

氮掺杂磁性石墨烯的自催化热解合成机制与性能研究

田鹏飞¹,李茹怡¹,赵云¹,王国强²,金山²,马灿良^{1*}

(1.山西大学 分子科学研究所 高性能储能材料及系统山西省重点实验室,山西 太原 030006;

2.山西路桥青银二广高速太原联络线有限公司,山西 晋中 045400)

摘要:针对现有磁性石墨烯合成工艺复杂、成本高昂及磁性颗粒分散不均等问题,本研究提出基于石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)与二茂铁协同自催化热解的一步法制备氮掺杂磁性石墨烯。通过调控热解温度($450\text{ }^\circ\text{C}\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$),精准控制磁性组分比例与碳层厚度,并系统揭示了材料形成机制: $g-C_3N_4$ 作为碳/氮前驱体,其热解产物通过碳热还原将二茂铁衍生的铁氧化物转化为碳包覆铁碳化物(5-8层石墨烯壳层,间距 0.34 nm),同时铁物种催化 sp^2 碳网络重构(XPS显示 $C=C$ 峰强度提升75%)。研究表明,所得材料兼具高比表面积($344.25\text{ m}^2/\text{g}$)、均匀介孔结构(孔径 15.38 nm)及多功能特性:电磁性能方面,材料在 2 mm 厚度下于 10.2 GHz 处呈现 -7 dB 的局部反射损耗极值;当厚度优化至 3.5 mm 时,其有效吸收带宽(反射损耗 $\leq -10\text{ dB}$)扩展至 7.4 GHz (覆盖 $8\text{ GHz}\sim 15.4\text{ GHz}$),展现出宽频电磁调控能力;压阻响应性显著, 32 MPa 压力下电阻率降至 $0.2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$;磁化强度达 46.49 emu/g ,极低的剩磁比($M_r/M_s\approx 0.02$),矫顽力 0.046 kG ,呈现典型软磁特性。材料表面亲水性(接触角 36.6°)与氮掺杂(质量分数 3.78%)协同提升了环境介质相容性。相较于传统多步法,该方法通过自催化机制简化工艺,显著改善了磁性颗粒分散稳定性难题,为电磁屏蔽与环境修复领域的应用提供了高性能材料基础。

关键词:氮掺杂磁性石墨烯;合成机理;自催化热解;结构表征;电磁性能;环境修复

中图分类号:TB383.2;O469 文献标志码:A 文章编号:0253-2395(2025)05-0983-14

Study on the Self-catalyzed Pyrolysis Synthesis Mechanism and Properties of Nitrogen-doped Magnetic Graphene

TIAN Pengfei¹, LI Ruyi¹, ZHAO Yun¹, WANG Guoqiang², JIN Shan², MA Canliang^{1*}

(1. Key Laboratory of High-Performance Energy Storage Materials and Systems of Shanxi Province, Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Qingyin Erguang Expressway Taiyuan Connecting Line of Shanxi Road and Bridge Construction Group Co., Ltd. Jinzhong 045400, China)

Abstract: To address the challenges of complex synthesis processes, high costs, and uneven magnetic nanoparticle dispersion in existing magnetic graphene preparation methods, this study proposes a one-step synthesis of nitrogen-doped magnetic graphene via synergistic autocatalytic pyrolysis of graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) and ferrocene. By precisely controlling pyrolysis temperatures ($450\text{ }^\circ\text{C}\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$), the magnetic component ratio and carbon layer thickness were tailored. Mechanistic studies revealed that $g-C_3N_4$ serves as a dual carbon/nitrogen precursor, with its pyrolysis products facilitating carbothermal reduction of ferrocene-derived iron oxides into carbon-encapsulated iron carbides (5-8 graphene shells, interlayer spacing 0.34 nm). Concurrently, iron species catalyzed

收稿日期:2025-02-26;接受日期:2025-03-10

基金项目:山西省基础研究计划(202403021221003);山西省重点研发计划项(20220204020007);山西路桥青银二广高速公路太原联络线有限公司科研创新项目(24_JKKJ_1)

作者简介:田鹏飞(1999-),男,山西晋中人,硕士研究生,研究方向为磁性石墨烯制备与应用开发。E-mail:1140409117@qq.com

* 通信作者:马灿良(MA Canliang),E-mail:macanliang@sxu.edu.cn

引文格式:田鹏飞,李茹怡,赵云,等.氮掺杂磁性石墨烯的自催化热解合成机制与性能研究[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(5):983-996. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2025037.

the reconstruction of sp^2 carbon networks, as evidenced by a 75% enhancement in C=C peak intensity via XPS analysis. The synthesized material exhibits multifunctional properties: a high specific surface area ($344.25 \text{ m}^2/\text{g}$), uniform mesoporous structure (pore size 15.38 nm). In terms of electromagnetic properties, the material has a local reflection loss of -7 dB at 10.2 GHz at a thickness of 2 mm ; When the thickness is optimized to 3.5 mm , the effective absorption bandwidth (reflection loss $\leq -10 \text{ dB}$) is extended to 7.4 GHz (covering $8 \text{ GHz}-15.4 \text{ GHz}$), showing the ability of broadband electromagnetic regulation; Remarkable piezoresistive responsiveness was observed, achieving a resistivity of $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ under 32 MPa compression. Magnetic characterization demonstrated a saturation magnetization of 46.49 emu/g , low remanence ratio ($M_r/M_s \approx 0.02$), coercivity 0.046 T , showing typical soft magnetic characteristics. Enhanced environmental compatibility was achieved through synergistic hydrophilic surface properties (contact angle 36.6°) and nitrogen doping (weight percent 3.78%). Compared to conventional multi-step methods, this autocatalytic strategy simplifies synthesis protocols while significantly improving magnetic nanoparticle dispersion stability issues, establishing a high-performance material platform for electromagnetic shielding and environmental remediation.

Key words: nitrogen-doped magnetic graphene; synthesis mechanism; self-catalytic pyrolysis; structural characterization; electromagnetic properties; environmental remediation

0 引言

石墨烯是一种二维碳材料,以其卓越电子、机械和热学性能闻名,已在电子、能源存储和复合材料等领域引发革新^[1]。其独特的结构与性能使其成为纳米技术和先进材料研究的基石。然而,向石墨烯赋予额外功能对于进一步扩大其应用至关重要。磁性石墨烯结合了石墨烯的卓越性能与磁性特性,已成为一种突破性材料。磁性石墨烯凭借其独特的导电性、机械强度与可控磁性,在多个领域展现突破性应用潜力^[2]:在电子领域,它推动低功耗自旋电子器件(如磁阻随机存取存储器(Magnetoresistive Random-Access Memory, MRAM)存储芯片)和高密度磁存储介质的发展;在生物医学中,磁性氧化石墨烯复合材料被用于靶向药物递送和磁热疗,显著提升肿瘤治疗精准度;其高灵敏

度特性赋能磁传感器检测微量生物分子及环境污染,而磁性调控的锂离子迁移路径可优化快充电池性能,同时作为高效催化剂助力电解水制氢;此外,该材料在电磁屏蔽(如5G设备吸波涂层)、柔性电子(如磁响应电子皮肤)及量子计算(拓扑量子比特载体)等前沿方向也展现出革新潜力,未来有望在电子、能源、医疗等领域实现规模化应用突破^[3]。利用外部磁场操控磁性石墨烯的功能性为材料引入了新的维度,使其在学术研究与工业应用中备受青睐。

磁性石墨烯的合成与表征技术近期取得显著进展,有力推动了该领域发展。如表1所示,研究者们探索了多种在石墨烯中实现磁性功能的方法,每种方法均提供了关于材料潜力的独特见解。如表1所示,磁性石墨烯的合成涵盖化学还原、氮掺杂及与钴、磁铁矿等磁性材料的杂化等多种方法^[4]。

表1 磁性石墨烯的合成方法及应用综述

Table 1 Summary of synthesis methods and applications of magnetic graphene

样品名称	磁性组分	材料结构	合成方法	应用领域	年份
磁性还原氧化石墨烯 ^[5]	纳米 Fe^0 与 Fe_3O_4	二维层状结构	化学还原法	污染物吸附(如双酚A)	2016
氮掺杂磁性石墨烯 ^[6]	石墨态氮($>5.1 \text{ at}\%$)	氮掺杂石墨烯晶格	化学气相沉积(CVD)	低温铁磁性研究	2017
多层石墨烯包覆的碳化铁纳米颗粒 ^[7]	多层石墨烯形成核壳结构 包覆碳化铁颗粒	石墨烯包覆的核壳结构	化学气相沉积(CVD)	核壳结构的多层包覆方法	2018
磁性三角烯石墨烯 ^[8]	共价键合的三联苯二聚体	三联苯二聚体结构	化学合成法	新型碳基磁性材料	2020
钴氮共掺杂石墨烯 ^[9]	钴(Co)、氮(N)	钴原子嵌入石墨烯晶格	精确控掺杂法	常温铁磁性	2021
磁性石墨烯(自旋逻辑存储器) ^[10]	石墨烯晶格空位	空位作为纳米磁体	物理修饰法	自旋逻辑存储器技术	2021
起皱还原氧化石墨烯 ^[11]	磁铁矿(Fe_3O_4)	起皱二维层状结构	水热法	污染物吸附(如黄曲霉素 B_1)	2024

