、空気中580℃までの熱処理を行ったサンプル(ｖ)の典型的なTEM像である。このサンプルもまた500～550℃付近で図25と同様の異常昇温現象を示したが、その現象が治まった直後のサンプルである。サンプル(ｖ)では、グラファイトシート、グラファイト結晶、酸化ランタン La_2O_3 のナノ結晶、および酸化によるダメージにより壁に穴が開いたカーボンナノカプセルの残骸等が多く観察され、健全な内包カーボンナノカプセル構造は全く観察されなかった（図26)。ここで重要な点は、この580℃熱処理後サンプル(ｖ)においては、ランタンカーバイド内包ナノカプセルはもちろん、いかなる形であってもランタンカーバイドが全く観察されなかった点である。さらに、熱処理前に見られた空のカーボンナノカプセルも熱処理後はほとんど見られず、カーボンナノカプセルの残骸のほかは、熱処理前はほとんど目立たなかった多層ナノチューブやマイクロメートルサイズのグラファイト結晶など、どちらかと言うと大きく酸化しにくい炭素構造が少量観察されたのみであった。

サンプル(ｖ)に見られる酸化ランタン La_2O_3 のナノ結晶は、孤立しているものについては、ほぼ球状のものが多かった。また、ランタン水酸化物 $La(OH)_3$ は、サンプル(ｖ)においては全く発見することができなかった（なお、ランタン酸化物とランタン水酸化物の区別については後述)。この酸化物結晶は、しばしば図26のように数珠状に連なる形、またはクラスター状にかたまった形で観察された。これらの酸化物はそのサイズと形状から、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルのクラスターが燃焼して、カプセル炭素部分が全て失われた残骸であると推定された。高分解能でTEM観察すると、このランタン酸化物は常に明らかな結晶格子像を示すので（図27)、これまでに観察された結晶性の乏しい、かつ電子線照射によるダメージが著しいランタン水酸化物 $La(OH)_3$ 粒子と、容易に区別ができた。

次にサンプル(ｖ)中で多数観察された、内包カーボンナノカプセルの残骸と思われる穴あきカーボンナノカプセルの高分解TEM像を、図28に示す。この穴あきカーボンナノカプセルは径80 nmほどで、ナノカプセルとしては大きな部類に入る。図28を見ると、この多角形の上部1辺が消失して大き

な穴が開いていることがわかる。消失した１辺のほかのカプセル部分には、あまり大きな変化は見られず、グラフェン層数が酸化によって減少している様子も見られなかった。同様の結果は、多く穴あきカーボンナノカプセルで観察された。このように、内包ナノカプセルの酸化によるダメージはカプセルの一部に集中して生じている傾向があり、このことから酸化は表面から一層づつ徐々に進むのではなく、カプセルの特定の箇所に集中して表面から内部まで一気に生じているらしい事がわかった。

また図 28 の穴あきカーボンナノカプセルの底には、酸化ランタン La_2O_3 の結晶が残っていた。この結晶について EDX 測定を行うと、サンプルグリッド由来の銅と下地の炭素のほかに、ランタンと酸素のピークが観測された（図 29）。この EDX スペクトルでは、酸素ピークのランタンに対する相対強度がランタン水酸化物 $La(OH)_3$ の場合（図 12）よりかなり低く、La_2O_3 の化学組成を反映して酸素ピークが低めに観測されることが判った。これらの結果から、EDX スペクトルと TEM 観察を組み合わせると、水酸化ランタン $La(OH)_3$ と酸化ランタン La_2O_3 の区別が容易に行えることがわかった。

次に異常昇温現象が起こっている最中 540℃で TGA 分析を止めて急冷したサンプル(iv)について TEM 観察を行うと、サンプル(v)と同じくランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが急酸化した各種の残骸に加え、サンプル(v)では全く見られなかったダメージの全く無いランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが、少量ではあるが観察された。ここで観察されたランタンカーバイド内包ナノカプセルに関しては、グラフェン層数が減少している様子などの違いは特に感じられなかった。なお重要な点を確認しておくが、内包ナノカプセルの構造を保ったまま内包物がカーバイドから酸化物に変化している例は、一つも見つけることが出来なかったことを付記しておく。

このダメージの無いランタンカーバイド内包ナノカプセルの割合は、熱処理温度 540℃のサンプル(iv)ではごく少量であったが、熱処理温度 520℃のサンプル(iii)で急に増加し、(ii)では(iii)と変わらない程度存在していることがわかった。無傷のランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの存在が低温処理サンプルほど増加してゆくことと対照的に、カーボンナノカプセルの残骸とされる穴あきカーボンナノカプセルや酸化ランタン La_2O_3 ナノ粒子などの量が減少して行くことが観察された。そしてサンプル(i)では、もはやカーボンナノカプセルの残骸とされる物質は観察されず、ほぼ熱処理していないサンプルと変わらない結果が得られた。これらの結果を表３にまとめて示した。

表３から、熱処理温度 520℃以下のサンプル(i)、(ii)、(iii)と、540℃以上のサンプル(iv)、(v)の間に、大きな組成の違いが生じている事がわかる。この 540℃は、異常昇温現象がほぼ終了する温度にあたる。内包カーボンナノカプセル、空のカーボンナノカプセル、ナノカプセルのクラスターは、この温度を境にそれより高温で処理したサンプルにおいて失われ、代わりに穴あきカーボンナノカプセル、酸化ランタン La_2O_3 のナノ粒子およびそのクラスターが生成してくることが判る。つまり、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルとそれらのクラスターは 540℃までに第一段階の酸化がほぼ終了して、穴あきカーボンナノカプセル、La_2O_3 ナノ粒子、およびそれらのクラスターに変わることが確認出来た。（なお第二段階の酸化としては、第一段階で残った穴あきカーボンナノカプセル類の 700℃付近における酸化消失を想定している。）なお表３において熱処理温度 540℃以上で顕在化してくるグラファイトシートに関しては、熱処理により新たに生成してきたわけではなく、熱処理前から元のサンプルに含まれていたものが酸化を生き残り、他のものが酸化で無くなって目立つようになっ

たものであると考えられる。これらの観察結果から、500～550℃付近における異常昇温現象は、ランタンカーバイド内包フラーレンの急酸化が原因であるとした仮説が正しいことが確認出来た。

最後に、3．5で確認したことをまとめると、以下のようになる：
陰極堆積物から採取したランタンカーバイド内包ナノカプセルに関して、
(1)ランタンカーバイド内包ナノカプセルは、空気中で580℃までに酸化する。
(2)このランタンカーバイド内包ナノカプセルの空気中での酸化では、カーボンナノカプセルに内包され保護されているランタンカーバイド結晶が、酸素と接触出来ないために500℃付近まで酸化されずにそのまま保持されているが、500℃を越えたある時点で酸化によってカーボンナノカプセルに穴が開いて、はじめて酸素と接触するため急激にカーバイドの酸化が進行する。
(3)内包されていたランタンカーバイドLaC_2のナノ結晶は、急激に酸化されてLa_2O_3ナノ結晶に変わるが、この時に短時間で大きく発熱するため、局所的に大きな昇温現象を伴う。
(4)酸化による発熱でナノカプセル周辺は局所的に高温になり、周辺のグラファイト成分が酸化して急激な質量減少が起こる場合がある。

陰極堆積物に含まれるグラフェン多重層に囲まれたランタンカーバイドのナノ粒子（ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセル）を空気中で加熱すると、500℃近くまで酸化せず安定に保持されることがわかった。ランタンカーバイドの高い酸化反応性を考えると、これは驚くべき耐酸化性である。この耐性が生ずるメカニズムは、ランタンカーバイドナノ結晶を密閉している炭素殻：多重グラフェンによる遮蔽効果である。したがって、内包カーボンナノカプセルには内包物を外部の攻撃から遮蔽して安定に保持する機能があることが、実験的にも初めて確認出来たということが出来る。

3．6　考察とまとめ

表2に、3．2から3．5までのTEM、ED、EDX、TGAの結果をすべて取りまとめて、実験条件とともに示してある。この表でまず注目されることは、陰極堆積物中の水酸化ランタン粒子（11行）とグラファイト結晶／シート（12行）の多寡に、正の相関が見られることである。そして、水酸化ランタンとグラファイトシートの存在量が多い試験バッチでは、内包ナノカプセル（8行）やナノカプセルクラスター（10行）が少なく、逆に水酸化ランタンとグラファイトシートの存在量が少ない試験バッチでは、内包ナノカプセルやナノカプセルクラスターがたくさん存在する、いわゆる逆相関が観察されることが極めて重要な点である。これらの相関は、アーク放電に伴う蒸発によって陽極を構成するランタンと炭素が、最終的にどんな生成物に変換されたかについて、試験バッチごとの違いを示していると思われる。

まずランタンについては、アーク放電によって大部分がナノメートルサイズのカーバイド微結晶となってカーボンナノカプセルに内包された例が、バッチ①、②、③と思われる。同時に蒸発した炭素の大部分はナノカプセルの形成に費やされ、残りの炭素とともに固まって陰極堆積物を形成したと考えられる。一方バッチ⑥の場合、ランタンは炭素と分離してマイクロメートルサイズの剥き出しのカーバイド塊に成長し、別に分離した炭素はナノカプセルを形成せず主にグラファイト結晶として成長して、これらが集まって陰極堆積物を形成したと考えられる。バッチ⑥のTEM観察において、大量の水酸化ランタンマイクロ粒子やグラファイト結晶が多く観察されたのはこのためであると解釈できる。そのほか、グラファイトシートが多く見られたのは、これらグラファイト結晶の破片が観察されたためである。バッチ④の状況はランタン濃度が高いバッチ①、②、③に近く、内包ナノカプセルの生成が卓越した条件と考えられる。またバッチ⑤は、バッチ④と⑥の中間と考えることが出来る。なおここでの議論では、陰極堆積物と同時に生成するフラーレン煤については、あえて除外して考察した。

バッチ④、⑤、⑥の違いは、電流密度つまりアーク放電の電流の大きさだけであるから、直感的にこの違いは何かの温度、例えばアーク放電の温度に関係しているのではないかと予想できる。実はこの後の陰極堆積物の評価実験により、この違いはアーク放電温度に直接関係しているのではなく、陰極堆積物の温度履歴に関係していると考えられることが明らかになった（このあと4章で詳述)。陰極堆積物の温度が高いほど、その表面に凝縮・固化する際にランタンと炭素の分離が促進されて、その結果として内包カーボンナノカプセルの生成が抑制されると考えられる。また分離した物質は、それぞれ純粋なランタンカーバイドとグラファイト結晶としてそれぞれ成長して、陰極堆積物の組織が決まると考えられる。したがって、ナノカプセルをほとんど含まず、逆に大量のランタンカーバイド結晶（TEM観察時には、空気中の水分と反応してランタン水酸化物粒子として観察された）やグラファイト結晶を多く含むバッチ⑥の陰極堆積物は、陽極から蒸発したランタンと炭素が、高いアーク電流によって生じた高温環境を経て処理され、ランタンと炭素の分離が進んだ結果、生成したものにほかならないと考えている。

しかし以上の説明では、内包ナノカプセルが少ないバッチ⑥と同じアーク電流条件で放電試験を

行ったバッチ③の場合に、なぜ内包ナノカプセルが多く存在するのかについて、追加説明を要する。その説明としては、ランタン酸化物濃度の高いバッチ③では、反応式(4)で示される吸熱反応の効果が⑥より大きく及んだため、陰極堆積物温度が低く抑えられた可能性を挙げることができる。しかしアーク放電時の消費エネルギーと、ランタン酸化物をランタンカーバイドへ変換する際のエネルギーを実際に見積もって比較してみると、後者は前者の１％程度であり、局所的に影響が集中したとしてもほとんど無視できるレベルと考えられることが判った。他の温度低下の説明としては、バッチ③の高いランタン酸化物濃度により、反応式(4)で生成するランタンカーバイド量が増えて、これが陰極堆積物の熱伝導率を高めたためではないかと予想できる。バッチ①～③の陰極堆積物すべてから、ランタンカーバイド内包ナノカプセルが大量に得られた理由は、見積りは難しいが、後者の陰極堆積物の熱伝導率上昇が主に関わっているのではないかと考えている。

ところで希土類カーバイド内包ナノカプセルの"陰極表面成長モデル"に従えば、陽極表面から蒸発したランタンと炭素は、混合した状態のまま陰極表面上で凝縮してランタン－炭素合金微粒子を形成して、これが温度の低下とイオン衝撃からの遮蔽により固化を開始し、内包カーボンナノカプセルを生成すると説明されている[Saito, *et al.*, 1993; 斎藤、ほか 1998, P132]。ただしこのモデルは内包カーボンナノカプセルが単独で成長する場合の説明として成立するが、これらがそのクラスターもしくはそれよりさらに大きな集合状態で得られる理由と関連づけることが難しい。つまりこの陰極表面成長モデルの最大の問題点は、固化を開始する前のランタン－炭素合金微粒子同士が、なぜ液体なのに合体せずに互いに独立したままで内包カーボンナノカプセルに変わるのか、なぜそれらが密集した固まりとして形成されるのか、等について、説得力のある追加説明が難しいところにある。他のナノカプセル成長モデル[例えば Saito, 1995]を採ったとしても、アーク放電で蒸発したものが直接凝集してナノカプセルへ成長したと考える限り、これらの観測結果に対する説明としては難しいと考えられる。このように、既発表の内包カーボンナノカプセルの成長モデルはまだ不完全だが、少なくともナノカプセルが成長するのと同時進行的に、過剰な炭素蒸発成分が一緒に凝縮して、外殻を含む陰極堆積物が形成されると予想される。これが、陰極堆積物のもっともらしい成長シナリオと考えられる。内包カーボンナノカプセルの生成が卓越した条件であるバッチ①、②、③、④の陰極堆積物は、このようなシナリオに沿って生成すると考える事が出来よう。

表２に示された結果およびそこから導かれた以上の考察をまとめると、これまでの実験結果の説明は以下の通りとなる：

（１）陽極のランタン酸化物濃度はナノカプセル生成に大きな影響を与え、ランタン酸化物濃度が高いと：

① ランタン酸化物の還元によるランタンカーバイド量が濃度に比例して増大して、陰極堆積物の熱伝導を高める、

② ①の結果、アーク放電時の陰極堆積物温度が下がり、ランタンと炭素の分離が抑制される、

③ <u>分離せず混合状態で凝縮したランタンと炭素から、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが成長する。</u>

（2）陽極を流れるアーク電流の大きさはナノカプセル生成に大きな影響を与え、電流密度が高いと：

④ より高い陰極堆積物の温度を与える、

⑤ 陰極堆積物上に凝縮するランタンと炭素の分離が促進されて、ランタンと炭素が混合状態で凝縮しなくなる、

⑥ このため、内包カーボンナノカプセルの生成が抑制されて、陰極堆積物に含まれる内包カーボンナノカプセルの量が減少する。

（3）内包カーボンナノカプセルの生成が卓越した試験条件では、陰極堆積物芯部分ではカーボンナノカプセルが集まってほぼ純粋なクラスターを形成し、さらに大きなカーボンナノカプセルの固まりを形成した形で存在している。内包カーボンナノカプセルの生成メカニズムには、この観測事実を含めての説明が求められる。

（4）カーボンナノカプセルの製造に用いられるアーク放電法では、アーク電流値の他にも多くの実験パラメーターが存在するが、これらのパラメーターの多くは、陰極堆積物の温度に影響を与えることで、間接的にカーボンナノカプセルの生成に影響を与えている可能性が高い。

試験の結果、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルを主生成物として大量合成できるような試験条件が確実に存在し、それは、陰極堆積物温度とランタン酸化物濃度の適切なコントロールによって達成されると期待できることが判明した。これにより、副産物として少量生成するだけであった内包カーボンナノカプセルを、試験レベルでは主生成物として大量に生成させることが可能であることが確認出来た。

最後に、TGA 分析は内包カーボンナノカプセルの検出を TEM 観察以外の実験手段で初めて可能にし、またその含有量の評価に役立つ分析法であることが、初めて明らかになった。この意味で、ここまでの研究において、内包カーボンナノカプセルの新たな検出法と評価法を提案できたと考えている。これまでは、内包カーボンナノカプセルに代表される内包型のナノカーボン材料について、内包を確認するには TEM 観察しか評価の手段が無く、また定量性に乏しいという大きな問題があった。今回の新しい評価法提案により、炭素系内包構造体の評価・研究は大きく進むことが期待される。

４． カーボンナノカプセルの偏在とフラーレン煤からの内包カーボンナノカプセル生成

４．１ 陰極堆積物内部におけるカーボンナノカプセルの偏在

前章では、陰極堆積物のTGA分析によるキャラクタリゼーションを広く実施したが、これらの測定を通して、同じ試験バッチから採取したサンプルであっても、内包カーボンナノカプセルの含有量がかなり違う例があることがわかってきた。つまり陰極堆積物の内部で、内包カーボンナノカプセルは均一に分布しているわけではない。この不均一がランダムなものか、または何か意味のあるものかについて調べるため、内包カーボンナノカプセルが比較的豊富に含まれるバッチ③の陰極堆積物について、その様々な箇所からピンポイントでサンプルを取り、そこに含まれる成分とその量をTEM観察とTGA分析により評価した。その結果、カーボンナノカプセルは陰極堆積物の芯の外縁部、つまり硬い外殻の裏側部分にほぼ純粋な形で存在することが、初めて明らかになった。図10には陰極堆積物とそこから外された外殻が裏向きに示されているが、この外殻の裏側の黒い部分が芯の外縁部に対応する。

