doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.013

CNT@Ppy改性阳极联合嗜酸菌强化浸出废旧芯片中有价金属

郭梓博，张世杰，顾卫华，王晓暖，彭圣娟，白建峰

（上海第二工业大学 资源与环境工程学院，上海 201209）

摘要：针对废旧芯片生物浸出速率较慢和高浓度金属对菌体活性抑制的问题，构建碳纳米管-聚吡咯改性阳极联合嗜酸氧化亚铁硫杆菌的生物电化学体系。采用浓度梯度递增的驯化方法培养菌种，设置CNT@Ppy、CNT和纯石墨棒(GE)三组阳极，比较Cu、Ni、Cr和Al的浸出效果。驯化阶段Cu、Ni、Cr和Al的浸出率分别为84.26%、65.93%、10.82%和10.15%。接电运行后，CNT@Ppy组Cu、Ni、Cr和Al四种金属的浸出率分别达到92.76%、79.19%、44.68%和53.33%，均高于CNT组的79.00%、59.30%、38.00%和45.30%，以及GE组的78.00%、52.30%、37.00%和47.00%。菌种的梯度驯化提高了对高浓度金属环境的适应能力，CNT形成的高效导电网络为电子传递与微生物附着提供有利条件，聚吡咯丰富的π电子共轭结构进一步提升了阳极界面的电子传输性能，这种组合为电子废弃物中有价金属的绿色高效回收提供了一种具有应用潜力的电极材料设计策略。

关键词：碳纳米管；聚吡咯；嗜酸菌；生物浸出；有价金属

中图分类号：TF831　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-7545(2026)11-2425-12

引用格式：郭梓博，张世杰，顾卫华，等. CNT@Ppy改性阳极联合嗜酸菌强化浸出废旧芯片中有价金属[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(11): 2425-2436. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.013.

Guo Zibo, Zhang Shijie, Gu Weihua, et al. CNT@Ppy Modified Anodes Combined with *Acidithiobacillus Ferrooxidans* to Enhance the Leaching of Valuable Metals from Waste Chips[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(11): 2425-2436. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.11.013.

在“工业4.0”和全球数字化转型推动下，电子电气设备更新周期不断缩短，全球电子废弃物(E-waste)产生量持续增长。《2024年全球电子废弃物监测报告》显示，2022年全球电子废弃物年产生量达到约6 200万t，预计2030年将增至约8 200万t，而有记录的正规收集与回收率仅为22.3%。2022年电子垃圾中金属的总货币价值约为910亿美元，废旧线路板(Printed circuit board，PCB)中金含量通常为200~350 g/t，远高于天然金矿0.5~5 g/t的品位，其经济价值可以达到同等质量金矿石的40~60倍[1-2]。废旧芯片作为电子产品的核心组件，富含Au、Ag、Pd等贵金属，以及Cu、Ni、Cr、Al等贱金属，具有较高的资源化价值，但目前仍有大量有价金属未得到有效回收[3]。

现有工业化回收技术主要包括火法冶金和湿法冶金。火法冶金金属提取效率较高，但能耗大，高温过程易产生CO_2、二噁英、呋喃及二次废渣等环境负荷[4]。湿法冶金常使用王水、氰化物及强酸强碱等腐蚀性试剂，虽具有较高回收效率，但存在危险化学品消耗量大、废水处理压力高和二次污染风险等问题[5]。相比之下，生物冶金利用微生物代谢及氧化作用促进固相金属溶出，具有能耗低、反应条件温和及环境友好等优势[6-7]。嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*，*A.f*)作为最广泛的生物浸出菌之一，能够通过氧化Fe^{2+}生成Fe^{3+}，维持

收稿日期：2026-08-13　　**修回日期：**2026-09-08　　**录用日期：**2026-09-09

基金项目：国家自然科学基金资助项目(42571076)；上海市科学技术委员会基金资助项目(23DZ1201503)

作者简介：郭梓博(2001—)，男，硕士研究生；**通信作者：**白建峰(1978—)，男，教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

较高氧化还原电位,并利用生成的Fe^{3+}作为氧化介质,促进硫化物及金属组分的溶解。然而,传统生物浸出仍存在反应周期长,高浓度Cu、Ni、Cr等溶出离子抑制菌体活性,以及Fe^{3+}再生不足和黄钾铁矾类沉淀导致表面钝化等问题[8-9]。

