高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

抗氧化碳点用于对乙酰氨基苯酚诱导的急性肝损伤的改善

李　燕#，蔡　皓#，毕　红
（安徽大学材料科学与工程学院，合肥 230601）

摘要　对乙酰氨基苯酚(APAP)是一种用于治疗头疼和发烧症状的药物，其代谢产物会消耗肝脏内的谷胱甘肽(GSH)，引起氧化应激．短时间内服用大量APAP会导致肝功能衰竭．本文以邻苯二酚(CAT)和2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)为前驱体，采用一步水热法合成了具有强抗氧化能力和良好生物相容性的黄光碳点(D-CDs)．在斑马鱼APAP肝损伤模型中，体内成像显示D-CDs可有效富集在斑马鱼肝脏部位．D-CDs增加了斑马鱼体内的超氧化物歧化酶(SOD)和GSH含量，减少了丙二醛(MDA)含量，有效改善了由APAP引起的氧化应激损伤．

关键词　碳点；抗氧化；对乙酰氨基苯酚；肝损伤；斑马鱼
中图分类号　O614；R318　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240130

Antioxidative Carbon Dots Improving Acute Liver Injury Induced by Acetaminophen

LI Yan#, CAI Hao#, BI Hong*
(*College of Materials Science and Engineering*, *Anhui University*, *Hefei* 230601, *China*)

Abstract　Acetaminophen (APAP) is a drug used to treat headaches and fever symptoms, and its metabolites deplete glutathione (GSH) in the liver and cause oxidative stress. Taking large amounts of APAP in a short period of time can lead to liver failure. Yellow-emissive carbon dots (D-CDs) with strong antioxidant ability and good biocompatibility were synthesized by one-step hydrothermal method using catechol (CAT) and 2, 5-dihydroxyterephthalic acid (DHTA) as precursors. In the APAP-induced zebrafish liver injury model, *in vivo* imaging showed that D-CDs could be effectively enriched in the zebrafish liver. The superoxide dismutase (SOD) activity and GSH content was increased and the content of malondialdehyde (MDA) was reduced, which finally effectively improved APAP-induced oxidative stress injury in zebrafish.

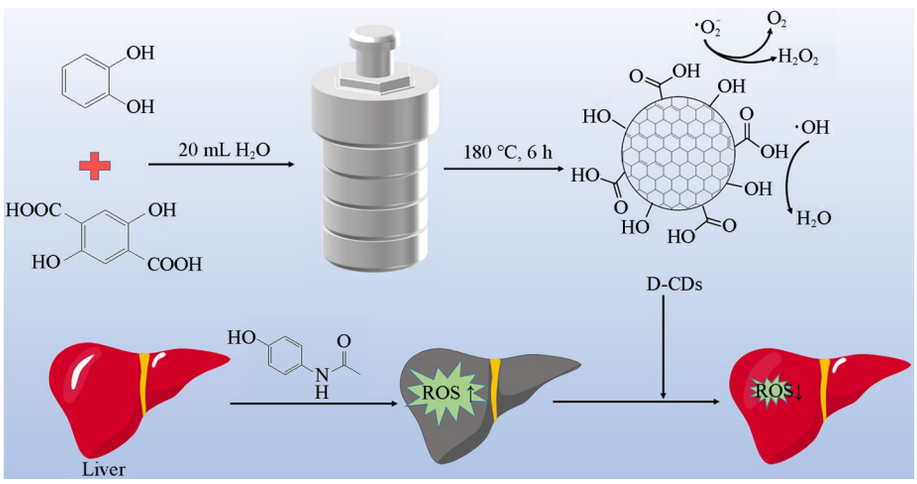
Keywords　Carbon dots; Antioxidant; Acetaminophen; Liver injury; Zebrafish

新冠疫情席卷全球，人们对治疗疼痛和发热药物的使用量急剧增加[1]．对乙酰氨基苯酚(APAP)也称扑热息痛，是一种被广泛使用的解热镇痛药物[2]．在安全剂量下，APAP可缓解发热和疼痛等症状，然而，过量使用APAP会造成严重的肝功能损伤[3]．在体内，细胞色素P450酶2E1(CYP2E1)通过氧化还原反应将APAP转换为具有高反应活性的*N*-乙酰基-对苯醌亚胺(NAPQI)．在正常条件下，NAPQI会与体内的谷胱甘肽(GSH)结合并排出体外．在APAP造成急性肝损伤后，肝细胞内的GSH含量不足，NAPQI会与肝细胞中的蛋白质结合，从而破坏肝细胞结构并损伤肝功能，引起体内氧化应激[4~6]．

收稿日期：2024-03-20. 网络首发日期：2024-05-15.
联系人简介：毕　红，女，博士，教授，主要从事碳点材料的化学合成及生物学应用方面的研究．E-mail: bihong@ahu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52172033)和国家重点研发计划项目(批准号：2021YFA1600202)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52172033) and the National Key Research and Development Program of China (No.2021YFA1600202).
共同第一作者．

碳点(CDs)是一种新型碳基纳米材料，因具有尺寸小、光致发光(PL)性能优异、毒性低和生物相容性好等优点被广泛应用于生物医学领域[7~10]. 2004年，Xu等[11]在制备单壁纳米管时偶然发现了具有荧光的CDs. 2006年，Christensen等[12]首次提出CDs具有抗氧化剂和氧化剂的双重活性，此后CDs的抗氧化性能被广泛研究. 目前，主要可通过两种方式提高CDs对活性氧(ROS)的清除能力：一方面，通过增加含氧官能团(如O═C—OH)以促进CDs与ROS之间的电子转移[13,14]；另一方面，通过杂原子掺杂以促进电子转移[15,16].

