

# 碳量子点修饰电极对生物挂膜及 硝氮还原特性研究

王丽\*, 李瑾, 王文雷, 韩煦葳, 王锦  
(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

**摘要:**研究了不同制备条件下的碳量子点(CQDs)修饰碳毡电极对微生物挂膜及硝酸盐氮( $\text{NO}_3^-$ -N)催化还原性能的影响。通过扫描电镜(SEM)和电化学测试方法对其进行测试,结果表明,CQDs质量浓度为14.4 g/L、碳化时间为24 h时,风干干燥方法制备的CQDs修饰电极具有较大的比表面积和良好的挂膜能力;循环伏安曲线分析结果表明, $\text{NO}_3^-$ 离子还原峰位于-0.785~-0.663 V之间,峰值电位和峰值电流较大, $\text{NO}_3^-$ -N的还原性能更强,同时交流阻抗谱也体现了该工况下较小的电荷转移内阻,均为10~18  $\Omega$ 之间。因此,使用CQDs修饰可以提升MFC生物阴极的挂膜能力及 $\text{NO}_3^-$ -N的催化还原性能。

**关键词:**微生物燃料电池;生物阴极;碳量子点;催化还原;电化学性能

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0193-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.035

## Characteristics of carbon quantum dot-modified electrode for formation of bio-film and reduction of nitrogen in nitrate

WANG Li\*, LI Jin, WANG Wen-lei, HAN Xu-wei, WANG Jin

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

**Abstract:** The effects of carbon quantum dots (CQDs)-modified carbon felt electrodes prepared under different conditions on the microbial film formation performance of the electrodes and their catalytic reduction performance for nitrogen in nitrate ( $\text{NO}_3^-$ -N) are investigated. It is indicated through scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical test methods that the CQDs modified electrode prepared via air-drying method with a CQDs concentration of 14.44  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  and a carbonization time of 24 h has a large specific surface area and a good film formation ability. Through cyclic voltammetric curve analysis, it is shown that the reduction peak for  $\text{NO}_3^-$  ion locates between -0.785 V and -0.663 V, with larger peak potential and current. The electrode exhibits a stronger reduction performance to  $\text{NO}_3^-$ -N, while the AC impedance spectrum also reflects the smaller internal resistance of charge transfer under this working condition, all in the range of 10<sup>-18</sup>  $\Omega$ . Therefore, the modification with CQDs can enhance the film formation ability of MFC biocathode and its catalytic reduction performance for  $\text{NO}_3^-$ -N.

**Key words:** microbial fuel cell; biocathode; carbon quantum dot; catalytic reduction; electrochemical performance

微生物燃料电池(MFC)是一种在阳极或阴极上用微生物催化剂进行污水处理,同时兼具氧化有机和无机基质进行生物能源发电的电化学装置<sup>[1-3]</sup>,电极是MFC的组成部分并发挥着重要作用<sup>[4]</sup>。生物阴极用微生物替代传统贵金属催化剂协助电子转移,因其低廉的建造和运营成本受到广泛关注<sup>[5-6]</sup>,除氧以外的许多化合物都可以用作生物阴极的末端电子受体<sup>[7]</sup>。但是由于电极材料本身具有局限性,与理想电极的导电性、生物相容性等特点都有着较大差距,因此限制了污染物去除能力和生物产电性能<sup>[8]</sup>。因此,对电极进行修饰提升电极性能逐渐成为研究热点。

碳量子点(CQDs)是一种新型的球状零维碳基

材料<sup>[9-10]</sup>,其表面的三重态激发的芳香族羰基可以引起光致发光,因此CQDs溶液具有荧光特性<sup>[11-12]</sup>。除此之外,CQDs还具有大的比表面积、良好的化学稳定性、生物相容性、低毒性等特性,故可以作为优越的电极修饰材料<sup>[11,13-16]</sup>,目前在光催化剂、电子器件等领域应用广泛<sup>[17-18]</sup>。Algarra等<sup>[19]</sup>合成了CQDs对玻璃碳电极进行修饰制备电化学传感器;Devi等<sup>[20]</sup>对CQDs修饰电极、电化学和电催化性能进行研究;Shankar等<sup>[21]</sup>制备了基于碳量子点的碳浆电极用于测定纳米摩尔水平肾上腺素,都取得了令人满意的结果。目前对于CQDs用于微生物挂膜培养的性能研究甚少,因此笔者对其修饰碳毡电极用于微生物挂膜进行探究,在此基础上分析