为了克服单一生物修复的局限性,将电化学技术引入生物体系,搭建生物电化学系统(Bioelectrochemical system, BES),利用电活性微生物或铁氧化细菌作为生物催化剂,通过生物催化活性从可生物降解的有机物质中获取电子,在阳极和阴极之间建立电子传递通道,从而研究微生物细胞与电子受体之间的相互作用[10]。典型BES中,电活性微生物氧化底物释放电子和质子,电子经直接接触或电子穿梭体传递至阳极,并通过外电路流向阴极,质子则经电解质或离子交换膜迁移,并参与阴极还原反应[11]。其中,阳极既是微生物定殖的物理载体,也是胞外电子传递(Extracellular electron transfer, EET)的关键界面。传统碳基阳极普遍存在表面光滑、疏水性强、比表面积及活性位点有限等不足,不利于强酸和高重金属环境下微生物附着及生物膜形成[12-13],进而增加界面电荷转移阻力并限制EET效率[14]。

碳基纳米材料具有良好的导电性和载流子迁移能力,可促进界面电子传递[15]。Zhou等[16]采用涂覆法制备不同质量的MnO_2/CNTs改性石墨阳极,0.03 g MnO_2/CNTs的最大输出电压和功率密度优于未修饰CNTs阳极,实现98.93%的Cu^{2+}去除率。导电聚合物依靠π共轭结构可改善电子离域并增强生物电催化性能[17],聚吡咯Ppy具有由交替单键和双键组成的扩展π-π电子系统,能有效促进微生物与电极间的胞外电子转移,Batool等[18]将Ppy链渗透到MXene层间空间,BET结果显示,Ppy的加入使MXene层和表面上的比表面积从3.930 4 m^2/g增加到4.493 5 m^2/g,增加了生物膜催化活性位点和表面积。Ppy具有易制备、易掺杂和较高赝电容活性,多壁CNT则具有良好的导电性、结构稳定性和较大比表面积,二者复合可形成协同导电界面,改善电荷传输与电容性能[19-20]。Gu等[21]采用NCNT电极强化Cu的生物浸出,约99%的浸出率表明碳纳米材料良好的导电性和界面特性能够促进生物浸出过程,已有研究主要集中于单一碳纳米材料改性,对于导电聚合物与碳基材料构建复合界面后对有价金属浸出的影响研究较少。本研究采用原位化学氧化聚合法制备CNT@Ppy改性阳极,构建其与嗜酸氧化亚铁硫杆菌耦合的BES浸出体系,以提高废旧芯片中Cu、Ni、Cr和Al的浸出效率,并探讨其强化机制,为电子废弃物有价金属的绿色资源化提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本研究使用的主要试验材料如下:多壁碳纳米管(Carboxylated MWCNTs)与聚吡咯单体(Pyrrole monomer)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;石墨棒(Graphite electrode, GE,直径5 mm,长度10 cm)购自北京京科理化仪器有限公司,用作生物电化学系统的阳极基底材料。其他试验材料包括:乙腈、氨基磺酸、六水合三氯化铁、氯化钙。用于细菌培养的改良9K培养基主要包括:$(NH_4)_2SO_4$(3.5 g/L)、KCl(0.1 g/L)、K_2HPO_4(0.5 g/L)、$MgSO_4\cdot H_2O$(0.5 g/L)、$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$(0.01 g/L)、$FeSO_4\cdot 7H_2O$(44.2 g/L)、98%的H_2SO_4,所有试剂均购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海),化学试剂均为分析纯AR级别。

