

双功能磁性荧光核壳结构纳米颗粒的制备及性能

申陈杰 李小强 王群 郑小磊 潘逸群

Preparation and properties of bifunctional magnetic fluorescent core-shell nanoparticles

SHEN Chenjie, LI Xiaoqiang, WANG Qun, ZHENG Xiaolei, PAN Yiqun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240701.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纤维素基固态荧光传感器的研究进展

Research progress of cellulose-based solid-state fluorescence sensors

复合材料学报. 2024, 41(1): 121–133 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230724.003>

EDC-NHS交联壳聚糖-聚氧化乙烯-丝素蛋白静电纺丝纳米纤维的制备及生物相容性

Preparation and biocompatibility of EDC-NHS crosslinked chitosan-polyethyleneoxide-silk fibroin electrospun nanofibers

复合材料学报. 2020, 37(11): 2889–2896 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.002>

Bi@Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂等离子体复合纤维的制备及增强可见光催化性能

Preparation and highly enhanced visible-light photocatalytic performances of Bi@Bi₄Ti₃O₁₂/TiO₂ plasmonic composite fibers

复合材料学报. 2020, 37(3): 609–617 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190701.001>

明胶@左旋聚乳酸核壳结构纳米纤维的制备与性能

Preparation and properties of gelatin@poly(L-lactic acid) core-shell nanofibers

复合材料学报. 2023, 40(11): 6374–6382 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230426.002>

微米级ZnS-Qds@聚硅氧烷核-壳型光扩散杂化微球的制备与应用

Preparation and application of micron-sized ZnS-Qds@ polysiloxane core-shell light diffusion hybrid microspheres

复合材料学报. 2023, 40(3): 1438–1445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220516.005>

CoFe₂O₄@PDA@Pt核壳型磁性复合材料的制备及催化性能

Preparation and catalytic properties of CoFe₂O₄@PDA@Pt magnetic composite with core shell structure

复合材料学报. 2021, 38(5): 1551–1557 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200925.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

双功能磁性荧光核壳结构纳米颗粒的制备及性能



分享本文

申陈杰, 李小强*, 王群*, 郑小磊, 潘逸群

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100020)

摘要: 采用等离子体表面改性技术对石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (G@FeN-MP) 进行 CO₂ 等离子体改性得到氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (GO@FeN-MP)。通过溶剂热法进一步制备了硫化锌修饰的氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (ZnS-GO@FeN-MP), 利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、紫外可见光谱 (UV)、光致发光光谱 (PL) 和拉曼光谱 (Raman) 对复合材料进行表征, 同时进行 A549 细胞细胞毒性评估与 ZnS-GO@FeN-MP 偶联二抗的联合应用揭示了其在实验生物学功能中的潜在应用, 研究结果确认了该纳米复合材料的优良生物相容性。

关键词: 核壳型磁性纳米颗粒; 等离子体; ZnS; 荧光; 生物相容性

中图分类号: O482.54; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)04-2185-13

Preparation and properties of bifunctional magnetic fluorescent core-shell nanoparticles

SHEN Chenjie, LI Xiaoqiang*, WANG Qun*, ZHENG Xiaolei, PAN Yiqun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100020, China)

Abstract: Graphene coated ferronitride magnetic nanoparticles (G@FeN-MP) were modified by CO₂ plasma surface modification technology to obtain graphene oxide coated ferronitride magnetic nanoparticles (GO@FeN-MP). Zinc sulfide modified graphene oxide coated ferronitride magnetic nanoparticles (ZnS-GO@FeN-MP) were prepared by solvothermal method, and the composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet visible spectroscopy (UV), photoluminescence spectroscopy (PL) and Raman spectroscopy (Raman), and concurrent cytotoxicity assessment of A549 cells and the coupled application of ZnS-GO@FeN-MP secondary antibodies have unveiled their potential in experimental biological functions, with study results affirming the excellent biocompatibility of this nanocomposite material.

Keywords: core-shell magnetic nanoparticles; plasma; ZnS; fluorescence; biocompatibility

近年来, 磁性纳米颗粒作为药物递送载体得到了高速的发展。为了使药物能够在肿瘤部位积聚, 已进行了多种研究, 其中使用超顺磁性粒子作为药物载体开发磁性药物靶向和受体特异性靶向策略得到了广泛的关注^[1-2]。荧光标记作为靶向药物递送载体不可或缺的环节, 在肿瘤治疗方面

发挥了巨大作用。在目前的荧光材料中, 由于 ZnS 是一种宽带隙光带半导体材料, 能产生光子空穴和量子尺寸效应等多种优点得到了深入研究。然而, 合成和设计兼具荧光性和生物相容性的核壳型磁性纳米颗粒的研究仍然有限。具体而言, 这些限制包括以下几个方面: (1) 材料合成的复杂

收稿日期: 2024-05-15; 修回日期: 2024-06-12; 录用日期: 2024-06-19; 网络首发时间: 2024-07-01 15:13:21

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240701.001>

基金项目: 国家重点科研项目 (2016YFB1200602-37)

National Key Research Program (2016YFB1200602-37)

通信作者: 李小强, 博士, 研究方向为电磁功能材料 E-mail: Lixq@emails.bjut.edu.cn;

王群, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电磁功能材料 E-mail: wangq@bjut.edu.cn

引用格式: 申陈杰, 李小强, 王群, 等. 双功能磁性荧光核壳结构纳米颗粒的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2185-2197.

SHEN Chenjie, LI Xiaoqiang, WANG Qun, et al. Preparation and properties of bifunctional magnetic fluorescent core-shell nanoparticles[J].

Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2185-2197(in Chinese).

性：核壳型磁性纳米颗粒的合成通常涉及多个步骤，包括磁性内核的制备、壳层材料的选择与合成，以及核壳结构的组装。每一步都需要精确控制以确保最终产物的性能；(2) 荧光性和磁性的平衡：在核壳型磁性纳米颗粒中，荧光性和磁性的平衡是一个挑战。荧光材料的选择和磁性内核的相互作用可能会影响整体性能；(3) 生物相容性问题：生物相容性是指材料在生物体内不引起不良反应的能力。纳米颗粒的表面修饰、尺寸和形状都可能影响其生物相容性；(4) 稳定性和长期性能：核壳型磁性纳米颗粒在生物体内的稳定性和长期性能是研究中需要考虑的重要因素。纳米颗粒可能会在体内发生聚集、降解或被清除，影响其功能性；(5) 毒性和安全性评估：纳米颗粒的毒性和安全性是其应用于生物医学领域前必须进行的评估。这包括对纳米颗粒的生物分布、代谢途径和潜在毒性的研究。

核壳磁性纳米颗粒通常是以磁性材料为核，再以 SiO_2 、碳等介电材料进行包覆，形成核壳结构。外部的壳层可以防止磁核被周围的环境氧化以及腐蚀^[3-4]。同时核壳结构材料结合了不同类别的成分，增强了材料的化学均匀性、互补效应、物理化学稳定性和约束效应等综合优势。经表面改性的核壳型磁性纳米颗粒在生物医用领域展现出极大的应用潜力，如靶向药物递送^[5-6]、细胞分离^[7]、磁热疗^[8]、生物传感^[9]等。与传统化学改性方法相比，低温等离子体表面改性不会破坏样品的内部结构，处理温度低和时间短，低成本，对环境污染小^[10]。等离子体能够产生高能电子、离子、自由基、激发态分子等具有反应活性的粒子，等离子体处理主要是利用高能等离子体对基体表面进行轰击，在基体表面进行刻蚀或者引入活性物质，从而对基体表面进行一定的改性。等离子体处理可以提高样品表面粗糙度，产生大量的缺陷，在样品表面引入不同的官能团，增加基体样品的亲水或疏水性以及表面功能性^[11]。将纳米粒子的磁性特征和生物标记功能有效地结合起来，可使生物功能材料兼具磁响应性、荧光可示踪性和表面功能性，因而在生物医用领域有极大的应用空间^[12-13]。相对于传统的有机染料和荧光化合物，量子点具有较强的光致发光强度和光稳定性，且量子点的激发光谱较宽，可以在很宽的波长范围内激发^[14-16]。ZnS 量子点由于具有良好的稳定

性、价格低廉、简单易获取、荧光效果好等独特的优势而引起生物医用领域的广泛关注^[17-19]。通过量子点的荧光特性，可观察药物在靶向部位的聚集情况，能够更好地掌握治疗信息。

本文通过对核壳结构石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (G@FeN-MP) 进行 CO_2 低温离子体表面改性，制备氧化石墨烯 (GO)@FeN-MP，采用溶剂热法，以醋酸锌和硫酸锌为锌源，硫化钠为钠源，制备 ZnS-GO@FeN-MP 。所得纳米颗粒兼具磁性和光学等特性，进一步通过细胞实验检测了该双功能磁性纳米颗粒的细胞毒性，结果显示，细胞存活率达到了 85% 以上，表明该材料的细胞毒性低，具有良好的生物相容性。因此可以使用 ZnS-GO@FeN-MP 偶联二抗以证明其实验生物功能的可能性。通过酶标仪测得的结果来看，说明 ZnS-GO@FeN-MP 和功能蛋白结合之后，并不会使其丧失生物功能， ZnS-GO@FeN-MP 具有可以实现生物功能的潜力。

