吡嗪连接的二维多孔共轭有机骨架的制备及其顺磁特性

李昊^{1,2}, 张卫锋², 王丽萍^{1*}, 于贵^{2,3*}

1. 北京科技大学, 材料科学与工程学院, 北京 100083
2. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190
3. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

*通讯作者. E-mail: lpwang@mater.ustb.edu.cn; yugui@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-09-15; 接受日期: 2021-11-26; 网络版发表日期: 2021-12-06

国家自然科学基金 (编号: 22075294和22021002)、中国科学院先导B(编号: XDB30000000)和北京分子科学研究中心创新(编号: BNLMS-CXXM-202101)资助项目

摘要 本文通过自下而上的溶液合成方法成功制备了具有良好结晶性的吡嗪连接的二维共轭骨架HATP-HKH固体粉末. 通过X射线粉末衍射、傅里叶变换红外光谱、高分辨透射电镜、原子力显微镜、超导量子干涉仪磁强计测试、电子自旋共振光谱等手段对材料进行了表征. 液相剥离法制备的HATP-HKH纳米片的厚度分布在0.8至1.4 nm之间, 且其具有和量子反点石墨烯相似的结构特征. 在2 K下, HATP-HKH表现出明显的居里顺磁特性, 饱和磁化强度达到 0.029 emu g^{-1} . 同时, 我们观测到HATP-HKH的自由基信号. 研究结果表明, HATP-HKH的顺磁特性不是金属离子的残留引起的, 而是它本身所固有的, 其多孔结构、锯齿形边、氮杂原子掺杂和自由基有利于产生磁性. 该材料有望被开发并应用于电子学及自旋电子学器件.

关键词 二维材料, 有机共轭骨架, 纳米片, 顺磁特性

1 引言

石墨烯作为一种具有卓越物理化学性质的二维材料在近十几年得到了广泛的研究^[1~5], 在自旋电子学^[6~9]、磁学^[10~14]和催化^[15~17]等领域表现出潜在的应用价值. 为了满足实际应用需要, 研究者采用许多策略制备石墨烯及其氧化物^[18~22]. 在这些方法中, 化学气相沉积法(CVD)是一种应用非常广泛的制备高质量石墨烯及其衍生物的方法^[23~25]. 有报道指出通过CVD法制备的石墨烯/h-BN在低温下表现出明显的顺磁性特

征^[26]. 进一步的研究发现, 氟原子或氮原子掺杂的石墨烯可在低温下表现出纯顺磁性行为^[27,28]. 尽管上述掺杂石墨烯可以在磁场下诱导产生磁矩, 但其磁性的来源尚不清楚. 且有关杂原子的引入是如何诱发产生局域磁矩的机理尚不明确^[29,30]. 目前报道的具有磁性的石墨烯衍生物的结构和化学组分相对复杂, 很难区分某一特定的杂原子掺杂对石墨烯衍生物整个系统的影响. 理论计算表明, 氮原子的不同掺杂类型对磁矩有不同的贡献^[31]. 尽管如此, 通过CVD法将氮原子引入到石墨烯骨架仍然是非常普遍的方式^[32,33]. 然而这种

引用格式: Li H, Zhang WF, Wang LP, Yu G. Preparation of two-dimensional pyrazine-linked conjugated organic skeletons and their paramagnetic properties. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 330–338, doi: 10.1360/SSC-2021-0210

方式仍然面临着一些目前无法解决的问题,即无法控制氮原子的掺杂类型.通常该类氮掺杂的石墨烯衍生物中可能包含吡啶型、吡咯型和石墨型的氮原子^[26,34].不同类型的氮原子对于整体结构的磁学贡献被认为是不同的.此外,石墨烯骨架中引入杂原子的方法也具有局限性.这些掺杂技术通常需要高温和高浓度惰性气体等苛刻的反应条件,而且不同批次产品之间存在较大差异,导致其量产困难^[35,36].因此,如何在温和的反应条件下制备具有某一特定氮原子掺杂类型的类石墨烯材料是急需解决的问题.该难题的解决有利于对具有某一特定氮原子掺杂类型的类石墨烯材料的高效制备,同时有助于对不同掺杂类型的氮杂原子如何影响材料磁性的问题进行深入研究.