図30に、バッチ③の陰極堆積物の硬い外殻をはずしてその裏面に付着している軟らかい部分を削り取った粉末サンプルについて、典型的なTEM写真を示す。このサンプルは、ごく少量のグラファイトシートが混在している以外は、ほぼ純粋な内包カーボンナノカプセル及びそのクラスターであることが、複数の視野の詳細な観察により確認された。なお水酸化ランタンや酸化ランタンの結晶と思われるものは、マイクロメートルサイズのものだけでなくナノメートルサイズの小さなものまで、このサンプル中からは全く発見する事が出来なかった。次に、このサンプルの乾燥空気中TGA分析を行った結果を、図31に示す。ランタン水酸化物が観察されないというTEM観察の結果に対応して、このサンプルは500℃までほとんど重量減少を示さなかった。この点に関しては、バッチ③の平均的な陰極堆積物サンプルのTGA分析チャート（図25）と、ほぼ同様の結果が得られた。500℃以上でこのサンプルが示した酸化挙動は極めて特異的あり、いわゆる“異常昇温現象”が大規模に見られるとともに、この発熱が終了する600℃までに全重量の約60％が失われるほどの急激な重量減少を示した。この“異常昇温現象”と急激な重量減少は、３．４において既に議論されたように、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化によると確認された現象である。TEM観察の結果から、図31のTGA分析チャートは、ほぼ「純粋なランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの乾燥空気中における酸化挙動」を示していると結論される。この種のデータが得られたのは、今回の研究がはじめてである。さらにTGA分析を続けると、950℃までにサンプルの炭素成分は全て酸化してガス化し、初期重量の約20％にあたるランタン酸化物La_2O_3が固体として残った。TGA分析前のサンプル中には水酸化ランタン／酸化ランタンが全く観察されなかったので、最終的に残ったランタン酸化物は、全て内包されたランタンカーバイドに由来すると考えられる。この事実を基にランタンカーバイドの酸化反応(5)を考慮して計算すると、TGA分析に用いたこの内包ナノカプセルのサンプルは約20 wt%のランタンカーバイドをナノカプセル空洞に内包していたと評価できる。なおバッチ③から得られた陰極堆積物のTGA分析チャート（図25）が、この純粋な内包カーボンナノカプセルのチャート（図31）と、水

酸化ランタン／グラファイト結晶混合物のチャート（図 24）の、双方のチャートの特徴を併せた中間的なものである点は、TEM 観察から得られたバッチ③に含まれる成分構成と良く一致する結果であると言える。

ここで、陰極堆積物内部のナノカプセル分布に話を戻す。ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの純度は外殻の裏側（芯の最外縁部にあたる部分）が最も高いが、陰極堆積物の中心部では逆に減少して、代わりにグラファイト結晶やランタンカーバイドマイクロ粒子（すぐに湿分と反応するので、TEM 観察時には水酸化ランタンマイクロ粒子として観察された）が増加することが、TEM 観察より明らかになった。このようなカーボンナノカプセルやグラファイト結晶／ランタンカーバイドマイクロ粒子の系統的な分布は、内包カーボンナノカプセルの生成が卓越した陰極堆積物に関して常に観察される現象であることが、複数の陰極堆積物の評価から判明した。同様な現象は、純粋な炭素電極をアーク放電の陽極として使用した場合でも、陰極堆積物中の空のカーボンナノカプセル分布に関して観察されることがわかった。では、なぜこのような分布が存在するのであろうか。この現象は、陰極堆積物の生成を含めた、ナノカプセルの生成メカニズムと関係付けて説明されるべきものであると考えられる。

前項で判明した陰極堆積物内部における内包カーボンナノカプセルとグラファイト結晶／ランタンカーバイドマイクロ粒子の分布の変遷は、３．３においてアーク放電バッチ④、⑤、⑥の陰極堆積物に含まれる各成分の変遷において観察された関係と、極めて相似した関係であることがわかる。つまり、バッチ④、⑤、⑥の陰極堆積物で見られたように、アーク放電の電流密度が低くて陰極堆積物が低温の場合には内包ナノカプセルの生成が卓越し、電流密度が高くて高温の場合にはグラファイト結晶／ランタンカーバイドマイクロ粒子の生成が卓越する。これらの関係と同様に、輻射による放熱や雰囲気ガスの接触による冷却効果が期待できる陰極堆積物の表面近くは低温なので、ランタンと炭素が分離せずに凝縮するため内包ナノカプセルの生成が卓越し、アーク放電の熱が蓄積しやすく放熱が起こりにくいと考えられる陰極堆積物の中心部分は高温で、グラファイト結晶／ランタン水酸化物マイクロ粒子の生成が卓越することが観察されたことになる。これらの結果から予想すると、カーボンナノカプセルの生成には、その熱履歴が大きく関係している可能性があるのではないか、と考えられる。

４．２　カーボンナノカプセルのフラーレン煤起源仮説とその検証実験

４．１の結果は、カーボンナノカプセルの生成に陰極堆積物各部が受けた熱履歴が関係している可能性を示している。さらに内包カーボンナノカプセルの生成が卓越した条件（バッチ①～④）では、陰極堆積物がすべて円筒状（３．３参照）の形状を呈していること、およびアーク放電試験の最中にはその表面にフラーレン煤が常に降り注いでいることを考慮すると、陰極堆積物の成長にはフラーレン煤が何らかのかたちで関わっている可能性があると思われる。言い換えると陰極堆積物は、陽極から蒸発した物質が陰極表面上に直接凝縮して形成された部分ばかりではなく、蒸発した物質がアーク放電の外側で凝縮した物質、つまりフラーレン煤を取り込んで成長している可能性が十分にあると考えられる。以上の二つの可能性を組み合わせると、陰極堆積物に取り込まれたフラーレン煤は、陰極堆積物内部で熱処理を受けている事になる。ではフラーレン煤が熱処理されると、これらはどう変化するのであろうか。

DuPont の研究者らによると、通常のアーク放電法で製造されたガドリニウムを含んだフラーレン煤をアルゴン雰囲気下で 2000℃または 2500℃まで加熱してアニーリングを行うと、その中にグラファイト状炭素に包まれたガドリニウムカーバイドが生成するという注目すべき報告がある[Subramoney, *et al.,* 1994]。ただし、そこから得られた炭素被覆ガドリニウムカーバイド粒子は、通常のカーバイド内包カーボンナノカプセルが示すグラフェンとカーバイド間の空洞を欠いているため、その形態から判断して内包カーボンナノカプセルとは異なるものであると結論されている。この実験報告を参考に、ランタンを含んだフラーレン煤の熱処理を行い、これらがどのような変化を示すか、TEM 観察と TGA 分析を組み合わせて評価を行った。ランタンフラーレン煤は、新たにランタン濃度 1.45atom%La の電極から電流密度 2.1 A/mm^2 でアーク放電試験を行って製造し、すぐに熱処理を行った。熱処理はヘリウムガス雰囲気下で行い、熱処理の温度条件としては(A)熱処理なし、(B)1000℃、(C)1400℃、(D)1800℃、(E)2200℃とした。(A)を除き、熱処理の直前に真空中 800 ℃で 10 min の脱ガス処理を行った。熱処理継続時間は、アーク放電試験の平均的継続時間に合わせ、10 min とした。これらの煤の評価は、３章と同じ方法（TEM、ED、EDX、TGA）を用いた。

4．3　熱処理煤のTEM/ED/EDXによるキャラクタリゼーション

熱処理する前のランタンフラーレン煤(A)について、高分解能TEM写真の代表例を図32に示す。純炭素フラーレン煤に通常見られるアモルファス状の炭素煤は、この写真の視野内では全く見られず、その代わり図32に示されるような、閉じたグラフェン殻またはフラーレン殻の内部にランタンカーバイドと思われる微結晶を隙間無く閉じ込めた構造が、びっしりと積み重なっている状況が累々と観察された。これらの内包カーボンナノカプセルに似た構造の多くは、大きさは径2～10 nmと小さく、グラフェンの層数は最低で1枚、通常は2～6枚程度で、内包物とグラフェン殻が密着していて空隙が全く見られないことが特徴的であった。サンプルの他の視野では、径10 nmを越えるものや、グラフェン層数が10枚程度のものも観測された。これらに内包されているランタン化合物は、結晶格子像を示す場合はランタンカーバイドLaC_2であると推定されたが、小さすぎて結晶化していない場合も多々見受けられた。なお煤全体のEDX測定を行うと、ランタンと炭素に加えて酸素のピークが強く表れ、ランタン酸化物とランタンカーバイドが煤の中に混在していることがわかった。これらのカプセル内包物のひとつに着目して、ピンポイントでのEDX測定を試みたが、サンプルが積み重なっていて孤立したカプセルが存在しないためか、煤全体のEDX測定とほとんど変わらない結果が得られた。

このような形態を示すフラーレン煤の報告は、本研究者の知るところでは、まだ無いと思われる。低分解能TEMでは一見アモルファス状に見えるランタンフラーレン煤であっても、高分解能で観察するとこのように極めて複雑な構造をしていることがはじめて判った。なお、ランタンフラーレン煤の均一性はそれほど高くはなくて、視野によっては構造性の低い半アモルファス煤の性状を示す部分や、中間的な形態を示す煤も少量ながら含まれている事が観察された。なお、そのような半アモルファス煤に対してEDX測定を行うと、決まってランタン元素がほとんど含まれていないという結果が得られる結果となった。この結果は、ランタンフラーレン煤の構造化にランタンの存在が強く関わっており、ランタンによる触媒黒鉛化効果[稲垣道夫、1985]の現れであると解釈できることがわかった。

図33に、1400℃熱処理の煤(C)の高分解能TEM写真の例を示す。この温度で処理した煤は、処理前の煤と2つの点で大きく違った様相を示した。第一の相違点は、全体的に炭素の組織化がすすみ、乱雑だったグラフェンがまとまってグラファイト構造を形成し始めている様子が観察されたことである。それとともに、量的には少ないが径5～20 nm前後の小型の内包カーボンナノカプセルがサンプル中に出現したことが、多くの視野で確認された。この小型の内包カーボンナノカプセルのグラフェンは4～10層で、熱処理前の構造に比べグラフェン層数が多いように見えた。図34に、この小型の内包カーボンナノカプセルに内包されている物質のピンポイントEDX測定の結果を示す。このEDXスペクトルから、この内包物が酸素を含んでいないことが判るので、これらの小型カーボンナノカプセルは、ランタンカーバイドを内包していることが判明した。この分析の結果、ランタンフラーレン煤の1400℃熱処理により出現したこの小型のカプセル状物質は、形状からも内包物の組成からも、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルに極めて類似した物質であることが確認された。繰り返すことになるが、陰極堆積物に生成する内包カーボンナノカプセルとの唯一の違いは、内包物とグラフェンの間に明確な空洞が見られない点だけである。ここまでの結果からは詳細なメカニズムはまだは

っきりしないが、おそらくこのやや小ぶりのカプセル状物質は、ランタンフラーレン煤の1400℃熱処理により、その直径とグラフェン層数を増大させながら成長してきた物質である点だけは確かであろう。熱処理前の煤(A)とのもうひとつの大きな相違点は、ランタンフラーレン煤のあちこちに、径20 nm前後のグラフェンに囲まれていない格子模様の特徴的な結晶が、新たに出現した点である（図33)。この結晶のEDX測定から、この結晶が酸化ランタンLa_2O_3であることが判った（図35)。これらの酸化ランタン結晶は、ランタンフラーレン煤全体に広く含まれていた微小なLa_2O_3結晶が、He中1400℃の熱処理に伴い合体成長して出現したものであると考えられる。なお、1000℃熱処理の煤(B)の高分解能TEM像に関しては、熱処理前の煤(A)と煤(C)の中間の傾向が見られる部分もあったが、サンプル自体の視野ごとのばらつきが大きいため、特に明確な違いを確認することが出来なかった。

図36、37に、2200℃熱処理の煤(E)の高分解能TEM写真の例を示す。今回の試験で最高温度（2200℃）で処理したランタンフラーレン煤から、内部空洞が備わって、陰極堆積物由来の内包ナノカプセルと見紛うほどに大きく成長したランタンカーバイド内包ナノカプセルが、数多く見つかった（図36)。この2200℃熱処理では、ランタンフラーレン煤全体として炭素の組織化がさらにすすみ、グラフェン構造の直線化・多角形化に伴って構造内に多くの内部空洞が生じてきたのが特徴と言える。また図37の中央に写っているナノカプセルのように、カーボンナノカプセル同士がグラフェンを外側から共通化してまとまり、合体してひとつになろうとしているように見える極めて興味深い形態が、熱処理煤の至る所で観察された。これらは、ある意味でカーボンナノカプセルの焼結と呼べるかも知れない新しい現象で、その途中の状態が観察されたのは今回が初めてではないかと思われる。

さらに煤(E)のサンプルでは、直径100 nmほどの中実グラファイト結晶（グラファイトナノボール）が煤のいたるところに生成している事が観察された。このグラファイトナノボールに関しては、ほぼ同じ形態のものがガドリニウムフラーレン煤の2000℃及び2500℃熱処理よって生成していることが報告されている[Subramoney, *et al.*, 1994]。なお1400℃熱処理煤(C)のサンプル中でしばしば観察されたランタン酸化物結晶は、2200℃熱処理煤(E)では全く観察されず、これらは2000℃を超えると全て炭化物に変化して、その後、昇華してサンプルから失われた事が確認できた。そのほかにごく少量であるが、煤(E)の中にランタン水酸化物のサブミクロン粒子が観察された。これらの水酸化物は、層数としては少ないが周りに不完全なグラフェン殻を伴っており、ランタンカーバイド内包サブミクロンカプセルの周りにあった薄いグラフェン層が後から壊れて、カーバイドが湿分と反応して生成したものあると思われる。

1800℃熱処理の煤(D)の高分解能TEM像では、炭素およびナノカプセルの構造化に関して、熱処理煤(C)と煤(E)の中間的な傾向が見られた。熱処理煤(D)では、酸化ランタンLa_2O_3結晶の存在が際立っており、1400℃熱処理の煤(C)よりも大きく成長している様子が観察された。また一部ではあるが、酸化ランタン結晶が詳細組成不明の炭化物に変質している途上の様子が観察された。以上の結果を表4にまとめて示した。

煤(E)の観察により、ナノカプセル同士が合体して成長するメカニズムが存在することが、初めて明らかになった。つまりランタンフラーレン煤の熱処理によって、煤の中でカーボンナノカプセル同士の合体が起こっていて、その結果、内包カーボンナノカプセルの大型化とカプセルのグラフェン層

数の増大、さらに内部空洞の形成が起こると考えられる。1400℃熱処理フラーレン煤(C)の中に初めて観察された小さなカーバイド内包ナノカプセル構造は、この融合・合体メカニズムにより、未処理フラーレン煤(A)で観察された小さなナノカプセル構造から成長して来た可能性が極めて高いと思われる。特に、内部空洞を持つ空のカーボンナノカプセルと内部空洞を持たないランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの合体融合により（図 37 中央のカプセルは、まさにこれらの組み合わせである)、内部空洞を持ったランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが生成する可能性が高いと予想される。

ランタンフラーレン煤を He 雰囲気中で高温処理すると、処理温度 2200℃で、部分的ではあるがほぼ完全なランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルが得られることがはじめて明らかになった。またランタンフラーレン煤は、グラフェン層が 1～数枚程度のごく小さなランタンカーバイド内包カーボンナノカプセル構造が積み重なった集合体を含んでいることが明らかになった。そして少なくとも1400℃程度の温度で、この小さなカーボンナノカプセル構造が融合・合体して、より大きく成長することが明らかになった。ここで説明したカーボンナノカプセルの生成モデルは、熱による固相反応ー融合・合体メカニズムが基本であり、小さなカーボンナノカプセルから大きなカーボンナノカプセルへと成長が進むことがはじめて明らかになった。処理温度をさらに上げればカーボンナノカプセルの融合・合体がさらに進み、より大きな内包カーボンナノカプセルが形成されると思われる。直流アーク放電における陰極堆積物表面温度は 3500℃程度と見積もられているので、その温度で処理されたランタンフラーレン煤からは、さらに大きくグラフェン層の厚いカーボンナノカプセルが得られる事が期待される。アーク放電試験バッチ①～⑤の陰極堆積物から、実際にそのような大型の内包カーボンナノカプセルが得られていることは、注目に値する。

したがって、陰極堆積物に取り込まれたフラーレン煤においても、同じようにナノカプセルの融合・合体現象が生じている可能性が高いと思われる。その有力な証拠は、カーボンナノカプセルの合体・融合メカニズムが、TEM により観察されるナノカプセルの集団的生成状況と全く矛盾しないからである。ランタンフラーレン煤から合体・融合メカニズムにより内包ナノカプセルが生成するモデルは、内包ナノカプセルが集団で生成している事実と全く矛盾しない点で、“陰極表面成長モデル”などの他の成長モデルよりも優れており、陰極堆積物内部における内包カーボンナノカプセルの生成の実態に最も近いモデルであると思われる。

