碳纳米材料的表面构筑及其性质研究

孙鲁晔^{1,2}, 刘梦溪¹, 袁晓辉^{1,2*}

1. 中国科学院纳米标准与检测重点实验室, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 国家纳米科学中心, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: xhqu@nanoctr.cn

收稿日期: 2018-09-20; 接受日期: 2018-11-13; 网络版发表日期: 2019-01-15

国家自然科学基金(编号: 21603045, 21425310)和国家科技部(编号: 2016YFA0200700, 2017YFA0205000)资助项目

摘要 表面限域催化的在位化学反应为可控构筑低维碳纳米材料提供了新的思路 and 手段. 结合近期研究工作, 本文主要介绍了碳基纳米材料的可控制备和精细表征, 包括含有碳碳双键和碳碳三键的有机纳米导线、含有周期性4-8-4元环的石墨烯纳米带等, 并简要概述了该领域的国际前沿研究现状.

关键词 表面化学反应, 碳纳米材料, 脱卤偶联, 扫描隧道显微镜, 非接触原子力显微镜

1 引言

碳纳米材料如纳米管、纳米带、纳米线等, 具有优异的物理化学特性, 在电子学以及光电子学等领域具有广阔的应用前景^[1~3]. 自1991年Iijima^[4]利用高分辨电子显微镜发现碳纳米管以来, 碳基材料以其优异的导电率、热稳定性等受到广泛关注. 日本筑波大学化学家Shirakawa等^[5]发现聚乙炔具有良好的导电特性, 经优化后甚至可以媲美铜的电导率, 进而合成了一系列有机导电高分子材料, 并获得了2000年诺贝尔化学奖, 促进了导电碳基纳米线的研究.

近年来发展起来的碳纳米材料的制备方法多种多样. 在金属表面上利用前驱体分子直接偶联反应合成低维碳纳米材料的研究体系发展迅速, 它可以设计结构单元和反应类型, 在金属基底的限域表面进行分子组装和化学反应. 同时, 先进的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)^[6]和非接触式原子力

显微镜(non-contact atomic force microscopy, NC-AFM)^[7]不仅能够在实空间对碳纳米材料进行原位成像, 还能够利用扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)得到轨道和电子态的信息, 极大地推动了碳纳米材料的研究.

由于低维纳米材料的尺寸限域, 相对传统材料的“自上而下”制备方式, 设计纳米结构单元进行“自下而上”构筑更易实现^[8]. 分子间多种多样的相互作用, 如范德华力、氢键、卤键和金属有机配位键^[9~13]等都被用来构筑纳米结构, 是“自下而上”形成碳纳米结构的有效方法^[14]. 这些相互作用具有自修复性质, 可以构建长程有序的纳米结构. 然而, 由于相互作用比较弱, 形成的纳米结构热稳定性差, 不利于进一步的应用. 利用结构更加稳定的共价键在金属表面构建低维碳纳米结构克服了这一缺点, 且形成共轭结构后电荷更有利于在碳纳米材料中传输. 人们尝试将溶液相中用于合成碳基高聚物的代表性化学反应应用到金属表面上,

引用格式: Sun L, Liu M, Qiu X. Surface construction and characterization of carbon nanomaterials. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 492–499, doi: 10.1360/N032018-00214

如Ullmann反应^[15]、Glaser偶联反应^[16]、Bergman反应^[17]等. 其中, 利用卤代化合物作为前驱体分子通过脱卤偶联反应可以高效地在金属表面形成共价键连接的新型碳结构, 是目前表面在位化学合成的主要手段.

本文主要介绍了利用不同的脱卤偶联反应在金属表面合成新型碳纳米结构, 可控地引入碳碳双键、碳碳三键和周期性4-8-4非六元环碳结构等, 并结合STM/STS、NC-AFM以及密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算对碳纳米材料的原子结构、电子结构和反应机理等进行了深入研究. 此外, 本文还对该领域相关的国际前沿工作进行了简要的评述.

2 碳碳双键的合成和PPV纳米线的构筑

导电聚合物是具有离域 π 电子的本征有机半导体. 其中, 聚亚苯基乙烯(poly(phenylenevinylene), PPV)已经被证明具有高的热稳定性、非线性光学特性等优良性质, 被广泛应用在场效应晶体管和光压器件等领域. 我们在Au(111)上利用BDBMB (1,4-bis(dibromomethyl)benzene)分子 sp^3 碳上的二溴甲基功能基团, 尝试通过表面脱卤偶联反应, 形成由双键连接的PPV导电聚合物^[18].