自下而上的溶液合成法制备二维共轭聚合物骨架(2D CPs)为研究二维类石墨烯材料的磁学性能创造了条件.通过温和的反应条件可以得到微米尺寸的结晶性2D CPs块体材料.由于材料的层间以范德华力相互作用,通过机械或化学剥离的方法可以进一步获得具有少数层的类石墨烯纳米片.这些二维纳米片结构与类石墨烯材料相似,在有机电子学、能量存储和催化等领域表现出潜在的应用前景.值得注意的是这类二维共轭类石墨烯材料近年来得到了进一步发展.例如,通过自下而上的合成方法得到的层状的二维C₂N-*h*2D材料可以应用于有机场效应器件并表现出10⁷的开关比^[37].吩嗪连接的CS-COF表现出4.2 cm² V⁻¹ s⁻¹的空穴迁移率^[38].通过延伸的 π 共轭骨架使得CS-COF具备较强的光捕获能力,光吸收波长范围可从紫外光到近红外光. COF_{py-ph}薄层结合石墨烯制备的场效应器件传感器对于NH₃的水溶液有很高的灵敏度^[39].二维NUS-24纳米片对于Fe³⁺的检测表现出高的敏感性和选择性^[40].尽管近年来在制备2D CPs和其性能研究方面取得了一些进展,但是在制备具有类石墨烯结构的2D CPs及其磁学性质研究方面仍然鲜有报道.随着有机二维磁性材料的发展,具有磁学性质的2D CPs材料将有望制备出能应用于自选电子学的器件.

在本工作中,我们通过自下而上的溶液法成功合成了具有良好结晶性的吡嗪连接的2D CPs聚合物HATP-HKH(如图1).该材料具有明显的纳米孔状类石墨烯骨架和氮掺杂zigzag边结构.通过液相剥离的方法,制备了具有少数层的纳米片结构,并对于材料的结构和形貌进行了表征.超导量子干涉仪磁强计

图1 (a) HATP-HKH的合成路线和其层间距示意图.(b)单层共轭骨架示意图(灰色:碳原子,蓝色:氮原子,氢原子省略)(网络版彩图)

Figure 1 (a) The synthetic route of HATP-HKH and its *d*-spacing. (b) One-layer-conjugated structure of HATP-HKH (color online).

(SQUID)磁学测试表明,在2 K下HATP-HKH表现出典型的顺磁特性,饱和磁化强度达0.029 emu g⁻¹.根据实验结果确定这种顺磁性特征来源于材料的类石墨烯孔道结构和锯齿形边.进一步研究表明稳定的顺磁信号与材料的结构中存在自由基有关.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

反应单体2,3,6,7,10,11-六氨基三苯(HATP)的盐酸盐购自Alfa试剂公司,环己六酮(HKH)的水合物购自Acros试剂公司.上述试剂均未经进一步提纯.文中所采用的其他化学试剂如无特殊说明均购自伊诺凯试剂公司和百灵威科技公司,常用有机溶剂购自北京化工厂.

原子力显微镜(AFM)图用Nanoscope V AFM (Digital Instruments)按照tapping mode模式进行测试.循环伏安(CV)曲线在CHI 660c电化学工作站上进行测试,采用三电极体系,Ag/AgCl作为参比电极,铂丝作为对电极,以0.1 mol L⁻¹的Bu₄NPF₆的乙腈溶液作为电解质溶液.紫外-可见吸收(UV-vis)光谱在TU-1901光谱仪

上进行测试, 样品采用固体粉末漫反射紫外测试. 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)的表征在Bruker Avance 400 MHz Spectrometer上进行. X-射线光电子能谱(XPS)测试选用的仪器为美国ESCALAB250XI K-alpha. 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图分别采用Hitachi S-4800扫描电子显微镜和日本JEOL JEM-2100F透射电子显微镜测量. 磁性表征采用超导量子干涉仪SQUID磁强计(Quantum Design MPMS VSM). 电子顺磁共振(ESR)光谱在日本电子JES-FA200 ESR Spectrometer上测得. 红外光谱(FT-IR)在Bruker Tensor 27红外光谱仪上测试, 采用KBr压片的方法制样. 比表面积及孔隙度分析(BET)在美国麦克仪器公司的ASAP 2420-4型比表面积及孔隙度分析仪上完成的. 元素分析(EA)采用意大利Flash EA 1112有机元素分析仪测量. X射线衍射(XRD)是采用帕纳科多晶X射线衍射仪(Emprayan 荷兰)测量的. 在空气和氮气气氛下的热重分析(TGA)分别是在Pyris 1 TGA (美国PE公司)和TA 8000 (美国PE公司)热重分析仪上测量的. 金属杂质元素分析在电感耦合等离子体质谱仪(OPTIMA 7000, PE)上进行.