续表1 磁性石墨烯的合成方法及应用综述

Continued Table 1 Summary of synthesis methods and applications of magnetic graphene

样品名称	磁性组分	材料结构	合成方法	应用领域	年份
氮掺杂石墨烯包覆铁碳纳米粒子 ^[12]	铁碳(Fe~C)、氮(N)	核壳结构:铁碳纳米粒子 包覆石墨烯	溶胶-凝胶法+化学气相沉积法(CVD)	电磁波吸收	2024
多层石墨烯包覆铁基纳米粒子 ^[13]	铁基纳米粒子	多层石墨烯包覆结构	溶剂热法+化学气相沉积法(CVD)	生物医学应用(药物递送)	2024

然而,现有磁性石墨烯制备技术仍面临四大瓶颈^[14]:(1)工艺复杂性:传统化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)需精确控制金属催化剂形核/生长^[6-7,10],导致生产成本过高;(2)结构不可控性:化学还原法合成的Fe₃O₄/石墨烯复合材料中^[15],磁性颗粒尺寸分布宽(20 nm~200 nm),且存在严重团聚现象;(3)功能单一性:多数研究仅关注电磁或吸附单一性能,如文献[16]制备的Fe₃C@N-G虽具有-40.05 dB反射损耗,但其匹配的膜厚度达到了2.1 mm,难以满足环境修复需求;(4)磁性纳米颗粒的均匀分散及磁性性能的长期稳定性仍是亟待解决的问题^[17]。

g-C₃N₄凭借其本征的富氮层状结构、可控热解行为及环境友好特性,为石墨烯的功能化设计提供了独特的分子平台,其衍生的氮掺杂石墨烯在能源、催化、电磁等领域的性能突破^[18-19]。采用石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为合成石墨烯的前驱体,具有显著优势:其一,原料廉价易得(如尿素、氰氨化钙),生产过程环保无污染,且氮元素可自然掺杂石墨烯,简化后续工艺^[20];其二,合成条件温和(600 °C~900 °C),能耗低,无须复杂设备,适合规模化生产^[21-22];其三,产物缺陷少、结晶度高,氮掺杂可精准调控载流子浓度(达10¹⁴ cm⁻²),显著提升导电性、化学活性及热稳定性(熔点超3 000 °C)^[23];其四,功能化潜力广,氮掺杂位点可增强催化、电磁屏蔽及生物相容性等性能,拓展其在能源存储、环境治理、柔性电子等领域的应用^[24]。相较于传统石墨或化石碳源,g-C₃N₄不仅降低了成本与技术门槛,还为石墨烯的高效制备及多功能化提供了理想路径,推动其在工业和前沿科技中的广泛应用。

本研究提出了一种基于石墨相氮化碳(g-C₃N₄)与二茂铁的一步闭式自催化热解法制备磁性石墨烯。该方法通过原位形成包覆少量碳

层的磁性纳米颗粒(Fe_xO_y/Fe_xC_y),并将其均匀分散于石墨烯表面^[25]。系统表征了反应器内g-C₃N₄与二茂铁的反应过程及磁性石墨烯的形成机制,为该领域提供了新的技术思路。

本方法不仅简化了合成工艺(仅需一步热解),还显著提升了材料性能:通过g-C₃N₄与二茂铁的协同效应,显著改善了现有工艺复杂度高、成本昂贵及磁性颗粒分散不均等问题^[26]。相较于传统多步法,本方法具有以下创新点:1)自催化机制:g-C₃N₄在热解过程中同步释放氮源并构建碳骨架,二茂铁分解产生的铁物种既催化石墨化反应,又形成稳定的碳包覆磁性相;2)结构可控性:通过调节热解温度(450 °C~720 °C),可实现磁性组分(Fe_xO_y/Fe_xC_y)比例与碳层厚度的精准调控;3)性能优化:材料兼具高比表面积(344.25 m²/g)、介孔结构(15.38 nm)及压力响应性(电阻率0.2 Ω·cm~6.0 Ω·cm),在电磁屏蔽与环境修复领域展现出独特优势。

1 材料与方法

1.1 材料合成

1.1.1 块状石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的合成

采用热聚合法合成块状g-C₃N₄:将50.0 g三聚氰胺置于密闭刚玉坩埚中,在静态空气氛围下以5 °C/min升温至550 °C,恒温4 h后自然冷却至室温,研磨成粉备用。

1.1.2 氮掺杂磁性石墨烯的合成

通过一步自催化热解法制备氮掺杂磁性石墨烯(F/g-C₃N₄-C₇₂₀):将g-C₃N₄与二茂铁按质量比3:1混合均匀,装填于堆积密度0.2 g/cm²的定制托盘,置于10 L密封反应釜(配备保温筒)中。反应釜经法兰系统密封后,同时关闭进气出气阀,在密闭釜内按以下升温机制进行热解:以3 °C/min升温至720 °C,保温4 h后自然冷却至室温,产物为黑色蓬松固体,经表征

确认为氮掺杂磁性石墨烯。

1.1.3 对照实验

单组分对照:仅含二茂铁($F-C_{720}$)或 $g-C_3N_4$ ($g-C_3N_4-C_{720}$)的样品在相同条件下合成,以分离前驱体特异性贡献,突出二茂铁与 $g-C_3N_4$ 在反应过程中共同生成石墨烯的协同作用。

温度梯度系列:由于 $g-C_3N_4$ 在 $300\text{ }^\circ\text{C}\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始分解,二茂铁从 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 也开始分解,因此反应开始温度在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,反应结束温度在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,以 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 为起点温度, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 为温度梯度,对照试验分别在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行等温热解,探究温度对结晶度及磁性相形成的影响(样品标记为 $F/g-C_3N_4-C_T$)。

1.2 实验表征

本研究采用多种表征技术对氮掺杂磁性石墨烯的晶体形貌、结构及微观组织进行系统分析,具体包括:X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD, D8 Advance, 布鲁克, 德国):用于分析晶体结构及相组成;扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7001F, 日立, 日本):观察材料表面形貌及磁性颗粒分散状态;X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Scientific K-Alpha, 赛默飞世尔科技, 美国):测定元素化学态及表面电子结构;透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEM-2800, 日立, 日本):解析纳米颗粒尺寸及石墨烯包覆结构;拉曼光谱(LabRAM HR Evolution, 堀场, 日本):评估石墨烯缺陷密度及晶格取向;振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM, Lake Shore 7404, 美国):测量残余磁感应强度。

为探究氮掺杂磁性石墨烯的合成机理,实验在热解过程的四个关键温度点($450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $720\text{ }^\circ\text{C}$)同步采集气体产物,并采用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS50, 美国)对气相成分进行定性及定量分析。

2 实验结果

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)及其对照实验组的

XRD图谱如图1(a)所示,图中石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)晶体结构:纯 $g-C_3N_4$ 的XRD图谱在 $2\theta=27.4^\circ$ 处呈现典型的(002)晶面衍射峰,对应层间距 $d_{002}=0.32\text{ nm}$,与其层状芳环结构一致^[27]。经 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后($g-C_3N_4-C_{720}$),该峰位置保持不变(27.4°),表明尽管颜色由浅黄变为深黄,但未发生显著结构破坏。

$g-C_3N_4$ /二茂铁复合体系的相变行为:在 $450\text{ }^\circ\text{C}\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内热解的 $g-C_3N_4$ /二茂铁(质量比3:1)复合材料显示出显著的晶格演化:在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理条件下($F/g-C_3N_4-C_{450}$)主峰偏移至 $2\theta=27.1^\circ$ ($d_{002}=0.329\text{ nm}$),表明铁催化下碳氮框架部分解离并重组为富碳基质;层间距增大(0.329 nm vs. 0.32 nm)提示 $g-C_3N_4$ 部分剥离并重新结合。在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理条件下($F/g-C_3N_4-C_{550}$)新增 18.5° (Fe_3O_4 (磁铁矿, JCPDS 19-0629)的(311)晶面)和 33.5° ($\alpha-Fe_2O_3$ (赤铁矿, JCPDS 33-0664)的(104)晶面)衍射峰; Fe_xO_y 峰强度随温度升高而增强,反映二茂铁热解产生的金属铁在残余氧气条件下的氧化过程^[28]。在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理条件下($F/g-C_3N_4-C_{720}$) Fe_xO_y 峰消失,出现 43.5° (Fe_7C_3 , JCPDS 36-1249)和 45.2° (Fe_3C , JCPDS 35-0772)特征峰,表明碳热还原生成铁碳化物;碳峰(26.5°)的保留证实了类石墨烯结构的共存^[29]。

二茂铁衍生复合材料(通过快速磁分离验证)的磁性特征与温度依赖的相变过程密切相关:1)低温阶段($\leq 550\text{ }^\circ\text{C}$):以 Fe_3O_4/Fe_2O_3 为主导相,呈现铁磁行为;2)高温阶段($\geq 650\text{ }^\circ\text{C}$): Fe_7C_3/Fe_3C 成为主要相,表现为铁磁有序,同时残留的类石墨烯碳骨架显著提升材料导电性^[30-31]。