不同制备条件下对  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:0.01 mol/L  $\text{KNO}_3$  溶液和葡萄糖,天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产;实验用水为去离子水;电极材料为碳纤维毡,天津炭素厂生产。

仪器:水热合成反应釜(QZ-100ML型),郑州墨尘仪器设备有限公司生产;恒温干燥箱(WHL-25),天津市泰斯特仪器有限公司生产。

### 1.2 CQDs 的制备

采用水热法制备 CQDs。将葡萄糖试剂溶于 100 mL 去离子水,置于磁力搅拌器中 500 r/min 搅拌 10 min,将搅拌后的溶液导入高温反应釜,160℃ 碳化 24 h,冷却至室温后过滤,置于离心机中 2 000 r/min 运行 2 min,得到浅琥珀色溶液即为 CQDs 溶液。利用紫外光对 CQDs 溶液进行照射,若溶液发出明亮绿色的荧光,证明 CQDs 悬浮溶液制备成功。

### 1.3 修饰电极的制备

电极制备方法由电极修饰和电极干燥两步完成:将碳毡裁剪为 2 cm×2 cm 的电极片,采用浸泡法将电极片置于 CQDs 溶液中 24 h 后完成修饰,采用烤干、风干等干燥方法对电极进行干燥处理进而完成电极的制备,将制备的电极片分组研究其性能。分组方式为:取不同质量浓度的 CQDs 溶液(7.2、14.4、28.8、43.2 g/L)修饰的电极记为(a)组;不同碳化时间(8、16、24、32 h)条件下制备的电极记为(b)组;不同干燥方法(烤干法、风干法)条件下制备的电极记为(c)组,其中烘干法操作过程为将电极片放进恒温干燥箱中 150℃ 干燥 1 h,取出后置于室温条件下冷却 24 h,并记为 Group1(G1),风干法为将电极片置于室温环境下自然风干 24 h,记为 Group2(G2),另取 1 份电极片继续浸泡 24 h,记为 Group3(G3),未经任何处理的碳毡电极为对照组,记为 Group4(G4);微生物挂膜培养下制备的电极记为(d)组,即以(a)、(b)、(c)3组中最佳 CQDs 制备条件为前提对 CQDs 修饰电极进行反硝化细菌挂膜培养,与原碳毡电极直接挂膜培养进行对比,并进一步研究曝气的影响,其中反硝化细菌挂膜方法采用接种排泥法,设置水温为 25℃、DO 为 4 mg/L、pH 为 7,接种污泥取自哈尔滨文昌污水处理厂二沉池,连续曝气 24 h 沉淀后进行碳毡电极挂膜,污泥质量浓

度控制在 4 000 mg/L 左右。每个运行周期换水率为 50%,7 d 后将反应器中污泥全部排空,换水率升至 100%<sup>[22]</sup>。

利用上述 4 组电极进行电化学测试。材料制备过程如图 1 所示。

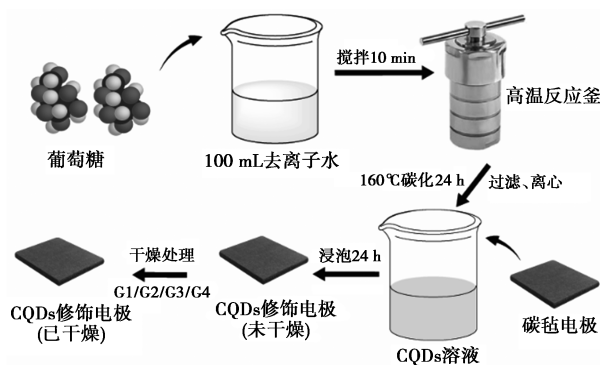


图 1 材料制备过程

### 1.4 性能表征与电化学测试

利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)对不同条件下制备的电极形貌特征进行观察;在 0.5 mol/L 的  $\text{KNO}_3$  溶液为电解液体系下,对  $\text{NO}_3^-$  离子还原和  $\text{NO}_2^-$  离子氧化进行电化学检测,采用 CHI660E 电化学工作站的标准三电极体系,其中 CQDs 修饰的碳毡电极为工作电极,50 mm×50 mm×3 mm 石墨电极为辅助电极,饱和 Ag/AgCl 为参比电极。测试工作电极的循环伏安(CV)测试参数为 -1.2~0.4 V、扫描速度为 0.05 V/s 和交流阻抗(IMP)等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CQDs 溶液及电极形貌分析