2.2 有机共轭骨架制备

固体粉末合成: 将等摩尔的HATP盐酸盐(97 mg, 0.18 mmol)和HKH (55.5 mg, 0.18 mmol)的水合物填装在含去氧 N -甲基吡咯烷酮(10 mL)的封管中(使整个体系处于氩气环境, 冰水浴). 向管中滴加数滴浓硫酸, 抽真空再通入氩气循环几次, 反应1 h. 升至室温, 油浴加热至170℃左右, 保温72 h, 然后将体系冷却至室温, 加去离子水清洗3次, 含酸去离子水清洗7次, 异丙醇清洗7次. 离心清洗过后, 用索氏提取器将材料分别用四氢呋喃, 二次蒸馏水, 甲醇进行抽提清洗, 最后收集固态物质并在干燥箱中进行烘干, 得到最终产物.

单层/少数层的氮掺杂二维共轭聚合物的制备: 称取一定量的产物粉末, 将其分散在含有异丙醇的储液瓶中, 配制成为 $5\ \mu\text{g mL}^{-1}$ 的溶液, 在超声(100 W)下对产物进行机械剥离, 得到具有少数层的材料.

3 结果与讨论

将反应72 h得到的具有较高聚合程度的样品进行FT-IR光谱、UV-vis吸收光谱、XRD、XPS、CV、

TGA、SEM、TEM、AFM、BET、SQUID、ESR等表征, 用来研究材料的结构性质. PXRD结果(图2)表明, HATP-HKH粉末具有明显的结晶学特征. 其中 8.49° 、 18.04° 和 26.20° 处的衍射峰分别对应材料的(100), (200)和(001)衍射峰. 从FT-IR光谱的表征结果(图3a)可以看到位于 $1619\ \text{cm}^{-1}$ 处有较强的吸收峰, 该峰归属于产物中形成的C=N振动峰. 原料的C=O峰应出现在 $1700\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 但反应后的产物在 $1700\ \text{cm}^{-1}$ 的羰基峰基本消失, 说明反应进行充分. 从UV-vis吸收光谱测试结果(图3b)可知, 材料的吸收峰值在520 nm左右, 该吸收峰归属于材料中存在的 π - π 跃迁. 研究表明, 通常随着共轭体系的增加, 二维聚合物的光学带隙会逐渐变小, 吸收也会向长波方向移动, 可以由近紫外区向可见光方向移动^[41]. 反应结果与我们预期的合成目标一致, 证明产物中有延伸的大面积共轭骨架存在. 根据Tauc方程对结果进行进一步拟合, 得到HATP-HKH的光学带隙为1.75 eV.

在制备样品过程中, 采用不同的反应时间(0.4, 3, 20, 30, 48, 60, 72和96 h)来合成二维氮掺杂聚合物HATP-HKH, 首先对产物进行了XPS的表征, 找到了有效的合成策略(表1). 由于 $\text{sp}^2\text{-N}$ 与 $\text{sp}^3\text{-N}$ 的比值和反应体系中新化学键的形成密切相关, 因此利用XPS测试结果并通过比较 $\text{sp}^2\text{-N}/\text{sp}^3\text{-N}$ 的比值可以研究反应正向进行的程度, 进而能够判断出产物的聚合程度. 通过对反应时间的考察, 发现在72 h条件下得到的聚合程度相对较高, 有利于形成大的共轭骨架, 故采用此反应条件进行样品制备和表征. 从反应72 h产物的XPS测试中可以看出结合能在286.30 eV和400.19 eV的峰

图2 HATP-HKH的粉末衍射图(网络版彩图)

Figure 2 PXRD pattern of the HATP-HKH (color online).

图3 (a) 反应前驱体和产物的FT-IR光谱图. (b) HATP-HKH的漫反射光谱 (插图为吸收光谱). HATP-HKH的C 1s (c)和N 1s (d) XPS光谱图 (网络版彩图)

Figure 3 (a) FT-IR spectra of the monomers and HATP-HKH. (b) UV-vis diffuse-reflectance (inset: absorption) spectrum of HATP-HKH. (c) C 1s and (d) N 1s XPS spectra of HATP-HKH (color online).