复合材料的黑色外观源于 π 共轭体系的延伸及碳化过程中光吸收增强。从氧化物到碳化物的连续相变过程凸显了 $g-C_3N_4$ 的双重功能:既作为碳前驱体提供石墨化基底,又通过氧化还原反应在高温下催化铁物种的碳化。值得注意的是, $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的XRD谱中仍存在少量未完全转化的残余物。

拉曼光谱揭示了原始石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)、热解产物($g-C_3N_4-C_{720}$)及铁衍生复合材料($F/g-C_3N_4-C_{720}$)之间的显著结构差异。对于

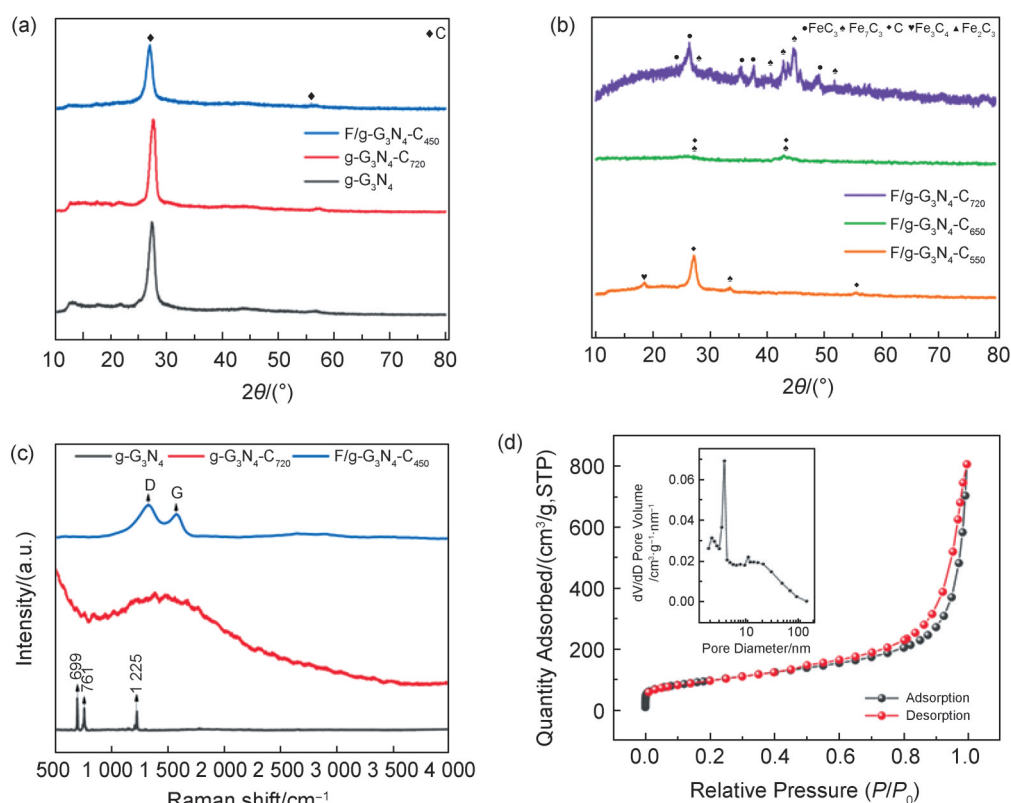


图1 不同产物的部分物理性能分析图

(a) $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-C_{720}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{450}$ 的XRD图谱。(b) $F/g-C_3N_4-C_{550}$ 、 $F/g-C_3N_4-C_{650}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的XRD图谱。(c) $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-C_{720}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的拉曼光谱曲线。(d) 吸附-解吸等温线及其孔径分布插图

Fig. 1 Analysis diagram of some physical properties of different products

The XRD patterns of $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-C_{720}$, $F/g-C_3N_4-C_{450}$ (a); The XRD patterns of $F/g-C_3N_4-C_{550}$, $F/g-C_3N_4-C_{650}$, $F/g-C_3N_4-C_{720}$ (b); Raman spectroscopy curves of $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-C_{720}$, $F/g-C_3N_4-C_{720}$ (c). Adsorption-desorption isotherm of the sample showing the quantity of gas adsorbed (cm^3/g , STP) as a function of relative pressure (P/P_0). The inset shows the pore diameter distribution (inset plot)(d)

原始 $g-C_3N_4$, 其特征峰位于 699 cm^{-1} (三嗪环呼吸振动)、 761 cm^{-1} (碳基框架面外弯曲振动) 和 1225 cm^{-1} (C—N 伸缩振动), 这与聚七嗪结构一致^[32]。经 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 热解后 ($g-C_3N_4-C_{720}$), 上述特征峰完全消失, 取而代之的是宽峰 (约 1500 cm^{-1}), 表明三嗪骨架坍塌及部分碳化形成无定形碳域, 同时氮含量降低。相比之下, 铁衍生复合材料 ($F/g-C_3N_4-C_{720}$) 在 1350 cm^{-1} (D带, 缺陷诱导模) 和 1580 cm^{-1} (G带, sp^2 杂化碳面内振动) 处呈现两个显著拉曼峰, 其 I_D/I_G 比值 (1.04) 证实了缺陷富集的一类石墨烯结构形成。这一结果归因于二茂铁热解过程中铁物种对石墨化的催化作用, 最终形成氮掺杂碳基质包覆铁碳化物的复合结构。此外, $g-C_3N_4$ 红外曲线中 1225 cm^{-1} (C≡N 伸缩) 等核心特征峰三嗪环呼吸振动的消失进一步支持了其向氮掺杂碳基材料的完全结构转变。

氮吸附-解吸等温线显示, $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 呈现 IV 型等温线特征, 伴有 H1 型滞后环 ($P/P_0 = 0.8\sim 1.0$), 表明其为含 $2\sim 50\text{ nm}$ 均匀圆柱形或狭缝状介孔的材料。低压吸附支 ($P/P_0 = 0.05\sim 0.3$) 证实单分子层吸附行为, 计算得 BET 表面积为 $344.25\text{ m}^2/\text{g}$ ——显著高于原始 $g-C_3N_4$ ($10\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$)。这一增强归因于二茂铁诱导的层间分离及堆积密度降低, 从而暴露更多催化活性位点。总孔隙容积 ($1.245\text{ cm}^3/\text{g}$) 与平均孔径 (15.38 nm) 进一步印证了以介孔为主的孔隙结构。粒度分布 (Particle Size Distribution, PSD) 分析显示双峰分布: 主峰位于 3.8 nm ($d_v/d_D = 0.06911\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$), 次峰位于 10.9 nm ($d_v/d_D = 0.02191\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$), 表明 $2\sim 50\text{ nm}$ 范围内介孔分布均匀。高压区 (P/P_0 接近 1.0) 滞后环闭合现象提示“墨水瓶”型孔道结构, 狭窄孔径延缓了脱附过程直至达到临界压力阈值^[33]。

二茂铁的引入通过两种机制促进结构重组:1)铁催化键断裂作用:促进碳氮框架剥离,形成相互连通的介孔结构;2)模板效应:二茂铁衍生的铁物种抑制 $g-C_3N_4$ 的再堆积行为,从而增强孔隙率和表面可及性。

优化的介孔结构通过限域效应显著提升了传质效率(如反应物扩散)和光捕获能力。结合高比表面积的优势,这些特性协同增强了光催化活性,具体表现为电荷分离速率加快及中间体吸附能力提升。

原始石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)呈不规则块状体,厚度 $100\sim 300$ nm,表面光滑无孔隙(图 2(a))。经 720°C 热解后($g-C_3N_4-C_{720}$,图 2(b)),材料转变为厚度 $10\sim 20$ nm 的层状薄片,颜色明显加深(由浅黄变为深黄),表明三嗪环分解引发的结构重组:氮含量富集的碳片形成并伴随

空隙生成。二茂铁衍生样品($F-C_{720}$,图 2(c))热解后得到红色粉末,主要成分为 Fe_2O_3 纳米颗粒(XRD 证实)及微米级碎片,说明单独使用二茂铁无法在相同条件下生成磁性石墨烯,尽管其本身含碳量较高。相比之下,铁-碳复合材料($F/g-C_3N_4-C_{720}$,图 2(d))展示超薄碳膜结构,表面均匀分散约 $10\text{ nm}\sim 20\text{ nm}$ 磁性纳米颗粒。通过快速磁吸引实验可验证其铁基磁性相(如 Fe_xC_y)的存在,同时碳基质保持完整结构。这种结构特性源于热解过程中 $g-C_3N_4$ 与二茂铁的协同作用:前者提供碳骨架并催化石墨化,后者通过氧化还原反应引入磁性组分,最终形成缺陷富集的石墨烯结构(Raman 与 XRD 分析结果佐证)。