用紫外光照射前 CQDs 溶液呈现浅棕色,照射后呈现绿色的荧光,与 Parthiban、Ren 等<sup>[23-24]</sup>的研究结果一致,可以认为量子点碳溶液成功制备。

电极经过 CQDs 溶液修饰后进行 SEM 测试,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,未修饰前的碳毡电极表面可以看到光滑平整的电极表面;从图 2(b)中可以看出,CQDs 修饰后的碳毡电极表面呈现出大小均一的球形,并且在电极表面上形成一层均匀致密的薄膜,未发现明显团聚现象,表明 CQDs 修饰效果良好;从图 2(c)中可以看出,经过微生物挂膜后的 CQDs 修饰电极微观形貌中,微生物除部分附着在原碳毡电极表面外,更多地附着在 CQDs 上且黏合在一起,说明 CQDs 可以提供更多微生物

附着位点。同时利用其优良的生物相容性特点可以使生物膜粘合的更紧密;观察过程中还发现部分附着不稳的 CQDs 粘连游离的微生物膜,这可以拓展生物膜厚度,增加电极催化位点。

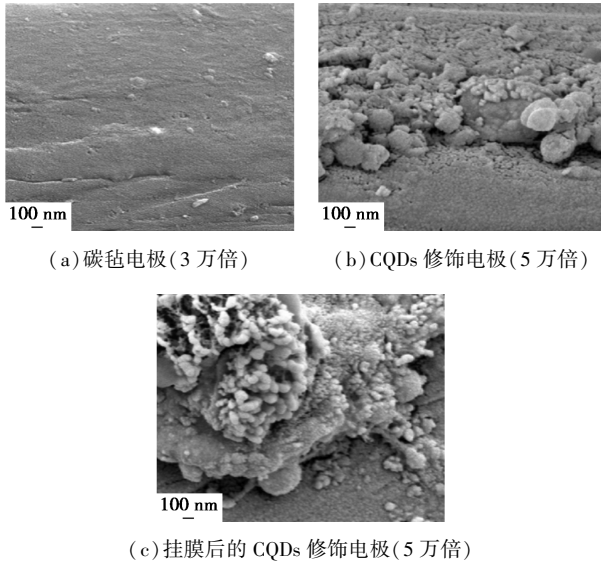


图 2 碳毡电极及 CQDs 修饰电极的 SEM 图

## 2.2 CQDs 修饰电极循环伏安曲线

利用电化学工作站对不同条件下的修饰电极进行 CV 测试,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,氧化峰和还原峰的横坐标差值越小极化现象越小,差值越大说明极化现象越明显。该 CV 曲线中没有明显的氧化峰,因此可判断该电极电化学反应为不可逆过程,原因为反应过