表1 不同的反应时间对应的 sp^2-N/sp^3-N 比值

Table 1 Ratio of sp^2-N/sp^3-N for HATP-HKH materials with different reaction time

Reaction time (h)	sp^2-N/sp^3-N (Area ratio)
0.4	0.52
3	0.39
20	0.44
30	0.80
48	1.06
60	1.96
72	2.00
96	0.93

位分别归属于C 1s和N 1s中的C=N单元(图3c, d). 从HATP-HKH的 ^{13}C 固体核磁谱图(图4a)可以看出, $\delta=109.49$ ppm和 $\delta=126.11$ ppm 处的峰归属于苯环区的碳原子; $\delta=131.09$ ppm处的峰归属于吡嗪环上的C=N中的碳原子; $\delta=141.35$ ppm处的峰归属于吡嗪区C=N

的碳原子. 而 $\delta=165.76$ ppm处非常微弱的峰归属于共轭骨架边缘存在的极少量C=O的结构.

通过测试HATP-HKH的CV曲线(图4b)可知, 得到材料的起始氧化电位位于0.68 eV, 起始还原电位位于-0.69 eV. 计算得到HATP-HKH的HOMO能级在-5.09 eV, LUMO能级在-3.72 eV. 材料的带隙达到1.37 eV.

从图5a可以明显看出材料在氮气环境下存在吸附和解吸附过程; 根据非局部密度函数理论(NLDFT), 得到的孔径分布主要在1.20 nm(如图5b), 这与理论值1.27 nm十分接近. 材料的比表面积达到490.98 $m^2 g^{-1}$. 结果表明材料具有预先设计的多孔结构(如图1). 对用溶液法合成的产物进行SEM表征(如图6), 可以看出, 所合成的材料具在显微尺度下有明显的层片状结构, 并且表现出比较紧密的堆积模式.

为了得到材料在纳米尺度下的结构信息, 将剥离得到的具有单层/少数层的薄层结构进行TEM表征(如图7a), 从产物的TEM图片中可以看出, 剥离得到的少

图 4 (a) HATP-HKH的 ^{13}C 固体核磁谱图. (b) HATP-HKH的CV曲线 (网络版彩图)

Figure 4 (a) Solid-state ^{13}C NMR spectrum of HATP-HKH. (b) Cyclic voltammogram of HATP-HKH (color online).

图 5 (a) 77 K的 N_2 条件下HATP-HKH的吸附和解吸附曲线. (b) HATP-HKH的孔径分布图 (网络版彩图)

Figure 5 (a) Nitrogen adsorption and desorption isotherm profiles of HATP-HKH at 77 K. (b) Pore-size distribution and cumulative pore volume (color online).

图 6 HATP-HKH块体的SEM图形貌表征 (网络版彩图)

Figure 6 SEM image of the HATP-HKH bulk (color online).

数层材料在纳米尺度上具有明显的堆积结构, 形成这种层状结构的主要原因在于不同原子层之间存在 π - π 堆积产生的相互作用. 图7b为所得到具有少数层的二

维含氮共轭聚合物材料的高分辨TEM图像. 选择层数较少的区域, 对其进行了高分辨的TEM表征和SAED表征, 从图7b中可以明显看出材料局部区域具有明显的结晶学特征, 晶格条纹线清晰可见. 局部的傅里叶变换(FFT)结果表明材料具有明显的局域有序结构. 以上均说明材料具有比较好的结晶性. 从材料的元素Mapping结果(如图7c, d)可知, 产物中的C元素(红)和N元素(绿)比较均匀地分布在整个薄层区域, 这也从侧面说明材料的合成是成功的. AFM表征也证明HATP-HKH粉末具有层堆积形貌(图8a, b); 剥离得到的HATP-HKH纳米片的厚度在0.8~1.4 nm左右(图8c, d). 该厚度对应的层数接近2~5个原子层.

为进一步研究材料的热力学稳定性, 测量了材料在空气和氮气条件下的TGA曲线. 在空气中, 材料加热到350℃重量损失小于5%; 在氮气条件下, 材料加热到610℃, 重量仍能维持在80%以上, 以上都说明该材料在较高温度下仍具有良好的热稳定性(图9).