1 实验材料及方法

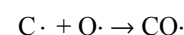
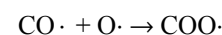
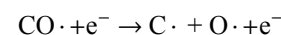
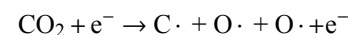
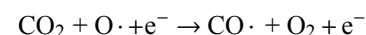
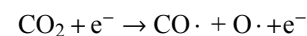
1.1 原材料

石墨烯包覆的氮化铁磁性纳米颗粒 (G@FeN-MP)、无水乙醇 (AR)、乙二醇 (AR)，购于福晨 (天津) 化学试剂有限公司；乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)、硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)、硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR)，购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (GO@FeN-MP) 的制备

G@FeN-MP 内部是 Fe 、 Fe_3O_4 和 Fe_3N 的混合相，颗粒外部包裹着多层石墨烯。石墨烯将在 CO_2 等离子体中进行表面改性。等离子体处理功率为 2.5 kW，抽真空使反应腔内部气体压力达到 300 Pa 左右，通入气流量约为 2.5 L/min，等离子体处理时间为 10 min。

CO_2 通过微波等离子体电离的机制一般为^[20]



CO_2 等离子体会轰击石墨烯的表面，产生缺

陷、空位、含氧基团(羟基和羧基)。

1.3 ZnS-GO@FeN-MP 复合物的制备

首先，将 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1 mmolL, 0.24018 g) 粉末加 GO@FeN-MP 于乙二醇 (15 mL) 中进行溶解混合搅拌。其次将 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 mmolL, 0.28756 g) 或 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmolL, 0.21951 g) 分别加入至上述溶液，连续搅拌形成均匀的溶液。随后将均匀的溶液转移至 25 mL 高压反应釜中，在鼓风干燥箱 (101-AS, 北京市永光明医疗仪器厂) 中以 140°C 下反应 12 h，自然降温后，用去离子水清洗产品数次，然后对产物进行抽滤，得到的产物随后在干燥箱中干燥 2 h。待冷却后，将产物进行磁分离，先用去离子水洗两遍，随后超声，再用乙醇清洗 3 遍，用磁铁吸附，把未链接在 GO@FeN-MP 的 ZnS 和没有磁核的碳壳去除，然后在干燥箱中干燥 2 h，即可得到产物 ZnS-GO@FeN-MP ，流程图如图 1 所示。其中将以 $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为锌源合成的产物记为 ZnS-GO@FeN-MP-1 ，以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为锌源合成的产物记为 ZnS-GO@FeN-MP-2 (表 1)。

1.4 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 BRUKER, D8 Advance 型) 对样品进行物相分析；采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 美国 PE, Spectrum II 型) 表征样品的分子结构，KBr 压片制样，波长范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ；采用拉曼光谱仪 (Raman, 英国雷尼绍公司, Renishaw 型) 表征样品表面石墨烯的石墨化程度；采用 X 射线光电子能谱 (XPS, 英国

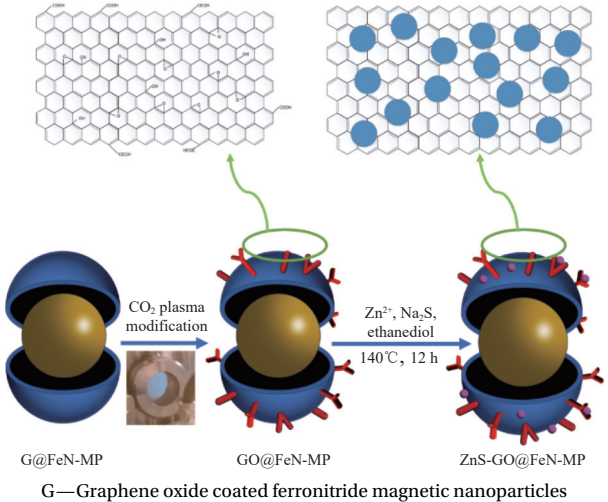


图 1 硫化锌修饰的氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (ZnS-GO@FeN-MP) 的合成示意图

Fig. 1 Synthetic diagram of zinc sulfide modified graphene oxide coated ferronitride magnetic nanoparticles (ZnS-GO@FeN-MP)

Thermos Fisher, ESCALAB 250 Xi 型) 分析样品元素组成及价态；采用场发射透射电镜 (TEM, 日本电子株式会社, JEOL-JEM 2100F 型) 对样品的微观形貌及元素分析进行测试分析；采用振动样品磁强计 (VSM, 美国 Lake Shore Cryotronics, Ltd., LakeShore 8604 型) 测量样品的磁性能；采用紫外可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS, 日本岛津公司, UV 2600 型) 确定样品的光吸收性能；采用荧光光谱仪 (PL, 日本日立公司, F-7000 型) 表征样品的发光性能。采用激光共聚焦荧光显微镜 (日本尼康公司, Nikon AX R 型) 确认样品的发光位置。

表 1 实验合成材料统计表
Table 1 Statistical table of experimental synthetic materials

Material name	Synthetic raw material	Synthetic method
G@FeN-MP	Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ N, C	Microwave plasma
GO@FeN-MP	G@FeN-MP	CO ₂ plasma modification
ZnS-GO@FeN-MP-1	GO@FeN-MP (20-50 mg), ZnSO ₄ ·7H ₂ O (1 mmolL, 0.28756 g), Na ₂ S·9H ₂ O (1 mmolL, 0.24018 g), ethanediol (15 mL)	Solvothermal method
ZnS-GO@FeN-MP-2	GO@FeN-MP (20-50 mg), Na ₂ S·9H ₂ O (1 mmolL, 0.24018 g), Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O (1 mmolL, 0.21951 g), ethanediol (15 mL)	Solvothermal method

2 结果与讨论

2.1 各样品的晶体结构

图 2 展示了 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 XRD 谱图。其中 G@FeN-MP 在 $2\theta=26.38^\circ$ 、 30.08° 、 35.43° 、 38.13° 、 41.05° 、 43.52° 、 44.67° 、 56.94° 、 65.02° 和

82.33° 处有明显的衍射峰。经过比对 PDF 标准卡片得出，位于 44.67° 、 65.02° 和 82.33° 的衍射峰分别对应于 Fe 相 (PDF#06-0696)^[21] 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面。位于 38.13° 、 41.05° 和 43.52° 的衍射峰分别对应与 Fe₃N 相 (PDF#73-2101)^[22] 的 (110)、(002) 和 (111) 晶面。位于 30.08° 、 35.43° 和 56.94°

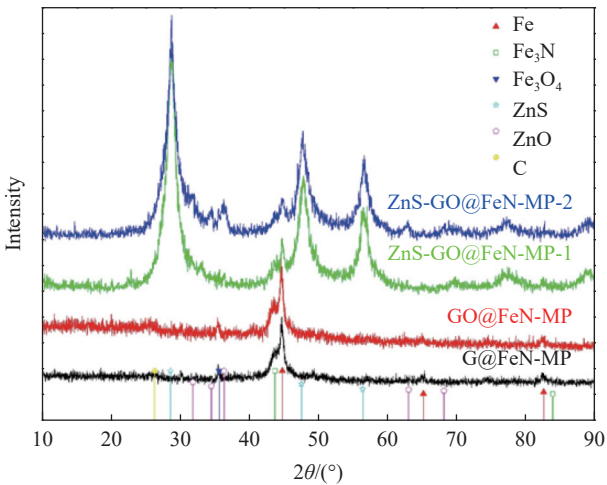


图2 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of G@FeN-MP, GO@FeN-MP, ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 相 (PDF#99-0073)^[23] 的 (220)、(311) 和 (511) 晶面。位于 26.38° 的衍射峰对应于 C (PDF#41-1487)^[24] 的 (002) 晶面。GO@FeN-MP 在 $2\theta=26.38^\circ$ 、 30.08° 、 35.43° 、 38.20° 、 41.10° 、 43.60° 、 44.67° 、 56.95° 、 62.53° 、 65.02° 和 82.33° 处有明显的衍射峰。经过比对 PDF 标准卡片得出，位于 44.67° 、 65.02° 和 82.33° 的衍射峰分别对应于 Fe 相 (PDF#99-0064)^[25] 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面。位于 38.20° 、 41.10° 和 43.60° 的衍射峰分别对应于 Fe_3N 相 (PDF#83-0877) 的 (110)、(002) 和 (111) 晶面。位于 30.08° 、 35.43° 、 56.95° 和 62.53° 的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 相 (PDF#89-4319)^[26] 的 (220)、(311)、(333) 和 (440) 晶面。位于 26.38° 的衍射峰对应于 C 相 (PDF#41-1487)^[24] 的 (002) 晶面。由 XRD 的分析可知，G@FeN-MP 是 Fe、 Fe_3O_4 和 Fe_3N 组成的多相混合。经 CO_2 等离子体改性后，物相并没有发生变化，暗示了表面改性只是针对石墨烯表面进行改性。经 ZnS 修饰后，ZnS-GO@FeN-MP-1 在 $2\theta=28.57^\circ$ 、 44.67° 、 47.53° 、 56.38° 和 82.33° 处有明显的衍射峰。经过比对 PDF 标准卡片得出，位于 28.57° 、 47.53° 和 56.38° 的衍射峰分别对应于 ZnS 相 (PDF#89-2181) 的 (0138)、(110) 和 (2038) 晶面。位于 44.67° 和 82.33° 的衍射峰分别对应于 Fe 相 (PDF#06-0696)^[21] 的 (110) 和 (211) 晶面。ZnS-GO@FeN-MP-2 在 $2\theta=28.74^\circ$ 、 34.50° 、 36.34° 、 44.76° 、 47.62° 、 56.38° 、 63.01° 、 65.16° 、 68.11° 、 81.61° 和 82.53° 处有明显的衍射峰。经过比对 PDF