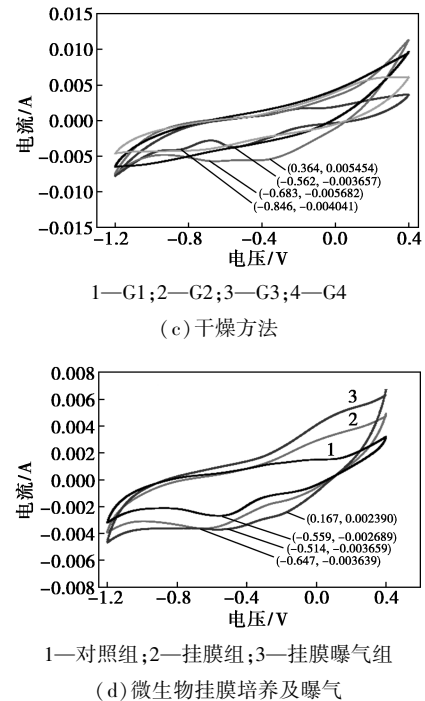
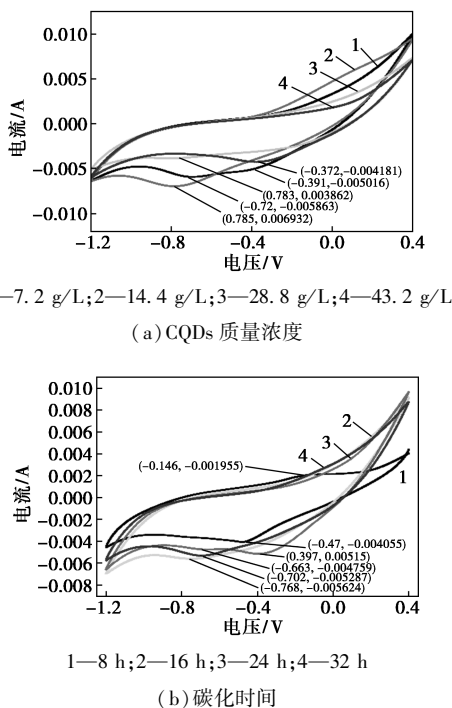


图 3 CQDs 质量浓度、碳化时间、干燥方法、微生物挂膜培养及曝气条件下的电极 CV 曲线

程生成的产物浓度过低,故逆反应不易发生。

从图 3(a) 中可以看出,当 CQDs 质量浓度为 7.2 g/L 时,曲线分别在  $-0.3 \sim -0.5$  V、 $-0.7 \sim -0.8$  V 之间有较缓的峰值,表明  $\text{NO}_3^-$  离子还原过程缓慢,原因为此时 CQDs 质量浓度较低,导致电子传递能力和转移速率较慢;当 CQDs 质量浓度为 14.4 g/L 时,修饰电极在  $-0.78$  V 处出现明显的还原峰,对应电解液中  $\text{NO}_3^-$  离子的还原反应,较 7.2 g/L 质量浓度的还原峰电位更负,峰值电流更大,表明 CQDs 质量浓度的增加对  $\text{NO}_3^-$  的还原产生了一定的阻碍作用,使电极-溶液界面出现过量的负电荷导致电位负移,但同时 CQDs 也增大了电极的电活性面积,促进了  $\text{NO}_3^-$  离子的迁移速率,故峰值电流增大;未见  $\text{NO}_2^-$  还原峰,原因为  $\text{NO}_2^-$  本身浓度较低,其还原反应不易检测;曲线环绕面积大于其他电极,说明该电极上的电荷量最大,电子传递活动最为活跃;当 CQDs 质量浓度为 28.8 g/L 时,CV 曲线没有明显的电化学响应,在  $-0.78$  V 出现较宽的还原峰,峰值电流最小;CQDs 质量浓度为 43.2 g/L 时,在  $-0.37$  V 处出现还原峰且较其余 3 者更正,峰值电流略大于 28.8 g/L 工况但同样较小,表明电极反应更不易进行。因此当 CQDs 质量浓度高于 14.4 g/L 时,电极性能降低明显,这是由于 CQDs 在实际表征过程中容易聚团所致,故电极有效比表面积减小。

从图 3(b) 中可以看出, 在 CQDs 质量浓度为 14.4 g/L 下, 当碳化时间为 8 h 时, 在  $-0.1 \sim -0.5$  V 可以看到 1 对较为明显的氧化还原峰, 但峰值电流很小, 表明此时虽然电极可逆, 但电化学活性更低, 这是由于 CQDs 制备时间过短, 葡萄糖尚未转化完全。当碳化时间分别为 16、24、32 h 时, 三者氧化过程曲线基本一致, 各修饰电极扫描电流差别不大但均大于碳化 8 h 时的扫描电流, 其中碳化 24 h 时还原峰最为明显, 峰电位较正, 峰电流较大, 表明此时还原反应的极化程度较小, 所需活化能较低, 反应较易进行。该工况下 CQDs 溶液相较于碳化 16 h 和 32 h 时更清澈, 说明碳化 24 h CQDs 的水溶性更好、分散更均匀。