图 7 HATP-HKH薄层的(a) 高分辨TEM图; (b) 高分辨形貌图和傅里叶变换选区电子衍射图. HATP-HKH薄层的(c) 碳元素和(d) 氮元素mapping图 (网络版彩图)

Figure 7 (a) TEM and (b) HRTEM image (inset: SAED pattern) of HATP-HKH. Elemental mapping images of the (c) carbon and (d) nitrogen (color online).

借助SQUID设备测试了HATP-HKH材料在2 K下的 $M-H$ 曲线和在2~300 K下的 $M-T$ 曲线以进一步研究材料的低温磁学特性. 在磁学测试前, 先对材料中可能存在的金属杂质进行了电感耦合等离子体光谱测试(表2). 测试结果表明样品中Cr, Ni, Fe, Co, Mn和Zn的含量均在1 ppm以内, 因此上述杂质对于材料整体的磁性能影响可以忽略不计^[42].

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \right] \quad (1)$$

从 $M-H$ 曲线可以看出, 材料从 $-4 \sim 0$ T和 $0 \sim 4$ T的两个区间内的磁化强度曲线均分别达到了饱和(图10a). 采用布里渊函数(1)进行曲线拟合, 其中 $x = gJ\mu_B H/k_B T$, g 代表朗德因子, μ_B 代表波尔磁子, J 为角动量子数, N 为单位体积具有原子磁矩的原子数, k_B 玻尔兹曼常数. 首先对2 K下的 $M-H$ 曲线进行布里渊函数拟合(角动量因子 J 取3, $N = 4.67 \times 10^{17}$), 从2 K下的 $M-H$ 曲线的测试结果可以看出, 材料的饱和磁化强度达到 0.029 emu g^{-1} (图10a), 而且在低温下 $\chi-T$ 曲线符合居里-外斯定律,

图 8 HATP-HKH块体的(a) AFM形貌图和(b)标记处的高度图. HATP-HKH纳米片材料的(c) AFM形貌图和(d)标记处高度图 (网络版彩图)

Figure 8 (a) AFM image and (b) height profile of the HATP-HKH bulk. (c) AFM image and (d) height profile of the HATP-HKH nanosheets (color online).

图9 HATP-HKH在空气和氮气下的TGA曲线 (网络版彩图)

Figure 9 TGA curves of the HATP-HKH under the nitrogen and air (color online).

表2 产物中金属元素含量测试(ppm)

Table 2 The analysis of metal impurities in the HATP-HKH sample (ppm)

Impurities	Cr	Ni	Fe	Co	Mn	Zn
Content (%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

可以看出材料具有明显的顺磁特征(图10b).

ESR测试(如图10c)表明, HATP-HKH结构中存在明显的自由基信号, 大面积的共轭骨架结构有利于电子离域从而产生自由基. 实验测得 g 因子值为2.0037. 这与材料本征结构相关. 由于材料具有明显的量子反点类石墨烯结构, 磁性应该来源于HATP-HKH骨架中的吡啶型氮原子掺杂和zigzag边结构^[10,43,44].

4 结论

通过自下而上的溶液合成法在酸催化下合成了具有吡嗪结构的氮掺杂二维共轭有机骨架HATP-HKH, 材料在微观上具有一定规则的孔道结构. 不同的反应时间对于制备大面积共轭骨架的影响较大. 研究表明72 h为最佳反应时间. 通过液相剥离的方式获得的HATP-HKH具有纳米片层结构. 对样品进行磁学性能的测试. $M-H$ 曲线表明材料的饱和磁化强度为 0.029 emu g^{-1} . $M-T$ 曲线的拟合结果满足居里外斯定律, 证明材料具有低温顺磁特性. 材料的磁学性质应该来源于具有类石墨烯的锯齿形边和氮杂原子掺杂的结构. 这种大面积的共轭结构有利于自由基的形成. 我们相

图10 (a) 在2 K下HATP-HKH材料的 $M-H$ 曲线. (b) 在外场1 kOe下测得HATP-HKH材料的 $\chi-T$ 曲线, 温度范围是2~300 K. (c) HATP-HKH材料的ESR光谱 (网络版彩图)

Figure 10 (a) Magnetization as a function of the magnetization field of HATP-HKH at 2 K. (b) Temperature-dependent χ ($\chi=M/H$) for the HATP-HKH under an external magnetic field of 1 kOe and linear fit (inset) of the inverse susceptibility versus T . (c) ESR spectrum of HATP-HKH (color online).

