

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01914

研究課題名(和文) ミューオン電子転換過程探索実験のための超低物質質量グラファイトストローの開発

研究課題名(英文) Development of an ultra low mass graphite straw for the muon-to-electron conversion search experiment

研究代表者

渡邊 圭 (Kei, Watanabe)

信州大学・繊維学部・特任准教授

研究者番号：30737763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ミューオン電子転換過程探索実験のための超低物質質量グラファイトストローの開発を行った。具体的には、エレクトロスピンニング(ES)法を用いてポリイミド(PI)前駆体であるポリアミック酸(PAA)を原料としてナノファイバー(NF)ストローを作製し、そのPAA/NFストローを熱処理することでPI/NFストローを作製した。さらにPI/NFストローにPAA溶液を含浸、熱処理することでPI/NFを骨格としたPIストローを得た。PI/NF複合PIストローを2800℃のアルゴン雰囲気中で熱処理しグラファイトストローを作製することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該研究グループは、ES法によるNF製造技術とポリアミック酸を原料に用いて熱処理によるグラファイト化技術とを組み合わせることで新たなグラファイト複合構造体の超低物質質量グラファイトストローを創成した。本研究成果である超低物質質量グラファイトストローを素粒子実験の検出器に応用することで、新物理で予言される稀崩壊の探索における分岐比感度を上げることが可能となるが、これは大型ハドロン衝突型加速器(LHC)実験などのエネルギーフロンティア実験での衝突エネルギーを上げることと同義である。そのため世界初のミューオン電子転換事象発見の可能性を飛躍的に高められる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed ultra-low-mass graphite straws for use in muon-to-electron conversion experiments. Specifically, we employed the electrospinning (ES) method to fabricate nanofiber (NF) straws using polyamic acid (PAA), a precursor of polyimide (PI). These PAA/NF straws were then thermally treated to produce PI/NF straws. Furthermore, by impregnating the PI/NF straws with a PAA solution and subjecting them to thermal treatment, we obtained PI straws with PI/NF as the framework. Finally, by thermally treating these PI/NF composite PI straws at 2800 °C in an argon atmosphere, we successfully produced graphite straws.

研究分野：繊維工学

キーワード：グラファイト ナノファイバー 素粒子実験 ミューオン ストローチャンバー エレクトロスピン
グ ポリイミド 不織布

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ミュオン電子転換過程($\mu N \rightarrow eN$)探索(COMET)実験では、100MeV/c 程度の低運動量電子が信号事象であり、このような低エネルギー領域では、主に検出器構成物質による入射粒子飛跡の散乱(クーロン多重散乱)が測定精度を制限するため、極限まで軽量化した検出器が実験の成否の鍵を握っている。実際に、ストロー型検出器は、Mu2e 実験(FNAL)でも同様な開発が進められており、他にも K 中間子稀崩壊測定 NA62 実験(CERN)でも類似の開発が進められるなど、ストローの低物質量化(薄膜化と小径化)が重要であると国際的にも認識されている。

従来のストロー製造方法は、極薄フィルムを円筒状にして糊代部分を接着剤で接着する方法(フィルム接着法)を用いている。フィルム自体は $10\mu\text{m}$ 以下の薄型化が可能だが、接着剤を使用するため実際にはフィルム厚よりも分厚くなり、さらに接着剤の影響で気密性に課題が残っている等、これまでの延長線上の技術では低物質量化の限界に来ており、新しいアプローチが必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、ミュオン電子転換過程探索実験のための超低物質質量グラファイトストローの開発を行った。ナノファイバー(NF)を直接ストロー状に形成可能なエレクトロスピンニング(ES)技術とポリイミド(PI)のグラファイト化技術を応用することで、従来技術では到達できない超低物質質量グラファイトストローを実現し、ミュオン飛跡検出器の未踏領域である感度 [10^{-18}] に迫ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)エレクトロスピンニング(ES)法を用いたグラファイトストローの作製