标准卡片得出，位于 28.74° 、 47.62° 和 56.38° 的衍射峰分别对应于 ZnS 相 (PDF#89-2164) 的 (107)、(112) 和 (1120) 晶面。位于 34.50° 、 36.34° 、 63.01° 、 68.11° 和 81.61° 的衍射峰分别对应于 ZnO 相 (PDF#75-0576)^[27] 的 (002)、(101)、(103)、(112) 和 (104) 晶面。位于 44.76° 、 65.16° 、 82.53° 的衍射峰分别对应与 Fe 相 (PDF#87-0722)^[28] 的 (110)、(200)、(211) 晶面。由此可见，经溶剂热反应后，ZnS 成功链接在了 GO@FeN-MP 样品的表面。

2.2 各样品的内部缺陷程度

为了进一步研究经 CO_2 等离子体改性和链接上 ZnS 后的 G@FeN-MP 中石墨烯的缺陷程度，对其进行了 Raman 光谱分析，结果如图 3 所示。由图可见，所有样品都在 $1\,330\,\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,580\,\text{cm}^{-1}$ 附近出现了两个明显的宽峰，分别对应于 D 带和 G 带。D 峰为石墨烯的无序振动峰，用于表征石墨烯样品中的结构缺陷或边缘。G 峰是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的，用于表征石墨烯样品的规整度^[29]。通常采用 D 峰和 G 峰的峰强比值 (I_D/I_G) 来表征碳材料的有序程度，该比值越小，碳材料的石墨化程度越大。反之，该比值越大，碳材料的石墨化程度越小，则缺陷越多^[30]。G@FeN-MP 的 I_D/I_G 值为 0.78，经 CO_2 等离子体改性后，GO@FeN-MP 的 I_D/I_G 值为 0.89，这表明石墨烯表面的缺陷程度有所增加。在链接完 ZnS 之后，ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 I_D/I_G 值分别为 1.42 和 1.51，石墨烯表面缺陷程度进一步增加，产生大量的异质界面。

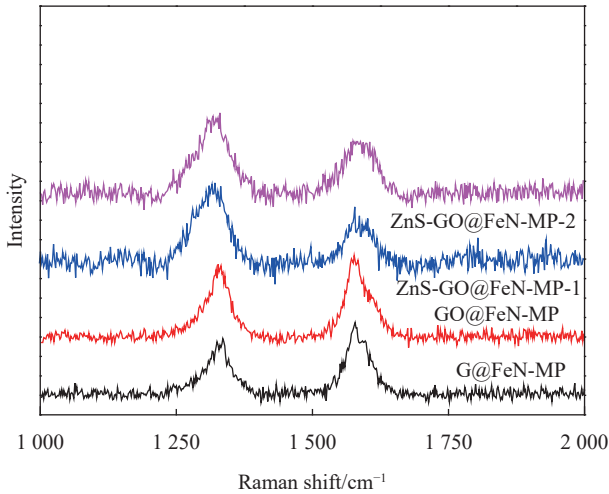


图3 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of G@FeN-MP, GO@FeN-MP, ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

2.3 各样品的元素分析

利用XPS技术分析可以确定核壳磁性纳米颗粒的元素组成及价态。图 4(a) 为 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 XPS 全谱图，G@FeN-MP 和 GO@FeN-MP 的 XPS 全谱图中都存在 Fe2s、Fe2p1、Fe2p3、O1s、N1s、C1s 和 Fe3p 的特征峰。而 ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 XPS 全谱图中出现了 Zn2s、Zn2p、S2s、S2p、Zn3s、Zn3p、Zn3d 的特征峰，揭示核壳型磁性纳米颗粒中存在 Zn、S、N、C、O 和 Fe 元素。在 C1s XPS 高分辨谱图中 (图 4(b))，G@FeN-MP 的 C1s 结合能位于 284.8 eV 和 286.05 eV 处的拟合峰分别归属于 C—C 和 C—O 键。GO@FeN-MP 的 C1s 结合能位于 284.8 eV、285.78 eV 和 289.67 eV 处的拟合峰分别归属于 C—C、C—O、O=C 键。C—O 峰强度

的提高以及 C=O 峰的出现表明在 CO₂ 等离子体改性过程中核壳型磁性纳米颗粒的石墨烯层被部分氧化^[31]。ZnS-GO@FeN-MP-1 的 C1s 结合能位于 284.8 eV、285.9 eV 和 288.99 eV 处的拟合峰分别归属于 C—C、C—O/C—S 和 C=O。ZnS-GO@FeN-MP-2 的 C1s 结合能位于 284.8 eV、285.97 eV 和 289.19 eV 处的拟合峰分别归属于 C—C、C—O/C—S 和 C=O，表明 S 已经成功掺杂在碳骨架中^[32]。在 Zn2p XPS 高分辨谱图中 (图 4(c))，ZnS-GO@FeN-MP-1 的 Zn2p 结合能位于 1 021.74 eV 和 1 044.74 eV 处的 2 个特征峰对应于 Zn 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 自旋轨道分裂。ZnS-GO@FeN-MP-2 的 Zn2p 结合能位于 1 022.85 eV 和 1 046.15 eV 处的 2 个特征峰对应于 Zn 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 自旋轨道分裂，Zn2p 的峰表明 Zn²⁺ 的存在。对于 S2p XPS 高分辨谱图中 (图 4(d))，ZnS-GO@FeN-MP-1 的 S2p 结合

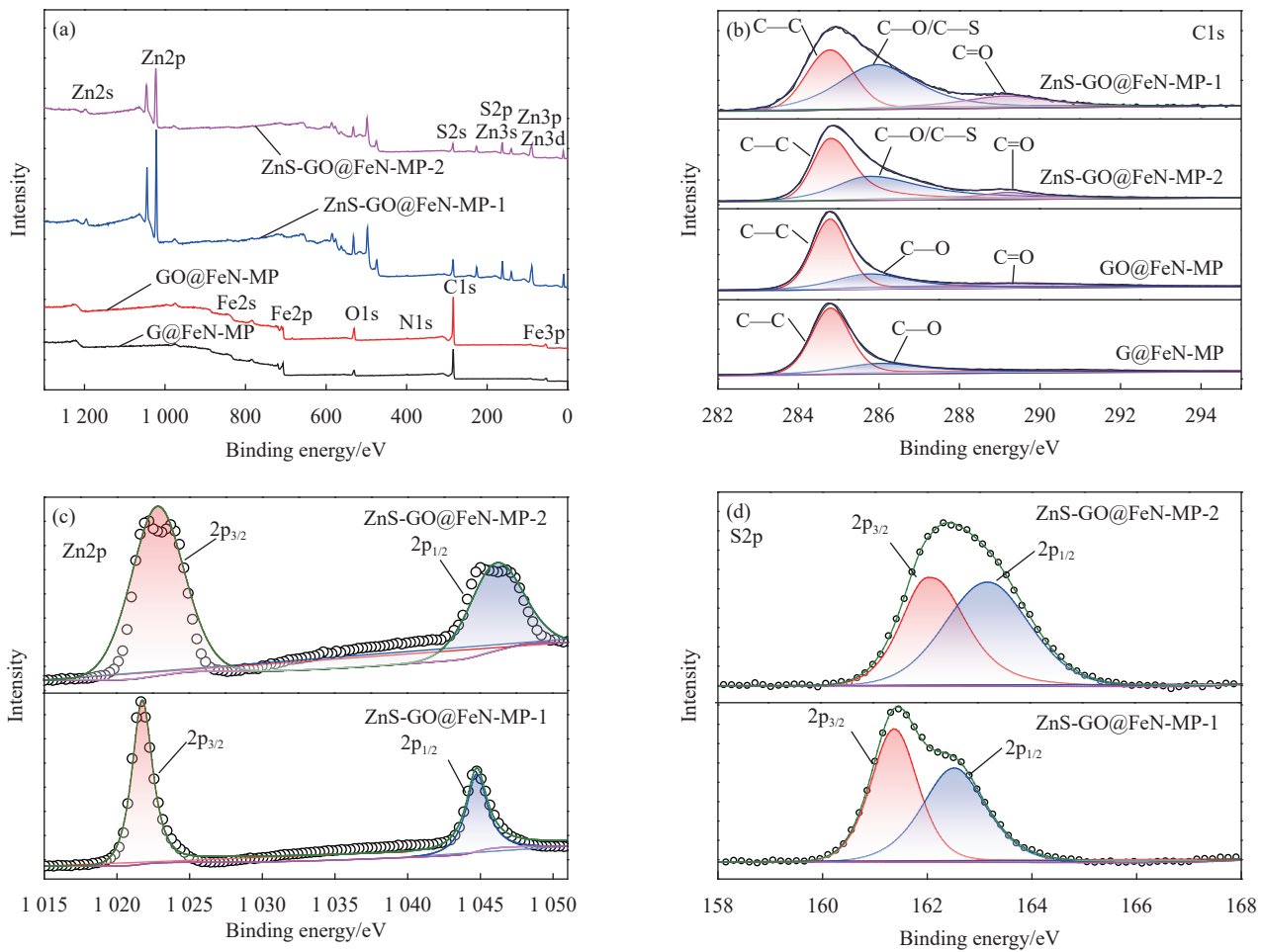


图 4 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的全谱图 (a) 和 C1s 高分辨 XPS 谱图 (b)；ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 Zn2p (c) 和 S2p (d) 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 Full spectra (a) and C1s high-resolution XPS spectra (b) of G@FeN-MP, GO@FeN-MP, ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2; Zn2p (c) and S2p (d) high-resolution XPS spectra of ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