1.2 芯片预处理与成分分析

本研究所用芯片拆解于废旧计算机内存条中的存储芯片(HYUNDAI KOREA),机械破碎后使用玛瑙研钵研磨至粉末状,随后过2 mm尼龙筛,获得粒径均一的多金属芯片粉末备用。为精确测定该废旧芯片粉末中大宗基体贱金属的初始本底含量,试验前对样品进行混匀、消解与检测。具体步骤如下:将预处理后的废旧芯片粉末置于电热恒温鼓风干燥箱中60 ℃烘干至恒重。准确称取0.1 g干燥芯片粉末,置于消解罐中,采用HNO_3-HCl-$HClO_4$-HF四酸强氧化全消解体系进行电热板消解,加热直至消解液呈澄清透明状态,且体积浓缩至约1 mL。待消解罐完全冷却至室温后,将消解液完全转移至容量瓶中,使用1% HNO_3溶液多次润洗消解罐内壁并合并洗涤液,最终用溶液精确定容至100 mL。所得定容溶液经0.22 μm滤膜过滤至离心管,每个样品设置3个平行试验组及1组空白对照。利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)精确测定滤液中各元素的质量浓度,结果为(mg/g):Cu 118.46、Ni 173.57、Al 26.41、Cr 2.73、Si 410.00、Sn 0.92、Pb 11.47、Sb 2.80、Au 0.68、Ag 2.36。可以看出,Si虽含量最高,但主要作为基体元素存在,Pb对微生物具有较强毒性,可能干扰菌体生长及浸出过程,而Sn、Sb、Au和Ag等元素含量相对较低,选取含量相对较高的Cu、Ni、Cr和Al作为主要目标金属。废旧芯片粉末

中金属的本底含量按式(1)计算：

$$w=\frac{C\times a\times V}{m} \tag{1}$$

式中，w为粉末重金属含量(mg/kg)；C为ICP测定的重金属含量(mg/L)；a为稀释倍数；V为消解后的体积(mL)；m为粉末质量(kg)。

1.3　菌种的培养与驯化

1.3.1　梯度驯化策略与过程

菌源选择来自江西省德兴铜矿区土壤样品，经过严格筛选和多次驯化富集得到的*A.f*菌作为电活性微生物。本研究建立了严格的无菌操作与接种规程，首先，将所有与菌液或培养基直接接触的试验器材、基础9K培养基(未预调pH)，置于高压蒸汽灭菌锅中，在121 ℃、0.1 MPa条件下灭菌20 min，将上述灭菌后的器材一同转入超净工作台内，开启工作台紫外灯照射至少30 min，以达到良好灭菌效果。待基础9K培养基冷却至室温后，使用稀硫酸将培养基初始pH调至1.9左右。将配制完成的9K培养基分装至已灭菌的250 mL锥形瓶中，按15%(体积分数)的接种量接入处于对数生长期的*A.f*菌液。接种后，将锥形瓶移至恒温振荡培养箱中，在30 ℃、140 r/min的条件下进行振荡培养，以确保菌株获得充足的溶解氧及适宜的传质条件。

芯片中富含的高浓度铜、镍、铝等金属离子在浸出初期会迅速暴释，对未经环境适应的*A.f*菌产生强烈的毒性应激，导致其细胞膜受损及酶活性丧失。为获取具有高重金属耐受性和强氧化活性的优势菌株，本研究采用“浓度梯度递增法”对*A.f*菌进行连续驯化。驯化过程以废旧芯片粉末为底物，设定矿浆浓度梯度依次为1.0、2.5、5.0、7.5和10.0 g/L。每代培养至对数生长期末期且ORP稳定后，按15%(体积分数)的接种量转接至下一更高浓度的培养体系中。当驯化至第五代(矿浆浓度10 g/L)时，菌株表现出稳定的生长动力学与高ORP维持能力，表明其已完成对高毒性底物的生理适应[22]，以此作为后续生物电化学系统(BES)强化浸出的标准接种物。

1.3.2　ORP与pH分析

在各梯度浓度芯片矿浆的驯化过程中，体系的氧化还原电位ORP和pH是反映*A.f*菌生长代谢活性及Fe^{2+}/Fe^{3+}循环效率的直接微观指标。对为期7天的培养周期进行动态监测，结果表明，*A.f*菌成功适应了高浓度的重金属环境。

ORP值主要由体系中Fe^{2+}/Fe^{3+}的浓度比决定。图1(a)显示，随着芯片粉末投加量的增加，体系的初始ORP呈现下降趋势(1 g/L组初始为419.87 mV，10 g/L驯化组为356.90 mV)，这主要是由于芯片中大量还原性金属基体消耗了部分氧化剂所致。在培养的第2天，高浓度组(10 g/L)的ORP仅上升至472.17 mV，低于同期1 g/L组的589.63 mV，表明高浓度重金属对菌体初期的氧化酶活性产生了一定的抑制作用。经过3 d的适应后，10 g/L驯化组的ORP发生跃升并迅速达到598.60 mV，在第6天最终稳定在602.40 mV，与低浓度组(1 g/L组605.23 mV和2.5 g/L组596.47 mV)基本持平。这一结果证实，经过五代梯度驯化后的*A.f*菌克服了10 g/L芯片矿浆的毒性抑制，能够高效催化氧化Fe^{2+}，使体系长期维持在600 mV左右的高氧化还原电位状态。