グラファイトはポリアミック酸(PAA)を原料として 450°C でイミド化、 900°C でカーボン化、 2800°C でグラファイト化と段階的な熱処理方法を用いて作製した。PAAのNFはES法を用いて作製した。ES法によって芯棒に直接NFを加工することでNFストローを作製した。NFストローはその繊維間の空隙にPAA溶液を含浸、乾燥、熱処理することで、複合構造体を作製した。

(2)NF複合フィルムストローの作製

PAA NF不織布のシートを作製し、熱処理によりPI化した後に、PAA溶液を含浸し、PI NFを骨格としたPI NF複合PAAフィルムを作製した。これを芯棒に巻き付けてストローを作製した。そのPI NF複合PAAフィルムストローを熱処理し、イミド化及びグラファイト化することでストローを作製した。

(3)物性評価

作製した各種サンプルについて、電子顕微鏡(SEM)観察、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析、X線結晶折法(XRD)、及びラマン分光分析にて物性評価を行った。

4. 研究成果

(1)PAA NFの作製及び熱処理によるグラファイト化

ES法を用いてPAA溶液(溶媒はジメチルアセトアミド(DMAc))からPAA NFを作製した。ESに関する各種条件設定の最適化を行い、印加電圧を13kV、チップ-コレクタ間距離(TCD)を10cm、溶液供給は5ml シリンジを溶液供給ポンプにセットし 0.0005mm/sec の速度とし、紡糸方向は紡糸ノズルを下部、金属ドラム回転コレクタを上部に設置し、下から上方向にNFが紡糸されるように設計することで、安定した連続紡糸が可能な条件を確立した。作製したPAA NFをイミド化する熱処理条件の最適化を行い大気中 450°C で1時間の熱処理を行い、FT-IR分析によってイミド化を確認した。イミド化したPI NFをさらにアルゴン雰囲気中 900°C 、及び 2800°C で熱処理することでカーボン化及びグラファイト化に成功した。図1にPAA NF(A, E)、 450°C 熱処理後(B, F)、 900°C 熱処理後(C, G)、及び 2800°C 熱処理後(D, H)のサンプルの光学写真及びSEM写真を示す。これらの観察結果からPAA NF不織布は、 450°C でのイミド化工程、 900°C でのカーボン化工程、及び 2800°C でのグラファイト化工程による熱処理によって繊維形態が破損するような著しい変形はなかったが、SEM画像から平均繊維径を測定した結果、PAA NFの平均繊維径は 80nm 、 450°C 熱処理サンプルは 99nm 、 900°C 熱処理サンプルは 74nm 、及び 2800°C 熱処理サンプルは 56nm と繊維径の減少を確認した。また、 2800°C 熱処理後のNFは繊維表面が凹凸形状になることを確認した。これらの表面形態の変化は、グラファイトNFがキャパシタ用電極や吸着剤などの表面積が活きる分野において有用性が示唆される結果となった。ラマン分光分析により 2800°C 熱処理後のサンプルではグラファイトに特徴的なスペクトルを確認した。Dバンドが強