能位于 161.37 eV 和 162.51 eV 处的 2 个特征峰对应于 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2}。ZnS-GO@FeN-MP-2 的 S2p 结合能位于 161.73 eV 和 162.86 eV 处的 2 个特征峰对应于 S2p_{3/2} 和 S2p_{1/2}，S2p 的峰表明 S²⁻ 的形成，表明 S2p 和 Zn2p 的峰能形成 Zn—S 键^[33]。

2.4 各样品的形貌和微观结构

图 5 展示了 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 TEM 图

像。通过观察发现所有的样品具有明显的核壳结构，颗粒尺寸分布广泛，形状为圆球形，较为规则。每个磁核被多层石墨烯包裹，不仅具有较大的比表面积，而且该种结构可以有效地防止周围环境的腐蚀，增强了样品的化学和物理稳定性。此外，经 CO₂ 等离子体改性后，GO@FeN-MP 依然保留较好的核壳结构，表明等离子处理仅在其表面进行。

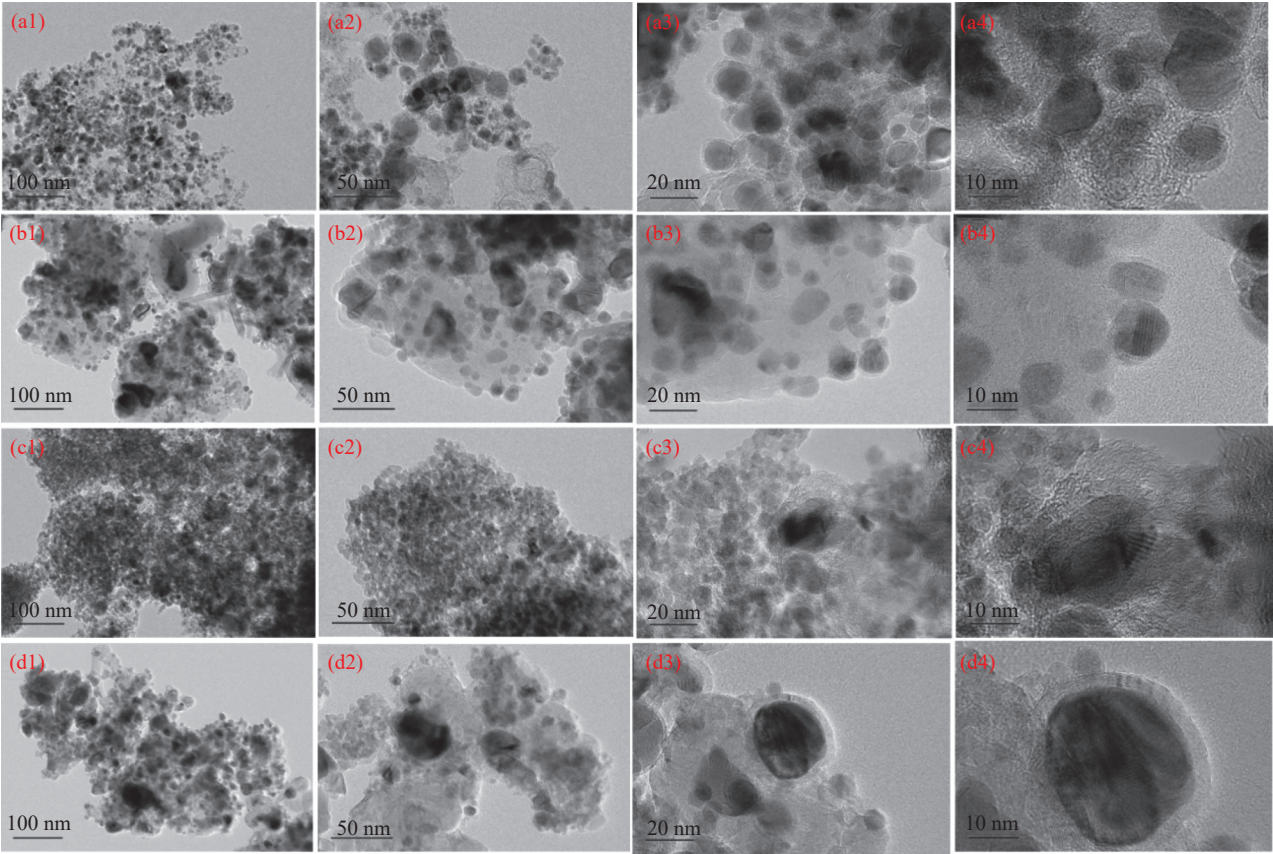


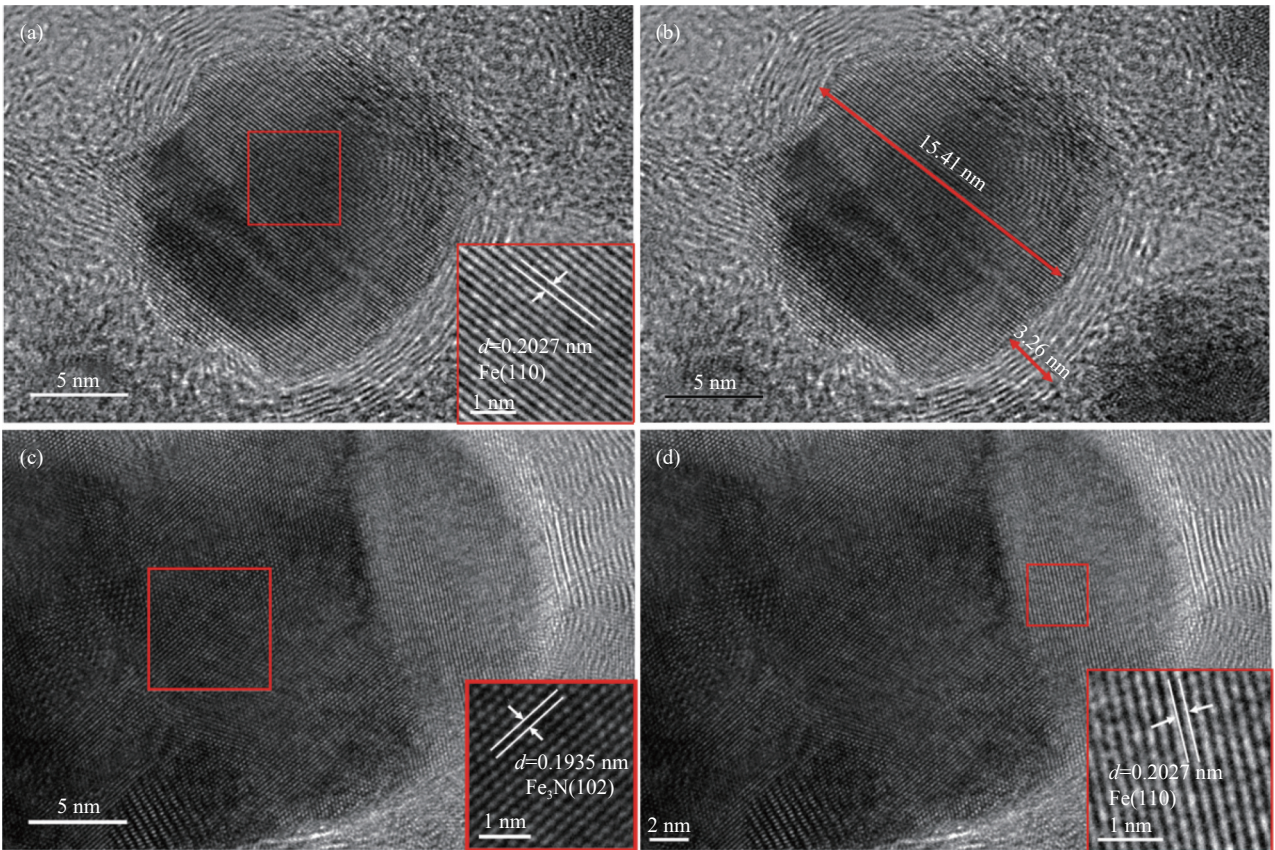
图 5 G@FeN-MP ((a1)~(a4))、GO@FeN-MP ((b1)~(b4))、ZnS-GO@FeN-MP-1 ((c1)~(c4)) 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 ((d1)~(d4)) 的 TEM 图像
Fig. 5 TEM images of G@FeN-MP ((a1)~(a4)), GO@FeN-MP ((b1)~(b4)), ZnS-GO@FeN-MP-1 ((c1)~(c4)), and ZnS-GO@FeN-MP-2 ((d1)~(d4))