なお、過去の実験報告[Subramoney, *et al.*, 1994]では観察されなかった内部空洞を伴った内包カーボンナノカプセルが、今回のフラーレン煤の熱処理試験に限り観察された理由は何であろうか。熱処理条件は今回が He 中 2200℃、Subramoney らの条件が Ar 中 2000 または 2500℃と、大きな違いは認められない。詳しい点は情報が少なく不明だが、Subramoney らの試験で使用したガドリニウムフラーレン煤と今回使用したランタンフラーレン煤の構造の違いが、これに関係している可能性が高いと思われる。

4．4　熱処理煤のTGAによるキャラクタリゼーション

小さな内包カーボンナノカプセル構造が含まれる熱処理前のランタンフラーレン煤(A)の TGA 分析結果を、図 38 に示す。この TGA 分析チャートは、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルに特徴的な“異常昇温現象”とそれに伴う急激な重量減少をセットで示し、TEM で観察された構造：閉じたグラフェン殻またはフラーレン殻の内部にランタンカーバイドと思われる微結晶を隙間無く閉じ込めた構造が、ランタンカーバイド内包ナノカプセルの一員であることを明らかにした。しかし、陰極堆積物に含まれる一般的な内包カーボンナノカプセルに比べると、その昇温開始はずっと低温の259℃で、大きな相違点がある事が判った。同様の異常昇温現象は、熱処理した煤(B)、(C)、(D)、(E)の全てのサンプルで観測された。しかし異常昇温現象の開始温度は全て異なり、それぞれ(B)300℃、(C)355℃、(D)402℃、(E)454℃と、ランタンフラーレン煤の熱処理温度が高くなるほど、高くなる結果が得られた。また熱処理されたランタンフラーレン煤(B)、(C)、(D)、(E)の全てのサンプルで、異常昇温現象と同時に急激な重量減少が観測された。図 39 に、2200℃熱処理の煤(E)の TGA 分析チャートの結果を示す。これらの異常昇温現象の開始温度をまとめて、表４の最下段に示した。

これらの開始温度の違いは、３．４で提案され３．５で確認されたランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの酸化シナリオを一部修正することにより、簡単に説明可能である。この酸化シナリオでは、ある温度に達するまで、グラフェン多重層に内包されたランタンカーバイドは、酸素分子の攻撃から完璧に遮蔽され保護されている。したがって、内包ナノカプセルのグラフェン数が多いほど、その温度が高くなると仮定できるならば、実験結果の説明がつくことになる。なぜなら、ランタンフラーレン煤の熱処理温度が高くなるほど、煤の中に生成するランタンカーバイド内包ナノカプセルのグラフェン層数が増加する事が、TEM 観察により確認されているからである。熱処理によってカーボンナノカプセルの融合・合体が起こり、ナノカプセルカプセルの大型化とグラフェン層数の増大が起こるというメカニズムを、TEM 観察結果とは別の面から支持する結果が、この TGA 分析から得られたことになる。ちなみに、アーク試験バッチ③の陰極堆積物から得られた内包カーボンナノカプセルは、TGA 分析で異常昇温現象の開始温度として約 510℃を示した。ばらつきが見られるが、アーク試験バッチ①、②、③では昇温開始温度は 500～550℃でほぼ一定の値を示したが、これらは表４に示したどの熱処理煤の示す温度よりも高温であった。

表４のランタンフラーレン煤の熱処理温度を横軸に、各熱処理煤の TGA 分析チャートにおける異常昇温現象の開始温度を縦軸にしてグラフ化すると、これら５つのプロットがきれいな直線に乗る事が判った（図 40)。この直線を延長して、陰極堆積物由来のランタンカーバイド内包ナノカプセルが示す異常昇温現象の開始温度 510℃に対応する熱処理温度を読むと、2650℃になる。また逆方向に延長してランタンフラーレン煤の示す同温度 260℃に対応する熱処理温度を見積もると、670℃である事が判った。この種の外挿の意味に議論はあろうが、アーク放電中の陰極側アーク面の温度が 3500℃と見積もられているので、陰極堆積物中でフラーレン煤が受ける熱処理の温度として 2650℃は、至極もっともらしい値と言える。またランタンフラーレン煤の同開始温度 260℃に対応する熱処理温度 670℃は、このフラーレン煤が蒸気から凝縮した時の温度として、もっともらしい値であると思われる。

４．５　考察とまとめ

４．１から４．４までの実験と考察の結果を以下に箇条書きにまとめて示す：

陰極堆積物の詳細な分析から、
(１)温度が低い陰極堆積物表面の外殻の裏に、ほぼ純粋な内包ナノカプセルが得られること、
(２)温度が高い陰極堆積物中心部で、ランタンカーバイドとグラファイト結晶が卓越する。

ランタンフラーレン煤とその He 中熱処理の詳細な分析から、
(３)ランタンカーバイド内包ナノカプセルはランタンフラーレン煤の熱処理により生成すること、
(４)煤中に初めからごく小さなランタンカーバイド内包ナノカプセルが生成していること、
(５)小さなランタンカーバイド内包ナノカプセルや空のナノカプセルが、高温で互いに合体してより大きなものへと成長してゆくこと、
(６)1000～2200℃までの熱処理では温度が高いほど、ランタンカーバイド内包ナノカプセルはより大きくグラフェン層数が多いものが生成すること、
(７)以上の結果、内包カーボンナノカプセルの工業的製法を構築する事が可能となったこと、

陰極堆積物とそこに含まれるランタンカーバイド内包ナノカプセルの生成シナリオに関して、
(８)陰極堆積物に含まれるランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルは、蒸発した陽極成分が陰極表面に凝縮する際に混入したランタンフラーレン煤が起源であり、その熱処理により生成している可能性が高いと考えられること、
(９)陰極堆積物表面から得られる内包ナノカプセルは、フラーレン煤の 2650℃熱処理により生成したと見積もられること。

以上のように、陰極堆積物に含まれるランタンカーバイド内包ナノカプセルは、堆積物が形成される時に混入したランタンフラーレン煤が、熱処理を受けて生成したものであると考えられることが明らかになった。

ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの生成過程が、以上の様に二段階に分かれていることが判明したことは、工学的に極めて重要である。なぜなら各段階を最適化することにより、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの生成効率を飛躍的に増やすことが可能になるからで、これまでのように陰極堆積物に頼らないで、製造工程を設計できる。その方法は以下の通りである：
（第１段階）ランタンを含む炭素のアーク放電により、ランタンフラーレン煤を製造する。
（第２段階）ランタンフラーレン煤をヘリウム雰囲気下 1000～3000℃で処理し、ランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルに変換する。温度と処理時間を制御することで、ナノカプセルの径とグラフェン層数を自在に制御することが出来ると考えられる。

5. HLW 処理技術への応用と今後の課題

核燃料サイクルにおける高レベル放射性廃棄物（HLW）処理・処分の研究は、国内外で様々な観点から行われ、１５年ほど前に種々の検討の結果、ガラス固化技術が選定された。また緩衝材にベントナイトの適用が提唱されたのは、1970 年代終盤である。それ以降技術は年々向上しており、それに伴って地層処分システムの改良・改善が行われてきた。エネルギーの安定確保には、より低コストで効率の良いシステム作りが欠かせないのはもちろんだが、近年は安全のほかに安心の確保もまた重要になってきているからである。

もちろん技術の構築はまだずっと将来のことになると思われるが、炭素系内包構造体の研究が進んできた今なら、ガラス固化技術を用いた地層処分システムと概念レベルで比較できるような、より低コストで優れた地層処分概念が構築できる可能性がある。それは将来的に原子力界の発展につながり、資源や HLW 処分場候補地の少ない我が国のエネルギー事情を救うことになると信じている。選択肢をガラス固化一つだけに留めず、様々な可能性を求めて材料を評価し、新たなシステム概念を検討するのも原子力発電の将来のためには重要と考える。

特に日本列島は変動帯に位置するので地震や火山活動が多いことに加え、降水量の多い温帯モンスーン気候帯にあるため、地下水や温泉が極めて豊富である。ヨーロッパのように、安定な楯状地に地層処分場を建設するのとは、状況が異なる。また、実際に欧米先進国で HLW 等を含む廃棄物の貯蔵施設・処分施設として研究が進められている地域としては、ドイツのアッセ岩塩廃鉱やゴールベン岩塩層の最終処分場、アメリカのヤッカマウンテン乾燥凝灰岩層の貯蔵地、スウェーデンの廃止鉱山を利用したエスポ地下実験室（同様の地下実験室は、カナダ、フィンランド、スイスにもある）、ベルギーの粘土層下に建設されたモル地下実験室、などが知られているが、これらはすべて１億年以上変化を受けなかった地質学的地層にあるという共通の特徴がある[Choppin, *et al.,* 2002]。この種の地質学的地層に乏しい日本の国土において HLW の地層処分を考える時、水による HLW の浸出と移行の可能性は出来るだけ小さくすべき問題である。なぜなら、処分された HLW から人間の生活圏に放射性核種が移行する可能性を考えると、変動帯に固有な地下水、つまり温泉水や熱水が関係するシナリオが最も心配なものだからである。これらのシナリオに対しても万全な備えを持つような新たな地層処分概念の構築は、安心の確保という面からも重要と思われる。

HLW に含まれる元素をカーボンナノカプセルに内包させると、地下の還元環境下において半永久的にカプセル内部に留めることが可能になる。これにより、HLW 固化の目的のひとつである 2)長寿命放射性核種の長期にわたる固定化が、ほぼ確実に達成できることになる。しかし、カーボンナノカプセルはクラスターを形成している場合でもマイクロメートルサイズの超微粒子であり、取り扱う上で大きな問題がある。つまり、カーボンナノカプセルに HLW を内包できただけではまだ不十分で、HLW 固化のもうひとつの目的である 1)廃棄物の固定化を行う必要がある。すなわち何かの方法で、HLW を内包させたカーボンナノカプセルの固定化を行わなければならない。つまりこれを原料として安定な固化体を製造する事が出来れば、放射性核種の半永久的な固定化を固化体レベルで実現できるような新しい処分概念の構築が可能になると期待できる。

ただし概念が構築されたとしても、HLW の処理・処分に利用できる技術として成立させるためには、ガラス固化技術と同レベルの確実性が要求される事になるであろう。例えばそれは、HLW に含まれる各種の元素を、定量的にほぼ 100 %固化体に取り込ませるような技術である。これらの技術が全て確立出来れば、カーボンナノカプセルの利用技術はガラス固化技術と同じ土俵で比較出来るようになると思われる。

６．結言

日本における地層処分を考える場合、変動帯に位置するという日本列島の特殊な地質学的特徴と、降水量が多くそれに伴い地下水が豊富であることを考慮して、HLW 固化体が特別な化学的安定性、特に水や温水の攻撃に対する高い化学的安定性を持つことが望ましい。HLW 固化体から放射性核種が溶出する速度が１０分の１になれば、その環境影響は１０分の１に抑えられ、その結果として安全性が１０倍高くなると考えられるからである。

グラフェンの物理的安定性、および還元条件下における炭素固有の化学的安定性を考慮すると、カーボンナノカプセルという名の炭素系内包構造体は、放射性核種を極めて長期間（たとえば百万年～億年単位）にわたって閉じ込めることが可能で、完璧なバリアとしての機能を持つ可能性がある。さらに、グラファイト並の潤滑性を表面に備えたナノレベルの超微粒子カプセルであることの反映として、小さすぎて機械的に破壊することが困難という特徴をも併せ持っている。この新材料を利用することにより、今までは困難だった放射性核種の半永久的な固定化が、HLW 固化体レベルで実現できるのではないかと期待されている。

そこで本公募型研究では、カーボンナノカプセルを利用した HLW 固化体の概念を構築するために、以下の課題に関する研究を理論的／実験的立場から実施した：

- カーボンナノカプセルの物理的／化学的安定性に関する情報の取得とその実験的検証、
- カーボンナノカプセルの効率的な調製方法など工学的技術情報の取得とその実験的検証、
- 内包カーボンナノカプセルの生成メカニズムの解明と検証。

これらを通して、以下の結論を得た：

（1）カーボンナノカプセルは、FP 核種など HLW に含まれる各種元素について、Rb や Cs を除くとほとんどを内包する見通しがある。
（2）内包カーボンナノカプセルは、内包物を外部の攻撃から遮蔽し、安定に保持することが出来ることを、実験によりはじめて確認した。
（3）内包カーボンナノカプセルの生成には、フラーレン煤が関わっている。その生成メカニズムは内包ナノカプセルの融合・合体である。
（4）副産物として少量生成する内包カーボンナノカプセルを、工学的に大量製造することは可能で、さらに生成メカニズムがほぼ解明されたので、それが達成されるような技術的見通しが十分ある。

７．謝辞

本研究は、筑波大学先端学際領域研究センターの赤阪教授、若原講師、土屋講師、および多くの学生の方々に、アーク放電試験および熱分析試験でお世話になった。また、日立ハイテクの松本氏には、TEM/ED/EDX 測定で、大変にお世話になった。さらに住友ベークライト株式会社の橋爪氏には、レジンバインダーを無償で提供していただいた。ここに深く感謝の意を表する。

８．参考文献

Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., (1981) Nuclear Chemical Engineering, 2nd Ed., 原子力化学工学（第Ⅳ分冊）燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学、11 章、日刊工業新聞社(1984).

Choppin, G. R., Liljenzin, J. O., Rydberg, J., (2002), Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 3rd ed., Elsevier Inc. of 200, Burlington, MA.

Funasaka, H., Sugiyama, K., Sakurai, K., Yamamoto, K., Takahashi, T. (1995), Synthesis of Actinide Carbide Encapsulated within Carbon Nanoparticles, J. Appl. Phys., 78, 5320.

稲垣道夫、(1985)、炭素材料工学、P66、日刊工業新聞社.

稲熊正康、篠原久典、(1999)、プラズマ・核融合学会誌、75 巻 8 号、902.

Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) (2000), Second Progress Report on Research and Development for the Geological Disposal of HLW in Japan-H12: Project to Establish the Specific and technological Basis for HLW disposal in Japan- Chapter III The Geological Environment of Japan, JNC Tech. Rep., JNC TN1410 2000-001.

Khong, A., Jimenez-Vazquez, H. A., Saunders, M., Cross, R. J., Laskin, J., Peres, T., Lifshitz, C., Strongen, R., Smith, A. B., (1998), J. Am. Chem. Soc., 120, 6380.

Kinoshita, K. (1988), Carbon, John Wiley & Sons, New York.

Kratchmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulus, K., Huffman, D. R., (1990), Nature, 347, 354.

Kusunoki, M., Ikuhara, Y., Kon, J., (1995), Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1610.

Majetich, S. A., Scott, J. H., Brunsman, E. M., McHenry, M. E., Nuhfer, N. T., (1994), Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Editors; PV 94-24, 1448.

McHenry, M. E., Subramoney, S., (2000), Synthesis, Structure, and Properties of Carbon Encapsulated Metal Nanoparticles, P851 in Fullerenes ed. by K. M. Kadish, and R. S. Ruoff, John Wiley & Sons, New York.

Pialoux, A. (1988), Etude Thermodynamique et Structurare du Systeme Ce-C-O en Presence de Carbone Libre, J. Less-Common Metals, 143, 219.

Ruoff, R. S., Lorents, D. C., Chan, B., Malhotra, R., Subramoney, S. (1993), Single Crystal Metals Encapsulated in Carbon Nanoparticles, Science, 259, 346.

Ruoff, R. S., Lorents, D. C., Malhotra, R., Dyer, M. J., (1994), U.S. Patent No. 5,547,748(January, 14, 1994)

Saito, Y., Yoshikawa, T., Okuda, M., Ohkouchi, M., Ando, Y., Kasuya, A., Nishina, Y., (1993), Chem., Phys., Lett., 209, 72.

Saito, Y., (1995), Carbon, 33, 989.

斎藤弥八、坂東俊治、(1998) カーボンナノチューブの基礎、コロナ社.

Saunders, M., Jimenez-Vazquez, H. A., Cross, R. J., Mroczkowski, S., Gross, M. L., Giblin, D. E., Polera, R. J., (1994), J. Am. Chem. Soc., 116, 2193.

Sawyer, D. T., Roberts, Jr. (1947), J. L., Experimental Electrochemistry for Chemists, John Wiley, P65.

Shimshi, R., Khong, A., Jiménez-Vázquez, H. A., Cross, R. J., and Saunders, M., (1996), Tetrahedron, 52, 5143.

篠原久典、斎藤弥八、(1997) フラーレンの化学と物理、名古屋大学出版会、P33.

Subramoney, S., Kavelaar, P. V., Ruoff, R. S., Lorents, D. C., Malhotra, R., Kazmer, A. J., (1994), Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials; K. M. Kadish and R. S. Ruoff, Editors; **PV 94-24**, P1498.

Tomita, M., Saito, Y., Hayashi, T. (1993), LaC_2 Encapsulated in Graphitic Nano-Particle, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L280.

Topp, N. E. (1965), Chemistry of the rare-earth elements, Elsevier Publishing Co.

山田恵彦(1995)、カーボンファイバーの科学、内田老鶴圃.