く見られること及び 2D バンドの形状から、結晶性の低い柔軟なグラファイトが得られることが判明した。本研究成果は、今後用途開発を行う上で重要な特性と考えられる。

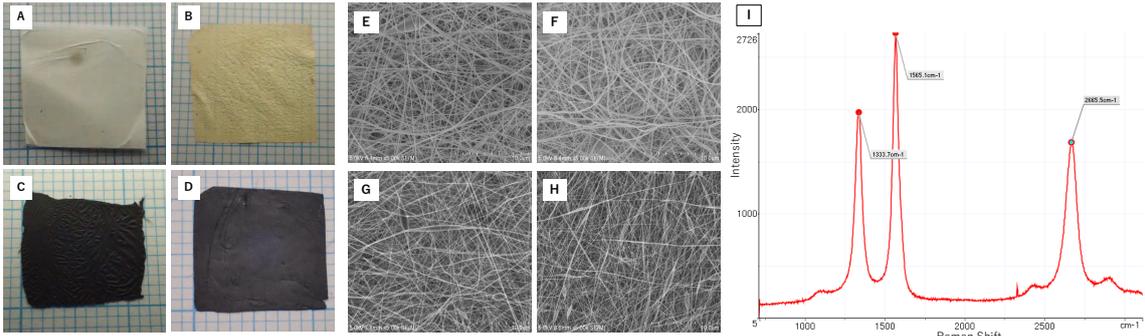


図1 光学写真 (A) PAA NF, (B) 450°C熱処理後, (C) 900°C熱処理後, 及び(D) 2800°C熱処理後, SEM画像 (E) PAA NF, (F) 450°C熱処理後, (G) 900°C熱処理後, 及び(H) 2800°C熱処理後, 及び(I) 2800°C加熱後のラマンスペクトル

(2) 直接紡糸法による NF ストローの作製及び熱処理によるグラファイト化

ES 法を応用したストローの製造方法に関して、芯棒に対して直接的に NF を紡糸してストローを形成する製造工程を検証した。図 2 に製造工程を示す。この製造工程において最も重要になるのは、芯棒の設計である。ES 法では芯棒が導電性である必要があるが、金属棒を用いた場合、PAA NF と金属棒の摩擦が強く芯棒を引き抜くことが出来ない。そこで、本研究において PAA NF を芯棒に形成後、離型性の良い芯棒を設計した。それにより、直接紡糸することでシームレスな NF ストローを形成することが可能となった。これらの加工方法は、人工血管や神経誘導管などを製造する方法としても期待できる。PI 化した NF は耐薬品性が向上し、DMAc 溶媒に不溶となるため、作製した PI NF ストローに PAA 溶液を含浸させ、PI NF 複合 PAA ストローの形成が可能となる。さらに PI NF 複合 PAA ストローを 450°C で 1 時間熱処理することで PI NF 複合 PI ストローの作製が可能となった。NF と同材料のフィルムが複合化した構造は、力学特性や熱伝導性などの特性がフィルム単体のものと異なることが期待される。これらは今後より詳細な検証を進めるべき新たな構造である。PI ストローを 2800°C で熱処理することでグラファイトストローの作製に成功した。直接紡糸法により作製したストローサンプルの光学写真を図 3 に示す。PI ストローのグラファイト化工程では、均一にサンプルを加熱するための固定治具の設計、昇温速度、時間の最適化を行い、再現性のある熱処理条件を検証した。

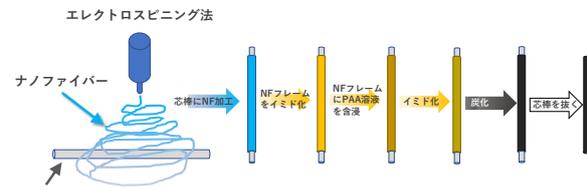


図 2 ES 法を用いたグラファイトストロー作製方法



図 3 直接紡糸法で作製した(A)PAA NF ストロー, (B)PI NF ストロー, (C)PI NF 複合 PI ストロー, 及び(D)グラファイトストロー

(3) NF 複合フィルムストローの作製及び熱処理によるグラファイト化

PI NF 不織布を作製し、その PI NF 不織布に PAA 溶液を含浸させることで、PI NF 複合 PAA フィルムを作製し、それを芯棒に巻き付けることでフィルムストローを形成する製造方法を検証した。作製した PI NF 複合 PAA フィルムストローを 450°C, 900°C, 2800°C で熱処理を行い、グラファイトストローの作製に成功した。図 4 に (A) PI NF 複合 PAA フィルムストロー, (B) 450°C 熱処理後, 及び (C) 2800°C 熱処理後の光学写真, (D) 2800°C 熱処理後ストローサンプルの断面, 及び (E) 表面の SEM 画像を示す。サンプル断面の SEM 画像からグラファイトが積層構造になっていることが確認できる。また、サンプル表面の SEM 画像からグラファイト NF とその繊維間をグラファイトで充填された複合構造が確認出来た。