为了进一步观察 G@FeN-MP 样品的内部形貌和结构，对其样品进行 HRTEM 表征。HRTEM 图像清晰的观察到纳米颗粒被多层石墨碳包裹，图 6(a) 和图 6(b) 展示了 G@FeN-MP 大约 3 nm 左右的薄壳层包裹着大约 15 nm 直径的核颗粒。在核内区域的晶格间距 $d=0.2027$ nm 与 Fe 的 (110) 晶面一致。图 6(c) 和图 6(d) 表明在核内区域的晶格间距 $d=0.1935$ nm 与 Fe₃N 的 (102) 晶面一致，晶格间距 $d=0.2027$ nm 与 Fe 的 (110) 晶面一致。上述结果进一步表明核壳结构的磁核是由 Fe 和 Fe₃N 物相共同组成，这与 XRD 分析保持一致。

图 7 为 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的 Mapping 元素图谱，由图可观察到 G@FeN-MP 经过 CO₂ 等离子体改性后，得到的 GO@FeN-MP 中 O 元素含量明显增加。ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 在 C、O、Fe、N 基础元素上，还有 Zn 和 S 元素均匀地分布在核壳颗粒表面，说明 ZnS 成功链接在 GO@FeN-MP 的壳层表面。

2.5 各样品的化学结构和磁性

图 8(a) 是 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的傅里叶红



d—Lattice spacing

图6 G@FeN-MP 的高分辨 TEM 图像

Fig. 6 HRTEM images of G@FeN-MP

外光谱图。红外光谱中位于 $3\,434\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,928\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处的峰，这些峰分别对应 O—H 的拉伸振动、脂肪族 C—H 键的振动、C=O 键的伸缩振动^[34-35]。ZnS-GO@FeN-MP-1 在 592 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 GO@FeN-MP 与 ZnS 复合体中 C—S 间的对称伸缩振动。ZnS-GO@FeN-MP-2 在 614 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 GO@FeN-MP 与 ZnS 复合体中 C—S 间的对称伸缩振动。使用 VSM 表征 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的磁性能。如图 8(b) 所示，G@FeN-MP 的饱和磁化强度为 66.59 emu/g ，GO@FeN-MP 的饱和磁化强度为 53.10 emu/g ，ZnS-GO@FeN-MP-1 的饱和磁化强度为 7.33 emu/g ，ZnS-GO@FeN-MP-2 的饱和磁化强度为 6.57 emu/g ，这表明经过 CO_2 等离子改性之后，GO@FeN-MP 的磁性虽有所下降，但仍具有良好的磁性能，在室温下表现出磁滞现象，具有铁磁性，几乎为零磁滞，这意味着这些粒子具有超顺磁性，可以快速响应外加磁场。进一步链接硫化锌之后，ZnS-

GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的饱和磁化强度降低了，这是由于磁化强度只与磁核有关，ZnS 的链接导致单位质量的粉末磁性有所下降，但仍表现出良好的超顺磁性，上述结果都表明 ZnS-GO@FeN-MP 可以在极短的时间内响应外界磁场的变化，在生物应用方面显示了巨大的潜力。

2.6 各样品的紫外可见光吸收

图 9 为 ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的紫外可见吸收光谱，从谱图中可以得到样品对紫外可见光的响应范围和响应强度。显然，ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 在 $200\sim 370\text{ nm}$ 波长范围内对紫外光有较强的吸收。

2.7 各样品的光致发光分析

图 10(a) 是用 230 nm 作为激发波长的 GO@FeN-MP 和 ZnS-GO@FeN-MP-1 光谱图，激发狭缝宽度 (Ex Slit) 为 10 nm ，发射狭缝宽度 (Em Slit) 为 10 nm 。从图中可以看出 ZnS-GO@FeN-MP-1 在 388 nm 处有明显的发射峰，且发射峰强度比 GO@FeN-MP 强，说明链接上 ZnS 会产生额外电子空

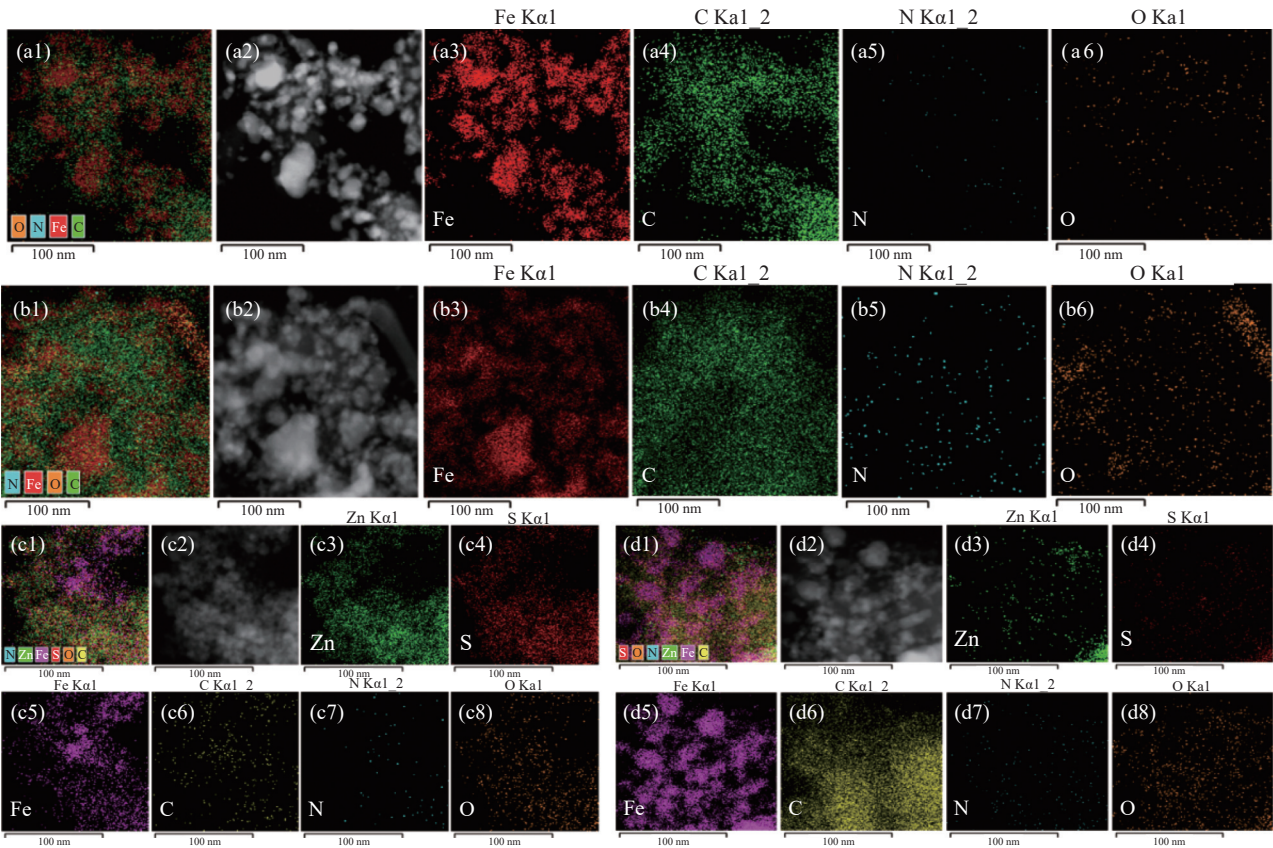


图 7 G@FeN-MP ((a1)-(a6))、GO@FeN-MP ((b1)-(b6))、ZnS-GO@FeN-MP-1 ((c1)-(c8)) 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 ((d1)-(d8)) 的 Mapping 元素图谱
Fig. 7 Mapping elements of G@FeN-MP ((a1)-(a6)), GO@FeN-MP ((b1)-(b6)), ZnS-GO@FeN-MP-1 ((c1)-(c8)), and ZnS-GO@FeN-MP-2 ((d1)-(d8))

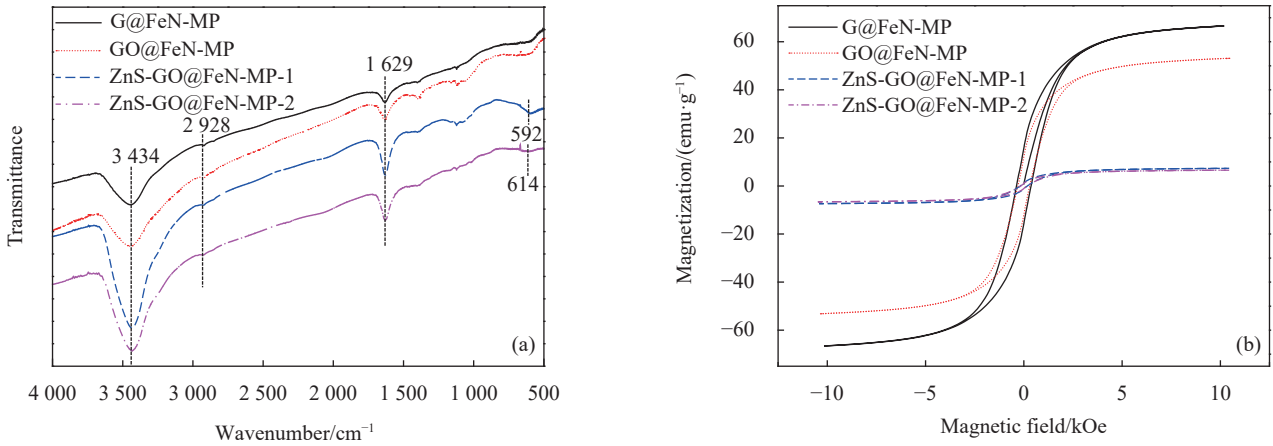


图 8 G@FeN-MP、GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的红外光谱图 (a) 和振动样品磁强计 (VSM) 图谱 (b)
Fig. 8 FTIR (a) and vibratory sample magnetometer (VSM) (b) spectra of G@FeN-MP, GO@FeN-MP, ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