如图1(a)所示, 我们在Au(111)上沉积BDBMB分子前驱体, 退火400℃后形成有序的链结构(图1(b)). 同时, 同步辐射的数据证明了BDBMB分子在该过程中完全脱溴. 脱除的Br原子吸附在基底表面, 在反应温度下不会脱附. 图1(c)为PPV纳米线的高分辨STM和NC-AFM图像, 可以清晰地观测到苯环以及苯环之间以反式结构连接的碳碳双键结构, STM和NC-AFM的模拟图和实验结果相符, 进一步验证了碳碳双键的形成.

除了对纳米线的精细结构进行表征外, 我们还对PPV纳米线进行了STS测量, 从而研究其电子性质. 如图1(d)所示, 我们分别对纳米线边缘、轴线、Au(111)基底等位点进行测量, Au(111)的 dI/dV 谱在-400 mV左右具有典型Au(111)表面态^[19], 从而保证了所测得的STS结果不受针尖电子态的影响. 然而, 在PPV纳米线的 dI/dV 谱中并未观测到显著的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)态, 原因有可能是金属衬底原子和表面未脱附的Br原

子的电子掺杂所致^[20].

在表面反应中最常应用的Ullmann反应是通过卤代苯脱卤偶联形成碳碳单键. 这一工作的主要创新点在于借鉴Ullmann反应的机理, 合成二卤代化合物前驱体, 通过多步脱卤反应在表面原位形成碳碳双键从而构筑PPV纳米导线. 利用表面限域效应和吸附在基底上的Br原子之间的 $Br \cdots H$ 相互作用, 可以控制纳米线内部双键的顺反异构, 得到更单一的结构, 从而保证纳米线内部电子传输.

3 碳碳三键的合成和PAEs/PPE纳米线的构筑

不同于碳碳单键和碳碳双键, 碳碳三键具有 sp 杂化的线性构型和高电子密度等特性, 理论预言碳碳三键将会在纳米导线和新型碳材料(如石墨炔等)中显现优良的电子学性质. 目前, 碳碳三键的合成在溶液相中可以实现, 在低价金属离子(如 Cr^{2+} ^[21]和 V^{2+} 离子^[22])的还原作用下, 三卤化合物发生逐步脱卤反应, 完全脱卤的卡拜自由基在溶液中偶联形成三键. 由于碳碳三键的高化学反应活性, 溶液相中的合成反应会产生大量副产物. 我们利用超高真空体系作为纯净的反应环境, 通过精确设计反应物在金属表面上尝试合成 sp 杂化的碳碳三键以及含有三键的碳纳米线结构.

脱卤偶联反应中反应物分子卤素基团的数目决定着聚合的程度. 我们设计了一端带有三溴基团的TBP ((tribromomethyl)benzene)和两端带有三溴基团的bTBP (1,4-bis(tribromomethyl)benzene)分子, 尝试得到不同聚合程度的产物^[23].

图2(a)为该过程的示意图. TBP分子在Au(111)基底上室温沉积后, C-Br键断裂, 碳碳偶联形成了1,2-二苯乙炔, 端基碳原子由 sp^3 杂化变为 sp 杂化. 高分辨的STM图(图2(b))中可以看到1,2-二苯乙炔的哑铃型的分子轮廓; NC-AFM图(图2(c))中两个苯环和三键结构可见, 是对三键的直接确认. 该过程得到了TBP分子脱溴二聚的产物. 为了进一步得到碳碳三键连接的分子链, bTBP在室温下沉积到Au(111)基底后退火到430 K, 图2(d)的STM图像显示在Au(111)表面上得到了一维延展的分子链. 同时在图2(e)可以更加清晰的看到, 分子链与Br原子链交替排列, 证实两者通过 $C-H \cdots Br$ 相互作用形成稳定的组装阵列.