能谱结果显示存在四个特征区域,分别标记为 C(c)、O(d)、Fe(e)和 N(f),这些区域可

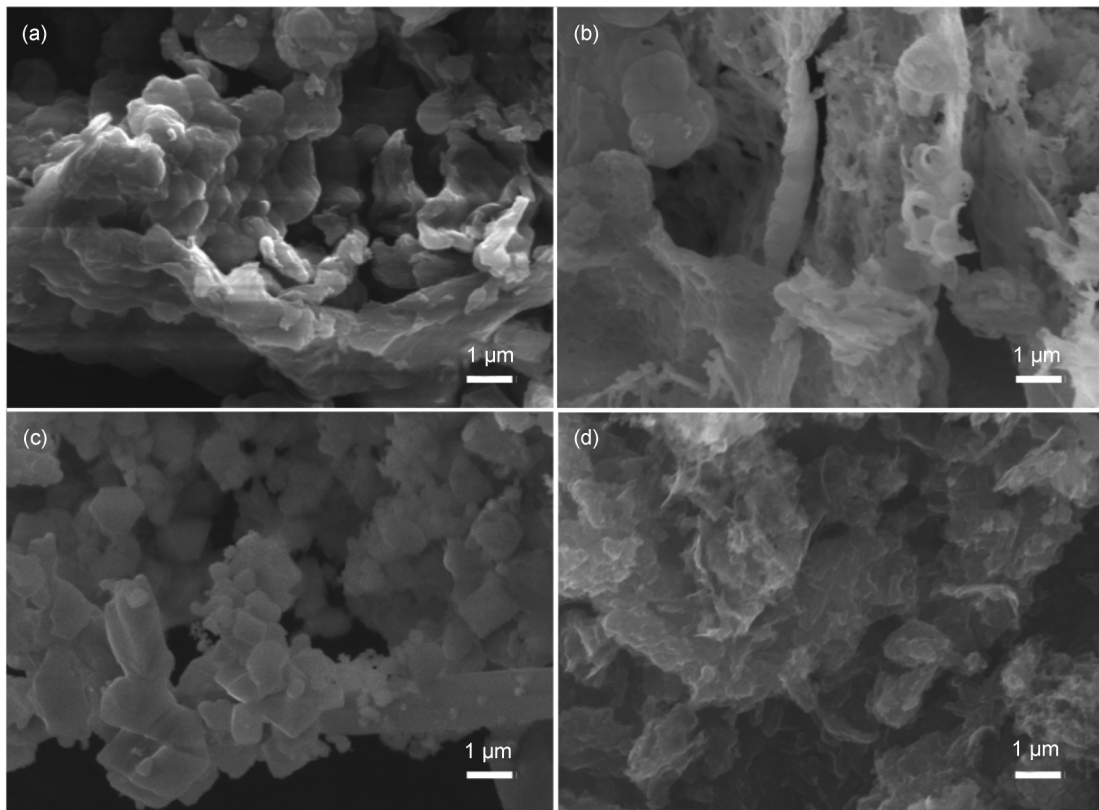


图2 不同产物的微观结构表征研究

(a) 原始石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)扫描电子显微镜(SEM)图像。(b) 720°C 热解产物($g-C_3N_4-C_{720}$)。(c) 单组分二茂铁在 720°C 热处理条件下的SEM图像。(d) 二茂铁与石墨相氮化碳混合物在 720°C 热处理条件下的产物SEM图像($F/g-C_3N_4-C_{720}$)

Fig. 2 Microstructural characterization of different products

(a) SEM image of pristine graphitic phase nitrogen-doped carbon ($g-C_3N_4$). (b) SEM image of pyrolysis product at 720°C ($g-C_3N_4-C_{720}$). (c) SEM image of single-component ferrocene heat-treated at 720°C . (d) SEM image of product obtained from the mixture of ferrocene and graphitic phase nitrogen-doped carbon heat-treated at 720°C ($F/g-C_3N_4-C_{720}$)

能对应不同能态或电子跃迁。其中:C(c)区域:与碳骨架的 sp^2 杂化相关,表明石墨烯结构的形成;O(d)区域:源于热解过程中残留的少量氧化物杂质;Fe(e)区域:与 Fe_7C_3/Fe_3C 磁性颗粒的电子跃迁相关;N(f)区域:归因于 $g-C_3N_4$ 经热解后残留在碳基质中的氮掺杂位点。图3(c—f)的能量色散X射线光谱(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)元素映射证实了F/g- $C_3N_4-C_{720}$ 中碳(C)、铁(Fe)、氧(O)、氮(N)元素在类石墨烯基质内的均匀空间分布。表2的定量分析显示各元素质量百分比为:C(61.75%)、Fe(19.56%)、O(14.92%)、N(3.78%),表明材料以碳为主导的杂化结构,并残留部分 Fe_xO_y 相。

表2 F/g- $C_3N_4-C_{720}$ 的元素组成分析

Table 2 Elemental composition analysis of F/g- $C_3N_4-C_{720}$

元素	原子数	质量分数 /%	归一化质量 分数/%	原子 百分比/%
C	6	80.91	61.75	76.81
N	7	4.95	3.78	4.03
O	8	19.55	14.92	13.93
Fe	26	25.62	19.56	5.23
总数		131.03	100.00	100.00

氧含量偏高(14.92%)暗示铁物种的部分氧化(可能形成 Fe_3O_4 等氧化物),其被碳层部分包裹(XRD与TEM分析佐证)。样品制备后在

大气暴露可能导致表面吸附氧。氮含量偏低(3.78%)反映了热解过程中C—N键断裂^[34],氮元素仅少量掺杂入石墨烯框架。铁元素的均匀分布(图3(e))表明其以原子级分散或纳米级团聚(<20 nm)形式存在于碳基质中,这与观测到的磁性行为一致,支持铁催化石墨化假说。三相(Fe、O、C)的协同存在形成了氮掺杂石墨烯片负载 Fe_xO_y/Fe_xC_y 纳米颗粒的杂化结构,这种结构可协同提升电荷传输效率与催化活性。

图4(a)和图4(b)显示 Fe_xC_y (如 Fe_7C_3)和 Fe_xO_y (如 Fe_2O_3)纳米颗粒在石墨烯层间或表面的均匀分布。通过图4(c)可以看到大部分磁性纳米颗粒表面都有碳包覆层。通过图4(d)的TEM图像处理分析,纳米颗粒尺寸呈双峰分布:主峰为10 nm~15 nm(占比30.08%),次峰为15 nm~20 nm。图4(e)—4(f)证实这些纳米颗粒被5~8层石墨碳壳包裹,层间距约0.34 nm(与石墨烯(002)晶面一致),有效隔绝氧气和水分,确保磁性稳定性。晶格条纹宽度分别为0.20 nm和0.26 nm,分别对应 Fe_7C_3 的(311)晶面和 Fe_2O_3 的(110)晶面^[35]。两种相均呈现相同的碳壳封装结构,表明合成过程中存在普适性的保护机制。

XPS数据揭示了热处理与二茂铁改性对 $g-C_3N_4$ 化学状态及电子结构的协同调控作用(图5

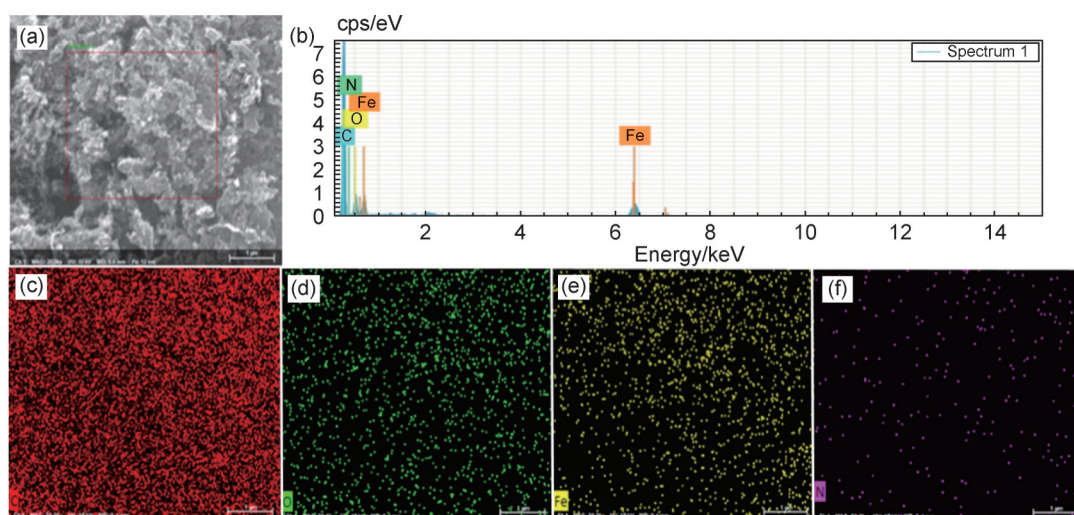


图3 石墨烯产物的元素能谱分析图

(a)、(b) F/g- $C_3N_4-C_{720}$ 的能谱图;不同元素的能谱图:(c)C、(d)O、(e)Fe、(f)N

Fig. 3 Analysis of energy dispersive spectroscopy of graphene products

EDS of F/g- $C_3N_4-C_{720}$ (a), (b); The spectrum features distinct regions labeled C (c), O (d), Fe (e) and N (f)