本文以邻苯二酚(CAT)和2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)为前驱体，通过水热法制备了具有黄绿色荧光的碳点D-CDs(Scheme 1). 前驱体中含有丰富的羟基和羧基，使D-CDs具有强抗氧化性能. 此外，通过激光共聚焦成像确定D-CDs在斑马鱼体内的具体位置，研究了D-CDs对APAP诱导的肝损伤的改善效果.



Scheme 1　Synthesis of D-CDs and their therapeutic effect on APAP induced liver injury

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

邻苯二酚(CAT)、2,5-二羟基对苯二甲酸(DHTA)和2,2′-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；亚甲基蓝、水杨酸、对乙酰氨基苯酚(APAP)和乙醇，分析纯，上海阿拉丁生化科技有限公司；氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、四水合硫酸亚铁($FeSO_4·7H_2O$)、过氧化氢(H_2O_2，质量分数30%)和生理盐水，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氯化钙($CaCl_2$)和碳酸氢钠($NaHCO_3$)，分析纯，上海化学试剂有限公司；1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)，分析纯，上海源叶生物科技有限公司；过硫酸钾($K_2S_2O_8$)，分析纯，天津市光复科技发展有限公司；活性氧检测试剂盒，生物级，上海贝博生物有限公司；微量丙二醛(MDA)测试盒和超氧化物歧化酶(SOD)测定试剂盒，生物级，南京建成生物工程研究所；还原型谷胱甘肽(GSH)含量检测试剂盒，生物级，北京索莱宝科技有限公司；AB野生型斑马鱼，上海费曦生物科技有限公司；雄性小鼠，江苏集萃药康生物科技股份有限公司.

JEOL-F200型低/高分辨透射电子显微镜(TEM)，日本JEOL公司；SmartLab 9 KW型X射线衍射仪(XRD)，日本理学株式会社；ESCALAB 250型X射线光电子能谱(XPS)，美国热电公司；NEXUS-870型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和EMXnano型X波段台式电子顺磁共振波谱仪(EPR)，德国布鲁克公司；LabRAM HR800型激光拉曼光谱仪，英国雷尼绍公司；UV2600i型紫外-可见分光光度计，日本岛津公司；F-7000型荧光分光光度计，日本日立公司；HORIBA FLSP920型全功能稳态瞬态荧光光谱仪和HORIBA FluoroMax-4P型超快时间分辨荧光光谱仪，英国爱丁堡仪器公司；Leica SP8 DIVE型共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)和DMI3000B型研究级倒置显微镜，德国徕卡公司；CMax Plus型酶标仪，上海美固分子器件公司；LGJ-12D型冷冻干燥机，北京松源华兴科技发展有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 D-CDs的合成 将0.198 g(1 mmol) DHTA和0.110 g(1 mmol) CAT超声溶解于20 mL水中，然后转移至50 mL聚四氟乙烯内衬中，于180 ℃加热6 h. 冷却至室温后，使用0.22 μm微孔膜过滤反应溶液以除去大颗粒杂质. 使用1000 Da透析袋透析3 d后，冷冻干燥，得到黑色粉末.

1.2.2 体外抗氧化测试 测试了0~300 μg/mL D-CDs对DPPH，ABTS，羟基自由基(·OH)和超氧阴离子($\cdot O_2^-$)的清除率[17,18]. 称取0.0024 g(6 mmol) DPPH配制成0.08 mg/mL的乙醇溶液. 分别取1 mL不同浓度的D-CDs溶液置于离心管中，加入等量的DPPH溶液，室温下避光静置30 min，测试其在523 nm处的吸光度. 分别取40 mL 7 mmol/L ABTS和700 μL 140 mmol/L过硫酸钾溶液，混合均匀后，常温下避光静置过夜得到ABTS工作液，用超纯水将工作液稀释至734 nm处的吸光值为(0.7±0.2). 分别取0.5 mL不同浓度的D-CDs置于离心管中，加入2 mL ABTS工作液，静置10 min后，测试其在734 nm处的吸光度；依次加入0.5 mL 0.6 mmol/L $FeSO_4$，0.5 mL D-CDs(0~300 μg/mL)和0.5 mL 0.6 mmol/L H_2O_2，静置5 min后加入0.5 mL 6 mmol/L水杨酸，混合均匀，常温下静置30 min，测试其在510 nm处的吸光度. 采用超氧阴离子试剂盒检测D-CDs对$\cdot O_2^-$的清除能力.