图1 (a) BDBMB分子脱卤偶联反应形成PPV的示意图. (b) 室温下在Au(111)上沉积BDBMB分子, 400 K退火后的STM图, 显示PPV链已经形成. (c) 相同标尺下Au(111)上单个PPV链的STM图和NC-AFM图. (d) Au(111)上PPV链的STM图. (e) 在(d)中标记点处dI/dV谱(调制电压为30 mV (r.m.s), 调制频率为553 Hz) (网络版彩图)

Figure 1 (a) Schematic illustration showing dehalogenative homocoupling of the ditopic molecular precursor, which results in the formation of PPV. (b) STM images showing the formation of PPV chains after deposition of BDBMB molecules on Au(111) held at RT and annealing to ~400 K. (c) Equally scaled STM image and NC-AFM image recorded by CO-functionalized tip of a single PPV chain on Au(111). (d) STM image of a PPV chain on the Au(111) surface. (e) dI/dV spectra recorded at different sites. The dI/dV spectra were acquired by a lock-in amplifier while the sample bias was modulated by a 553 Hz, 30 mV (r.m.s) (color online).

表面原位构筑碳碳三键以及含有碳碳三键的纳米线进一步拓宽了表面碳基纳米材料的研究领域. 不同的卤代化合物前驱体稳定性和反应活性不同, 而且不同的基底对反应的催化活性和对产物的掺杂效应也存在差异. 相对溴代烃, 氯代烃的稳定性更高, 但C-Cl键的断裂也需要更高的能量.

我们选用氯代烃BTCMB (1,4-bis(trichloromethyl) benzene)作为前驱体, 在与表面分子相互作用较强的Cu(111)表面也实现了-CCl₃基团的偶联反应, 形成PPE (poly(p-phenylene ethynylene))纳米线. 图3(b, c)为纳米线的高分辨STM和AFM图, 进一步确认了纳米线的原子结构, DFT计算结果和实验相符. STS表征显示纳米线导带位于1.1 V, 但并未测到价带的准确位置. 结合

图2 (a) TBP、bTBP分子脱卤偶联反应示意图. 上图为形成1,2-二苯乙炔, 下图为形成PAEs (poly-(arylene ethynylene))分子链. (b, c) 1,2-二苯乙炔分子的高分辨STM图和NC-AFM图. (d, e) PAEs分子链的STM图^[23] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Dehalogenative homocouplings of TBP and bTBP molecules. Upper: form 1,2-diphenylethyne. Lower: form PAEs (poly-(arylene ethynylene)) chains. (b) High-resolution STM image and (c) NC-AFM image of the 1,2-diphenylethyne structure. (d) Large-scale and (e) close-up STM images showing the formation of PAEs molecular chains. Reprinted with permission from reference [23], published by John Wiley and Sons, 2018 (color online).

图3(e)中态密度的计算, 纳米线在真空中的带隙为1.92 eV, 在Cu(111)上为1.85 eV, 带隙的下降是由于纳米线电子态和Cu基底杂化导致的.

我们使用TCMB (trichloromethylbenzene)分子研究脱卤偶联反应的机理. TCMB只有一端带有-CCl₃基团, 室温下, Cu(111)上两个TCMB分子偶联形成哑铃型的DPE (1,2-diphenylethyne)分子. 为了追踪这一反应机理, 我们在4.7 K的温度下将TCMB分子沉积在Cu(111)的表面, 图4(a)是TCMB分子形成DPE的反应路径图. 通过统计表面分子数, 接近90%为AFM图(图4(b))显示的结构, 认定为中间体I, 具体过程为TCMB分子失去一个Cl原子后形成苄基自由基与Cu基底结合. 通过升温至约50 K后, 结构如图4(c)所示, 认定为TCMB分子失去两个Cl原子后与Cu基底结合形成的卡宾中间体II. 进一步升温至约70 K后, 如图4(d)所示, TCMB分子失去第三个Cl原子形成卡拜中间体III, AFM图显示为一个亮点, 实际高度相对Cu基底约为7 Å^[24], 与理论值6.7 Å相符. 三种中间体的理论计算结果分析结构与实验一致. 中间体III退火至室温后可以

图 3 (a) Cu(111)上BTCMB (1,4-bis(trichloromethyl)benzene)分子偶联反应形成PPE (poly(p-phenylene ethynylene))纳米线. PPE纳米线结构表征的(b) STM图($I=20$ pA, $V=-0.6$ V)和对应的(c) CO针尖得到的NC-AFM图. (d) 图中Cu(111)上和纳米线的不同位点得到的 dI/dV 谱. (e) 真空和Cu(111)上纳米线态密度计算结果的比较(网络版彩图)

Figure 3 (a) Coupling of BTCMB to form PPE molecular wires on Cu(111). (b) Structural characterization of PPE molecular wire. A STM image ($I=20$ pA, $V=-0.6$ V) and the corresponding (c) NC-AFM image of a nanowire acquired with a CO-functionalized tip. (d) dI/dV spectra taken at different sites of the nanowire and Cu(111) surface. (e) Comparison of calculated density of states (DOS) for PPE in vacuum and on Cu(111) surface (color online).