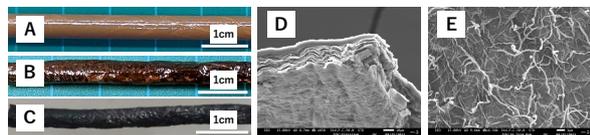


図 4 (A)PI NF 複合 PAA フィルムストロー, (B)450°C熱処理後, (C)2800°C熱処理後, (D)2800°C熱処理後ストローサンプルの断面及び表面 SEM 画像

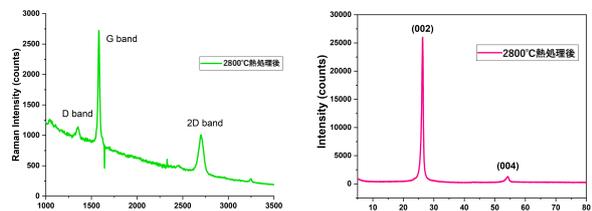


図 5 2800°C熱処理後ストローサンプルのラマンスペクトル(左)及び X 線回折パターン(右)

図 5 に 2800°C で熱処理後ストローサンプル

のラマンスペクトル及びX線回折パターンを示す。これらの結果から2800°Cで熱処理後ストローサンプルは、結晶性の高いグラファイトを形成していることが確認できた。

(4) 分子量の異なるPAA原料のイミド化率の検証

低分子量グレード及び高分子量グレードのPAA原料のNFの作製及びイミド化工程の検証を行った。紡糸性については低分子量グレードの方が適正が高く、イミド化率や引張強度については高分子量グレードの方が優れていることが判明した。これらの成果によりPAA原料の分子設計の重要性が確認でき、今後のPI及びグラファイトNFの設計指針が得られた。

(5) 接着剤不使用フィルムストローの作製

グラファイトストローの比較として、蒸着PETフィルム及びPENフィルムを用いたフィルムストローの製造方法の検証を行った。これまでは接着剤を用いてフィルムの糊代を接着することでストローを作製していたが、気密性の低下等が課題としてあった。本研究で検証した超音波溶着法は、フィルム自身を超音波で熔融して糊代部分を一体化する方法である。本製法では、熱可塑性樹脂のフィルムしか適応出来ないため、蒸着やメッキにより導電性を確保した。金属を用いるため物質量としてはグラファイトより大きくなるが、段階的には有用な加工技術となる可能性が示された。

(5) グラファイトストロー検出器の設計

フィルムストローに比べ、グラファイトストローは硬度が高く、ストロー端部の固定及び張力を精密に調整する必要がある。そこで本研究において、グラファイトストロー専用の治具及び固定方法を設計し、検出器のプロトタイプを作製した。これらの検証によりグラファイトストロー検出器を大型化する際の重要な設計指針が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishiguchi H., Danielsson H., Hamada E., Hashimoto Y., Kamei N., Mihara S., Osawa O., Suzuki J., Tsamalaidze Z., Tsvetava N., Ueno K., Volkov A., Watanabe K.	4. 巻 1042
2. 論文標題 Vacuum-Compatible, Ultra-Thin-Wall Straw Tracker; Detector construction, Thinner straw R&D, and the brand-new graphite-straw development	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment	6. 最初と最後の頁 167373 ~ 167373
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.nima.2022.167373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	橋本 義徳 (Hashimoto Yoshinori) (10391749)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器研究施設・主任技師 (82118)	
研究分担者	西口 創 (Nishiguchi Hajime) (10534810)	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・准教授 (82118)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------