1.2.3 生物安全性测试 成年斑马鱼严格按照每天光照14 h和黑暗10 h的节律，早晚两次投喂丰年虾. 按雌雄比为2∶1的比例，将斑马鱼放置在产卵盒中过夜，次日早上抽开隔板，斑马鱼出现追尾现象，约2 h后产卵结束. 用吸管将鱼卵转移至六孔板中，用培养液(3.5 g NaCl+0.05 g KCl+0.1 g $CaCl_2$+0.1 g $NaHCO_3$+质量分数0.0001%亚甲基蓝的水溶液)清洗鱼卵2~3遍后，置于六孔板中(30个/孔). 向对照组中加入2 mL培养液，向实验组中分别加入2 mL以培养液配制的不同浓度的D-CDs溶液进行培养，每天更换一次培养液. 斑马鱼体外受精(pf)96 h后，统计斑马鱼存活率，并使用倒置显微镜记录斑马鱼的身高、体长和心率等参数. 从小鼠眼球中提取新鲜小鼠眼球血，通过反复离心至上层清液无色，将得到的红细胞悬浮在生理盐水中. 取50 μL红细胞悬浮液，加入D-CDs和生理盐水，体积保持在400 μL，D-CDs的终浓度分别为50，100，150，200，250和300 μg/mL. 分别以生理盐水和1% Triton X-100作为阴性对照组和阳性对照组. 在37 ℃下培养2 h后，离心，取上层清液置于96孔板中，使用酶标仪测定450 nm处的吸光度[19].

1.2.4 斑马鱼体内成像 用100 μg/mL D-CDs培养72 h-pf的斑马鱼胚胎24 h后，用激光共聚焦显微镜对斑马鱼进行体内成像.

1.2.5 斑马鱼肝损伤模型 将72 h-pf的斑马鱼胚胎随机分成5组，分别为正常对照组、APAP(10 mmol/L)肝损伤组、50 μg/mL D-CDs治疗组、100 μg/mL D-CDs治疗组和200 μg/mL D-CDs治疗组，每组30条. 共培养24 h后，于倒置荧光显微镜下观察斑马鱼肝脏形态、体长和心率变化. 持续培养至实验组斑马鱼存活率均为0，每天记录斑马鱼的存活率和畸形率.

1.2.6 体内抗氧化测试 通过试剂盒检测不同组的斑马鱼体内的抗氧化参数(SOD，MDA和GSH). 通过活性氧检测试剂盒检测不同组斑马鱼体内的ROS含量.

1.2.7 道德声明 所有动物福利和实验程序均经过安徽大学动物伦理委员会审核批准[批准号：IACUC(AHU)-2023-058].

2 结果与讨论

2.1 D-CDs的形貌结构表征

由TEM照片[图1(A)]可见，D-CDs呈球状结构，平均尺寸为3.6 nm. HRTEM照片[图1(B)]显示，D-CDs的晶格条纹为0.22 nm，对应于石墨碳的(100)晶面[20]. 此外，XRD谱图[图1(C)]显示，D-CDs在2θ=26°处出现衍射峰[21]. HRTEM照片和XRD谱图表明D-CDs具有石墨碳核. 拉曼光谱谱图[图1(D)]显示，D-CDs在1605.5 cm^{-1}(无序G带)和1425.4 cm^{-1}(结晶D带)处出现信号峰，且D带与G带的强度比(I_D/I_G)为0.81，表明D-CDs具有石墨化碳核和无定形碳壳[22].