信随着二维共轭纳米聚合物材料的发展, 这种溶液法制备的具有顺磁特性的类石墨烯结构将有望应用于磁学和自旋电子学器件中.

参考文献

- 1 Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, Katsnelson MI, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655
- 2 Zhang Y, Xia X, Liu B, Deng S, Xie D, Liu Q, Wang Y, Wu J, Wang X, Tu J. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803342
- 3 Peng J, Guo Y, Lv H, Dou X, Chen Q, Zhao J, Wu C, Zhu X, Lin Y, Lu W, Wu X, Xie Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3176–3180
- 4 Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- 5 Geim AK. *Science*, 2009, 324: 1530–1534
- 6 Lin CC, Gao Y, Penumatcha AV, Diep VQ, Appenzeller J, Chen Z. *ACS Nano*, 2014, 8: 3807–3812
- 7 Han W, Kawakami RK, Gmitra M, Fabian J. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 794–807
- 8 Pesin D, MacDonald AH. *Nat Mater*, 2012, 11: 409–416
- 9 Tuček J, Błoński P, Ugolotti J, Swain AK, Enoki T, Zbořil R. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 3899–3990
- 10 Ito Y, Christodoulou C, Nardi MV, Koch N, Kläui M, Sachdev H, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7678–7685
- 11 Mishra S, Beyer D, Eimre K, Kezilebieke S, Berger R, Gröning O, Pignedoli CA, Müllen K, Liljeroth P, Ruffieux P, Feng X, Fasel R. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 22–28
- 12 Yazyev OV, Katsnelson MI. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 047209
- 13 Soin N, Ray SC, Sarma S, Mazumder D, Sharma S, Wang YF, Pong WF, Roy SS, Strydom AM. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 14073–14082
- 14 Lin F, Zhu Z, Zhou X, Qiu W, Niu C, Hu J, Dahal K, Wang Y, Zhao Z, Ren Z, Litvinov D, Liu Z, Wang ZM, Bao J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604453
- 15 Sheng ZH, Shao L, Chen JJ, Bao WJ, Wang FB, Xia XH. *ACS Nano*, 2011, 5: 4350–4358
- 16 He C, Zhang JJ, Shen PK. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3231–3236
- 17 Peng H, Mo Z, Liao S, Liang H, Yang L, Luo F, Song H, Zhong Y, Zhang B. *Sci Rep*, 2013, 3: 1765
- 18 Lonkar SP, Deshmukh YS, Abdala AA. *Nano Res*, 2014, 8: 1039–1074
- 19 Greenwood J, Phan TH, Fujita Y, Li Z, Ivasenko O, Vanderlinden W, Van Gorp H, Frederickx W, Lu G, Tahara K, Tobe Y, Uji-I H, Mertens SFL, De Feyter S. *ACS Nano*, 2015, 9: 5520–5535
- 20 Qian Y, Zhou C, Huang A. *Carbon*, 2018, 136: 28–37
- 21 De Angelis D, Presel F, Jabeen N, Bignardi L, Lizzit D, Lacovig P, Lizzit S, Montini T, Fornasiero P, Alfè D, Baraldi A. *Carbon*, 2020, 157: 350–357
- 22 Shamaila S, Sajjad AKL, Iqbal A. *Chem Eng J*, 2016, 294: 458–477
- 23 Lin L, Deng B, Sun J, Peng H, Liu Z. *Chem Rev*, 2018, 118: 9281–9343
- 24 Xue X, Xu Q, Wang H, Liu S, Jiang Q, Yu Z, Zhou X, Ma T, Wang L, Yu G. *Chem Mater*, 2019, 31: 1231–1236
- 25 Zhang J, Sun L, Jia K, Liu X, Cheng T, Peng H, Lin L, Liu Z. *ACS Nano*, 2020, 14: 10796–10803
- 26 Miao Q, Wang L, Liu Z, Wei B, Xu F, Fei W. *Sci Rep*, 2016, 6: 21832
- 27 Nair RR, Sepioni M, Tsai IL, Lehtinen O, Keinonen J, Krashenninnikov AV, Thomson T, Geim AK, Grigorieva IV. *Nat Phys*, 2012, 8: 199–202
- 28 Xu J, Zhang W, Geng D, Liu Y, Wang H, Tang N, Yu G. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500084
- 29 Liu Y, Tang N, Wan X, Feng Q, Li M, Xu Q, Liu F, Du Y. *Sci Rep*, 2013, 3: 2566
- 30 Jayasekera T, Kong BD, Kim KW, Buongiorno Nardelli M. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 146801
- 31 Liu Y, Feng Q, Tang N, Wan X, Liu F, Lv L, Du Y. *Carbon*, 2013, 60: 549–551
- 32 Xu W, Wang L, Liu Y, Thomas S, Seo HK, Kim KI, Kim KS, Lee TW. *Adv Mater*, 2015, 27: 1619–1623
- 33 Zhai Z, Shen H, Chen J, Li X, Jiang Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 12038–12049
- 34 Błoński P, Tuček J, Sofer Z, Mazánek V, Petr M, Pumera M, Otyepka M, Zbořil R. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3171–3180
- 35 Sun Z, Hu YH. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9232–9234
- 36 Jia K, Ci H, Zhang J, Sun Z, Ma Z, Zhu Y, Liu S, Liu J, Sun L, Liu X, Sun J, Yin W, Peng H, Lin L, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17214–17218
- 37 Mahmood J, Lee EK, Jung M, Shin D, Jeon IY, Jung SM, Choi HJ, Seo JM, Bae SY, Sohn SD, Park N, Oh JH, Shin HJ, Baek JB. *Nat Commun*, 2015, 6: 6486