Yamamoto, K., Funasaka, H., Takahashi, T., and Akasaka, T. (1994), Isolation of an ESR-Active Metallofullerene of $La@C_{82}$, J. Phys. Chem., 98, 2008.

表１　使用済み燃料から得られる典型的元素とカーボンナノカプセルへの内包が報告されている元素のまとめ

H 6×10^{-5} *17.3*																	He
Li	Be											B	C 0.088 *0.022*	N	O 67.2 *0*	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 4×10^{-11} *2×10^{-4}*	Ga 9×10^{-10} *0*	Ge 7×10^{-4} *0*	As 2×10^{-4} *0*	Se 0.056 *0.015*	Br 0.022 *0*	Kr 0.36 *183*
Rb 0.35 *8×10^{-7}*	Sr 0.77 *2180*	Y 0.46 *2130*	Zr 3.62 *0.068*	Nb 4×10^{-6} *0.028*	Mo 3.35 *2×10^{-5}*	Tc 0.77 *0.49*	Ru 2.18 *22.2*	Rh 0.47 *22.1*	Rd 1.37 *0.004*	Ag 0.076 *0.007*	Cd 0.13 *1.31*	In 0.003 *0*	Sn 0.096 *0.036*	Sb 0.020 *45.4*	Te 0.48 *11.2*	I 0.24 *0.001*	Xe 5.33 *0*
Cs 2.38 *3230*	Ba 1.73 *2900*		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra 4×10^{-10} *2×10^{-4}*		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

ランタノイド	La 1.22 *0*	Ce 2.37 *6.30*	Pr 1.12 *6.38*	Nd 4.03 *0*	Pm 0.011 *363*	Sm 0.86 *12.0*	Eu 0.13 *228*	Gd 0.12 *5×10^{-5}*	Tb 0.003 *0*	Dy 0.001 *0*	Ho 0.001 *9×10^{-5}*	Er 6×10^{-5} *0*	Tm 6×10^{-8} *9×10^{-7}*	Yb	Lu
アクチノイド	Ac 7×10^{-11} *2×10^{-7}*	Th 8×10^{-5} *0.013*	Pa 4×10^{-7} *0.024*	U 956 *0.067*	Np 0.45 *0.64*	Pu 8.69 *2990*	Am 0.58 *63.4*	Cm 0.013 *39.0*	Bk 4×10^{-14} *2×10^{-9}*	Cf 1×10^{-10} *8×10^{-8}*	Es	Fm	Md	No	Lr

元素記号下の数字は、典型的な加圧水型炉から発生する使用済み核燃料を10年間冷却した場合に発生する元素組成をkg単位（中段）、放射能をTBq単位（イタリック数字）で示した計算値を示す。カーバイド相で主に内包される場合は桃色で、純粋相で内包される場合は水色でセルに着色して、内包報告が有ることを示した。詳細については本文を参照。

表２ 各アーク放電試験バッチの実験条件と結果、並びに TEM 観察から見積もったアーク放電生成物の存在量、および TGA 分析結果のまとめ

アーク放電バッチ No.	①	②	③	④	⑤	⑥
電極の La 濃度(Atom% La)	1.45	1.45	1.45	0.65	0.65	0.65
電流密度[a] (A/mm^2)	1.9	2.1	2.3	1.9	2.1	2.3
蒸発速度 (mg/s)	5	14	17	7	17	30
煤 (wt%)	17	14	36	9	16	31
陰極堆積物 (wt%)	76	80	58	86	79	65
サブマイクロカプセル	X[e]	O[d]	X[e]	X[e]	X[e]	X[e]
内包カーボンナノカプセル	OOO[b]	OOO[b]	OOO[b]	OO[c]	OO[c]	O[d]
空のカーボンナノカプセル	O[d]	O[d]	O[d]	OO[c]	OO[c]	O[d]
ナノカプセルのクラスター	OOO[b]	OOO[b]	OOO[b]	OO[c]	O[d]	X[e]
水酸化ランタン $La(OH)_3$ 粒子	O[d]	O[d]	O[d]	O[d]	OO[c]	OOO[b]
グラファイト結晶／シート	X[e]	O[d]	O[d]	OO[c]	OO[c]	OOO[b]
多層カーボンナノチューブ	X[e]	X[e]	O[d]	O[d]	OO[c]	O[d]
TGA チャートの異常昇温現象	有	有	有	有	有/無	無
500-600℃の重量減少幅(%)	33	21	25	25	12	8

[a] 陽極電極を流れる電流の平均値。本文参照。

[b] OOO は、高い存在確率を示す。低分解能でサンプルのどの視野を見ても常に確認出来るもの。

[c] OO は、中間的な存在確率を示す。

[d] O は、低い存在確率を示す。サンプルを探して１～２回の発見例しかないもの。

[e] X は、サンプルをくまなく探索しても、見つからないもの。

表３　陰極堆積物[a]の乾燥空気中熱処理試験の処理温度とTEM観察から見積もった各種成分の存在量のまとめ

サンプル No.	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
熱処理温度(℃)	**460**	**500**	**520**	**540**	**580**
内包カーボンナノカプセル	OOO[b]	OOO[b]	OO[c]	O[d]	X[e]
空のカーボンナノカプセル	O[d]	O[d]	O[d]	X[e]	X[e]
ナノカプセルのクラスター	OOO[b]	OOO[b]	OOO[b]	O[d]	X[e]
穴あきカーボンナノカプセル	X[e]	O[d]	OO[c]	OOO[b]	OOO[b]
酸化ランタン La_2O_3 ナノ粒子	X[e]	O[d]	OO[c]	OOO[b]	OOO[b]
La_2O_3 ナノ粒子のクラスター	X[e]	X[e]	O[d]	OOO[b]	OOO[b]
グラファイト結晶／シート	O[d]	O[d]	O[d]	OO[c]	OO[c]

[a]電極ランタン濃度 1.45 Atom%La、電流密度 2.3 A/mm^2、He 圧力 300-350 Torr の条件でアーク放電して調製したバッチ③の陰極堆積物から、熱処理用サンプルを取って乾燥空気中で熱処理を行った。詳細は本文参照。

[b]OOO は、高い存在確率を示す。低分解能でサンプルのどの視野を見ても常に確認出来るもの。

[c]OO は、中間的な存在確率を示す。

[d]O は、低い存在確率を示す。サンプルを探して１～２回の発見例しかないもの。

[e]X は、サンプルをくまなく探索しても、見つからないもの。

表４　ランタンフラーレン煤の熱処理試験の処理温度と、TEM 観察から見積もった各種生成物の平均的な性質と存在量、および TGA 分析から得られた異常昇温開始温度のまとめ [a]

サンプル名	A	B	C	D	E
熱処理温度(℃)	無処理	1000	1400	1800	2200
内包ナノカプセルの平均径(nm)	2-10	2-10	5-20	10-20	20-30
内包ナノカプセルの平均層数	2-6	2-6	4-10	5-10	5-10
グラファイトナノボール結晶	X[e]	X[e]	X[e]	OO[c]	OOO[b]
$La(OH)_3$マイクロ粒子	X[e]	X[e]	X[e]	X[e]	O[d]
La_2O_3ナノ粒子	X[e]	X[e]	OO[c]	OO[c]	X[e]
異常昇温の開始温度（℃）	259	300	355	402	454

[a] 電極ランタン濃度 1.45 Atom%La、電流密度 2.1 A/mm^2 の条件でアーク放電して調製したランタンフラーレン煤を出発物質として、He 中で決められた温度で熱処理したサンプルの評価結果。詳細は本文を参照。

[b] OOO は、高い存在確率を示す。低分解能でサンプルのどの視野を見ても常に確認出来るもの。

[c] OO は、中間的な存在確率を示す。

[d] O は、低い存在確率を示す。サンプルを探して１～２回の発見例しかないもの。

[e] X は、サンプルをくまなく探索しても、見つからないもの。

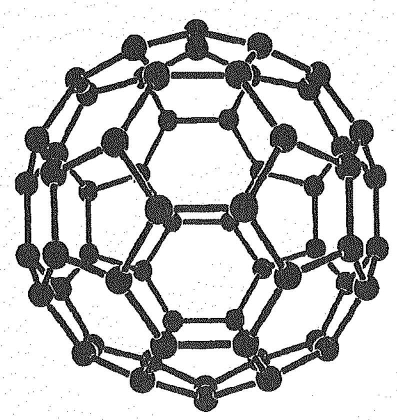


図１　フラーレンC_{60}の分子構造

サッカーボール表面の革と同じ５角形１２個と６角形２０個からなる多面体で、頂点が６０個ある。

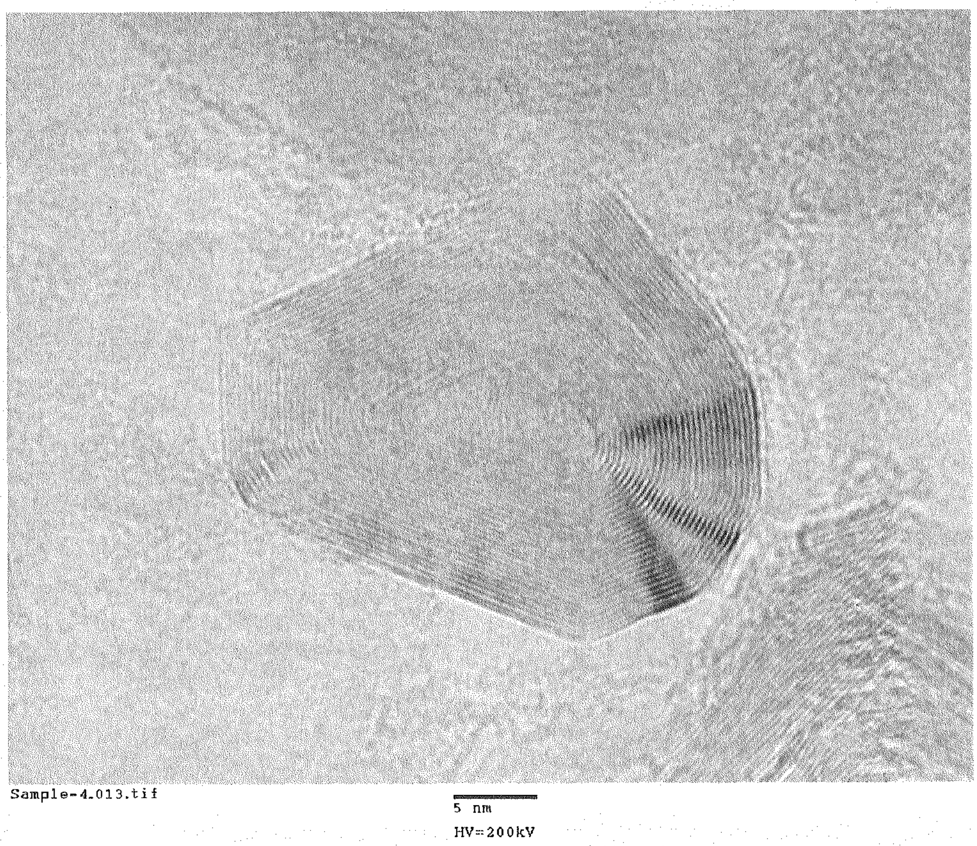


図２　典型的なカーボンナノカプセルの透過電子顕微鏡による002格子像

このカーボンナノカプセルには、グラフェン29枚で囲まれた数nm空洞が中心に観察される。

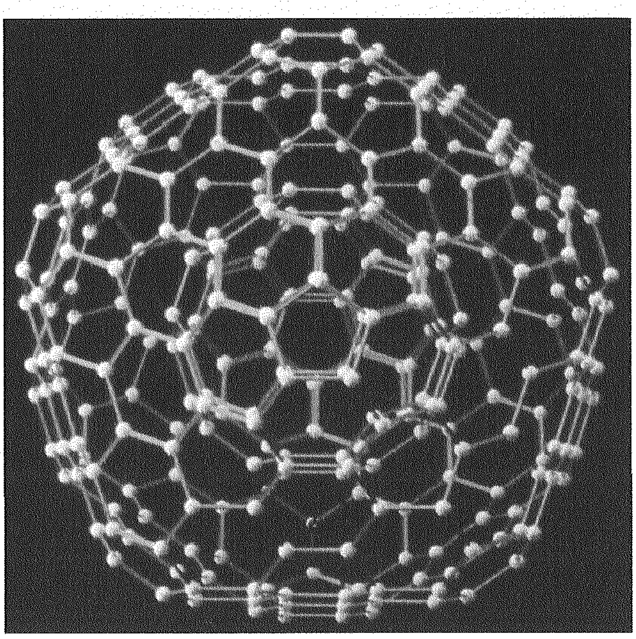


図３　二重フラーレン C_{60}@C_{240} の分子構造
最小のナノカプセルでもある。

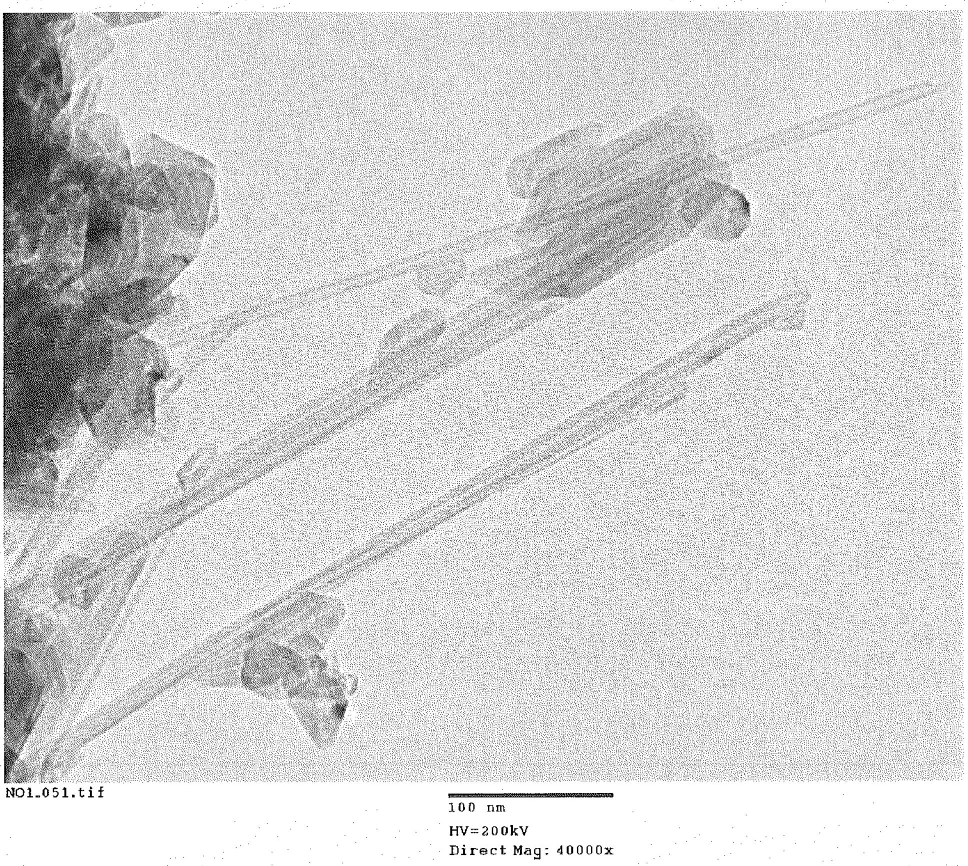
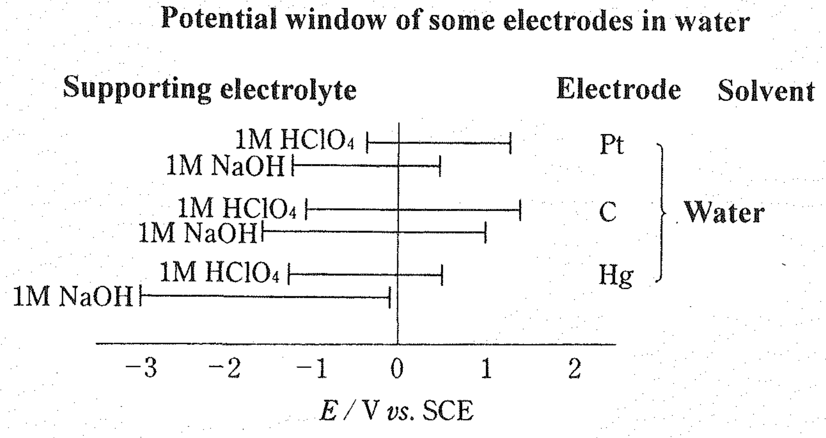


図４　典型的な多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡による 002 格子像
棒状の物質がカーボンナノチューブで、カーボンナノカプセルと陰極堆積物中に共存している。



[D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., "Experimental Electrochemistry for Chemists", John Wiley (1947), p. 65]

図５　電気化学プロセスで使用する各種電極（プラチナ、炭素、水銀）のそれぞれの電位窓
酸性水溶液（酸化条件）、アルカリ性水溶液（還元条件）のどちらでも、炭素電極の電位窓は白金電極より広く、より安定に使用できることがわかる。電位窓の外では、電極の溶解等が起こる。