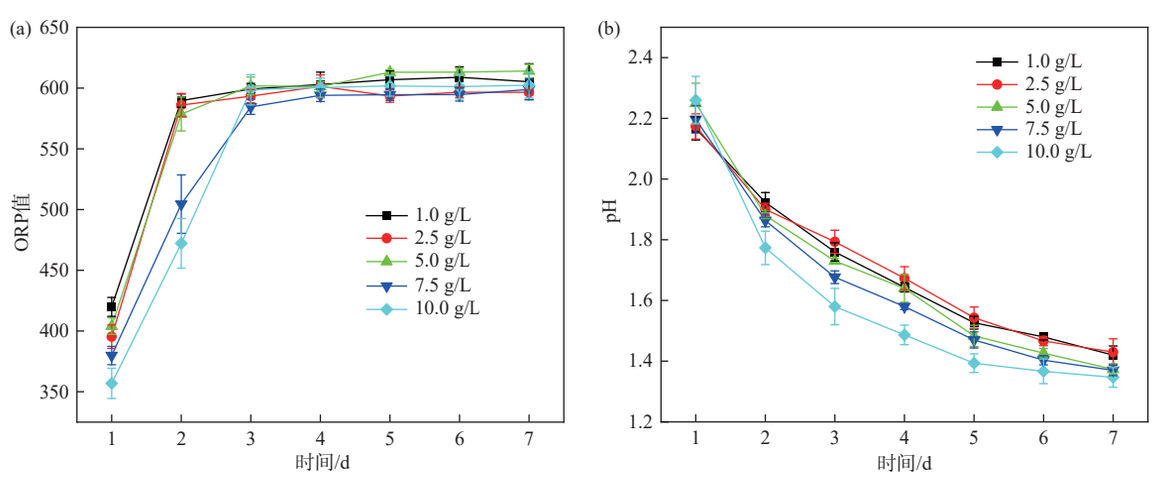


图1　驯化期间氧化还原电位(a)和pH (b)的变化

Fig. 1　Changes of ORP (a) and pH value (b) during acclimation

体系pH的变化反映了游离质子的消耗与次生代谢产物(黄钾铁矾)生成之间的动态平衡。图1(b)显示，各组初始pH均控制在2.17~2.26。随着*A.f*菌指数级增长，体系pH呈现出持续下降趋势。至培养结束(第7天)时，1 g/L组pH降至1.42，而最高浓度驯化组(10 g/L)的pH下降更为剧烈，最终低至1.35。高浓度组更低的终端pH，一方面归因于*A.f*菌催化Fe^{2+}氧化后，高浓度的Fe^{3+}发生强烈的水解及黄钾铁矾沉淀反应释放出大量H^+；另一方面也表明，驯化后的优势菌株具有极强的产酸代谢能力。这种强酸性环境(pH<1.5)不仅能有效防止浸出液中Cu^{2+}、Ni^{2+}等重金属离子发生共沉淀，更有利于维持溶液体系中重金属的游离态与稳定性。

1.4 CNT@Ppy的制备

图2是采用原位化学氧化聚合法与水凝胶交联技术制备复合改性阳极的示意图。首先，将适量吡咯单体加入乙腈-水混合溶剂中超声分散，随后依次加入预处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)及氨基磺酸水溶液，持续超声以形成均匀悬浮体系。将该体系置于冰浴(0~5 ℃)并持续搅拌，缓慢滴加适量$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶液作为氧化剂。密闭反应12 h后，将产物用去离子水和无水乙醇交替抽滤洗涤，于烘箱中50 ℃干燥并研磨，即得CNT@Ppy复合粉末。将适量CNT@Ppy粉末与海藻酸钠于水浴锅中加热混合制成导电浆料，均匀涂布于预处理的石墨棒表面，喷洒0.2 g/L的无水$CaCl_2$溶液，促使其交联固化，将该复合电极置于冰箱–80 ℃预冻2 h后，放入冷冻干燥机中处理48 h，最终获得完整的复合改性阳极。