利用XPS分析了D-CDs的化学组成和元素含量. 532和285.3 eV处的峰分别对应于O_{1s}和C_{1s}

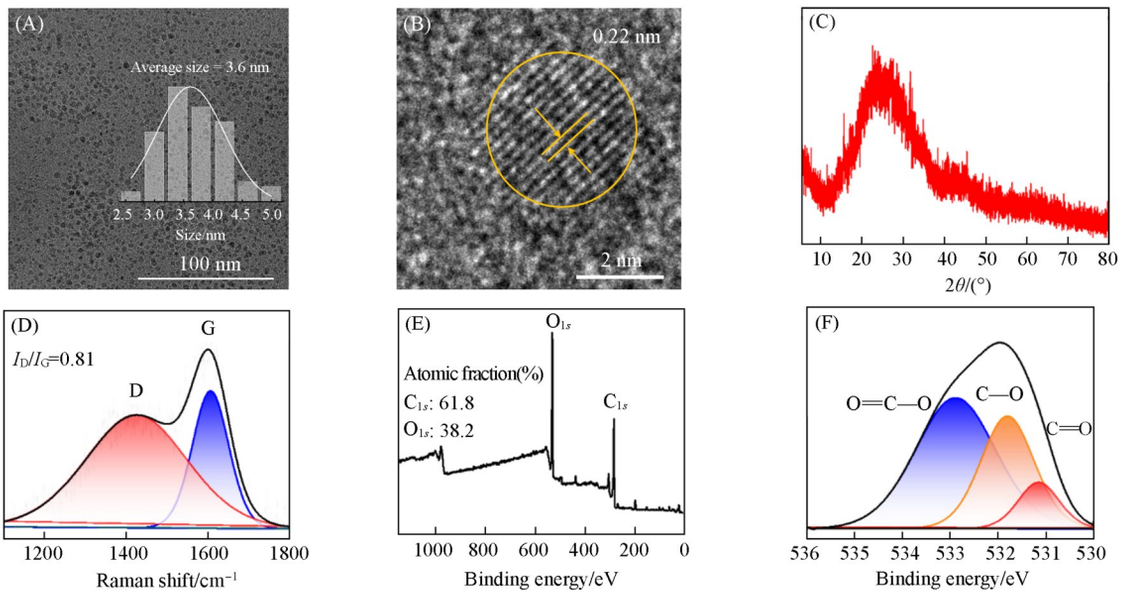


Fig. 1 TEM image(A), high-resolution TEM image(B), XRD pattern(C), Raman spectra(D), XPS spectrum(E) and high-resolution O_{1s} spectra(F) of D-CDs

Inset of (A): size distribution diagram.

[图1(E)]. O_{1s}的高分辨率XPS谱图[图1(F)]可卷积为3个峰，分别对应于O═C—O(532.9 eV)，C—O(531.8 eV)和C═O(531.1 eV)[23,24]，而在C_{1s}带(图S1，见本文支持信息)中存在C═O(288.8 eV)，C—O(286.1 eV)和C═C/C—C(284.8 eV)[25~27]，初步表明D-CDs的表面由羟基和羧基组成. FTIR谱图(图S2，见本文支持信息)显示，D-CDs在3500 cm^{-1}处的峰为羟基的拉伸振动峰，而在1680和1200 cm^{-1}处的峰归属于C═O和—C—O—C. 以上结果表明，D-CDs的表面主要由羟基和羧基组成.

2.2 D-CDs的光学性能

由于碳核与表面官能团之间存在相互作用，在水溶液中D-CDs表现出广泛的紫外-可见光吸收[图2(A)]. 214和246 nm处的吸收峰分别对应于C═C的π-π^*跃迁和C═O的n-π^*跃迁[28]；350 nm处的

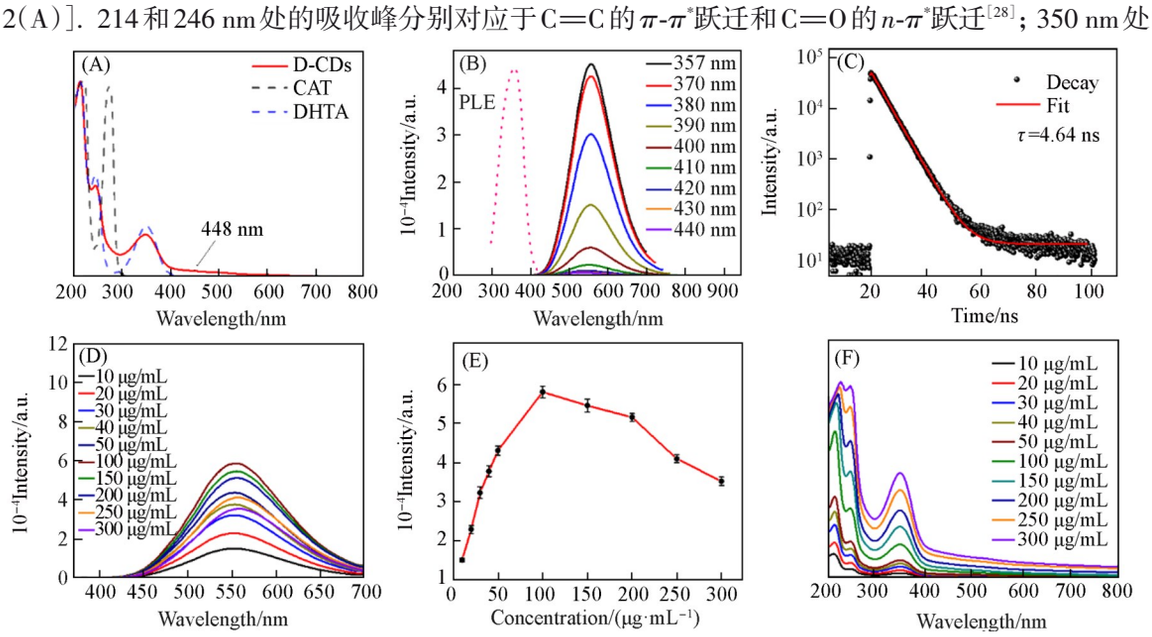


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of D-CDs, CAT and DHTA(A), photoluminescence excitation (PLE) and photoluminescence emission spectra(PL) at different excitation wavelengths(B), PL decay spectra(C) of D-CDs, PL spectra with different concentrations(D) and dotted line plots of fluorescence intensity at 550 nm(n=3, n: number of repeated experiments) of D-CDs (E) and UV-Vis absorption spectra with different concentrations of D-CDs(F)