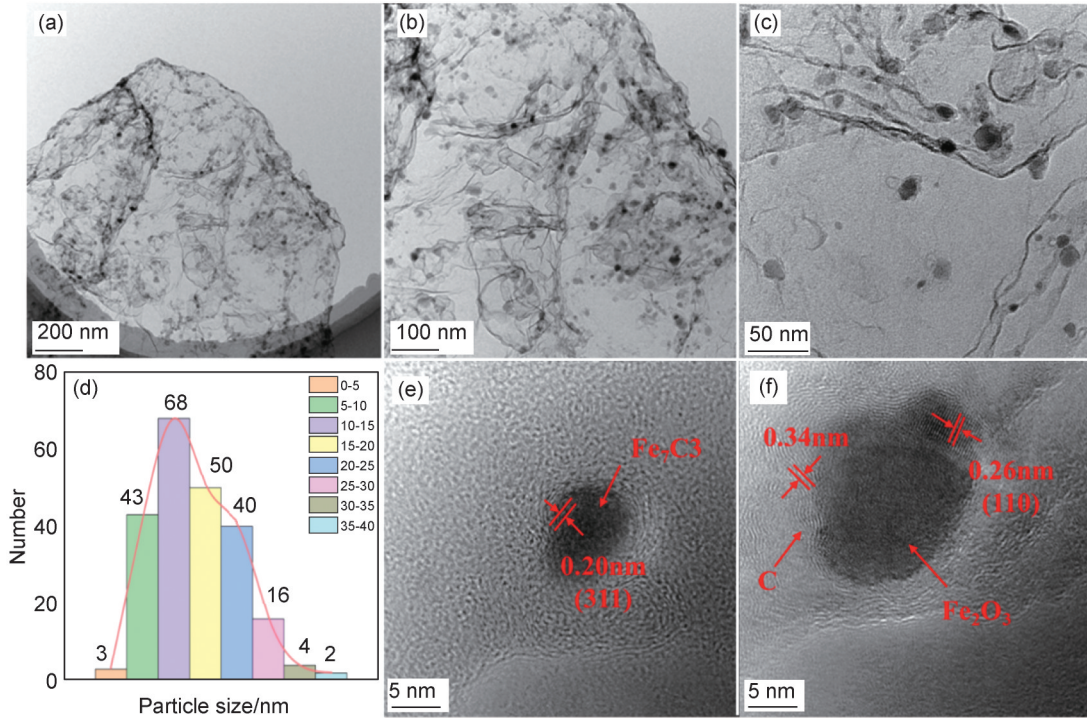


图4 石墨烯产物的投射电镜图像与粒径统计分析

(不同比例尺的F/g-C₃N₄-C₇₂₀样品的TEM图像(a—c)。图(b)中纳米颗粒的粒径分布统计图与类正态分布曲线(d)。Fe₇C₃的(311)晶面(e)。Fe₂O₃的(110)晶面(f)。

Fig. 4 Analysis of transmission electron microscopy images and particle size statistical of graphene products ((a—c) Transmission Electron Microscopy (TEM) images of F/g-C₃N₄-C₇₂₀ samples at different scales. (d) Particle size distribution histogram and approximate normal distribution curve for the nanoparticles in Figure (b). (e) Fe₇C₃ (311) crystal plane. (f) Fe₂O₃ (110) crystal plane.)

(a)—图5(i))。原始g-C₃N₄(图5(a))的C 1s谱中,288.9 eV处占主导的峰对应三嗪环配位的C—N—C键,284.7 eV处的宽峰归属于sp²杂化的C=C/N键,证实其聚合物碳氮结构。经720 °C热解后(g-C₃N₄-C₇₂₀,图5(b)),C—N—C峰强度减弱65%,而C=C峰面积占比增至60%,表明热解引发脱氮作用及石墨化重构。对于铁改性样品(F/g-C₃N₄-C₇₂₀,图5(c)),新出现的285.6 eV峰(C—Fe键)及C=C峰面积占比提升至75%,证实铁催化下C—N键断裂与sp²碳网络的重建。

Fe 2p谱(图5(d))显示主要峰位于710.5 eV(Fe³⁺ 2p_{3/2})和724.1 eV(Fe³⁺ 2p_{1/2}),伴卫星峰(~718 eV),证实Fe₃O₄/Fe₂O₃的形成。弱峰706.8 eV对应Fe⁰或Fe_xC_y(如Fe₃C),与TEM观察到的碳包覆铁碳化物(晶格间距0.20 nm)一致。N 1s谱(图5(e)—图5(g))显示氮含量从50%降至12%,残余氮以401.1 eV的石墨氮形

式存在,提升电子导电性。O 1s谱(图5(h)—图5(i))中531.2 eV峰(Fe—O键,占比22%)表明表面氧化态,而5~7层石墨烯碳壳(经TEM验证)抑制了深度氧化。综上,二茂铁通过铁催化石墨化与磁性相形成协同作用,将g-C₃N₄转化为氮掺杂磁性石墨烯,其定制的表面化学与电子结构为多功能应用奠定了基础。

图6(a)的FTIR光谱系统揭示了热处理与二茂铁改性对g-C₃N₄结构演化的协同调控作用。原始g-C₃N₄在3 184 cm⁻¹(N—H伸缩)、1 568 cm⁻¹(C=N/C—N杂环)、1232 cm⁻¹(C—N伸缩)及885 cm⁻¹(三嗪环呼吸振动)处呈现特征峰,证实其完整的聚合物碳氮框架。经720 °C热解后(g-C₃N₄-C₇₂₀),N—H峰(3184 cm⁻¹)消失且C—N峰(1 232 cm⁻¹)减弱,表明热解引发脱氮与碳化;同时出现1 639 cm⁻¹(芳香族C=C伸缩)和1 325 cm⁻¹(缺陷碳)峰,提示部分石墨化重构。对于铁改性样品(F/g-C₃N₄-C₇₂₀),684 cm⁻¹处

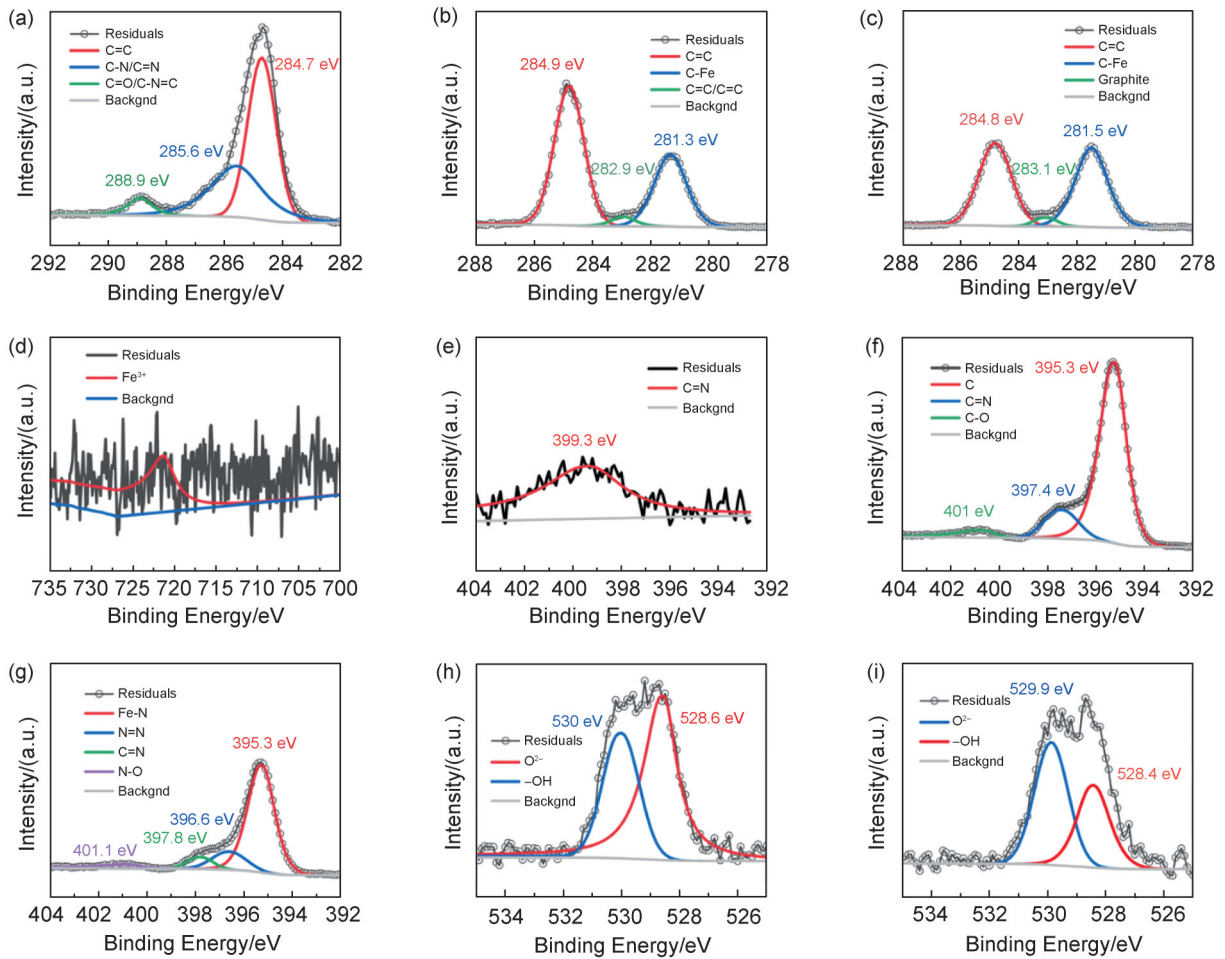


图5 不同产物的XPS分析图

($g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-C_{720}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的高分辨率C1s光谱(a-c)。 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的Fe 2p图谱(d)。 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4-C_{720}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的高分辨N1s光谱(e-g)。 $g-C_3N_4-C_{720}$ 和 $F/g-C_3N_4-C_{720}$ 的O1s谱(h-i)。