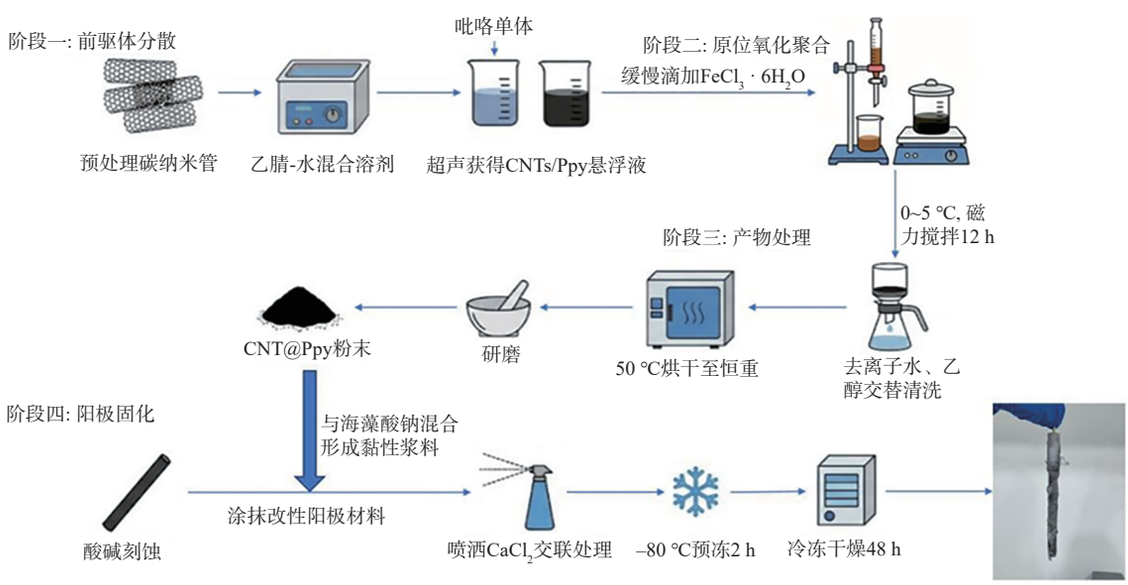


图2 材料制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of material preparation

1.5 BES反应器的构建与运行

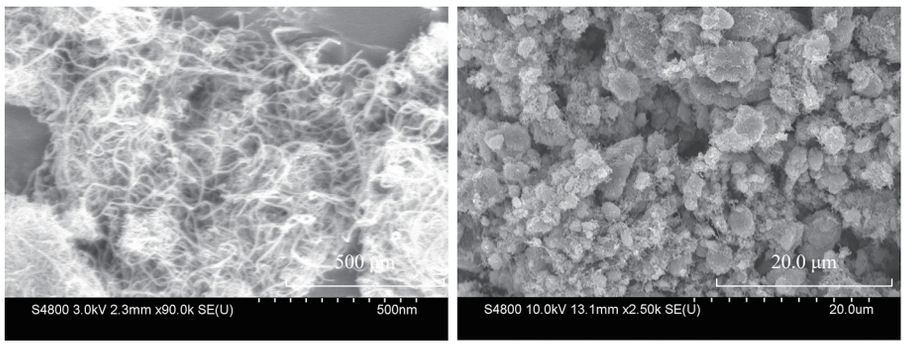
体系构建于定制的150 mL单室玻璃电解池中，其中，填充85 mL pH为2.0的9K培养基，接种15%(体积分数)经过驯化过的活性*A.f*菌种，加入0.2 g芯片粉末。以预处理并经CNT@Ppy复合材料改性的石墨棒(5 mm×100 mm)作为阳极，用于电活性微生物的定殖与界面电子传递，以裸石墨棒作为阴极，以CNT阳极、纯石墨棒GE作为对照阳极，使用红黑电线连接阳极和阴极，外接直流稳压电源，启动电流为10 mA，构成完整闭合电路。每组设置3个平行试验组，在恒温水浴摇床保持30 ℃运行5 d，分别在1、2、3、4、5 d，取上清液1 mL，用1%稀硝酸稀释10倍后，使用0.22 μm滤头过滤，使用ICP-OES测定溶液中Cu、Ni、Cr、Al浓度，计算浸出率。