- 38 Guo J, Xu Y, Jin S, Chen L, Kaji T, Honsho Y, Addicoat MA, Kim J, Saeki A, Ihee H, Seki S, Irle S, Hiramoto M, Gao J, Jiang D. *Nat Commun*, 2013, 4: 2736
- 39 Yang L, Guo Q, Kang H, Chen R, Liu Y, Wei D. *Chem Mater*, 2020, 32: 5634–5640
- 40 Dong J, Zhang K, Li X, Qian Y, Zhu H, Yuan D, Xu QH, Jiang J, Zhao D. *Nat Commun*, 2017, 8: 1142
- 41 Stegbauer L, Zech S, Savasci G, Banerjee T, Podjaski F, Schwinghammer K, Ochsenfeld C, Lotsch BV. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703278
- 42 Tuček J, Błoński P, Sofer Z, Šimek P, Petr M, Pumera M, Otyepka M, Zbořil R. *Adv Mater*, 2016, 28: 5045–5053
- 43 Chen L, Guo L, Li Z, Zhang H, Lin J, Huang J, Jin S, Chen X. *Sci Rep*, 2013, 3: 2599
- 44 Magda GZ, Jin X, Hagymási I, Vancsó P, Osváth Z, Nemes-Incze P, Hwang C, Biró LP, Tapasztó L. *Nature*, 2014, 514: 608–611

Preparation of two-dimensional pyrazine-linked conjugated organic skeletons and their paramagnetic properties

Hao Li^{1,2}, Wei-Feng Zhang², Li-Ping Wang^{1*}, Gui Yu^{2,3*}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: lpwang@mater.ustb.edu.cn; yugui@iccas.ac.cn)

Abstract: A two-dimensional pyrazine-linked conjugated organic framework with good crystallinity, namely HATP–HKH powder, was successfully prepared by a bottom-up synthesis approach. The structure and magnetic property of the material were characterized by powder X-ray diffraction patterns, Fourier-transform infrared spectra, high-resolution transmission microscopy, atomic force microscopy, superconducting quantum interferometer device magnetometer, electron spin resonance spectroscopy, and other instruments. The HATP–HKH nanosheets prepared by the liquid-phase exfoliation showed a height in the range of 0.8–1.4 nm. The structure of the nanosheets was analogous to that of graphene-antidot lattices. At 2 K, the material exhibited a typical paramagnetic behavior with the magnetization of 0.029 emu g⁻¹. Such a material could be developed and applied in the electronics and spintronic devices.

Keywords: two-dimensional materials, conjugated organic skeletons, nanosheets, paramagnetic properties

doi: [10.1360/SSC-2021-0210](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0210)