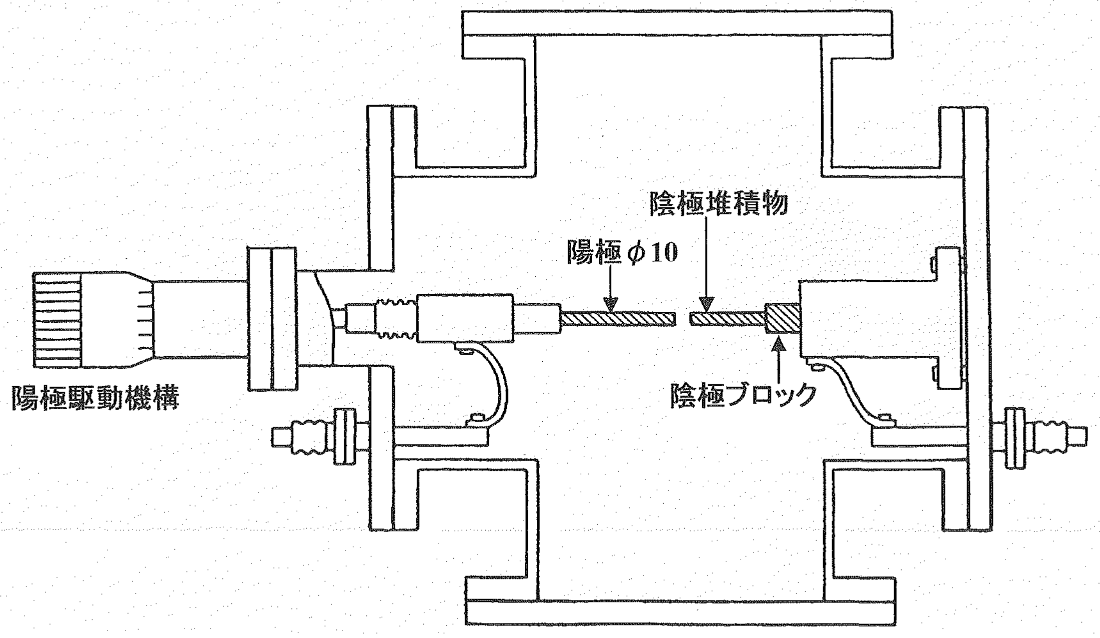


図６　直流アーク放電式カーボンナノカプセル製造装置

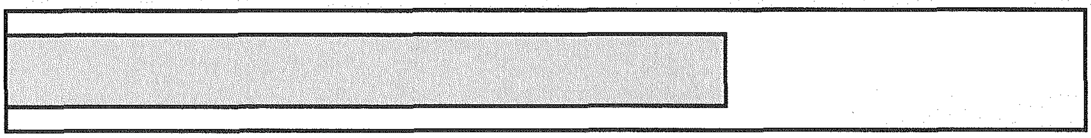


図７　ランタン含浸炭素電極の模式断面図

電極は外径 10mm φ ×150mm－内径 6.2mm φ ×深さ 100mm の円筒状で、内部にランタン酸化物と炭素粉末、バインダーを混ぜて固めた外径 6mm の円柱状ペレットを詰めて油回転ポンプで排気した真空中 900℃で焼成し、陽極に用いた。アーク放電試験では、左側のランタン含有部分 100mm のみを蒸発させて使用した。

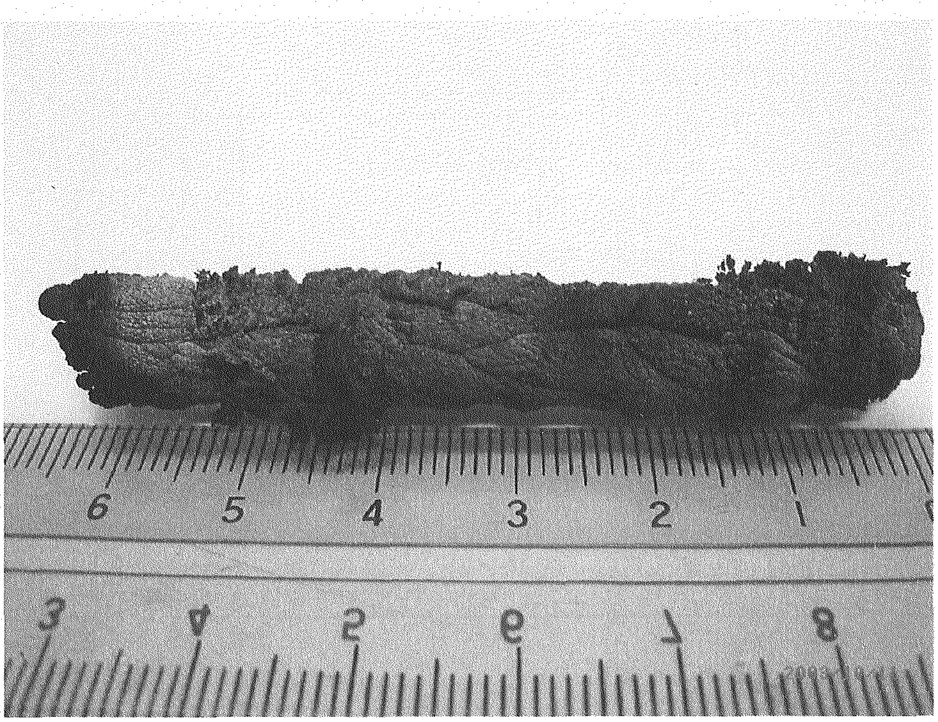


図８　バッチ⑤のアーク放電試験で陰極表面上に成長した陰極堆積物

堆積物の中心に穴が開いているため円筒状である。右端で陰極に付着していた。

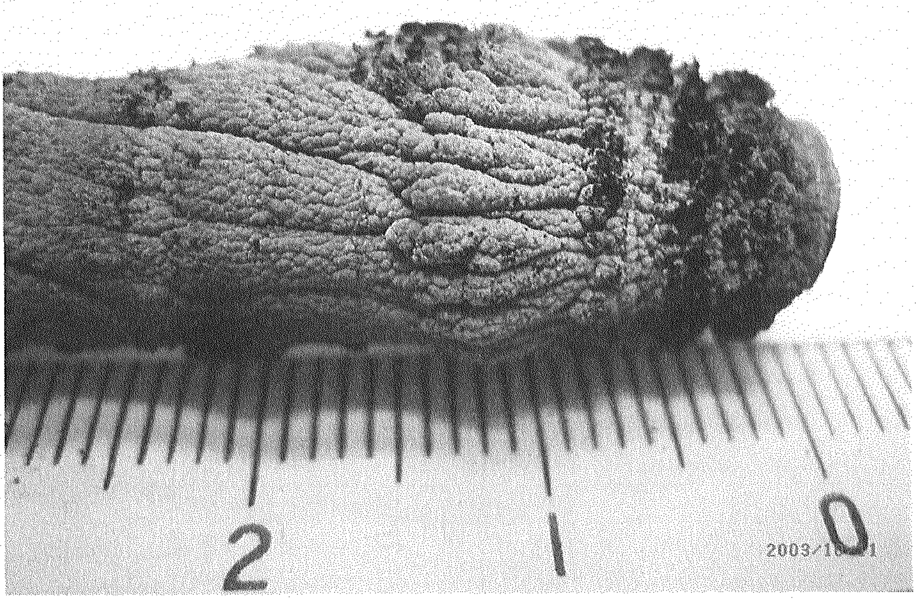


図 9　バッチ⑤のアーク放電試験で陰極表面上に成長した陰極堆積物の表面
表面は一般に、銀白色の硬い外殻に覆われている。

図 10　陰極堆積物表面から外殻を外した様子

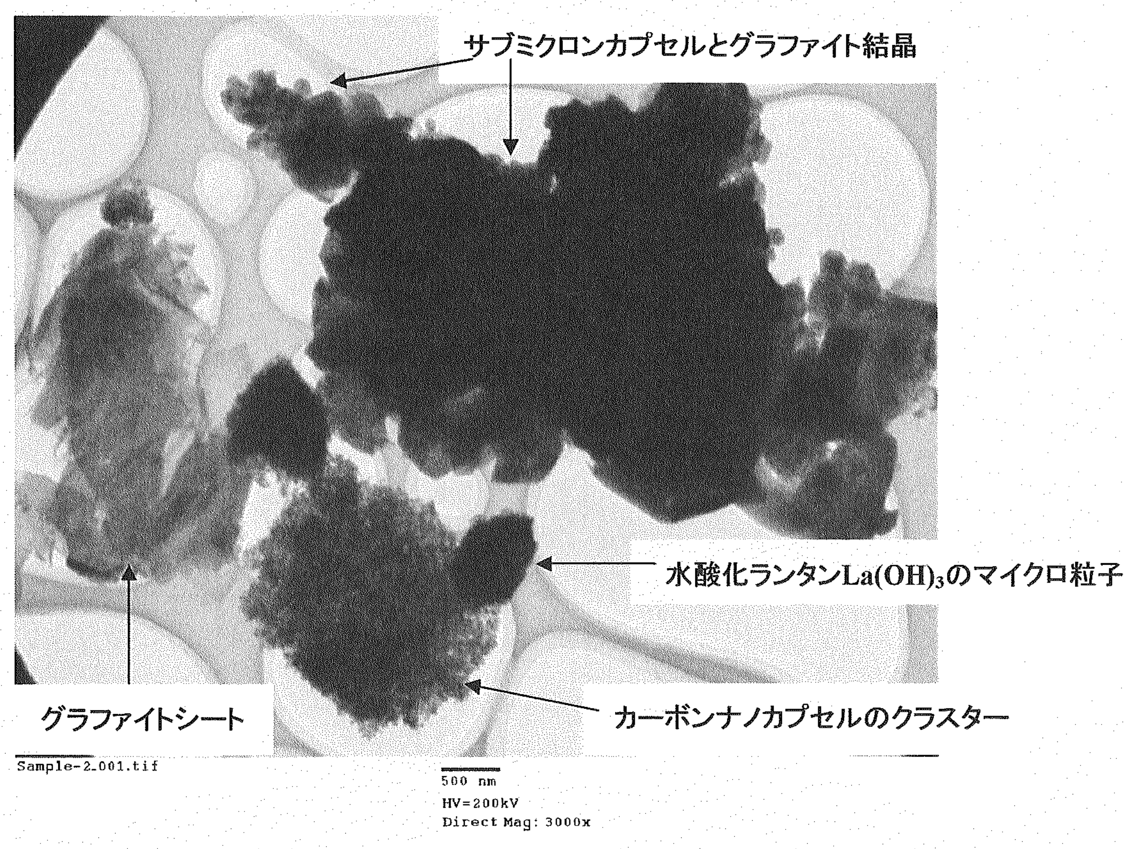


図 11　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の低分解能 TEM 写真

陰極堆積物の芯に含まれる典型的な生成物が、この写真にほぼ揃っている：グラファイトシート、グラファイト結晶、水酸化ランタン $La(OH)_3$ のマイクロ粒子、カーボンナノカプセルのクラスター、サブミクロンカプセル。さらにカーボンナノチューブを加えると、典型的なものが全て揃うことになる。

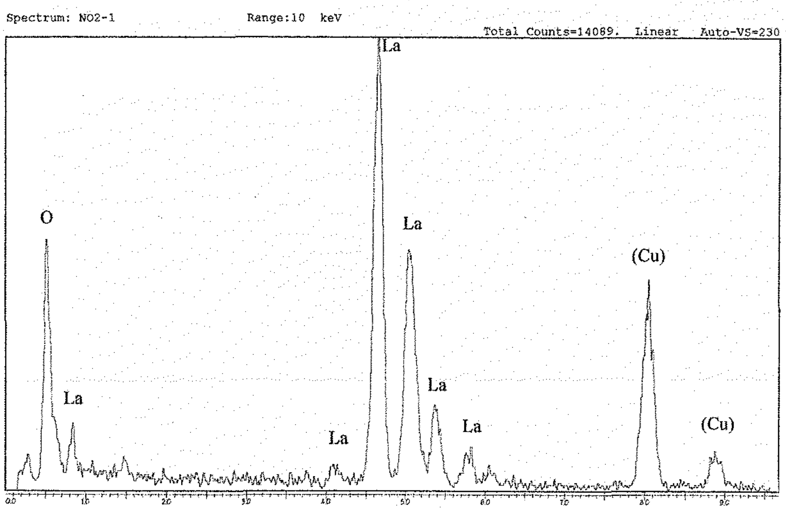


図 12　図 11 に写る水酸化ランタン $La(OH)_3$ マイクロ粒子の EDX スペクトル

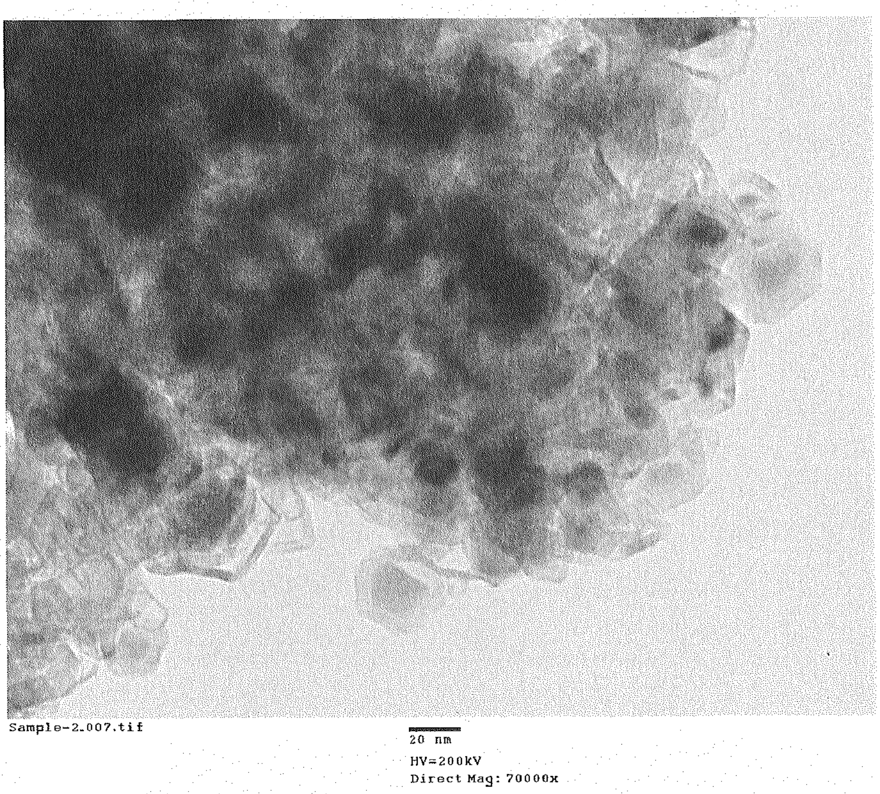


図 13　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I
図 11 の下に写っているカーボンナノカプセルのクラスター部分を拡大した写真。このクラスターが、径数十 nm の内包カーボンナノカプセルと空のカーボンナノカプセルの集合体であることが判る。

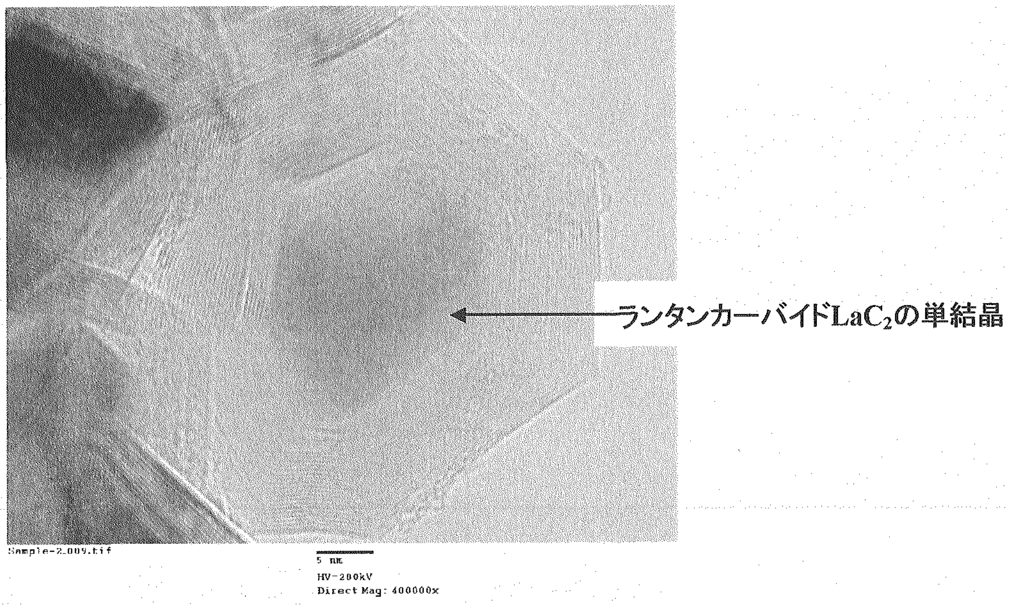


図 14　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II
図 13 の右端に写っている内包ナノカプセルの拡大。26 層のグラフェンから成る多面体である。中心に内包されているのは LaC_2 単結晶で、通常は単結晶と炭素の間に隙間が存在する。

