

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 1 日現在

機関番号：12608  
研究種目：特別推進研究  
研究期間：2008 ～ 2012  
課題番号：20001006  
研究課題名（和文） ナノグラフェンの端の精密科学: エッジ状態の解明と機能  
研究課題名（英文） Physical chemistry of nanographene edges: edge states and their electronic and magnetic functions  
研究代表者  
榎 敏明 (ENOKI TOSHIAKI)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：10113424

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：走査プローブ顕微鏡、電子・電気材料、磁性、ナノ材料、表面・界面物性

## 1. 研究計画の概要

グラファイトの一枚のシート(グラフェン)と縮合多環系芳香族炭化水素分子の間に位置するナノグラフェンの電子構造は端の形状の幾何学構造に大きく依存し、ジグザグ型の端には特異なエッジ状態と呼ばれる局在スピンをもった $\pi$ 電子状態が形成される。このようなエッジ状態は、電子授受機能、化学反応活性点として働き、その局在スピンは分子磁性設計の要素となる。本研究では、ナノグラフェン端の原子分解能での電子構造の解明により「ナノグラフェンの端の精密科学」を創成するとともに、炭素2次電池、キャパシタ、触媒等の仕組みの基礎となるグラフェン端での電子授受機能・化学反応性の解明、エッジ状態に基づく分子磁性体の開拓、電子・スピン機能を用いた分子素子への発展を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

(1) グラフェンの端のトンネル顕微鏡による観察の結果、アームチェア端付近に hexagonal な超格子構造と超格子点における3回対称性を有する微細構造を見出した。理論的な解析の結果、電子波の Dirac 点の谷間散乱による干渉効果によるものであることが明らかにされた。

(2) 酸化グラフェンを非接触AFMにより調べ、約9 nmの間隔で配列した1次元皺の周期構造を見出した。これは、ジグザグ方向に、エポキシリング配列することによって出来る酸化構造であり、1次元酸化グラフェンを挟んで、ジグザグナノグラフェンリボンが形成された

ことと理解される。また、AFM針により、意図的にカットすることにより、グラフェンナノ構造の作製に成功した。

(3) ナノグラフェンが3次元的無秩序ネットワークを組む活性炭素繊維(ACF)のエッジ状態スピンの動的挙動をESRと伝導度により明らかにした。30 K以下の低温では、ESRシグナルは不均一なブロードニングを受け、一つ一つのナノグラフェンが異なる磁気環境にあることが明らかとなった。また、このことから、任意形状のナノグラフェンはフェリ磁性構造をもつことが明らかとなった。

(4) ナノグラフェン端の形状効果と電子物性との関係性を理論数値解析により解明し、エッジ状態に起因するサブバンドのため、谷間散乱が抑制される状況では、ジグザググラフェンナノリボンは、長距離型不純物に対して電子伝導の影響を受けにくく、完全伝導チャネルを有することを見出した。

(5) 修飾端構造を有するナノグラフェンを強結合模型および第一原理計算によって解析し、AB 副格子間に強い非対称を導入することで磁性発現が可能であることを解明した。また、有効質量近似により、Raman G バンドの電子格子相互作用と電磁相互作用を解析し、グラフェン端でのラマン強度がレーザーの変更方向と端の方向性に強く依存することを明らかにした。

(6) イオン液体中でグラファイト電極との界面にイオン液体のイオンペアの大きさに相当する層からなるステップ構造が生じることを電気化学 FM-AFM 観察により見いだした。平坦で電荷をもたないグラファイト電極上でも局所的に厚みの異なる層構造が液体

中でも安定に存在することを示した。

### 3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。  
当初の計画では、ジグザグ端に存在するエッジ状態の問題に焦点を当て研究を行ってきたが、グラフェン端の問題はアームチェア端、ジグザグ端を合わせて、端の幾何学の問題として包括的に研究展開が出来ることが明らかとなり、アームチェア端での電子波の干渉効果を Raman 効果、STM の超格子観察から解明できた。また、原子間力顕微鏡を用いて、グラフェンナノ構造を意図的に作成できることも当初予想しなかった成果である。