穴复合中心，光生电子和空穴容易复合。图 10(b) 是用 220 nm 作为激发波长的 GO@FeN-MP 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 光谱图，Ex Slit 为 10 nm，Em Slit 为 10 nm。从图中可以看出 ZnS-GO@FeN-MP-2 在 395 nm 处有明显的发射峰，且发射峰强度比原始磁粉强，说明链接上 ZnS 会产生额外电子空穴复合中心，光生电子和空穴容易复合^[36]。

2.8 各样品的荧光显微分析

图 11 为 ZnS-GO@FeN-MP-1 在 405 nm、445 nm 和 488 nm 激光器激发下的光谱图，可以观察到在 405 nm 激发下，ZnS-GO@FeN-MP-1 在 485~490 nm 处产生蓝色荧光 (图 11(a1))，在 510~514 nm 处产生绿色荧光 (图 11(a2))，在 565~569 nm 处产生黄色荧光 (图 11(a3))。在 445 nm 激发下，ZnS-

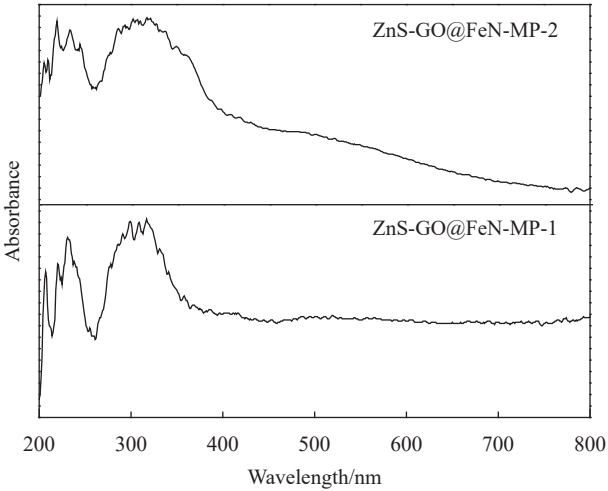


图9 ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 的紫外可见吸收光谱
Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

GO@FeN-MP-1 在 487~491 nm 处产生蓝色荧光 (图 11(b1)), 在 512~516 nm 处产生绿色荧光 (图 11(b2)), 在 557~561 nm 处产生黄色荧光 (图 11(b3)), 在 637~641 nm 处产生红色荧光 (图 11(b4))。在 488 nm 激发下, ZnS-GO@FeN-MP-1 在 510~514 nm 处产生绿色荧光 (图 11(c1)), 在 555~559 nm 处产生黄色荧光 (图 11(c2)), 在 635~639 nm 处产生红色荧光 (图 11(c3))。

图 12 为 ZnS-GO@FeN-MP-2 在 405 nm、445 nm 和 488 nm 激光器激发下的光谱图, 可以观察到在 405 nm 激发下, ZnS-GO@FeN-MP-2 在 485~489 nm 处产生蓝色荧光 (图 12(a1)), 在 510~514 nm 处产

生绿色荧光 (图 12(a2)), 在 555~559 nm 处产生黄色荧光 (图 12(a3)), 在 635~639 nm 处产生红色荧光 (图 12(a4))。在 445 nm 激发下, ZnS-GO@FeN-MP-2 在 485~489 nm 处产生蓝色荧光 (图 12(b1)), 在 510~514 nm 处产生绿色荧光 (图 12(b2)), 在 555~559 nm 处产生黄色荧光 (图 12(b3)), 在 635~639 nm 处产生红色荧光 (图 12(b4))。在 488 nm 激发下, ZnS-GO@FeN-MP-2 在 510~514 nm 处产生绿色荧光 (图 12(c1)), 在 555~559 nm 处产生黄色荧光 (图 12(c2)), 在 635~639 nm 处产生红色荧光 (图 12(c3))。图 11 和 12 展示了 ZnS-GO@FeN-MP 在不同波长激发下能够发出不同颜色的荧光。这一特性显示了样品拥有卓越的光学性能, 能够有效地适应生物应用中对多种波长的广泛需求。

2.9 各样品的细胞毒性测试

通过 CCK8 细胞毒性检测测试了 GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 对 A549 癌细胞存活率的影响, 结果如图 13 所示, 当加入的 GO@FeN-MP 质量在 0.1~1 μg 时, 对细胞的活性有轻微的促进作用。然而, 当加入的 GO@FeN-MP 质量在 5~10 μg 时, 对细胞活性抑制明显。而对于 ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 这两种磁珠之间无明显差异。当加入的 ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 在较低浓度时 (加入量 0.1~5 μg), 对细胞的活性无明显影响或略有促进。而在较高浓度时 (加入量 10 μg), ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 对细胞活性均有明显抑制。GO@FeN-MP、ZnS-GO@FeN-MP-

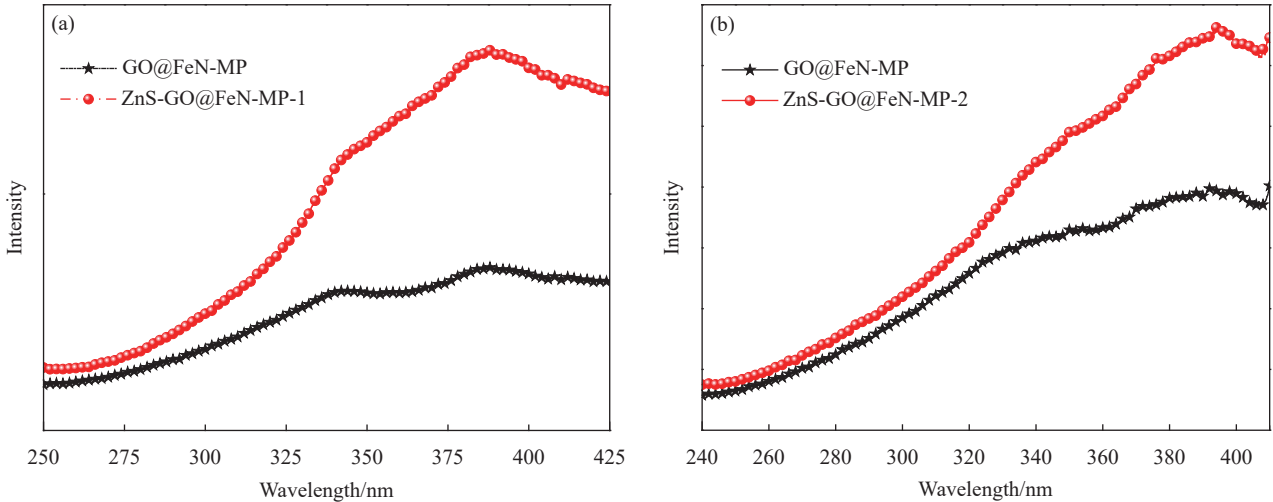


图 10 激发波长 $\lambda_{ex}=230$ nm 的 GO@FeN-MP 和 ZnS-GO@FeN-MP-1 (a)、 $\lambda_{ex}=220$ nm 的 GO@FeN-MP 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 (b) 的发射光谱图
Fig. 10 Emission spectra of GO@FeN-MP and ZnS-GO@FeN-MP-1 for excitation wavelength $\lambda_{ex}=230$ nm (a), GO@FeN-MP and ZnS-GO@FeN-MP-2 for $\lambda_{ex}=220$ nm (b)

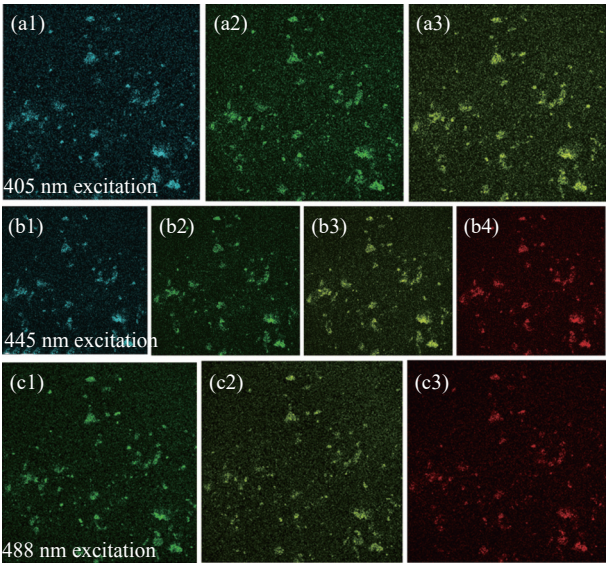


图 11 $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ ((a1)~(a3))、 445 nm ((b1)~(b4)) 和 488 nm ((c1)~(c3)) 的 ZnS-GO@FeN-MP-1 的荧光显微镜图