得到和室温偶联反应一样的哑铃型分子.

通过基底程序升温得到不同反应阶段的中间体, 结合STM/AFM确认中间体的结构, 这对于研究表面三键原位合成的机理至关重要. 这一方法可以应用于更多的表面反应机理以及中间体的研究. 碳碳三键在纳米导线中形成了最直接的电子通道, 利用STS谱得到的纳米线的带隙对于材料的应用具有借鉴意义. DFT理论计算可以辅助认知形成碳碳三键连接的纳米线, 进一步确认实验的可靠性. 此外, 我们还尝试利用tTBP分子在表面上合成二维网络结构, 同样观察到了表面上脱卤偶联反应的发生. 但是由于表面上大量Br原子的存在, 导致无法在Au(111)表面上形成大规模的有序结构. 二维富炔网络的构筑, 以及石墨炔材料的表面可控制备仍旧是该领域最大的挑战之一.

图 4 Cu(111)上TCMB (trichloromethylbenzene)偶联反应中间体的直接成像. (a) Cu(111)上DPE (1,2-diphenylethyne)形成的反应路径图. (b~d)和(e~g)分别为中间体I、中间体II、中间体III的STM图和DFT优化的模型图. 标尺: 300 pm (网络版彩图)

Figure 4 Direct imaging of reaction intermediates of TCMB coupling on Cu(111). (a) Overview of the reaction pathway for the formation of DPE on Cu(111). (b~d), (e~g) are respectively STM images and DFT-optimized models of the typical intermediates. Scale bars: 300 pm (color online).

4 含有非六元环的石墨烯纳米带的构筑

石墨烯纳米带由于在纳米电子学和自旋器件等方向具有巨大应用, 因此受到广泛关注^[1,25,26]. 通过“自下而上”的方法可以精确地控制石墨烯纳米带的电学和磁学性质, 但是也存在着对前驱体设计要求较高, 以及调控性质不明显的问题. 在石墨烯纳米带中修饰非六元环结构是调整能带结构的有效方法^[27,28]. 目前有许多在石墨烯修饰非六元环的方法, 如化学气相沉积时偶然获得, 或者利用表面化学合成和电子辐射^[29]等方法获得. 这些方法能够在材料中获得非六元环, 但是无法周期性地、在石墨烯纳米带中得到, 对能带的调控意义不大. 有鉴于此, 我们在表面尝试合成含有周期性非六元环的石墨烯纳米带, 研究对石墨烯纳米带能带结构的调控^[30].

图5(a)为类石墨烯纳米带的反应路径. 我们在Au(111)基底上选用Br₄-PTCDA (1,6,7,12-tetrabromo-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride)分子作为

图 5 (a) 类石墨烯纳米带的合成示意图. (b) 室温下Au(111)上沉积DBTP (4, 4''-dibromo-p-terphenyl)和Br₄-PTCDA (1,6,7,12-tetrabromo-3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride)分子的STM图($V=-2$ V, $I=2.2$ nA)和分子结构图. (c) 脱卤偶联反应后类石墨烯纳米带的高分辨STM图($V=-1.6$ V, $I=0.3$ nA)和分子结构图. (d) CO针尖修饰的恒高频率偏移图(振幅1 Å, $V=0$ V, 在STM在 $V=-0.6$ V, $I=20$ pA条件下下压2 Å) (e) 分子结构图. (f) 恒高频率偏移模拟图. (g) 在不同位点得到的 dI/dV 谱($V=-2$ V, $I=0.6$ nA; 调制电压 $V_{r.m.s.}=30$ mV) (网络版彩图)