Fig. 5 XPS analysis spectra of different products

(High-resolution C1s spectra of $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-C_{720}$, and $F/g-C_3N_4-C_{720}$, respectively(a)-(c). Fe 2p spectrum of $F/g-C_3N_4-C_{720}$, indicating the presence of Fe species (d). High-resolution N1s spectra of $g-C_3N_4$, $g-C_3N_4-C_{720}$, and $F/g-C_3N_4-C_{720}$, respectively (e)-(g). O1s spectra of $g-C_3N_4-C_{720}$ and $F/g-C_3N_4-C_{720}$ (h)-(i).)

新增Fe—O伸缩峰(对应 Fe_3O_4)及三嗪环峰(885 cm^{-1})进一步减弱,凸显铁催化的结构重组作用。

图6(b)的气相傅里叶变换红外光谱展示了在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 四个关键温度点反应气体的红外光谱数据,系统解析了 $g-C_3N_4$ 热解过程中温度驱动的反应机制:

$450\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$: $3\ 184\text{ cm}^{-1}$ (N—H伸缩)和 $1\ 232\text{ cm}^{-1}$ (C—N伸缩)信号强度显著,对应 $g-C_3N_4$ 分解产生的 NH_3 / HCN 释放;

$550\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$: 684 cm^{-1} (Fe—O伸缩)峰出现,标志二茂铁热解及 Fe_3O_4 生成;

$650\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$: $2\ 300\text{ cm}^{-1}\sim 2\ 400\text{ cm}^{-1}$ (CO_2

伸缩)信号增强,证实碳热还原反应($Fe_xO_y + C \rightarrow Fe_xC_y + CO_2\uparrow$)的进行。

红外光谱分析(Figure 6(b))揭示了二茂铁在热解过程中发挥的关键作用:铁源功能: $550\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 区间Fe—O伸缩峰(684 cm^{-1})证实二茂铁热解生成 Fe_xO_y 纳米颗粒;XPS分析显示Fe元素以 Fe^{2+}/Fe^{3+} 共存形式存在(结合能 $712/707\text{ eV}$),表明其作为磁性相前驱体的稳定性。

催化功能:碳热还原阶段($650\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$) CO_2 信号强度提升($2\ 300\sim 2\ 400\text{ cm}^{-1}$)与二茂铁表面活性位点相关,显著促进 $g-C_3N_4$ 分解动力学。

本研究结果表明了石墨化碳氮化物($g-$

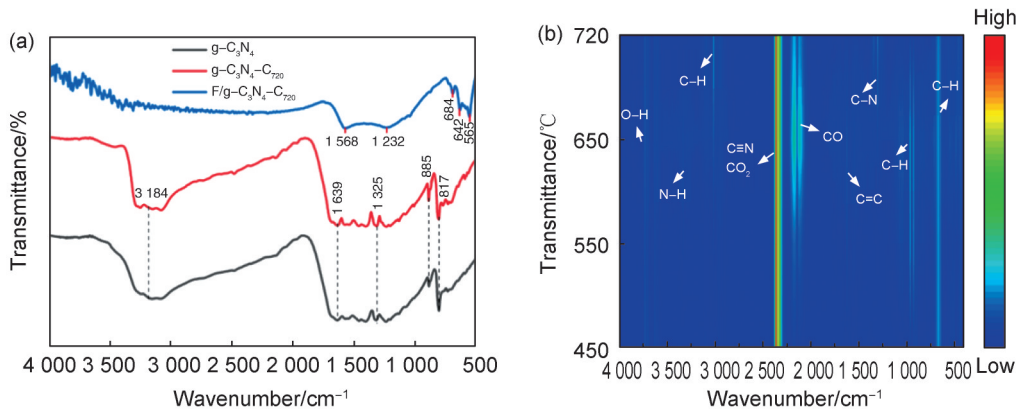


图6 固体与气体产物的傅里叶红外光谱分析

(a)g-C₃N₄、g-C₃N₄-C₇₂₀、F/g-C₃N₄-C₇₂₀的傅里叶变换红外光谱。(b)在F/g-C₃N₄-C₇₂₀反应过程中,气相样品在4个关键温度点(450 °C/550 °C/650 °C/720 °C)的气相产物的傅里叶变换红外光谱

Fig. 6 Fourier transform infrared spectroscopy analysis of solid and gaseous products

(a) Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of g-C₃N₄, g-C₃N₄-C₇₂₀, F/g-C₃N₄-C₇₂₀. (b) Fourier transform infrared spectra of gas-phase products at four key temperature points (450 °C/550 °C/650 °C/720 °C) in the F/g-C₃N₄-C₇₂₀ reaction process

C₃N₄)与二茂铁之间协同自催化热解机制,用于可控合成氮掺杂磁性石墨烯(图7示意步骤I—II)。具体过程如下:

步骤I: g-C₃N₄既作为碳/氮前驱体,又通过与二茂铁均匀混合实现铁物种的模板锚定

步骤II(3 °C/min 梯度升温至720 °C): 铁催化石墨化:二茂铁热解生成的Fe纳米粒子嵌入g-C₃N₄层间(XPS显示C=C峰强度从35%增至75%);催化C—N键断裂及sp²杂化碳网络重构(FTIR证实NH₃/HCN释放);磁性相演变:低温段(450 °C~650 °C):Fe纳米粒子表面氧化形成Fe₃O₄;高温段(>650 °C):g-C₃N₄衍生的活性炭通过碳热还原将Fe_xC_y转化为Fe_xC_y,其中Fe₇C₃(晶格常数0.20 nm,TEM验证)为优势相。

图8(a)展示了厚度为1 mm~5 mm的复合材料在2~18 GHz频段内的频率依赖反射损耗

(Reflection Loss, RL)曲线,其吸收特性可通过厚度调节实现。薄层样品(1~2.5 mm):具有更宽的有效吸收带宽(RL ≤ -5 dB),其中2.5 mm样品覆盖7.4 GHz带宽(10.6~18 GHz);当样品厚度为3.5 mm时,反射损耗在8~15.4 GHz频率区间内稳定低于-10 dB,对应的有效吸收带宽(RL ≤ -10 dB)为7.4 GHz。值得注意的是,在10.2 GHz处观察到局部最小反射损耗值-7 dB,该特征峰可能与材料的多重介电弛豫机制相关;厚层样品(4.5~5 mm):吸收峰向低频偏移(如5 mm样品在8.3 GHz处出现吸收峰),符合四分之一波长干涉原理。频率-厚度关联性:较薄样品(如1 mm)随频率升高RL值系统性降低(17 GHz处RL=-1 dB → 18 GHz处RL=-5 dB);厚层样品呈现双吸收峰特征(如4.5 mm样品在8.5 GHz和15.1 GHz处分别达到-6.2 dB和-5.8 dB)。该结果证明通过简单调

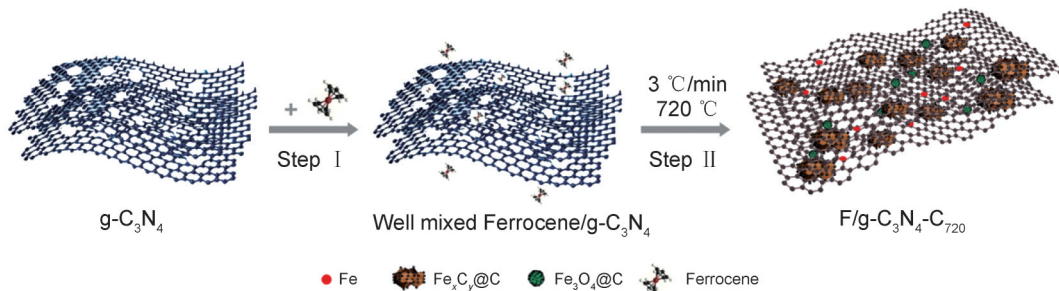


图7 二茂铁改性石墨碳氮化物复合材料(F/g-C₃N₄-C₇₂₀)合成工艺示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the synthesis process for F/g-C₃N₄-C₇₂₀