吸收峰是由于D-CDs表面残留的DHTA所致，400~600 nm处的宽峰可能是源于CAT的影响．当激发波长为357 nm时，D-CDs的最大发射峰出现在555 nm处，且改变激发波长(370~440 nm)，发射峰的位置不变，说明D-CDs为单一发射中心[图2(B)]．不同浓度的D-CDs的紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)谱图[图2(F)]和荧光光谱(激发波长为357 nm)谱图[图2(D)]显示，100 μg/mL D-CDs的荧光强度最强[图2(E)]．100 μg/mL D-CDs的平均荧光寿命[图2(C)]约为4.64 ns，绝对荧光量子产率为19.29%(图S3，见本文支持信息)．

2.3 自由基清除能力

结构表征结果表明，D-CDs表面含有大量羟基和羧基．如Scheme 1所示，D-CDs可通过氢转移或电子转移将对人体有害的自由基转变为O_2和H_2O．DPPH和ABTS是测试抗氧化剂清除自由基能力的常用试剂．DPPH中含有以氮为中心的未成对电子，可与抗氧化剂表面的羟基和羧基发生电子或氢原子转移，生成稳定的DPPH-H络合物，溶液由紫色变为黄色．ABTS是一种由偶氮基连接的具有对称结构的化合物，加入氧化剂导致偶氮基失去电子，生成表面阳离子自由基，抗氧化剂表面的羟基和羧基通过氢原子或电子转移将阳离子自由基还原为ABTS，溶液由墨绿色变为无色[29,30]．如图3(A)和(C)所示，D-CDs对DPPH和ABTS的清除率分别为97.1%和99.2%．如图3(B)和(D)所示，随着D-CDs浓度增大，DPPH与ABTS的EPR特征峰消失，说明D-CDs对两种自由基具有显著的清除效果．此外，·OH和·O_2^-的清除实验结果显示，D-CDs对·OH和·O_2^-的清除率分别为39%[图3(E)]和41%[图3(F)]，说明D-CDs具有良好的清除ROS能力．

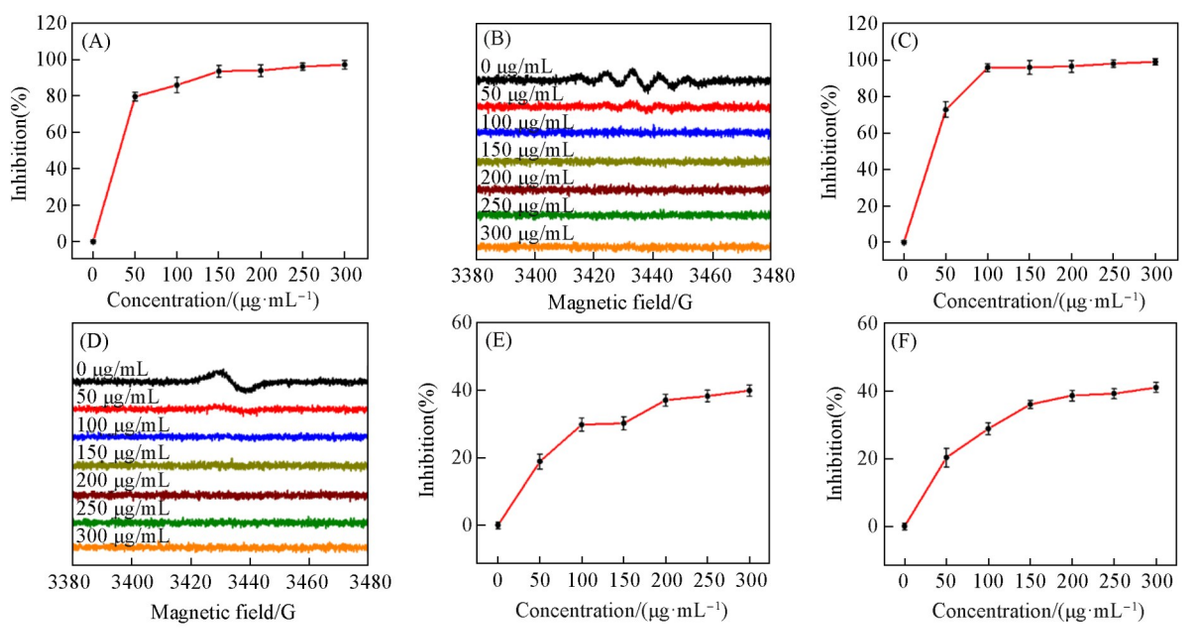


Fig. 3 Clearance rate(A) and the corresponding EPR spectra(B) of DPPH, clearance rate(C) and the corresponding EPR spectra(D) of ABTS and the removal rate of ·OH(E) and ·O_2^-(F) by different concentrations of D-CDs(*n*=3)