Figure 5 (a) Synthetic strategy for graphene-like nanoribbons. (b) STM image of DBTP and Br₄-PTCDA molecules co-deposited on Au(111) at RT ($V=-2$ V, $I=2.2$ nA) and STM image with overlaid molecular structures. (c) High-resolution STM image with partly overlaid molecular model of the graphene-like nanoribbon ($V=-1.6$ V, $I=0.3$ nA). Experimental and simulated AFM images of graphene-like nanoribbons. (d) Constant-height NC-AFM frequency shift image with CO-functionalized tip (oscillation amplitude $A_{osc}=1$ Å, $V=0$ V, z offset -2 Å below STM setpoint: -0.6 V, 20 pA). (e) Constant-height NC-AFM image with partly overlaid ribbon structure. (f) Simulated constant-height AFM image. (g) Differential conductance (dI/dV) spectra ($V=-2$ V, $I=0.6$ nA; modulation voltage $V_{r.m.s.}=30$ mV) (color online).

脱溴偶联反应的单体, 在超高真空的环境下室温蒸发. 加热至100℃后, 该分子形成PTCDA-Au₂-Br₄杂化结构; 继续升温至220℃后, 表面形成线性的金属有机聚合物; 随后加热到360℃, Au-C键断裂, 形成了石墨烯纳米带的结构, 图5(b)显示形成的纳米带在基底上无序排列. 为了让纳米带形成规则的链状结构, 我们选用DBTP (4,4''-dibromo-p-terphenyl)分子与Br₄-PTCDA分子共沉积到表面并经历程序升温的过程, DBTP分子起到模板限域的作用. 如图5(c)中较窄的条带为DBTP分子偶联形成的限域纳米带PPP, 中间的为具有周期性4-8-4元环的类石墨烯纳米带. 进一步解析该纳米带的精细结构, NC-AFM图(图5(d,e))可以清晰地看出四元环和八元环的结构, 图5(f)的模拟图和实验图符合. 我们利用STS同时对纳米带电子态的信息进行获取. 如图5(g)所示, 纳米带的HOMO和LUMO轨道分别在 -0.68 和 0.7 V, 从而得到了周期性4-8-4元环的带隙为

1.38 eV. 理论计算结果说明, 周期性4-8-4元环的存在改变了石墨烯纳米带轨道的重叠方式, 从而显著影响了电子的离域性质, 同时使得石墨烯纳米带带隙变窄.

5 碳纳米材料的前沿领域

C-X的活化被认为是构筑新型碳纳米材料最为有效的途径. 利用精心设计的前驱体能够在表面合成不同功能性的纳米线、纳米带等碳纳米结构. 但是在表面合成过程中, 也存在着许多问题. 如控制副反应能力差、表面累积卤素原子干扰纳米材料生长、电子态特征不明显等. 许多课题组为解决上述问题提供了新颖的思路.

德国马尔堡大学的Gottfried教授等^[31]在Cu(111)上利用DBAz (1,3-dibromoazulene)作为前驱体, 实现了有机金属化合物在六元大环和低聚物两种产物的可控竞

图 6 (a) Cu(111)上DBAz (1,3-二溴杂唑烯)分子由C-Cu-C键形成有机金属链和六聚体大环. (b) 300 K时DBAz分子沉积在Cu(111)上STM图, 图中存在链和环两种结构. (c) Ag(111)上BPBE分子偶联反应. (d) Cu(111)上TMSEA分子通过表面脱硅基偶联形成一维分子链. (e) 一维分子链的AFM图, 绿色箭头处为二炔基团(网络版彩图)

Figure 6 (a) Formation of an organometallic chain and a hexamer macrocycle with C-Cu-C bonds from 1,3-dibromoazulene (DBAz) on Cu(111). (b) STM image of DBAz deposited on Cu(111) at 300 K, consisting of cyclic hexamer and chains. (c) Reaction of 1,1'-biphenyl-4-bromo-4'-ethynyl (BPBE) on a Ag(111) surface. (d) Oligomerization of TMSEA by on-surface desilylative homocoupling. (e) AFM image of oligomerization of TMSEA, and green arrows indicate the diacetylene unit (color online).