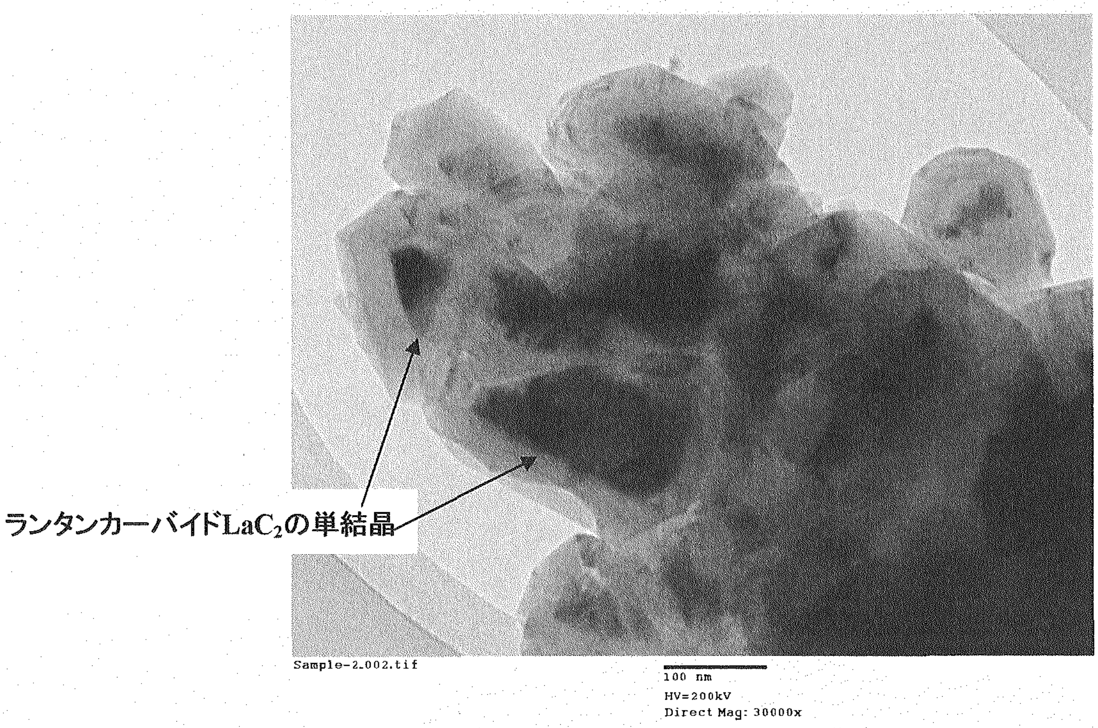


図 15　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真Ⅲ

図 11 の上端に写っているサブミクロンカプセルの拡大。LaC_2 結晶が内包されている。

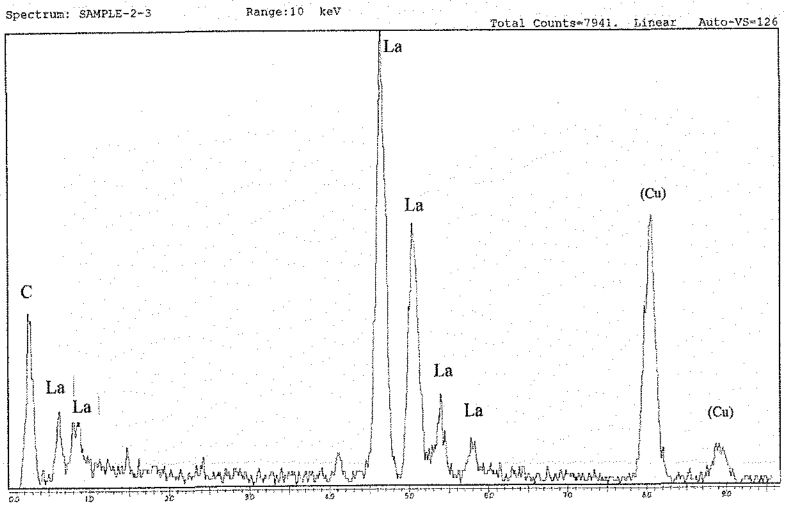


図 16　サブミクロンカプセル内包物の EDX スペクトル

La と C に帰属されるピークから、ランタンカーバイドであることを示している。

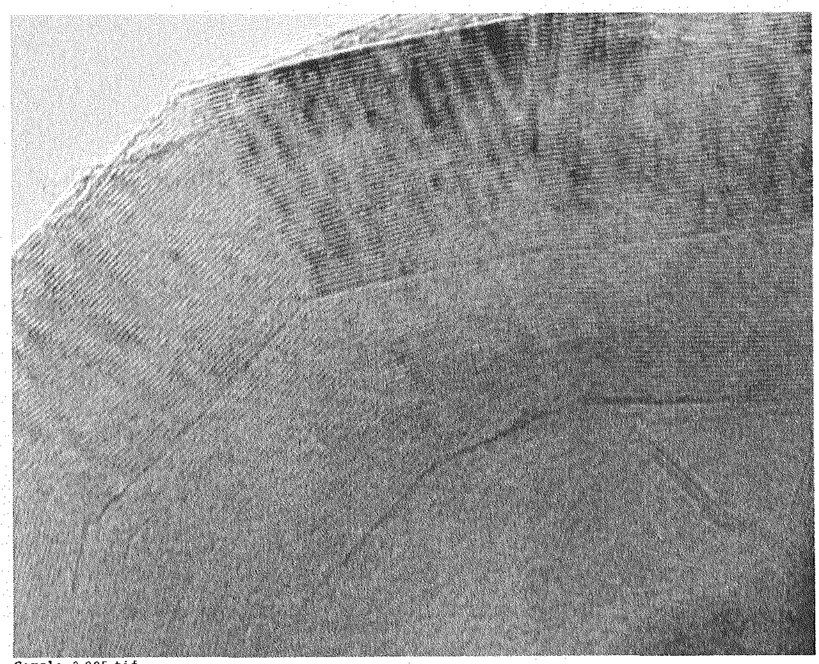


図 17　アーク放電試験バッチ②の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真Ⅳ
サブマイクロカプセルの殻の拡大写真。100 層以上のグラフェンから成るグラファイト化した殻である。

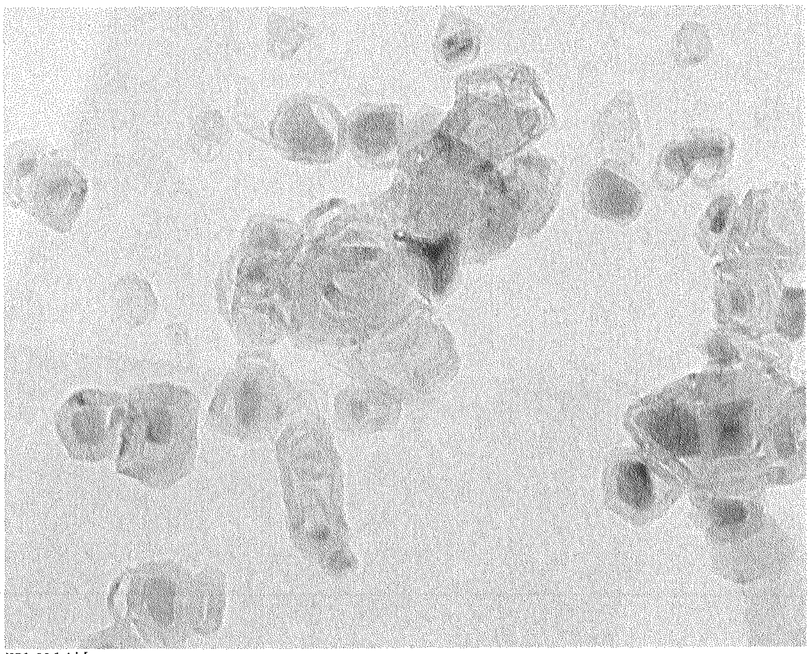


図 18　アーク放電試験バッチ④の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I

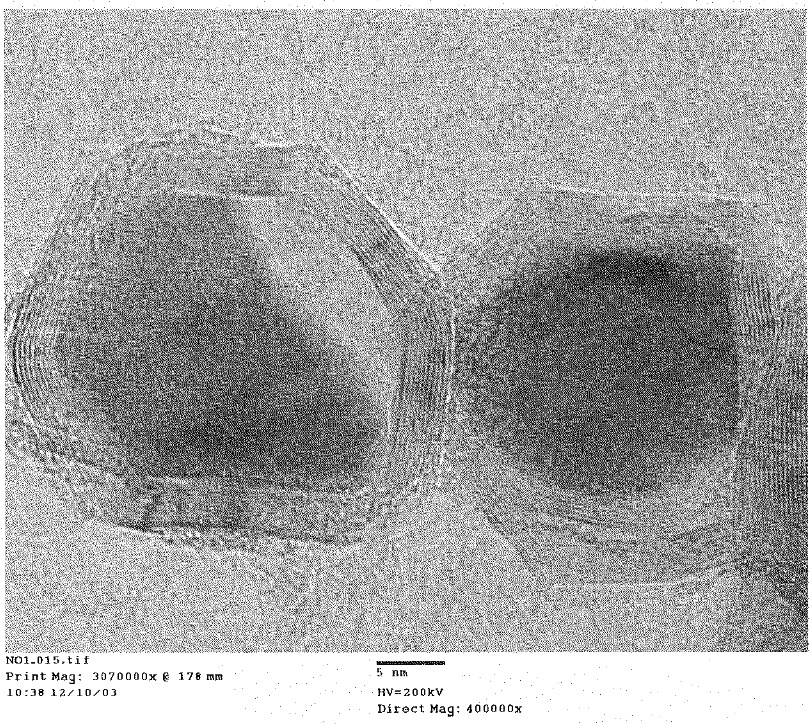


図 19　アーク放電試験バッチ④の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II

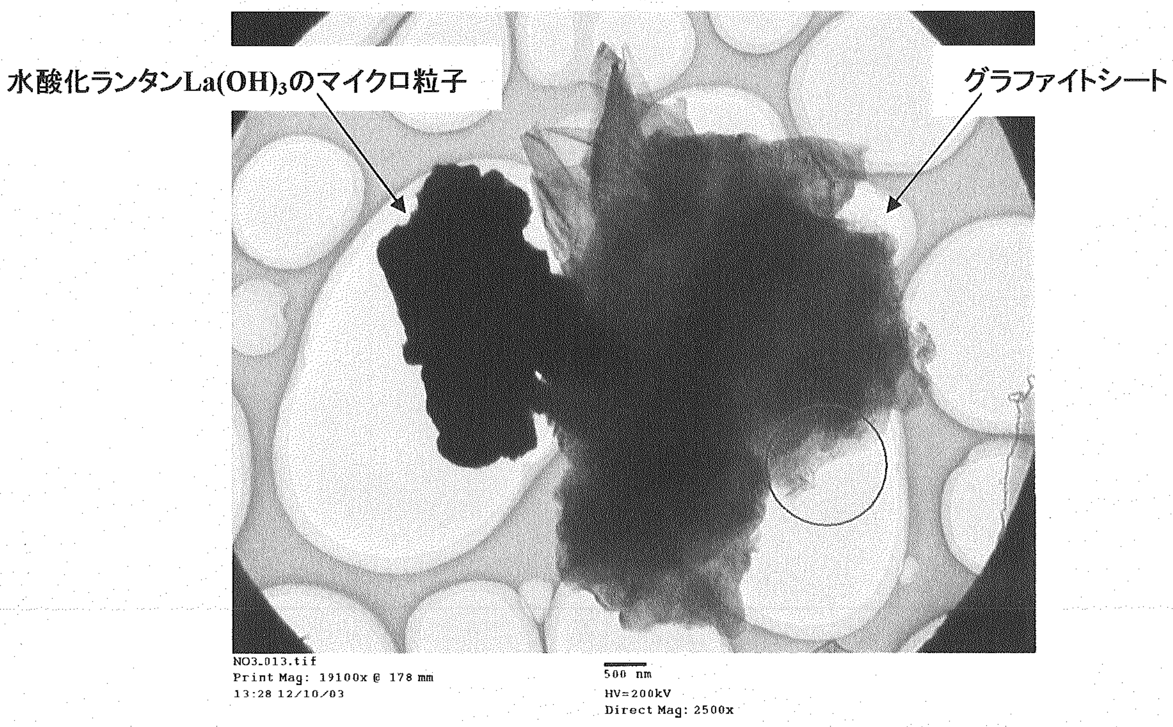


図 20　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の低分解能 TEM 写真
左の黒っぽい粒子が水酸化ランタンの粒子、右がグラファイトシートで、これが主成分である。