从图 3(c) 中可以看出, 在 CQDs 质量浓度为 14.4 g/L、碳化时间为 24 h 时, 对照组由于未作任何修饰, 对比曲线积分面积可知其电荷量最小, 还原峰虽然清晰可见但峰值电流更低。对比其余 3 组峰值电位数据发现, G2 风干法曲线制备的电极在  $-0.68$  V 处出现  $\text{NO}_3^-$  还原峰、 $-0.36$  V 处出现  $\text{NO}_2^-$  还原峰, 不仅峰电位更正, 而且峰电流值最大, 电活性催化位点更多, G1、G3 均无明显氧化还原峰出现, 因此, 风干法制备的电极还原效果最佳。

从图 3(d) 中可以看出, 对照组为用碳毡电极直接进行反硝化细菌挂膜培养, 挂膜组曲线为对 CQDs 修饰的电极进行反硝化细菌挂膜培养; 挂膜曝气组曲线为在挂膜组基础上进一步加以曝气。通过对比发现, 对照组还原峰电位位于  $-0.55$  V 处, 具有最小的扫描电流值和峰电流值, 表明该工况下电极活性较低。挂膜曝气方案具有最大的曲线积分面积和扫描电流, 2 个较缓的还原峰峰电位位于  $-0.16$  V 和  $-0.51$  V 处, 1 个可见的氧化峰峰电位位于  $0.15$  V 处。挂膜组在  $-0.64$  V 处出现还原峰且具有最大的峰值电流, 说明具有最佳  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原性能, CQDs 改善了微生物的挂膜能力, 从而促进了电子转移效率。在 CQDs 修饰条件下, 仅挂膜工况的扫描电流相对挂膜曝气方案较小, 原因是通过曝气增加了溶解氧浓度, 氧在电极上发生还原反应增加了电荷量, 因此增加了挂膜曝气组的曲线闭合面积, 但观察 CV 图谱的坐标轴数据可知, 纵坐标数量级过低, 因此, 相对于曝气所消耗的能量, 其增加的电荷量太少, 考虑经济因素, 挂膜工况综合性能最佳。