2.4 生物安全性

使用不同浓度的D-CDs培养斑马鱼胚胎至96 h-pf后，测试了斑马鱼的存活率、畸形率、体长和心率[图4(A)~(D)]．结果显示，在高浓度(300 μg/mL)D-CDs培养时，斑马鱼的存活率、体长和心率基本不变，畸形率低于11%，说明D-CDs对斑马鱼基本无毒．此外，通过溶血实验研究了D-CDs与血液的相容性，实验结果[图4(E)]表明，300 μg/mL D-CDs的溶血率低于4%，说明D-CDs对红细胞(RBCs)的毒性可忽略不计．此外，100 μg/mL D-CDs可用于96 h-pf的斑马鱼胚胎成像，D-CDs聚集在肝脏和卵黄囊中[图4(F)]，这为后续观察斑马鱼肝损伤提供了可靠途径．

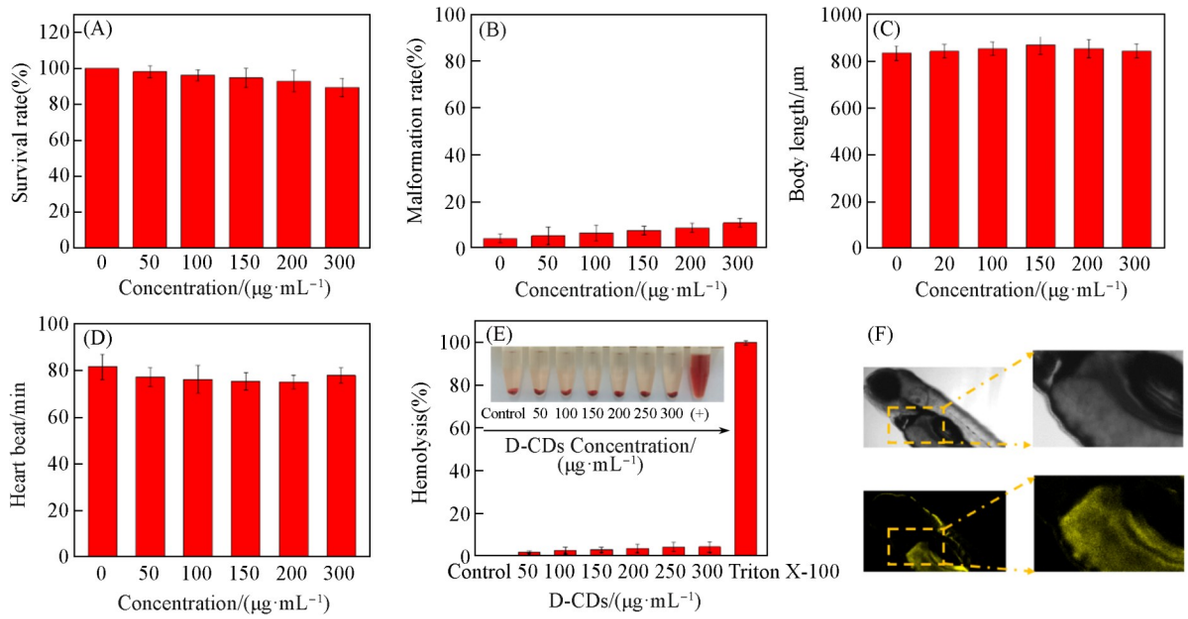


Fig. 4 Survival rate(A), malformation rate(B), body length(C), and heart beat within 1 min(D) of zebrafish juveniles(*n*=30), hematological evaluation(E) with different concentrations of D-CDs (*n*=4), and CLSM image of whole and locally zebrafish image with 100 μg/mL D-CDs(up: bright-field, bottom: fluorescence channel)(F)

Inset of (E): photographs of RBCs treated.

2.5 D-CDs缓解肝损伤能力测试

由于D-CDs可进入斑马鱼肝脏，且可清除自由基，因此考察了D-CDs改善斑马鱼APAP肝损伤的能力. 由图5(A)所示死亡曲线可见，使用10 mmol/L APAP溶液培养斑马鱼1 d后，死亡数量较少，48 h后APAP组斑马鱼死亡率达到100%. 高浓度D-CDs(200 μg/mL)和APAP溶液共培养的斑马鱼畸形率低于5%，体长和心率(图S4，见本文支持信息)与正常对照组相似.

SOD可催化·O_2^-的歧化反应，将其转化为O_2和H_2O_2[31]. GSH是细胞中天然存在的组分，通过自身氧化可直接清除多种自由基，如H_2O_2，·OH等[32]. 大量的活性氧会导致细胞内脂质过氧化，终产物之一为MDA，其与细胞内的蛋白质和核酸等物质可发生交联反应，对细胞产生毒性[33]. 细胞内活性氧含量增加，可致SOD和GSH含量减少，MDA含量增加. 细胞内活性氧含量难以定量测试，因此，SOD，MDA和GSH是评价氧化应激状态的重要生物标志.

如图5(B)~(D)所示，通过检测SOD，MDA和GSH等物质含量，对体内活性氧含量进行了评估. 使用APAP处理斑马鱼24 h后，斑马鱼体内的SOD和GSH含量减少，MDA含量增加，表明APAP导致斑马鱼急性肝损伤，活性氧含量增加. 随着D-CDs含量的增加，斑马鱼体内SOD含量增加，MDA含量减少，GSH含量增加，表明活性氧含量减少. 以上实验结表证明，D-CDs可通过提高斑马鱼幼鱼体内的抗氧化能力，改善由APAP造成的斑马鱼肝损伤.