図 21　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 I

図 20 にて赤丸で示した付近の拡大写真。ランタンカーバイド微結晶がシート上に散在している。

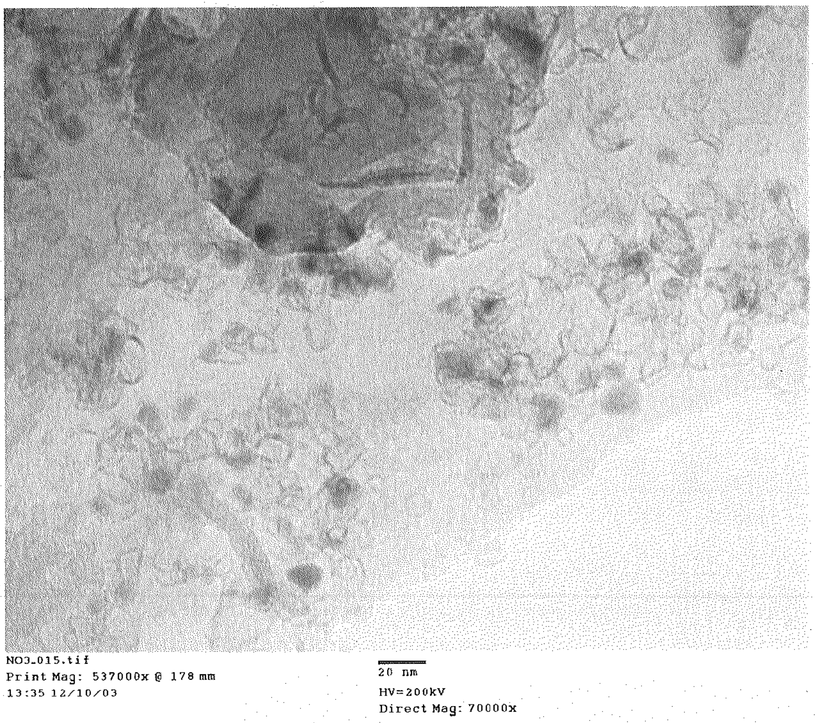


図 22　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真 II

図 21 にて赤丸で示した付近の拡大。ランタンカーバイド内包ナノカプセル等が確認できる。

図 23　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の高分解能 TEM 写真Ⅲ

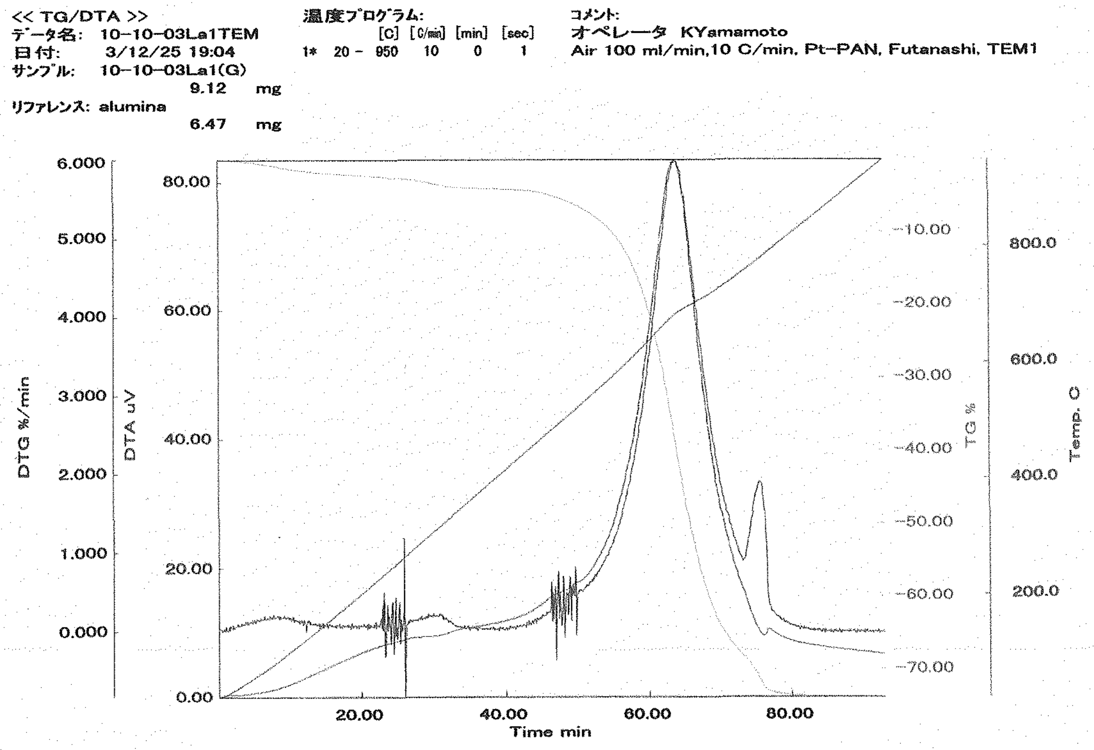


図 24　アーク放電試験バッチ⑥の陰極堆積物芯部分の TGA 分析チャート

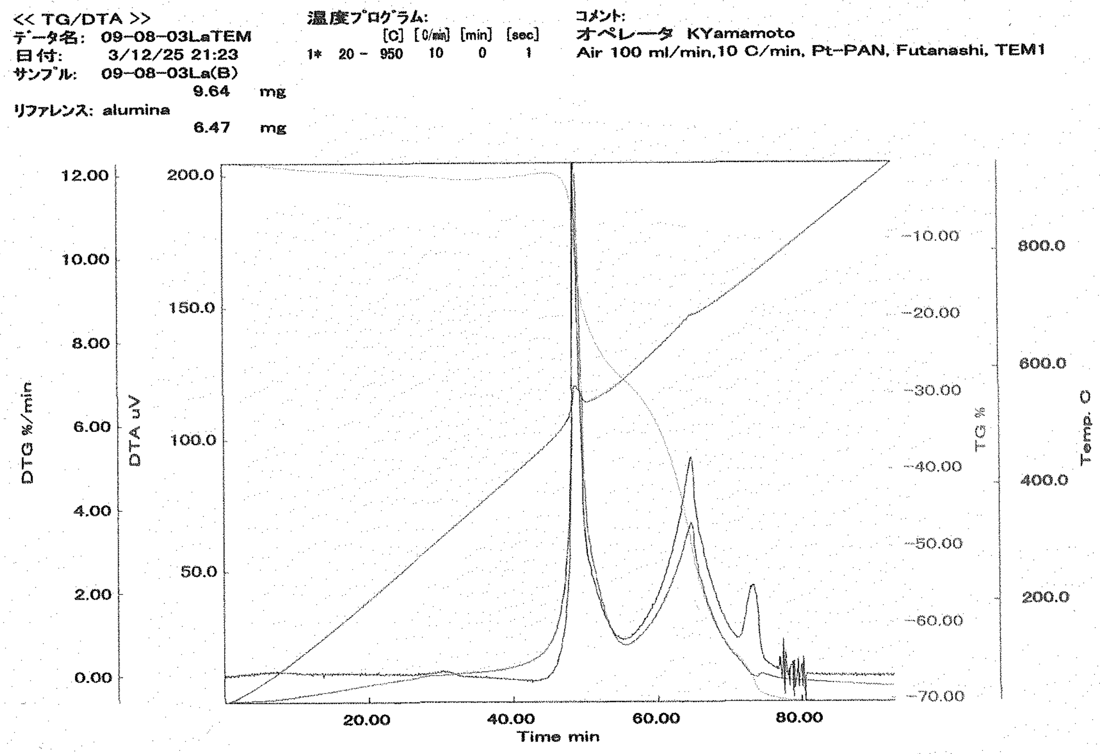


図 25　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物芯部分の TGA 分析チャート

500〜550℃の急激な昇温と質量減少が特徴的で、これが内包カーボンナノカプセルの燃焼に対応する。

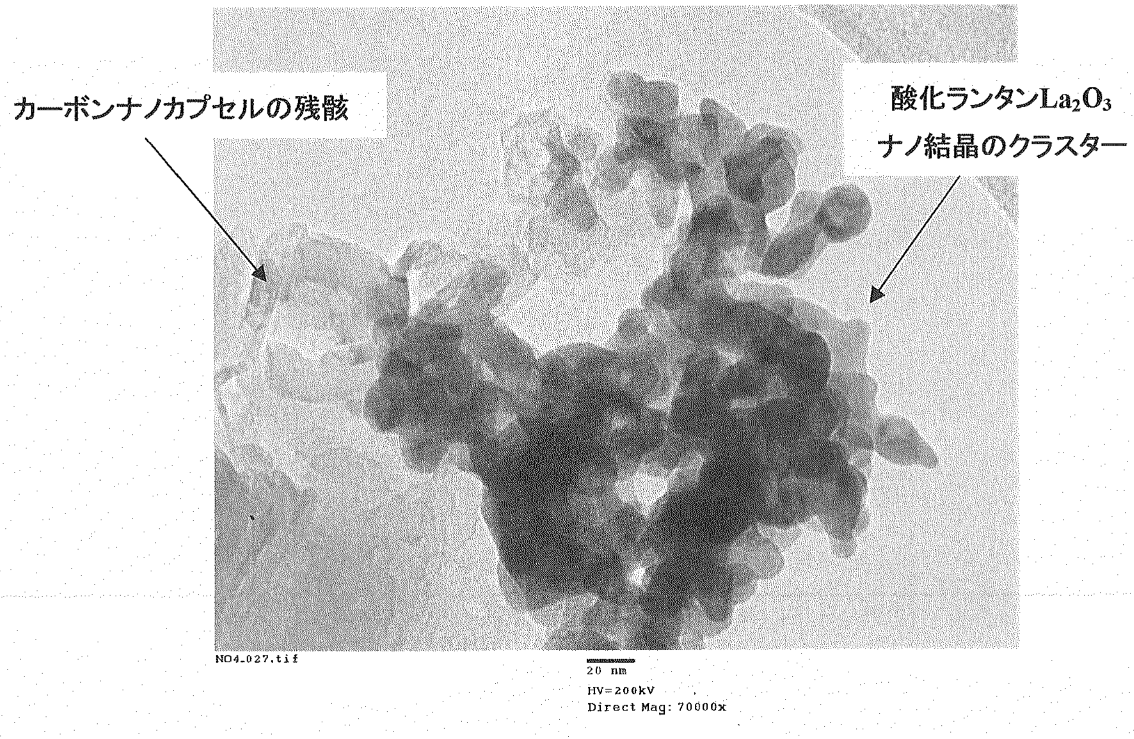


図 26　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物を空気中 580℃で熱処理したサンプル(v)の TEM 写真

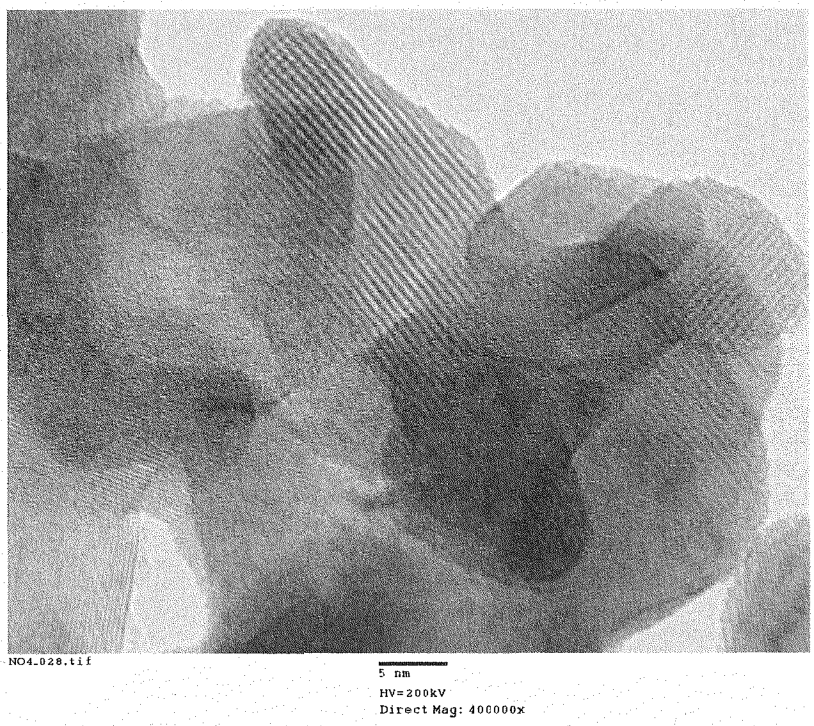


図 27　酸化ランタン La_2O_3 ナノ結晶クラスターの高分解能 TEM 写真

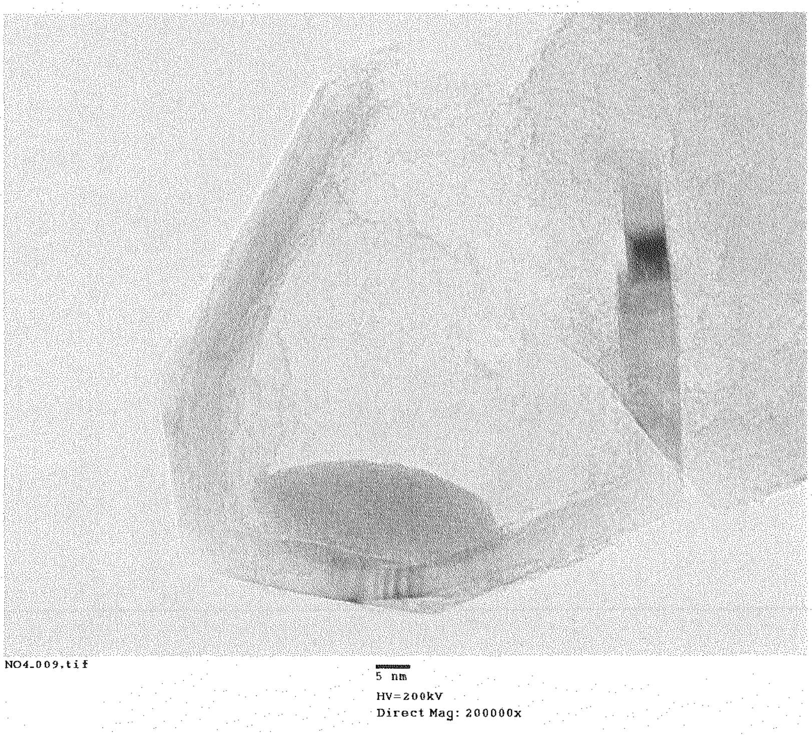


図 28　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物を空気中 580℃で熱処理したサンプル(v)中に見られた穴あきカーボンナノカプセルの高分解能 TEM 写真

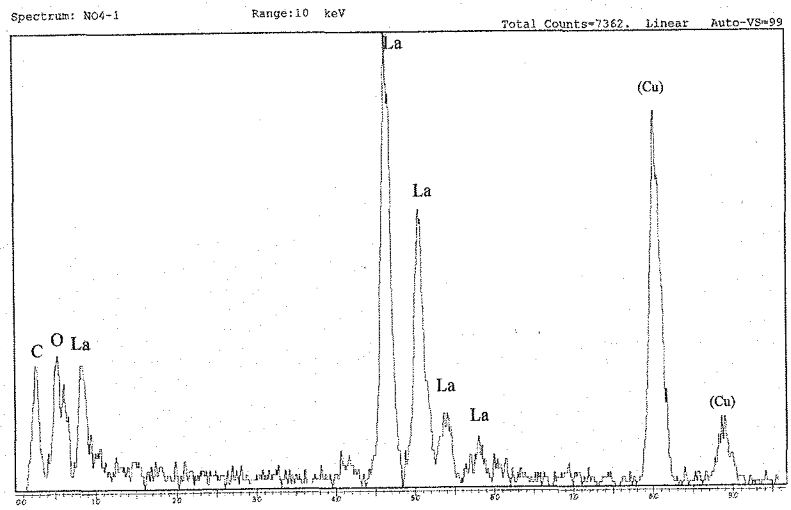


図 29　図 28 で穴が開いたカーボンナノカプセル内に残る結晶の EDX 分析チャート
この結晶は La_2O_3 で、ランタンと酸素のピーク強度比に注目。$La(OH)_3$ に比べ、酸素ピークが相対的に低く現れる。

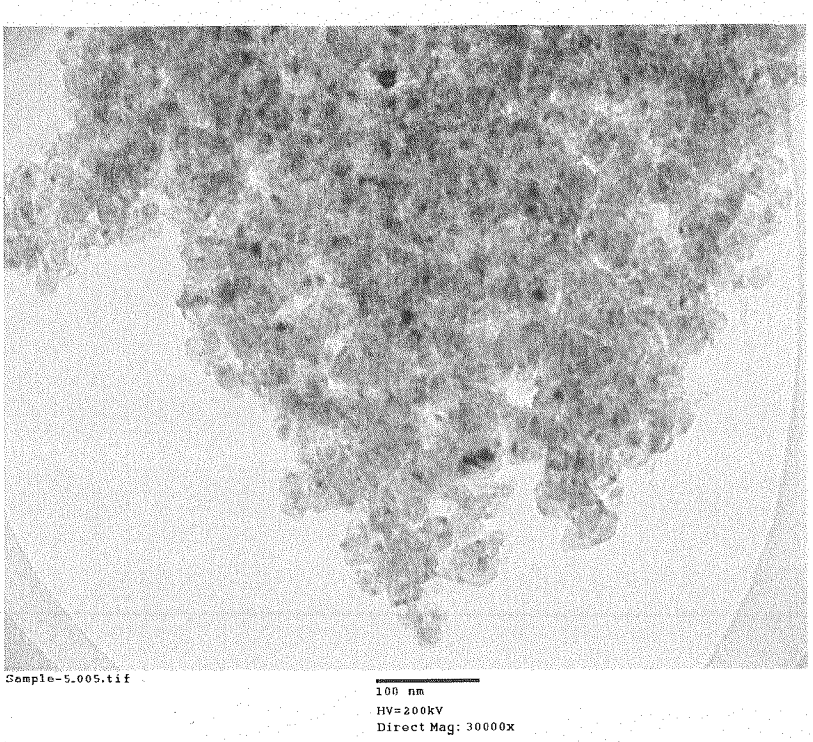


図 30　アーク放電試験バッチ③の陰極堆積物の芯最外縁部から採ったサンプルの TEM 写真
ほぼ純粋なランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルのクラスターである。