Fig. 11 Fluorescence microscopy of ZnS-GO@FeN-MP-1 in $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ ((a1)~(a3)), 445 nm ((b1)~(b4)), and 488 nm ((c1)~(c3))

1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2 这 3 种材料在低浓度下可能具有良好的生物相容性，这意味着它们对细胞的毒性较低，甚至可能对细胞活性产生一定的促进作用。这种促进作用可能是由于这些材料能够提供细胞所需的某些营养物质或刺激细胞生长的信号。而随着磁珠浓度的增加，毒性可能会增加。这一现象是由于较高浓度下磁珠可能引起细胞内环境的改变，如 pH 值、离子浓度等，这些改变可能对细胞活性产生负面影响。此外，在较高浓度下，磁珠可能更容易聚集，形成较大的颗粒或团聚体。这种聚集可能会影响磁珠与细胞的接触方式，从而影响细胞活性。实验结果表明细胞存

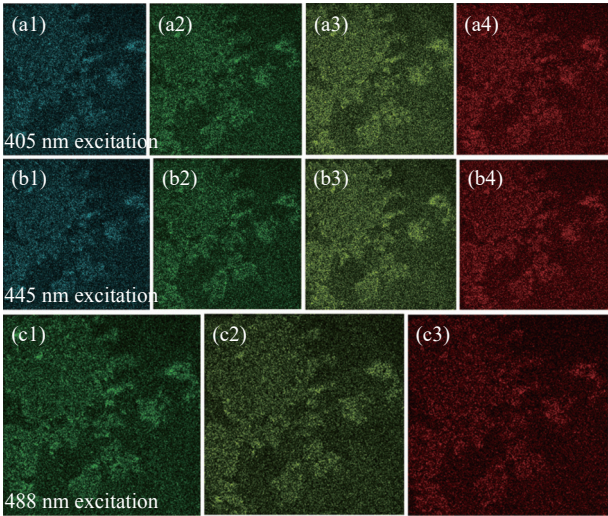
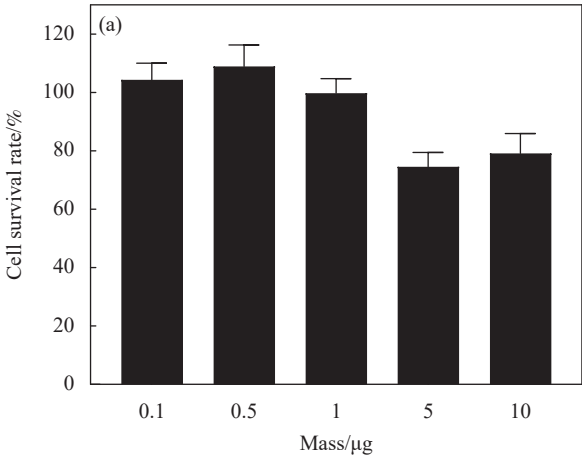


图 12 $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ ((a1)~(a4))、 445 nm ((b1)~(b4)) 和 488 nm ((c1)~(c3)) 的 ZnS-GO@FeN-MP-2 的荧光显微镜图

Fig. 12 Fluorescence microscopy of ZnS-GO@FeN-MP-2 in $\lambda_{\text{ex}}=405\text{ nm}$ ((a1)~(a4)), 445 nm ((b1)~(b4)), and 488 nm ((c1)~(c3))

活率仍在 85% 以上，ZnS-GO@FeN-MP 的细胞毒副作用较小，不会影响细胞活性。

2.10 各样品的磁珠偶联 HRP 二抗

试剂检测辣根过氧化物酶 (HRP) 活性，即通过加 HRP 的底物催化 H_2O_2 反应，等一段时间后观察上清液颜色，上清液变色，颜色越黄说明 HRP 活性越高；HRP 活性越高说明二抗没有失活。没有二抗只有磁珠的第一组样品如图 14(a) 所示，加入 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 显色试剂后无明显变化，仍为无色；有二抗有磁珠的第二组样品如图 14(b) 所示，加入 TMB 显色试剂后由蓝变绿；有二抗无磁珠的第三组样品如图 14(c) 所示，加入 TMB 显色试剂后由蓝变绿再到黄色。酶标仪

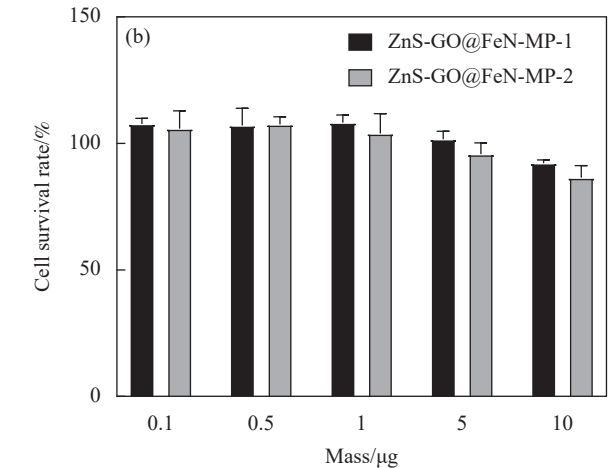


图 13 细胞毒性测试: (a) GO@FeN-MP; (b) ZnS-GO@FeN-MP-1 和 ZnS-GO@FeN-MP-2

Fig. 13 Cytotoxicity tests: (a) GO@FeN-MP; (b) ZnS-GO@FeN-MP-1 and ZnS-GO@FeN-MP-2

测得的结果如表 2 所示，未加终止液时，链接了二抗的 ZnS-GO@FeN-MP-1 比没有链接二抗的 ZnS-GO@FeN-MP-1 吸光度值高 0.082，同时比没有磁珠的二抗吸光度值低，证明二抗成功链接到 ZnS-GO@FeN-MP-1 上，HRP 活性没有失活。上述结果表明 ZnS-GO@FeN-MP-1 样品拥有极高的比表面积，从而提供了大量的活性位点，能够促进更多的抗体分子通过共价相互作用吸附到石墨烯的表面。

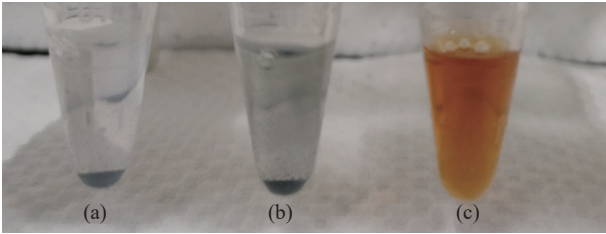


图 14 ZnS-GO@FeN-MP-1 偶联二抗的颜色变化: (a) 纯磁珠样品; (b) 有二抗有磁珠; (c) 有二抗无磁珠

Fig. 14 Color changes of ZnS-GO@FeN-MP-1 coupled with the secondary antibody: (a) Pure magnetic bead samples; (b) With secondary antibody and magnetic beads; (c) With secondary antibody but without magnetic beads

表 2 1 mg ZnS-GO@FeN-MP-1 在 450 nm 下的吸光度值
Table 2 Absorbance value of 1 mg ZnS-GO@FeN-MP-1 at 450 nm

	ZnS-GO@FeN-MP-1	Second antibody-ZnS-GO@FeN-MP-1	Second antibody
Absorbance value	0.24 0.164 0.205	0.285 0.321 0.248	0.385 0.371 0.364
Average value	0.203	0.285	0.373

通过 ZnS-GO@FeN-MP-2 偶联 HRP 标记的二抗，然后用 TMB 显色试剂测 HRP 活性。没有二抗只有磁珠的第一组样品如图 15(a) 所示，加入

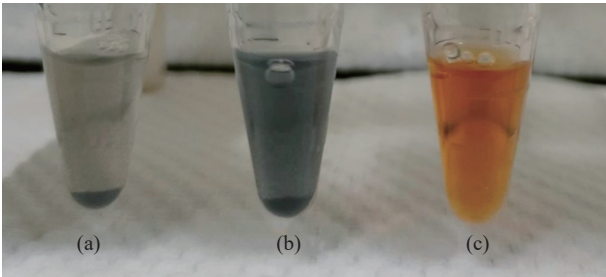


图 15 ZnS-GO@FeN-MP-2 偶联二抗的颜色变化: (a) 纯磁珠样品; (b) 有二抗有磁珠; (c) 有二抗无磁珠

Fig. 15 Color changes of ZnS-GO@FeN-MP-2 coupled with the secondary antibody: (a) Pure magnetic bead samples; (b) With secondary antibody and magnetic beads; (c) With secondary antibody but without magnetic beads

TMB 显色试剂后无明显变化，仍为无色；有二抗有磁珠的第二组样品如图 15(b) 所示，加入 TMB 显色试剂后变为深蓝色；有二抗无磁珠的第三组样品如图 15(c) 所示，加入 TMB 显色试剂后由蓝变绿，最终变为黄色。通过酶标仪测得的结果如表 3 所示，未加终止液时，链接了二抗的 ZnS-GO@FeN-MP-2 比没有链接二抗的 ZnS-GO@FeN-MP-2 吸光度值高 0.232，证明二抗成功链接到 ZnS-GO@FeN-MP-2 上，HRP 活性没有失活。这表明 ZnS-GO@FeN-MP 和功能蛋白结合之后，并不会使其丧失生物功能，ZnS-GO@FeN-MP 具有可以实现生物功能的潜力。但链接了二抗的 ZnS-GO@FeN-MP-2 比二抗吸光度值还高，证明 ZnS-GO@FeN-MP-2 本身就具有过氧化物酶活性，会催化 H₂O₂ 分解。