### 2.3 CQDs 修饰电极交流阻抗谱

分别对 CQDs 质量浓度、碳化时间、干燥方法和

微生物挂膜培养及曝气等不同条件下的电极进行 EIS 测试, 结果如图 4 所示。

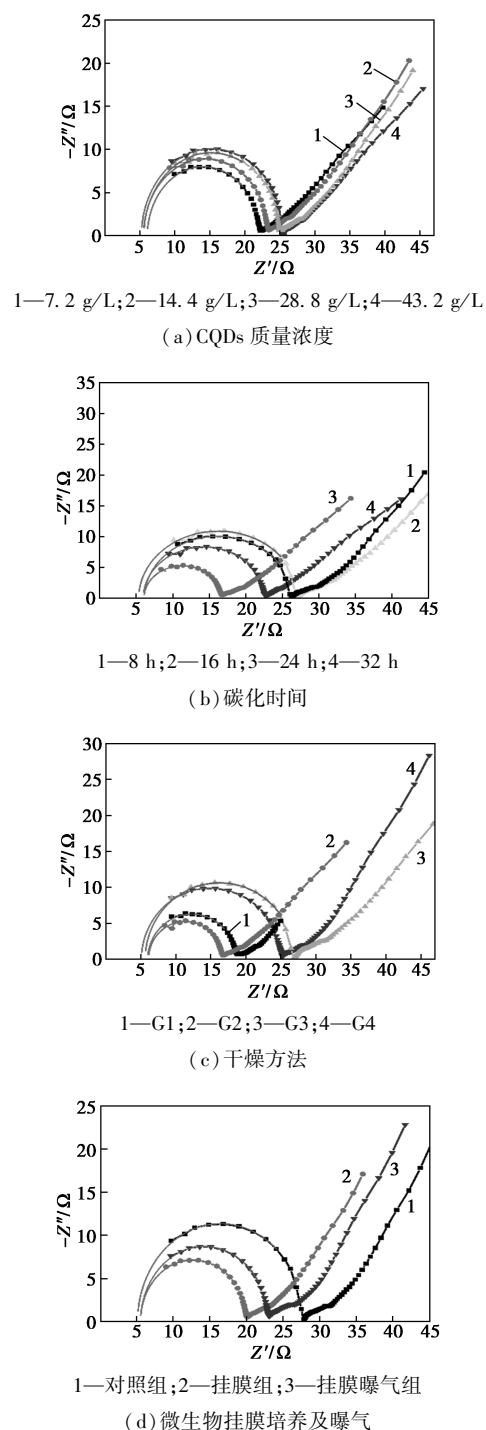


图 4 CQDs 质量浓度、碳化时间、干燥方法、微生物挂膜培养及曝气条件下的电极 Nyquist 图谱

不同条件下阻抗曲线整体上均由高频区的容抗弧和低频区的 Warburg 阻抗斜线组成, 由于高频区受到测试频率的限制, 频响曲线并未形成一段完整的半圆, 通过 OriginPro2021 非线性曲线拟合补全半圆, 高频区半圆与横轴的交点表示欧姆内阻, 半圆直

径代表电荷转移阻抗  $R_{ct}$  [25]。由图 4 可知,各电极欧姆内阻相差不大,均为  $5 \sim 7 \Omega$  之间。从图 4(a) 中可以看出,阻抗复平面图高频区反应过程的  $R_{ct}$  大小为:  $R_{0.72} < R_{1.44} < R_{2.88} < R_{4.32}$ , 对应阻值为  $16.17 \Omega < 17.85 \Omega < 19.16 \Omega < 20.12 \Omega$ , CQDs 质量浓度越高  $R_{ct}$  越大,电荷转移效率越低,因此一定程度上 CQDs 阻碍了界面上的电荷转移过程,这是由于葡萄糖质量浓度过高导致碳化后 CQDs 相邻之间出现粘连现象,因此电子通过 CQDs 修饰层时发生了极化。低频区 Warburg 阻抗斜线斜率均约为 1,说明由电解液扩散阻力引起的扩散阻抗相差不大。结果表明,当 CQDs 质量浓度为  $7.2 \text{ g/L}$  时,  $R_{ct}$  与  $14.4 \text{ g/L}$  相差不大,且由于碳毡纤维本身孔隙较大 [26],适度 CQDs 质量浓度的增加有利于改善纤维表面及内部深层次的立体结构,综合阻抗大小和碳毡性质,适宜的质量浓度为  $14.4 \text{ g/L}$ 。

从图 4(b) 可知,碳化 24 h 工况时半圆形高频区  $R_{ct}$  最小,约为  $10.73 \Omega$ , 32 h 工况其次,为  $16.7 \Omega$ , 8 h 和 16 h 工况阻值最大,原因是碳化时间过短(8、16 h)时,葡萄糖溶液尚未脱水和氧化完全,得到的 CQDs 在溶液中分散不均以致出现团聚现象所致;碳化时间过长(32 h)时导致葡萄糖过度碳化,使得材料扩散阻力增大,电化学性能降低。低频区斜率  $k_{8h} > k_{16h} \approx k_{24h} \approx k_{32h} \approx 1$ ,斜率与扩散阻抗有关,斜率越大,阻抗越大,因此,碳化 8 h 的扩散阻抗最大。综合高频和低频区结论,取 CQDs 溶液碳化时间为 24 h,此时扩散阻抗与碳化 16 h 和 32 h 条件下相差不大但  $R_{ct}$  最小,还原  $\text{NO}_3^-$  效果最佳。

从图 4(c) 中可以看出,高频区风干法  $R_{ct}$  最小为  $10.63 \Omega$ , 对照组为  $20.08 \Omega$ 、烤干法为  $12.7 \Omega$ 、浸泡法为  $21.13 \Omega$ ,表明风干法制备的电极更有利于微生物对电子的利用;低频区斜率  $k_{G4} > k_{G3} > k_{G1} > k_{G2}$ ,故有 G2 风干法电极扩散阻抗最小且接近理想状态。因此,采取风干法作为 CQDs 修饰碳毡电溶液最佳干燥方法。