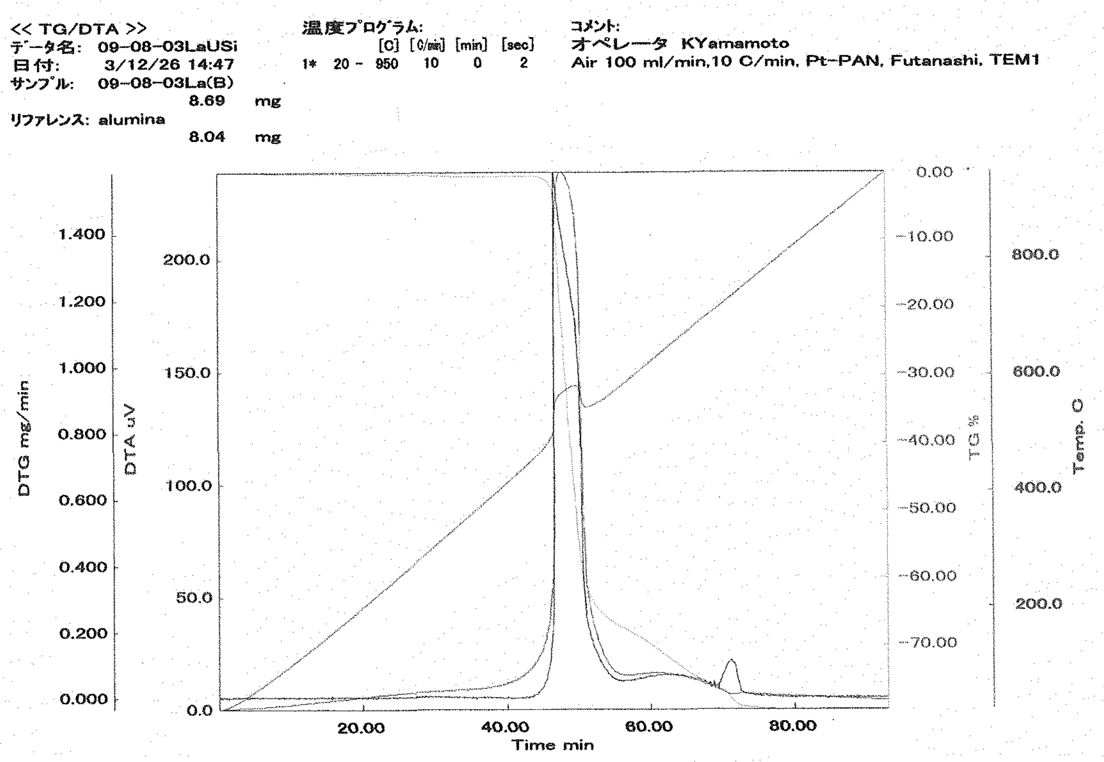


図 31 図 30 と同じ純粋なランタンカーバイド内包カーボンナノカプセルの TGA 分析チャート

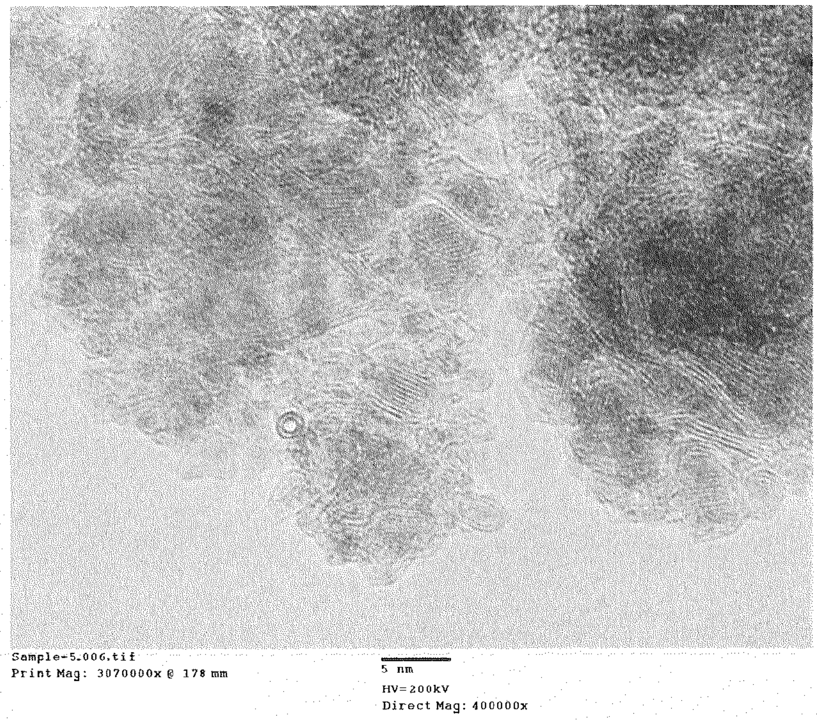


図 32 熱処理無しランタンフラーレン煤(A)の高分解能 TEM 写真

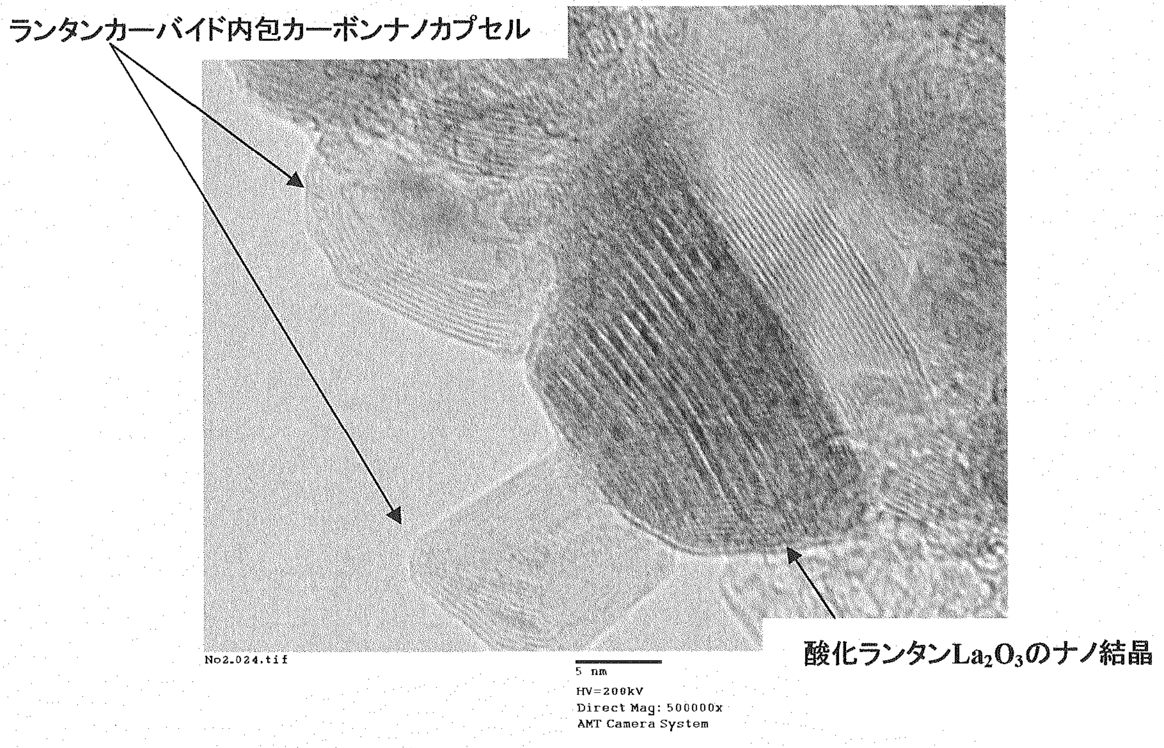


図 33　1400℃熱処理済のランタンフラーレン煤(C)の高分解能 TEM 写真

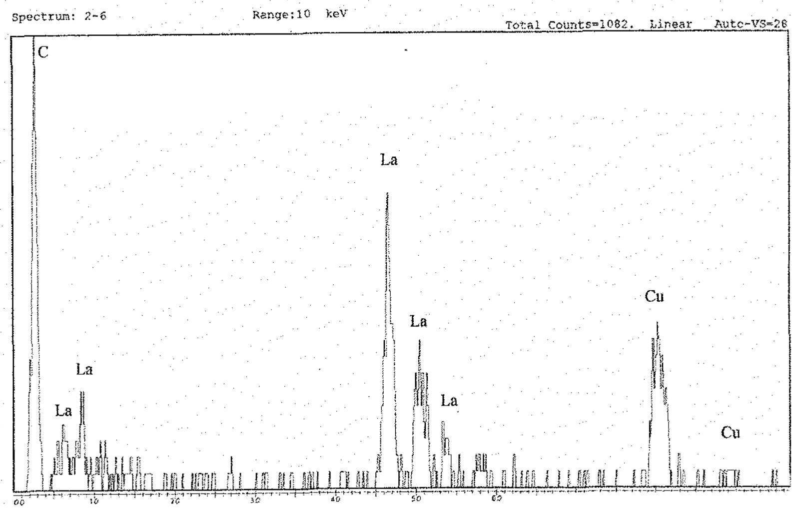


図 34　図 33 の左上のカーボンナノカプセルに内包された物質の EDX 分析チャート
ランタンと炭素のピークだけで酸素のピークは観測されないので、内包物がランタンカーバイドであることが確認された。

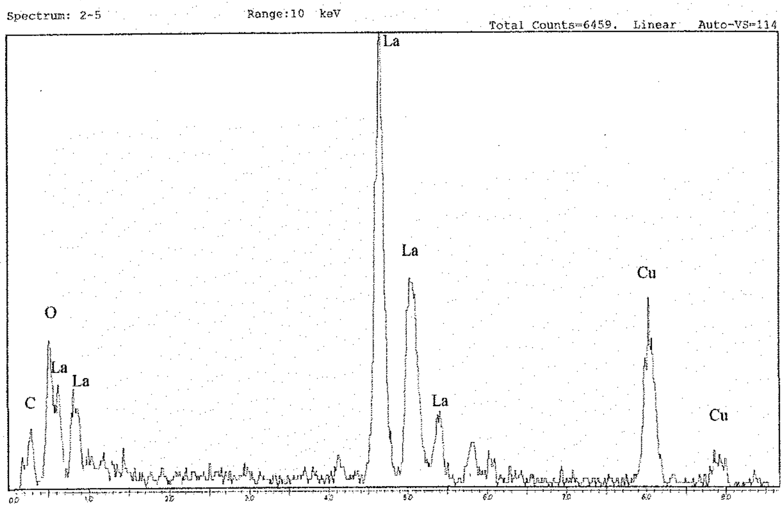


図 35　図 33 の中央に見える酸化ランタン結晶の EDX 分析チャート
ランタンと酸素のピーク強度比より、ランタン酸化物 La_2O_3 であると結論できる。

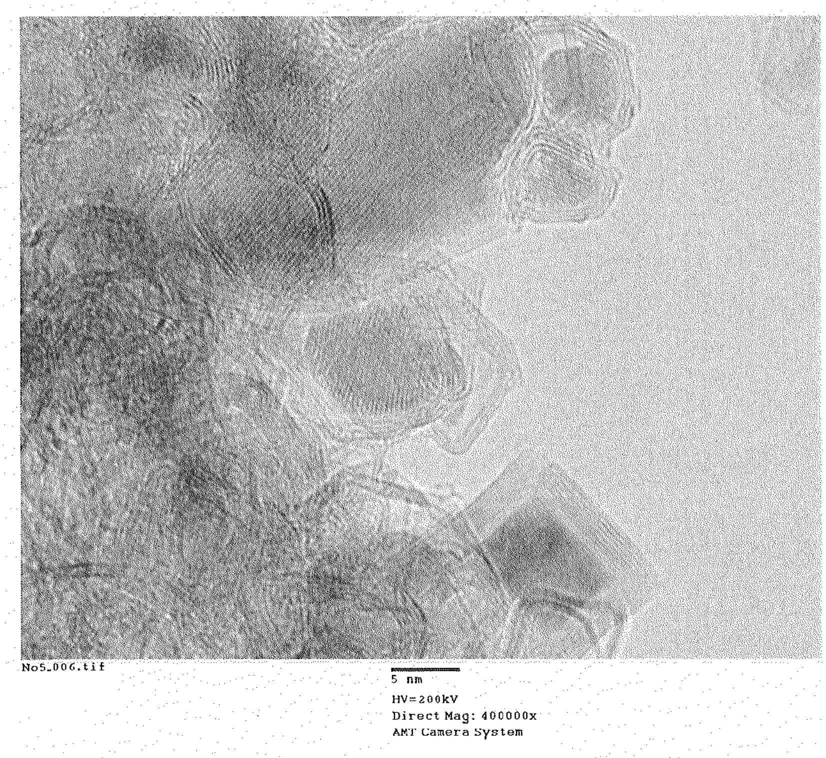


図 36　2200℃熱処理済のランタンフラーレン煤(E)の高分解能 TEM 写真 I

図 37　2200℃熱処理後のランタンフラーレン煤(E)の高分解能 TEM 写真 II

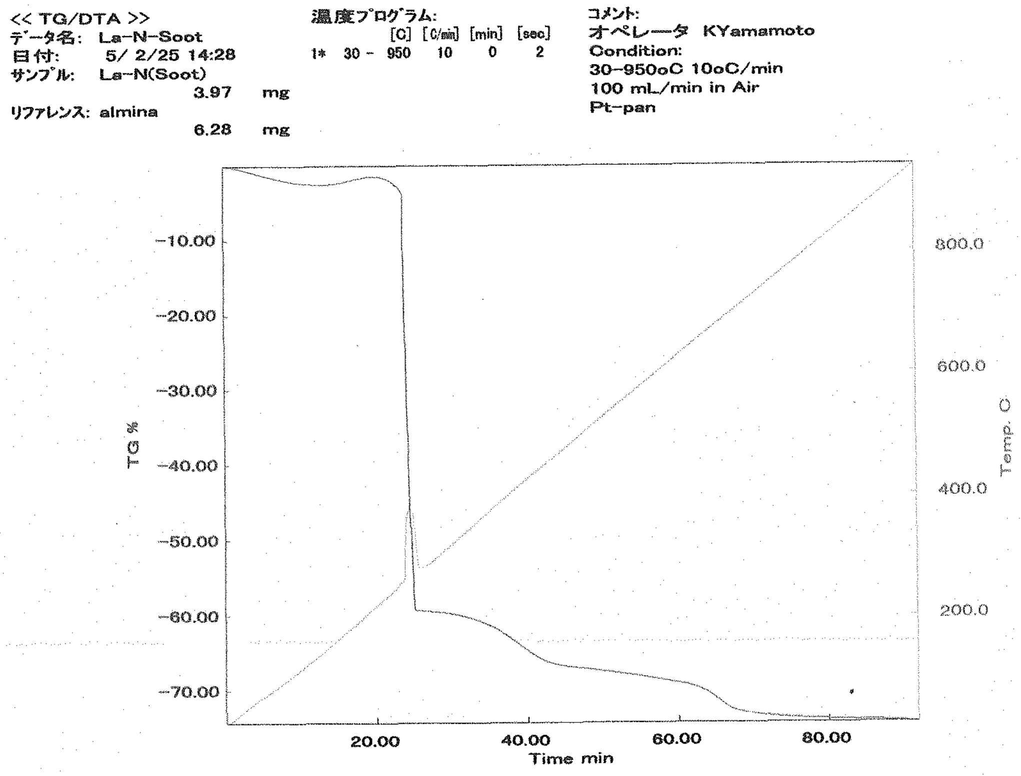


図 38　熱処理無しランタンフラーレン煤(A)の TGA 分析チャート

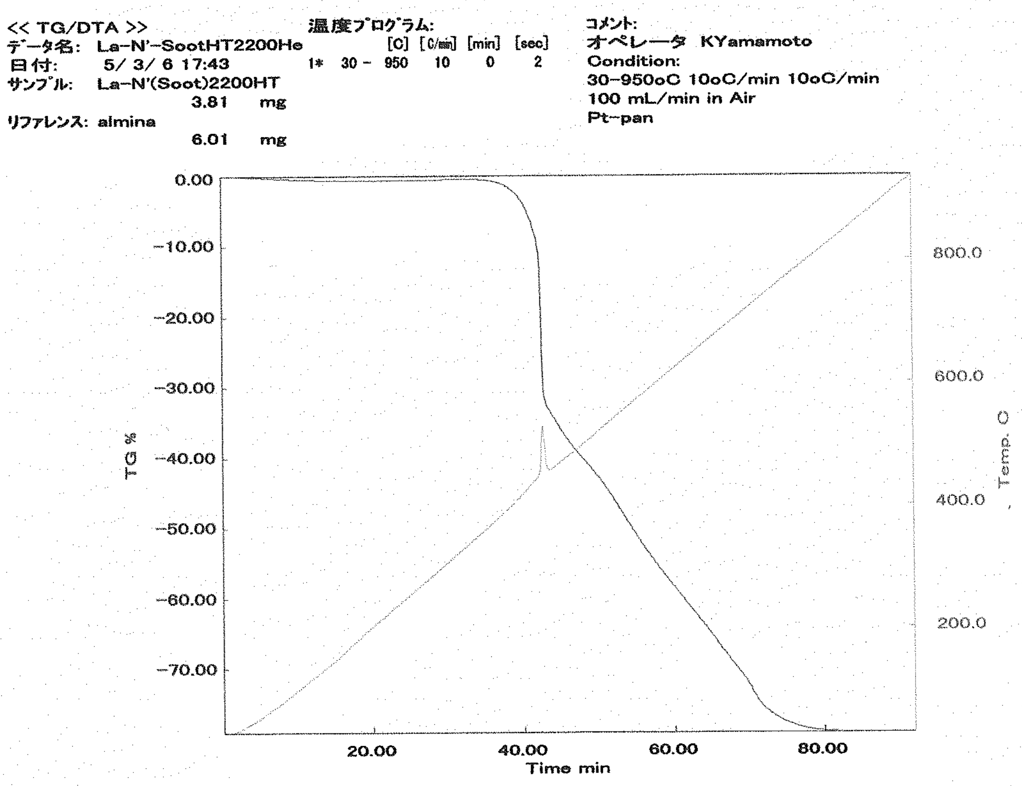


図 39　2200℃熱処理後のランタンフラーレン煤(E)の TGA 分析チャート

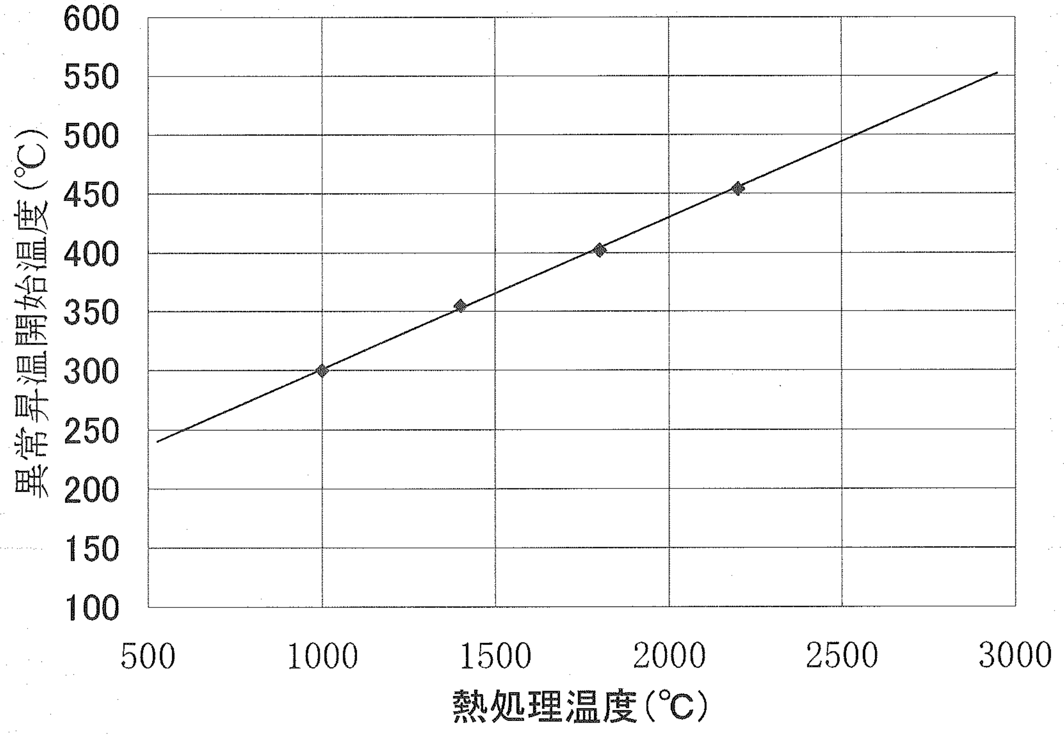


図 40　ランタンフラーレン煤の熱処理温度と異常昇温開始温度の関係