在倒置显微镜下观察了不同组别斑马鱼肝脏的形态变化[图5(E)]. 正常对照组斑马鱼肝脏边缘清晰，大小适中. 在APAP肝损伤组中，由于APAP的代谢产物迅速消耗斑马鱼肝脏内的GSH，打破了肝脏内平衡，损伤了肝细胞，导致肝脏组织坏死和结构紊乱，并出现萎缩和颜色变深等现象[34]. 随着D-CDs浓度的增大，治疗组的斑马鱼肝脏面积逐渐恢复正常，灰度逐渐降低，表明D-CDs可改善APAP诱导的斑马鱼肝脏退化现象. 利用活性氧荧光探针(DCFH-DA)对APAP斑马鱼肝损伤模型中不同组别的斑马鱼进行成像[图5(F)]发现，APAP肝损伤组荧光强度最强，表明10 mmol/L APAP可使斑马鱼体内ROS含量增大，D-CDs治疗组的斑马鱼体内荧光强度逐渐降低，说明D-CDs可有效清除由APAP代谢产物导致的ROS，改善APAP诱导的斑马鱼肝损伤.

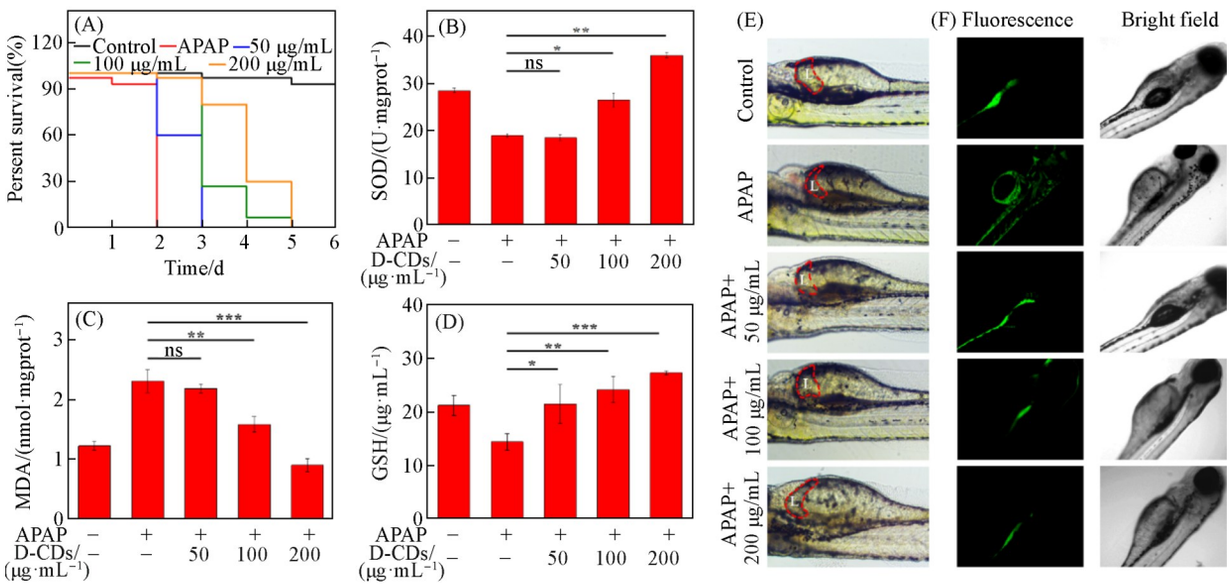


Fig. 5 Death curve of APAP zebrafish liver injury model(A), effects of D-CDs on SOD(B), MDA(C) and GSH(D) content in zebrafish(n=30), bright-field microscopic image of zebrafish liver(E) and CLSM fluorescence image of zebrafish stained with ROS using DCFH-DA probe(left: fluorescence channel, right: bright-field)(F)

*P < 0.05, **P < 0.01, ***P < 0.001(P: probability in statistics, ns: no significance), mean±SD.

3 结　论

以CAT和DHTA为前驱体，通过水热法合成了具有良好生物安全性的D-CDs，其可有效清除ROS自由基. 体内成像结果显示，D-CDs可富集在斑马鱼肝脏中，改善由APAP诱导的斑马鱼肝脏氧化应激和损伤. 此外，利用D-CDs与APAP共培养斑马鱼，可增加其体内SOD和GSH含量，减少MDA含量. 实验结果证明，D-CDs通过减小斑马鱼体内的氧化应激可改善急性APAP造成的肝脏损伤，为碳点基抗氧化材料的制备及应用提供了新的见解和思路.

支持信息见 http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240130.

感谢安徽大学杂化材料结构与功能调控教育部重点实验室和绿色高分子材料安徽省重点实验室的支持.