### 4. 今後の研究の推進方策

エッジ状態は、グラフェンの電子的・磁気的。化学的活性の根源であり、これを包括的に研究することが重要である。現在、これに関しては、熱処理により、端の化学構造を系統的に変化させ、X線吸収スペクトルと磁気測定手段を併用して、電子状態と構造・化学的環境との関連を探っている。また、端での化学反応の問題については、ナノグラフェンのモデル物質を用いた電気化学的展開や、ナノグラフェンとゲスト分子との相互作用を電気化学環境下でおこなうことを推進している。

### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 56 件)

- ① K. Takai, T. Suzuki, and T. Enoki, Structure and magnetic properties of the curved graphene network and the effects of bromine and potassium adsorption, *Phys. Rev. B* **81**(20), 205420-1-12 (2010).
- ② K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, Electronic states of graphene nanoribbons with analytic solutions, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **11** (5), 054504-1-17 (2010).
- ③ K. Sasaki, K. Wakabayashi, and T. Enoki, Polarization dependence of raman spectra in strained graphene, *Phys. Rev. B* **82** (20), 205407-1-10 (2010).
- ④ K. Takahara, S. Hao, H. Tanaka, T. Kadono, M. Hara, K. Takai, and T. Enoki, Mechanical-compression-induced magnetic ordering of nanographene spins, *Phys. Rev. B* **82** (12), 121417-1-4 (2010).
- ⑤ S. Fujii and T. Enoki, Cutting up the graphene into small pieces, *J. Amer. Chem. Soc.* **132** (29), pp 10034-10041 (2010).
- ⑥ V. L. J. Joly, M. Kiguchi, K. Takai, T. Enoki, et. al., Observation of magnetic edge-state in graphene nanoribbon, *Phys. Rev. B* **81**(24), 245428-1-6 (2010).
- ⑦ V. L. Joseph Joly, K. Takahara, K. Takai, K.

Sugihara, and T. Enoki, M. Koshino and H. Tanaka, Effect of electron localization on a edge-state spins in a disordered network of nanographene sheets, *Phys. Rev. B* **81** (11), 115408-1-5 (2010).

- ⑧ K. Sasaki, M. Yamamoto, S. Murakami, R. Saito, M. S. Dresselhaus, K. Takai, Takanori Mori, T. Enoki, K. Wakabayashi, Kohn anomalies in graphene nanoribbons, *Phys. Rev. B* **80**, 155450-1-11 (2009).
- ⑨ T. Enoki and K. Takai, The Edge-state of nanographite and the magnetism of the edge-state spins, *Solid State Commun.* **149**, 1144-1150 (2009).
- ⑩ H. Sijia, K. Takai, and T. Enoki, Electronic and magnetic properties of acid-adsorbed nanoporous activated carbon fibers, *Carbon* **46**(1), 110-116 (2008).

[学会発表] (計 167 件)

- ① T. Enoki “Nanographene Important Roles of Edges in the Electronic Structures and Magnetism”, Graphene Brazil 2010, Belo Horizonte, Brazil, Dec. 16, 2010.(招待講演)
- ② T. Enoki “Edge state of nanographene and its magnetic functions”, Nobel Symposium on Graphene and Quantum Matter, Stockholm, Sweden, May. 30, 2010.(招待講演)
- ③ T. Enoki, “Unconventional Electronic and Magnetic Properties of Nanographene”, Okazaki Conference 2009: From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Application, Aichi, Japan, Feb. 21, 2009.(招待講演)
- ④ T. Enoki, “Nanographene and its Unconventional Electronic and Magnetic Properties”, 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Nanostructured Materials (Nano 2008), Rio de Janeiro, Brazil, Jun. 4, 2008.(招待講演)
- ⑤ T. Enoki “Unconventional electronic and magnetic properties of nanographene”, ICTP Conference ‘Graphene Week 2008’, International Center for Theoretical Physics, Trieste, Italy, Aug. 26, 2008.(招待講演)

[図書] (計 1 件)

- ① S. Pati, T. Enoki, C. N. R. Rao, Graphene and its Fascinating Attributes, World Scientific and Academic Press, 2011(出版予定).

[その他]

- ① 榎 敏明、日本化学会賞、2011年3月
- ② 若林克法、文部科学大臣表彰若手科学者賞、2010年4月
- ③ 高井和之、日本物理学会若手賞、2010年3月
- ④ 榎 敏明、分子科学会賞、2009年9月