节厚度可实现材料微波吸收特性的灵活调控,为多频段电磁屏蔽应用提供解决方案。

图 8(b)展示了磁性石墨烯复合材料在压力作用下的电学性质变化规律。随着施加压力从 0 MPa 增至 32 MPa,平均电阻率快速下降 ($6.0 \Omega \cdot \text{cm} \rightarrow 0.2 \Omega \cdot \text{cm}$),相应电导率同步上升 ($0.17 \text{ S/cm} \rightarrow 5.0 \text{ S/cm}$)。电阻率/电导率与压力的反比关系表明,压缩应力下形成了增强的导电通路。观测到的趋势可归因于三种结构响应:石墨烯层间间距减小(π - π 轨道重叠增强);介孔塌陷(初始孔隙体积 $1.245 \text{ cm}^3/\text{g}$,界面接触电阻最小化); Fe_3C_y 纳米粒子(5~25 nm)受压力诱导对齐,形成额外电子传输通道。上述协同结构适应使复合材料获得 $0.18 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 的压力敏感系数,展现出在需机械-电耦合的自适应导电器件中的应用潜力。

磁性能表征显示, $\text{F/g-C}_3\text{N}_4\text{-C}_{720}$ 材料呈现典型软磁特性(图 8(c))。磁滞回线在 $\pm 20 \text{ kOe}$ 磁场范围内呈现高度对称性,测得比饱和磁化强度(M_s)为 46.49 emu/g ,该数值与碳壳包覆 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3$ 复合磁性相的文献值高度吻合。材料表现出极低的剩磁比($M_r/M_s \approx 0.02$),矫顽力(H_c)经精确计算为 463.56 Oe ,符合软磁材料的基本特征($H_c < 500 \text{ Oe}$)。这种优异的软磁特性源于双重结构调控机制:1) 5~8层石墨烯壳层(层间距 0.34 nm)通过空间限域效应有效抑制磁性纳米颗粒(10~25 nm)的磁各向异性;2) $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}_7\text{C}_3$ 磁性相与碳基质的界面耦合作用降低了磁畴翻转能垒。值得注意的是,材料在经历完整磁化循环后仍保持初始磁化曲线形态,表明其具有出色的磁稳定性,这得益于碳包覆层对磁性纳米颗粒的抗氧化保护作用。该

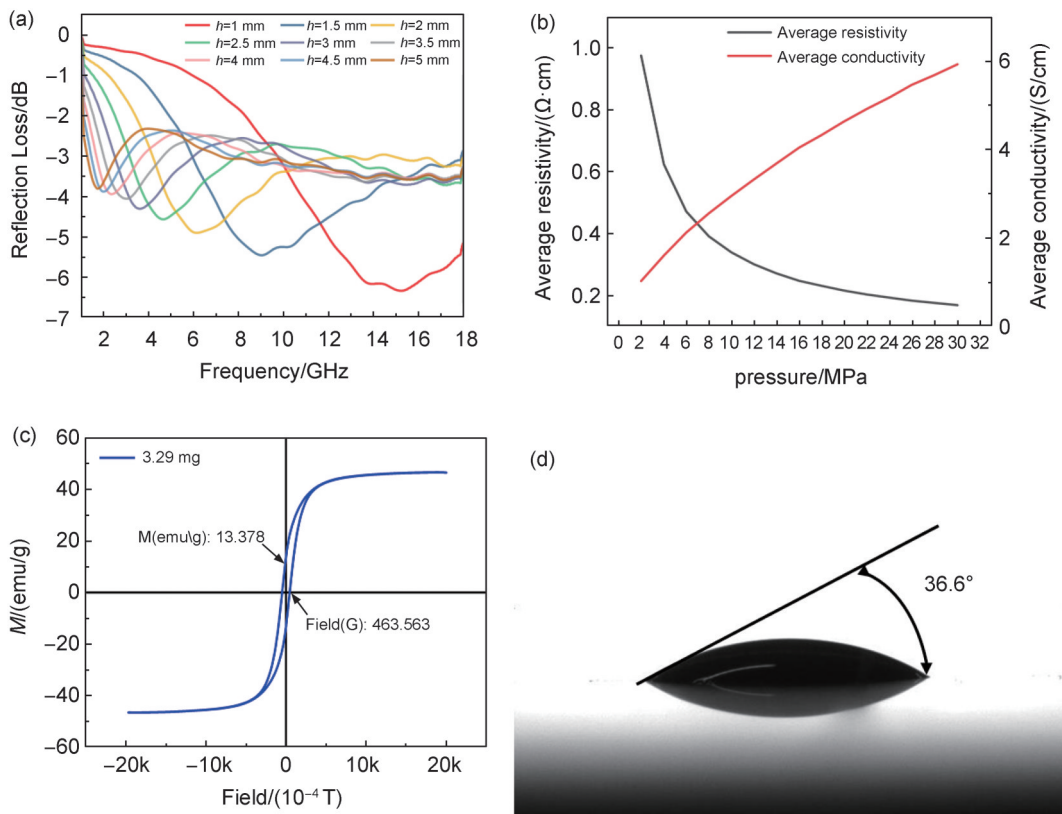


图 8 石墨烯产物电磁性能分析

($\text{F/g-C}_3\text{N}_4\text{-C}_{720}$ 各种物理性质分析: $\text{F/g-C}_3\text{N}_4\text{-C}_{720}$ 吸收性能曲线(a)。平均电阻率(黑色曲线)和平均电导率(红色曲线)随压力的变化(MPa)(b)。磁化强度(emg/g)与磁场(G)曲线(c)。接触角测量为 36.6° (d)。

Fig. 8 Analysis of electromagnetic properties of graphene products

((a) Various physical properties analysis of $\text{F/g-C}_3\text{N}_4\text{-C}_{720}$: Absorption performance curve of $\text{F/g-C}_3\text{N}_4\text{-C}_{720}$. (b) Variation of average resistivity (black curve) and average conductivity (red curve) with pressure (MPa). (c) Magnetization (M) versus magnetic field (H) curve. (d) Contact angle measurement.)

磁性能组合使材料在电磁屏蔽、磁分离等领域展现出独特优势,特别是在交变磁场应用中可显著降低涡流损耗。

磁性石墨烯复合材料的水润特性如图 8(d)所示,磁性石墨烯复合材料的水接触角为 36.6° ,表明其具有中等亲水性表面。这种润湿特性源于石墨烯基体中含氧官能团与表面氮掺杂的协同作用。适度的亲水性提升了与水介质的界面相容性,拓展了其在以下领域的应用:化学反应(如需水分散类的芬顿过程);电化学传感器(提高活性位点的离子接触效率);生物医学系统(通过亲疏水平衡实现药物控释)。

观测到的接触角与复合材料的介孔结构(平均孔径 15.38 nm)及氮掺杂水平(质量分数 3.78%)一致,二者共同调节表面能而不损害磁性响应($M_s = 46.49 \text{ emu/g}$),该特性组合使材料适用于涉水电磁场景的多功能应用。

3 结论

本研究通过石墨化碳氮化物($g\text{-C}_3\text{N}_4$)与二茂铁之间的协同自催化热解机制,实现了氮掺杂磁性石墨烯的可控制备。机理分析揭示了二茂铁热解衍生的铁物种的双重作用:催化石墨化:嵌入 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层间的 Fe 纳米粒子加速 C—N 键断裂及 sp^2 杂化碳网络重构(XPS 显示 C=C 峰强度从 35% 增至 75%),伴随 NH_3/HCN 释放(FTIR 验证);磁性相调控:低温段($450^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$)形成 Fe_3O_4 ,高温段($>650^\circ\text{C}$)通过碳热还原生成 Fe_3C (晶格常数 0.20 nm, TEM 验证),碳包覆(层间距 0.34 nm)防止氧化团聚。结构优势包括:均匀分散: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的层状限域确保磁性纳米粒子(5~25 nm, SEM)均匀分布;功能协同:氮掺杂(质量分数 3.78%)提升电子传输(导电率 5.0 S/cm),介孔结构(比表面积 $344.25 \text{ m}^2/\text{g}$)改善表面反应性。该材料在 10.2 GHz 处实现 -7 dB 反射损耗,兼具软磁特性(矫顽力 0.046 356 T)和压阻响应($0.2\sim 6.0 \Omega\cdot\text{cm}$),展现出电磁屏蔽与环境修复领域的应用潜力。本研究提出的协同自催化热解工艺在以下方面具备显著可拓展性:经济性:原料廉价、工艺简单,适合大规模低成本生产;功能性:通过参数优化、目标化原料控制可定制磁性、导电及介孔结构,适

配多领域需求;普适性:兼容现有工业设备与环保标准,为磁性石墨烯的产业化应用提供了可行路径。未来研究可聚焦于自动化连续化生产技术开发及多组分复合体系设计,进一步推动其在柔性电子、能源与环境领域的规模化应用。

参考文献:

- [1] 秦伟凡, 吴闯, 姜伟. 表面装饰类石墨烯纳米粒子的磁性[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2023, 41(3): 268-273. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5862.2023.03.015.
- [2] 梅秀锋. 石墨烯合成与表征及氮掺杂石墨烯的拉曼光谱特性研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2015.
- [3] MEHMOOD A, KHAN F S A, MUBARAK N M, *et al.* Carbon and Polymer-based Magnetic Nanocomposites for Oil-spill Remediation: A Comprehensive Review[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2021, 28(39): 54477-54496. DOI: 10.1007/s11356-021-16045-0.
- [4] FU R, YU P, WANG M, *et al.* The Research of Lead Ion Detection Based on RGO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Microchem J*, 2020, 157: 105076. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105076.
- [5] WANG P L, ZHOU X, ZHANG Y G, *et al.* Unveiling the Mechanism of Electron Transfer Facilitated Regeneration of Active Fe^{2+} by Nano-dispersed Iron/Graphene Catalyst for Phenol Removal[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(43): 26983-26991. DOI: 10.1039/C7RA04312K.
- [6] BŁOŃSKI P, TUČEK J, TUČEK J, *et al.* Doping with Graphitic Nitrogen Triggers Ferromagnetism in Graphene[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(8): 3171-3180. DOI: 10.1021/jacs.6b12934.
- [7] ALAHMADI M, SIAJ M. Graphene-assisted Magnetic Iron Carbide Nanoparticle Growth[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1(12): 7000-7005. DOI: 10.1021/acsanm.8b01794.
- [8] MISHRA S, BEYER D, EIMRE K, *et al.* Collective All-carbon Magnetism in Triangulene Dimers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(29): 12041-12047. DOI: 10.1002/anie.202002687.
- [9] HU W, WANG C, TAN H, *et al.* Embedding Atomic Cobalt

- into Graphene Lattices to Activate Room-temperature Ferromagnetism[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 1854. DOI: 10.1038/s41467-021-22122-2.
- [10] Eindhoven University of Technology & Lawrence Berkeley National Laboratory. (2021). High-frequency Magnetic Field Engineering of Graphene for Spin-based Devices[J]. *Adv Mater*, **33**(20), 2101234. DOI: 10.1002/adma.202101234
- [11] ZHANG C S, ZHOU H X, CAO S N, *et al.* A Magnetic Reduced Graphene Oxide Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Application for High-efficiency Detoxification of Aflatoxin B₁[J]. *Toxins*, 2024, **16**(1): 57. DOI: 10.3390/toxins16010057.
- [12] SU J H, ZHANG X, MA Z Q, *et al.* Construction of Fe₃C@N-doped Graphene Layers Yolk-shelled Nanoparticles on the Graphene Sheets for High-efficient Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Carbon*, 2024, **229**: 119448. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119448.
- [13] AZMOUDEH A, MORAL S, SARI S, *et al.* Magnetic Iron-based Nanoparticles Encapsulated in Graphene/Reduced Graphene Oxide: Synthesis, Functionalization and Cytotoxicity Tests[J]. *J Sci Adv Mater Devices*, 2024, **9**(4): 100776. DOI: 10.1016/j.jsamd.2024.100776.
- [14] PATNAIK S, BEHERA A, PARIDA K. A Review on G-C₃N₄/Graphene Nanocomposites: Multifunctional Roles of Graphene in the Nanohybrid Photocatalyst Toward Photocatalytic Applications[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(18): 6018–6040. DOI: 10.1039/D1CY00784J.
- [15] HAN Q, CHEN N, ZHANG J, *et al.* Graphene/Graphitic Carbon Nitride Hybrids for Catalysis[J]. *Mater Horiz*, 2017, **4**(5): 832–850. DOI: 10.1039/C7MH00379J.
- [16] HU E L, YU X Y, CHEN F, *et al.* Graphene Layers-wrapped Fe/Fe₃C₂ Nanoparticles Supported on N-doped Graphene Nanosheets for Highly Efficient Oxygen Reduction[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, **8**(9): 1702476. DOI: 10.1002/aenm.201702476.
- [17] TANG Y H, WANG X, CHEN J J, *et al.* PVP-assisted Synthesis of g-C₃N₄-Derived N-doped Graphene with Tunable Interplanar Spacing as High-performance Lithium/Sodium Ions Battery Anodes[J]. *Carbon*, 2021, **174**: 98–109. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.010.
- [18] LIU J L, ZHANG Y Q, ZHANG L, *et al.* Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-derived N-rich Graphene with Tuneable Interlayer Distance as a High-rate Anode for Sodium-ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(24): e1901261. DOI: 10.1002/adma.201901261.
- [19] FAN S C, ZHOU X Y, XU H R, *et al.* Optimized Design of 3D Nitrogen-doped Graphene-like Carbon Derived from g-C₃N₄ Encapsulated Nano-si as High-performance Anode for Lithium-ion Batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2022, **907**: 116048. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116048.
- [20] JIANG X D, LIU Y G, WANG T T, *et al.* High-temperature Ferromagnetism in Non-metal Carbonitride: From Nitrogen Vacant g-C₃N₄ to N-doped Graphene[J]. *J Magn Magn Mater*, 2021, **538**: 168223. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168223.
- [21] OSORIO A G, BERGMANN C P. Effect of Surface Area of Substrates Aiming the Optimization of Carbon Nanotube Production from Ferrocene[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **264**: 794–800. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.10.134.
- [22] WANG J, LIU M, NI Y, *et al.* Fabrication and Characterization of Magnetic α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ Heterogeneous Nanosheets[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2023, **33**(3): 783–795. DOI: 10.1007/s10904-023-02536-9.
- [23] WANG H, YAN N, LI Y, *et al.* Fe Nanoparticle-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes: One-pot Synthesis and Their Applications in Magnetic Removal of Heavy Metal Ions[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(18): 9230–9236. DOI: 10.1039/C2JM16584H.
- [24] PILATOS G, PERDIKAKI A V, SAPALIDIS A, *et al.* Graphene by One-step Chemical Vapor Deposition from Ferrocene Vapors: Properties and Electrochemical Evaluation[J]. *J Appl Phys*, 2016, **119**(6): 064303. DOI: 10.1063/1.4941557.
- [25] HUANG H, FENG X, DU C C, *et al.* One-step Pyrolytic Synthesis of Small Iron Carbide Nanoparticles/3D Porous Nitrogen-rich Graphene for Efficient Electrocatalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(9): 4976–4982. DOI: 10.1039/C4TA06742H.
- [26] BHATTACHARJEE A, ROOJ A, ROY M, *et al.* Solventless Synthesis of Hematite Nanoparticles Using Ferrocene[J]. *J Mater Sci*, 2013, **48**(7): 2961–2968. DOI: 10.1007/s10853-012-7067-x.
- [27] INAGAKI M, TSUMURA T, KINUMOTO T, *et al.* Graphitic Carbon Nitrides (g-C₃N₄) with Comparative Discussion to Carbon Materials[J]. *Carbon*, 2019, **141**: 580–607. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.
- [28] ULLAH N, CHEN S W, ZHANG R Q. Mechanism of the Charge Separation Improvement in Carbon-nanodot Sensitized g-C₃N₄[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, **487**: 151–158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.032.
- [29] JIA C H, ZHAO X Y, LI Z Y, *et al.* Which Is the Photocatalytic Efficiency Better the g-C₃N₄ on Surface or Carbon Microspheres on Surface in Carbon Microspheres/g-C₃N₄[J]. *Opt Mater*, 2022, **131**: 112698. DOI:

- 10.1016/j.optmat.2022.112698.
- [30] DHAMODHARAN A, PERUMAL K, GAO Y J, *et al.* Sensitive Detection of Theophylline Using a Modified Glassy Carbon Electrode with g-C₃N₄[J]. *Chem Afr*, 2024, **7**(9): 5087–5096. DOI: 10.1007/s42250-024-01094-y.
- [31] ISHAK N, JEYALAKSHMI V, SETKA M, *et al.* Upgrading of g-C₃N₄ Semiconductor by a Nitrogen-doped Carbon Material: A Photocatalytic Degradation Application[J]. *J Environ Chem Eng*, 2023, **11**(2): 109381. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109381.
- [32] WANG Y, LI X F, ZHAO R, *et al.* High-performance Photocatalysis Afforded by g-C₃N₄/NiCo₂O₄-decorated Carbon Cloth[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **532**: 147410. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147410.
- [33] SÁNCHEZ-MONTES I, CARNEIRO DOERENKAMP J, NÚÑEZ-DE LA ROSA Y, *et al.* Effective Fenton-like Degradation of the Tebuthiuron Herbicide by Ferrocene Functionalized g-C₃N₄[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2023, **435**: 114276. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.114276.
- [34] XIAO F J, LI H L, YAN X R, *et al.* Graphitic Carbon Nitride/Graphene Oxide(g-C₃N₄/GO) Nanocomposites Covalently Linked with Ferrocene Containing Dendrimer for Ultrasensitive Detection of Pesticide[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, **1103**: 84–96. DOI: 10.1016/j.aca.2019.12.066.
- [35] BASHIRI M, HOSSEINI-SARVARI M, GU Y L, *et al.* Removal of Hazardous Diethyl Phthalate Released from Plastics Using Mesoporous Graphitic Carbon Nitride Boosted with Ferrocene (Fc/g-C₃N₄) Under Visible Light[J]. *Catal Sci Technol*, 2023, **13**(21): 6297–6312. DOI: 10.1039/D3CY00731F.