争. 不同于以往通过极稀溶液提高环的比例的方法, 他们使用二维限域的方法和热力学控制环和链的产率. 如图6(a)所示, DBAz分子的两个C-X之间的夹角并非 180° , 这导致了单体在聚合的过程中既可以成链, 也可以成环. 图6(b)为在300 K温度下DBAz沉积在Cu(111)上的STM图像. 图中可以看出既有亮点组成的链状结构, 又有六个亮点组成的环状结构, 其中大部分为链状结构. 为了进一步可控地形成两种结构, 他们将样品升温至440 K, 此时通过热力学控制的方法得到了主要为六元环的产物, 此时环和链之间存在着化学平衡. 同时这种平衡受覆盖度的影响, 覆盖度低时, 六元环的产率会更高. 这一工作由一种单体可控地制备链和环的两种产物, 并且提出了与之前不同的调控产率的方法, 对于调控反应产物具有指导意义.

中国科学技术大学的朱俊发教授课题组^[32]利用BPBE (1,1'-biphenyl-4-bromo-4'-ethynyl), 通过调控温度和覆盖度等因素, 在Ag(111)表面上通过Sonogashira偶联反应合成了含碳碳三键纳米线, 如图6(c)所示, 并且研究了Glaser偶联反应、Ullmann反应和Sonogashira偶联反应的竞争机制. Sonogashira偶联反应合成该纳米线的势垒较其他两个反应高, 通过控制高的表面温度、低的分子覆盖度和低的分子沉积速度条件,

BPBE分子优先通过Sonogashira偶联反应形成纳米线. 该文提到的路径选择的策略对调控表面反应合成纳米线有着重要意义.

日本国立材料研究所的Kawai等^[33]在Cu(111)上利用TMSEA (9,10-bis((trimethylsilyl)-ethynyl)-anthracene)单体在表面上直接形成了具有二炔结构单元的纳米线. TMSEA分子的特殊之处在于, 它取代了传统的C-X键断裂偶联的方法, 通过表面脱硅基团后偶联, 同时脱去的硅基团会从表面自动去除. 图6(d)为TMSEA分子表面脱硅基偶联示意图. 图6(e)为形成的一维纳米线的AFM图, 从图中可以看出, TMSEA形成了一维规整的结构, 并且碳碳三键在AFM图中可见. 同时由于硅基的脱去, 表面并没有多余的杂质污染.

6 总结与展望

本文介绍了利用表面脱卤偶联反应实现原位合成碳碳双键和碳碳三键以及4-8-4元环等特异性结构单元, 进而合成含有此类单元的功能性碳纳米材料. 该方法不仅克服了传统溶液合成化学中溶解度低、均匀度差等缺点, 而且利用二维限域表面可以更好地减少三维方向的副反应以及 π 轨道的破缺. 利用STM和NC-

AFM可以在亚分子尺度表征表面分子和纳米线的精准原子结构, 为理解反应机理和掌控反应过程提供了有力的工具。结合STS、DFT计算等手段可以对低维纳米材料的电子结构进行测量和模拟, 从而更深入地理解低维功能性碳材料的构效关系, 有利于进一步从结构到性能对低维碳材料进行更好的设计和改良。

与此同时, 碳纳米材料在表面合成和实际应用的

过程中也面临着一些问题。例如, 卤原子在表面难以脱附会影响材料的合成、与基底作用强的材料从表面上剥离比较困难、转移后性能下降等, 需要进一步解决。即使如此, 随着电子学器件的微小化发展, 功能性碳纳米材料的表面合成仍然是极具前景的发展领域, 相信未来会有更多结构新颖、功能丰富的材料被合成出来。