表 3 1 mg ZnS-GO@FeN-MP-2 在 450 nm 下的吸光度值
Table 3 Absorbance value of 1 mg ZnS-GO@FeN-MP-2 at 450 nm

	ZnS-GO@FeN-MP-2	Second antibody-ZnS-GO@FeN-MP-2	Second antibody
Absorbance value	0.600 0.581 0.585	0.821 0.766 0.877	0.385 0.371 0.364
Average value	0.589	0.821	0.373

3 结论

(1) 石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (G@FeN-MP) 经 CO₂ 等离子体改性后，制备得到的氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (GO@FeN-MP) 表面形貌未发生明显变化，不仅在其壳层的表面引入了大量的缺陷，而且未破坏其核壳结构，同时具有较好的超顺磁性。通过 XPS 分析可知，改性后的样品表面的氧元素含量明显的增加，且引入了大量的含氧官能团。

(2) GO@FeN-MP 通过溶剂热法进一步制备了硫化锌修饰的氧化石墨烯包覆氮化铁磁性纳米颗粒 (ZnS-GO@FeN-MP)，获得的样品展示出了优异的光学性能。由于 ZnS-GO@FeN-MP 兼具顺磁性和良好的光学等优势，通过细胞实验检测了该双功能磁性纳米颗粒的细胞毒性，结果显示，细胞存活率达到了 85% 以上，表明该材料的细胞毒性低，细胞在 ZnS-GO@FeN-MP 存在的培养环境中仍能继续生长，具有良好的生物相容性。

(3) ZnS-GO@FeN-MP 偶联 HRP 标记的二抗，其吸光度值比没有链接二抗的 ZnS-GO@FeN-MP

吸光度值高, 证明二抗成功偶联到 ZnS-GO@FeN-MP 上, HRP 活性没有失活, 说明 ZnS-GO@FeN-MP 和功能蛋白结合之后, 并不会使其丧失生物功能, ZnS-GO@FeN-MP 具有可以实现生物功能的潜力。

参考文献:

- [1] REN Z Q, ZHU X Q, LYU H H, et al. A fluorescent method based on magnetic nanoparticles for detection of CGG trinucleotide repeat genes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 1322-1327.
- [2] AKSHAY P, VIJAY M, SOURAV T, et al. Nanotechnology derived nanotools in biomedical perspectives: An update[J]. *Current Nanoscience*, 2019, 15(2): 137-146.
- [3] JIANG L, LIU S, ZHANG D, et al. Catechol-formaldehyde resin microspheres@UiO-66-NH₂@CdS core-shell nanohybrids as robust visible-light photocatalyst for multifunctional applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 35: 101875.
- [4] HOSSAIN M D, MAYANOVIC R A, SAKIDJA R, et al. Magnetic properties of core-shell nanoparticles possessing a novel Fe(II)-chromia phase: An experimental and theoretical approach[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 2138-2147.
- [5] CHEN F, LI Y, LIN X, et al. Polymeric systems containing supramolecular coordination complexes for drug delivery[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 370.
- [6] NONG J, GLASSMAN P M, MUZYKANTOV V R. Targeting vascular inflammation through emerging methods and drug carriers[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2022, 184: 114180.
- [7] BEKOVOC M, BAN I, DROFENIK M, et al. Magnetic nanoparticles as mediators for magnetic hyperthermia therapy applications: A status review[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(17): 9548.
- [8] LIU X L, ZHENG J J, SUN W, et al. Ferrimagnetic vortex nanoring-mediated mild magnetic hyperthermia imparts potent immunological effect for treating cancer metastasis[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8811-8825.
- [9] RAMACHANDRAN A, JANA M, KUMAR A, et al. Evaluation of infantile brachial plexopathy using 3T MRI and high-resolution ultrasound: Experience from a tertiary care centre[J]. *Neurology India*, 2024, 72(2): 326-333.
- [10] MUI T S M, SILVA L L G, PRYSIAZHNYI V, et al. Surface modification of aluminium alloys by atmospheric pressure plasma treatments for enhancement of their adhesion properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 312: 32-36.
- [11] MOOSBURGER-WILL J, LACHNER E, LOEFFLER M, et al. Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 453: 141-152.
- [12] CROISSANT J G, FATIEIEV Y, ALMALIK A, et al. Mesoporous silica and organosilica nanoparticles: Physical chemistry, biosafety, delivery strategies, and biomedical applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2018, 7(4): 1700831.
- [13] SOBHANAN J, ANAS A, BIJU V. Nanomaterials for fluorescence and multimodal bioimaging[J]. *Chemical Record*, 2023, 23(3): 1527.
- [14] MCHUGH K J, JING L, BEHRENS A M, et al. Biocompatible semiconductor quantum dots as cancer imaging agents[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1706356.
- [15] ZHANG J, WANG L, CHEN F, et al. Optical properties of multinary copper chalcogenide semiconductor nanocrystals and their applications in electroluminescent devices[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, 66(17): 2162-2178.
- [16] ORTAKAYA S, DUQUE C A. Infrared relative dielectric permittivity and refractive index on the spherical CdSe/ZnS heteronanocrystals with self-consistent field[J]. *Physica Scripta*, 2024, 99(4): 045968.
- [17] FONTENOT R S, ALLISON S W, LYNCH K J, et al. Mechanical, spectral, and luminescence properties of ZnS:Mn doped PDMS[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 170: 194-199.
- [18] AKHGARI F, FATTAHI H, OSKOEI Y M, et al. Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, 221: 867-878.
- [19] DEVADOSS A, SUDHAGAR P, TERASHIMA C, et al. Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015, 24: 43-63.
- [20] LI X Q, WANG Q, YU Y F. Surface modification by CO₂ plasma boosting core shells structural Fe/Fe₃C/FeN@graphite carbon nanoparticles toward high performance microwave absorber[J]. *Materials Today Nano*, 2024, 25: 100465.
- [21] FAN X L, ZHU Y J, LUO C, et al. In situ lithiated FeF₃/C nanocomposite as high energy conversion-reaction cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 435-442.
- [22] MAO C M, XU X X, WANG S W, et al. Mass production of porous Fe₃O₄ nanoparticle networks wrapped with ultrathin nitrogen-doped carbon for superior lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144525.

- [23] REN M M, YANG M Z, LIU W L, et al. Ultra-small Fe_3O_4 nanocrystals decorated on 2D graphene nanosheets with excellent cycling stability as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 194: 219-227.
- [24] SHAO M W, WANG D B, YU G H, et al. The synthesis of carbon nanotubes at low temperature via carbon suboxide disproportionation[J]. *Carbon*, 2004, 42(1): 183-185.
- [25] PENG C C, YANG C, CHEN P, et al. Mesoporous carbons and Fe collectively boost the capacity increases upon long-term cycling of Ni/Fe/NiFe₂O₄@C anode for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 623: 156994.
- [26] YUAN K F, NI Y H, ZHANG L. Facile hydrothermal synthesis of polyhedral Fe_3O_4 nanocrystals, influencing factors and application in the electrochemical detection of H_2O_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 532: 10-15.
- [27] RAO T P, KUMAR M C S, ANGAYARKANNI S A, et al. Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1-2): 413-417.
- [28] HUANG N B, DONG W J, FENG Y, et al. Using dopamine interlayers to construct Fe/Fe₃C@FeNC microspheres of high N-content for bifunctional oxygen electrocatalysts of Zn-air batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(8): 2373-2383.
- [29] WANG H, FENG X Y, LIU N, et al. Engineering Fe-Fe₃C@Fe-N-C active sites and hybrid structures from dual metal-organic frameworks for oxygen reduction reaction in $\text{H}_2\text{-O}_2$ fuel cell and Li-O₂ battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(23): 1901531.
- [30] FELTEN A, BITTENCOURT C, PIREAUX J J, et al. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O_2 , NH_3 , and CF_4 treatments[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(7): 074308.
- [31] WANG Y L, ZHENG J X, WANG J L, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of highly luminescent nitrogen-doped carbon dots for white light-emitting diodes[J]. *Optical Materials*, 2017, 73: 319-329.
- [32] LIU S, LIU L W, CHEN X W, et al. On an easy way to prepare Fe, S, N tri-doped mesoporous carbon materials as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Electrocatalysis*, 2019, 10: 72-81.
- [33] CAO Q C, DING X B, LI F, et al. Zinc, sulfur and nitrogen co-doped carbon from sodium chloride/zinc chloride-assisted pyrolysis of thiourea/sucrose for highly efficient oxygen reduction reaction in both acidic and alkaline media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 576: 139-146.
- [34] LI Y F, LIU Y Z, SHEN W Z, et al. Graphene-ZnS quantum dot nanocomposites produced by solvothermal route[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(15): 2518-2521.
- [35] ZHAO L P, GAO L. Coating multi-walled carbon nanotubes with zinc sulfide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(6): 1001-1004.
- [36] YE Y, GUO J H, ZHOU J H, et al. Mechanoluminescence ZnS/CaZnOS:Mn²⁺/PVC composite film-based triboelectric nanogenerator for energy harvesting and intelligent sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 510: 161604.