从图 4(d) 中可以看出,三者高频区欧姆阻抗均在  $6 \Omega$  左右;挂膜组  $R_{ct}$  大小为  $14.58 \Omega$ ,挂膜曝气组为  $17.49 \Omega$ ,对照组为  $22.65 \Omega$ ,表明 CQDs 可以使电极与生物膜的结合效果更好,因此挂膜方案具有最小的  $R_{ct}$ ,有更多的微生物参与到电子转移过程中;而曝气会给微生物带去大量的氧气,加快好氧菌种的繁殖,挤压反硝化菌的生存空间,好氧菌附着在电极上却不参与电极与微生物间、微生物与电解质

间的电子交换,没有起到催化电极反应的作用,在附着到电极表面后,增加了电解质溶液与电极间电子的电阻,但相比不作任何生物修饰的对照组依然对电极产生了积极作用。三者低频区斜率基本相同,说明三者的扩散内阻基本一致。结果表明,CQDs 修饰可以进一步提高微生物挂膜能力,降低阻抗大小,因此,采取挂膜组方案进行电极修饰。

### 3 结论

水热法制备的 CQDs 在质量浓度为  $1.44 \text{ g/100 mL}$ 、碳化 24 h、选取风干干燥方法时,能够在碳毡表面形成具有空间结构的生物膜,增加电极的比表面积,  $\text{NO}_3^-$ -N 的还原峰值电位和峰值电流较大,催化还原性能最佳,  $R_{ct}$  较小。当 CQDs 质量浓度为  $1.44 \text{ g/100 mL}$  时,  $\text{NO}_3^-$ -N 还原峰出现在  $-0.785 \text{ V}$  处,  $R_{ct}$  为  $17.85 \Omega$ ,该条件下电极性能的提升归因于适当的浓度可同时改善碳毡表面及内部结构;碳化 24 h 时,还原峰出现在  $-0.663 \text{ V}$  处,  $R_{ct}$  为  $10.73 \Omega$ ,表明 24 h 可使葡萄糖氧化完全又避免过度碳化导致材料扩散阻力增加;选取风干干燥方法时,还原峰出现在  $-0.683 \text{ V}$  处,  $R_{ct}$  为  $10.63 \Omega$ ,表明风干法可更好地维持 CQDs 附着在碳毡表面上的立体结构原貌,生物膜在成熟过程中以凸起的 CQDs 为核心进行包裹生长,与 CQDs 结合更紧密。综合 CV 曲线, Nyquist 图和碳毡本身特性, CQDs 修饰电极更有利于生物挂膜,选取该工况条件修饰碳毡能得到最佳的  $\text{NO}_3^-$ -N 催化还原性能,可以作为提升 MFC 系统中生物阴极性能的手段。

### 参考文献

- [1] Wilberforce T, Sayed E T, Abdelkareem M A, et al. Value added products from wastewater using bioelectrochemical systems: Current trends and perspectives[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39: 101737.
- [2] Chaturvedi A, Kundu P P. Recent advances and perspectives in platinum-free cathode catalysts in microbial fuel cells[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105662.
- [3] Sathe S M, Chakraborty I, Ghangrekar M M. Wastewater treatment and concomitant bioelectricity production using microbial fuel cell: Present aspects, up-scaling and future inventiveness [J]. Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 2021, 6(3): 633-651.
- [4] Shirpay A. Effects of electrode size on the power generation of the microbial fuel cell by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Ionics, 2021, 27(9): 3967-3973.