参　考　文　献

[1] Li J., *Highlights Bus. Econ. Manag.*, **2023**, *15*, 58—63
[2] Lee W. M., *J. Hepatol.*, **2017**, *67*(6), 1324—1331
[3] Chowdhury A., Nabila J., Temitope I. A., Sicen W., *Pharmacol. Res.*, **2020**, *161*, 105102
[4] Bernal W., Auzinger G., Dhawan A., Wendon J., *Lancet*, **2010**, *376*(9736), 190—201
[5] Zhang J., Song Q., Han X., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, X., Chu, X., Zhang, F., Chu, L., *Int. Immunopharmacol.*, **2017**, *47*, 95—105
[6] Wu Y. L., Jiang Y. Z., Jin X. J., Lian L. H., Piao J. Y., Wan Y., Jin H. R., Lee J. J., Nan J. X., *Phytomedicine*, **2010**, *17*(6), 475—479
[7] Yao B., Huang H., Liu Y., Kang Z. H., *Trends. Chem.*, **2019**, *1*(2), 235—246
[8] Xia C., Zhu S., Feng T., Yang M., Yang B., *Adv. Sci.*, **2019**, *6*(23), 1901316
[9] Đorđević L., Arcudi F., Cacioppo M., Prato M., *Nat. Nanotechnol.*, **2022**, *17*, 112—130
[10] Döring A., Ushakova E., Rogach A. L., *Light Sci. Appl.*, **2022**, *11*, 75
[11] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
[12] Christensen I. L., Sun Y. P., Juzenas P., *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2011**, *7*(5), 667—676

[13] Chong Y., Ge C., Fang G., Tian X., Ma X., Wen T., Wamer W. G., Chen C., Chai Z., Yin J. J., *ACS Nano*, **2016**, *10*(9), 8690—8699
[14] Wang L., Li Y., Zhao L., Qi Z., Gou J., Zhang S., Zhang J. Z., *Nanoscale*, **2020**, *12*(38), 19516—19535
[15] Li F., Li T., Sun C., Xia J., Jiao Y., Xu H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(33), 9910—9914
[16] Rizzo C., Arcudi F., Đorđević L., Dintcheva N. T., Noto R., D'Anna F., Prato M., *ACS Nano*, **2018**, *12*(2), 1296—1305
[17] Jiao Y., Liu Y., Meng Y., Gao Y., Lu W., Liu Y., Gong X., Shuang S., Dong C., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*(23), 8585—8592
[18] Gong J., Liu Q., Cai L., Yang Q., Tong Y., Chen X., Kotha S., Mao X., He W., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, *11*(10), 4237—4247
[19] Miao Z., Huang D., Wang Y., Li W. J., Fan L., Wang J., Ma Y., Zhao Q., Zha Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(40), 2001593
[20] Chen J., Zhang M., Xu Z., Ma R., Shi Q., *Sci. Total. Environ.*, **2023**, *896*, 165136
[21] Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H., Zhang K., Sun H., Wang H., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*(14), 3953—3957
[22] Yuan F., Wang Z., Li X., Li Y., Tan Z., Fan L., Yang S., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(3), 1604436
[23] Kumar V. B., Mirsky S. K., Shaked N. T., Gazit E., *ACS Nano*, **2024**, *18*(3), 2421—2433
[24] Zheng K., Li X., Chen M., Gong Y., Tang A., Wang Z., Wei Z., Guan L., Teng F., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 122503
[25] Li W., Wang X., Lin J., Meng X., Wang L., Wang M., Jing Q., Song Y., Vomiero A., Zhao H., *Nano Energy*, **2024**, *122*, 109289
[26] Ci Q., Wang Y., Wu B., Coy E., Li J. J., Jiang D., Zhang P., Wang G., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(7), 2206271
[27] Ren J., Weber F., Weigert F., Wang Y., Choudhury S., Xiao J., Lauermann I., Resch-Genger U., Bande A., Petit T., *Nanoscale*, **2019**, *11*(4), 2056—2064
[28] Cao L., Zan M., Chen F., Kou X., Liu Y., Wang P., Mei Q., Hou Z., Dong W. F., Li L., *Carbon*, **2022**, *194*, 42—51
[29] Das P., Sherazee M., Marvi P. K., Ahmed S. R., Gedanken A., Srinivasan S., Rajabzadeh A. R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(24), 29425—29439
[30] Innocenzi P., Stagi L., *Nano Today*, **2023**, *50*, 101837
[31] Liu C., Fan W., Cheng W. X., Gu Y., Chen Y., Zhou W., Yu X. F., Chen M., Zhu M., Fan K., Luo Q. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(19), 2213856
[32] Yao L., Zhao M. M., Luo Q. W., Zhang Y. C., Liu T. T., Yang Z., Liao M., Tu P., Zeng K. W., *ACS Nano*, **2022**, *16*(6), 9228—9239
[33] Dong C., Wang S., Ma M., Wei P., Chen Y., Wu A., Zha Z., Bi H., *Appl. Mater. Today*, **2021**, *25*, 101178
[34] Wang S., Bao J., Li J., Li W., Tian M., Qiu C., Pang F., Li X., Yang J., Hu Y., Wang S., Jin H., *Molecules*, **2022**, *27*(9), 2647

(Ed.: X, N, K)