参考文献

- 1 Son YW, Cohen ML, Louie SG. *Nature*, 2006, 444: 347–349
- 2 Wang Z, Dong H, Li T, Hviid R, Zou Y, Wei Z, Fu X, Wang E, Zhen Y, Nørgaard K, Laursen BW, Hu W. *Nat Commun*, 2015, 6: 7478
- 3 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2010, 466: 470–473
- 4 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56–58
- 5 Chiang CK, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG. *J Chem Phys*, 1978, 69: 5098–5104
- 6 Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 57–61
- 7 Binnig G, Quate CF, Gerber C. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930–933
- 8 Held PA, Fuchs H, Studer A. *Chem Eur J*, 2017, 23: 5874–5892
- 9 Stepanow S, Lin N, Barth JV. *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 184002
- 10 Berger G, Soubhye J, Meyer F. *Polym Chem*, 2015, 6: 3559–3580
- 11 Cañas-Ventura M, Xiao W, Wasserfallen D, Müllen K, Brune H, Barth J, Fasel R. *Angew Chem*, 2007, 119: 1846–1850
- 12 Barth JV, Weckesser J, Trimarchi G, Vladimirova M, De Vita A, Cai C, Brune H, Günter P, Kern K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7991–8000
- 13 De Feyter S, Miura A, Yao S, Chen Z, Würthner F, Jonkheijm P, Schenning APHJ, Meijer EW, De Schryver FC. *Nano Lett*, 2005, 5: 77–81
- 14 Barth JV. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 375–407
- 15 Fan Q, Gottfried JM, Zhu J. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2484–2494
- 16 Zhang YQ, Kepčija N, Kleinschrodt M, Diller K, Fischer S, Papageorgiou AC, Allegretti F, Björk J, Klyatskaya S, Klappenberger F, Ruben M, Barth JV. *Nat Commun*, 2012, 3: 1286
- 17 Schuler B, Fatayer S, Mohn F, Moll N, Pavliček N, Meyer G, Peña D, Gross L. *Nat Chem*, 2016, 8: 220–224
- 18 Cai L, Yu X, Liu M, Sun Q, Bao M, Zha Z, Pan J, Ma H, Ju H, Hu S, Xu L, Zou J, Yuan C, Jacob T, Björk J, Zhu J, Qiu X, Xu W. *ACS Nano*, 2018, 12: 7959–7966
- 19 Andreev T, Barke I, Hövel H. *Phys Rev B*, 2004, 70: 205426
- 20 Talirz L, Söde H, Dumschlaff T, Wang S, Sanchez-Valencia JR, Liu J, Shinde P, Pignedoli CA, Liang L, Meunier V, Plumb NC, Shi M, Feng X, Narita A, Müllen K, Fasel R, Ruffieux P. *ACS Nano*, 2017, 11: 1380–1388
- 21 Bejot R, He A, Falck J, Mioskowski C. *Angew Chem*, 2007, 119: 1749–1752
- 22 Levy O, Bino A. *Chem Eur J*, 2012, 18: 15944–15947
- 23 Sun Q, Yu X, Bao M, Liu M, Pan J, Zha Z, Cai L, Ma H, Yuan C, Qiu X, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4035–4038
- 24 Schuler B, Liu W, Tkatchenko A, Moll N, Meyer G, Mistry A, Fox D, Gross L. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 106103
- 25 Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. *Nature*, 2009, 458: 877–880
- 26 Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Phys Rev B*, 1996, 54: 17954–17961
- 27 Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov AV. *ACS Nano*, 2010, 5: 26–41
- 28 Neto AHC, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 29 Kotakoski J, Krasheninnikov AV, Kaiser U, Meyer JC. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 105505
- 30 Liu M, Liu M, She L, Zha Z, Pan J, Li S, Li T, He Y, Cai Z, Wang J, Zheng Y, Qiu X, Zhong D. *Nat Commun*, 2017, 8: 14924
- 31 Krug CK, Fan Q, Fillsack F, Glowatzki J, Trebel N, Heuplick LJ, Koehler T, Gottfried JM. *Chem Commun*, 2018, 54: 9741–9744

- 32 Wang T, Huang J, Lv H, Fan Q, Feng L, Tao Z, Ju H, Wu X, Tait SL, Zhu J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13421–13428
- 33 Kawai S, Krejčí O, Foster AS, Pawlak R, Xu F, Peng L, Orita A, Meyer E. *ACS Nano*, 2018, 12: 8791–8797

Surface construction and characterization of carbon nanomaterials

Luye Sun^{1,2}, Mengxi Liu¹, Xiaohui Qiu^{1,2*}

¹ Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, Chinese Academy of Sciences Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: xhqi@nanoctr.cn)

Abstract: On-surface synthesis has been proposed for constructing carbon nanomaterials in a controllable manner. In this feature article, we introduced our recent works on the synthesis of carbon nanomaterials, including conductive carbon nanowires and graphene-like nanoribbons. The precise atomic structures and electronic properties, as well as the growth mechanism were characterized by combined scanning tunneling microscopy, noncontact atomic force microscopy and density functional theory calculations. At last, the latest progress on surface reaction and synthesis was presented.

Keywords: on-surface synthesis, carbon nanomaterials, dehalogenative homocoupling, scanning tunneling microscopy, non-contact atomic force microscopy

doi: [10.1360/N032018-00214](https://doi.org/10.1360/N032018-00214)