- [5] Chen G W, Choi S J, Lee TH, *et al.* Application of biocathode in microbial fuel cells: Cell performance and microbial community [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 79: 379–388.
- [6] Rusli S F N, Abu Bakar M H, Loh K S, *et al.* Review of high-performance biocathode using stainless steel and carbon-based materials in Microbial Fuel Cell for electricity and water treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 ( 58 ): 30772–30787.
- [7] Hou B, Lu J, Wang H, *et al.* Performance of microbial fuel cells based on the operational parameters of biocathode during simultaneous Congo red decolorization and electricity generation [J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 128: 291–297.
- [8] Huang X, Duan C, Duan W, *et al.* Role of electrode materials on performance and microbial characteristics in the constructed wetland coupled microbial fuel cell ( CW-MFC ): A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 301: 126951.
- [9] Yan Z, Shu J, Yu Y, *et al.* Preparation of carbon quantum dots based on starch and their spectral properties [J]. *Luminescence*, 2015, 30 ( 4 ): 388–392.
- [10] Liu Y, Liu C, Shi C, *et al.* Carbon-based quantum dots ( QDs ) modified ms/tz-BiVO<sub>4</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic performance for water purification [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160437.
- [11] Atabaev T S. Doped carbon dots for sensing and bioimaging applications: A minireview [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8( 5 ): 342.
- [12] Caglayan M O, Mindivan F, Şahin S. Sensor and bioimaging studies based on carbon quantum dots: The green chemistry approach [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2022, 52( 4 ): 814–847.
- [13] Pan J, Sheng Y, Zhang J, *et al.* Preparation of carbon quantum dots/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites and their visible light catalytic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 ( 42 ): 18082–18086.
- [14] Liu Z, Zhang F, Cui L, *et al.* Fabrication of a highly sensitive electrochemi luminescence chlorpromazine sensor using a Ru ( bpy )<sub>3</sub><sup>2+</sup> incorporated carbon quantum dot-gelatin composite film [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9( 6 ): 1011–1017.
- [15] Zheng X T, Ananthanarayana A, Luo K Q, *et al.* Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications [J]. *Small*, 2015, 11( 14 ): 1620–1636.
- [16] Irvani S, Varma R S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18: 703–727.
- [17] Aderyani S, Flouda P, Shah S A, *et al.* Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138822.
- [18] Mozdbar A, Nouralishahi A, Fatemi S, *et al.* The effect of precursor on the optical properties of carbon quantum dots synthesized by hydrothermal/solvothermal method [ C ]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2018, 1920( 1 ).
- [19] Algarra M, González-Calabuig A, Radotić K, *et al.* Enhanced electrochemical response of carbon quantum dot modified electrodes [J]. *Talanta*, 2018, 178: 679–685.
- [20] Devi N R, Kumar T H V, Sundramoorthy A K. Electrochemically exfoliated carbon quantum dots modified electrodes for detection of dopamine neurotransmitter [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165( 12 ): G3112.
- [21] Shankar S S, Shereema R M, Ramachandran V, *et al.* Carbon quantum dot-modified carbon paste electrode-based sensor for selective and sensitive determination of adrenaline [J]. *ACS omega*, 2019, 4( 4 ): 7903–7910.
- [22] Hu X B, Chen H W, Nie Y, *et al.* Effect of hanging method on biofilm characteristics and deep treatment of biochemical tailwater [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41( 12 ): 5710–5717.
- [23] Parthiban V, Panda S K, Sahu A K. Highly fluorescent carbon quantum dots-Nafion as proton selective hybrid membrane for direct methanol fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 292: 855–864.
- [24] Ren H, Ge L, Guo Q, *et al.* The enhancement of photocatalytic performance of SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles via combining with carbon quantum dots [J]. *RSC Advances*, 2018, 8( 36 ): 20157–20165.
- [25] Davoglio R A, Biaggio S R, Bocchi N, *et al.* Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly( DM-cT ) for supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 93–100.
- [26] Le T X H, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review [J]. *Carbon*, 2017, 122: 564–591. ■

## 赢创与福华签署技术许可协议,将在中国生产和销售过氧化氢

赢创与福华通达化学股份公司(以下简称:福华)签署许可协议,赢创将授权福华采用其专利技术在四川省乐山市建造一座全新过氧化氢生产装置。此外,双方还将就合作生产和销售特种级过氧化氢进行评估,以满足中国市场对相关应用日益增长的需求。

签约仪式于 11 月 15 日在德国哈瑙举行。根据协议,福华将采用赢创授权的技术建设一座年产能为 20 万 t/a

的工业级过氧化氢生产装置。双方还计划通过加工提纯生产特种级过氧化物,用于太阳能电池板、食品和饮料的无菌包装等特种应用。

特种级过氧化氢可用于多个面向未来的应用领域,如过氧化氢在光伏太阳能电池生产工艺中可发挥重要作用,在化妆品和药品中可用作漂白剂、消毒剂和氧化剂,在无菌包装中可作为灭菌剂以帮助延长食品和饮料的保质期。(杨惠莹)