2 结果与讨论

2.1 CNT@Ppy复合材料的理化表征

2.1.1 CNT@Ppy的形貌分析

由图3可见，原始CNT呈细长弯曲的管状结构，大量纳米管相互缠绕、交织，形成连续的三维导电网络，管束之间保留较多孔隙，有利于电解质渗透及电子传输。经吡咯原位聚合后，CNT@Ppy复合材料的表面形貌发生变化，原有清晰的管状轮廓部分被覆盖，材料整体呈现不规则颗粒和团簇状聚集结构，



(a)CNT形貌　　(b)CNT@Ppy形貌

图3　CNT、CNT@Ppy的SEM图像

Fig. 3　SEM images of CNT and CNT@Ppy

表面粗糙度及结构复杂程度显著增加，并形成一定的粒间孔隙[23]。CNT可作为导电骨架，为复合材料提供连续电子传输通道；Ppy的引入增加了表面活性区域和界面粗糙度。CNT与Ppy复合后，电极表面负载物数量和厚度增加，这种粗糙多孔形貌有利于微生物附着并降低界面电子传递阻力，可为后续电活性生物膜定殖及胞外电子传递提供较有利的材料界面[24]。

2.1.2　CNT@Ppy的XRD分析

XRD衍射图谱(图4)揭示了复合材料的晶体结构演变。原始CNT的曲线在2θ位于26°和43°附近呈现出特征衍射主峰，分别归属于多壁碳纳米管高度有序的石墨化(002)和(100)晶面。经原位化学氧化聚合后，作为高导电骨架的CNT晶体结构在改性过程中未受破坏，CNT@Ppy复合材料保留了上述特征晶面衍射峰。CNT在原位聚合过程中起到了关键的“结构模板”作用，促进了Ppy链在碳管表面的定向吸附与包覆。复合材料在2θ为25.8°和42.8°处出现了衍射峰，分别对应于碳纳米管的(002)和(100)晶面，证明了CNT骨架的成功保留。同时，由于聚吡咯(Ppy)本质上属于无定形聚合物且具有无序的π-π堆叠，无定形Ppy层的包覆或掺杂导致复合材料位于25.8°附近的(002)主峰发生了宽化[25]，衍射角的减小对应着层间距的增大，源于聚吡咯大分子链在碳管表面发生了强烈的π-π共轭堆叠与界面附着。

2.1.3　CNT@Ppy的FTIR分析

傅里叶变换红外光谱(图5)揭示了复合材料在分子层面的结构组成与界面相互作用。纯CNT曲线在3 434 cm^{-1}和1 634 cm^{-1}处表现出吸收峰，分别归属于表面羟基/吸附水的O—H伸缩振动和石墨化sp^2碳骨架的C=C伸缩振动[26]。纯Ppy光谱中展现出典型的聚吡咯指纹特征：3 390 cm^{-1}和3 111 cm^{-1}处分别对应—OH和吡咯环N—H伸缩振动，1 533 cm^{-1}处的C=C伸缩振动，1 411 cm^{-1}处的C—N伸缩振动、1 058 cm^{-1}与1 004 cm^{-1}处的=C—H/N—C形变振动[18]。在CNT@Ppy的光谱中，保留了Ppy的核心特征峰，同时部分峰位和峰形发生变化；这种

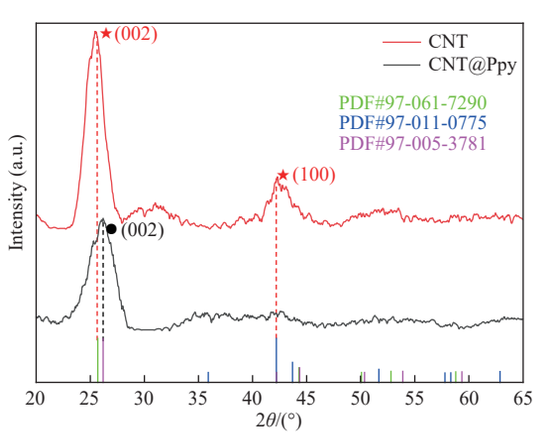


图4　CNT、CNT@Ppy的XRD图谱

Fig. 4　XRD patterns of CNT and CNT@Ppy

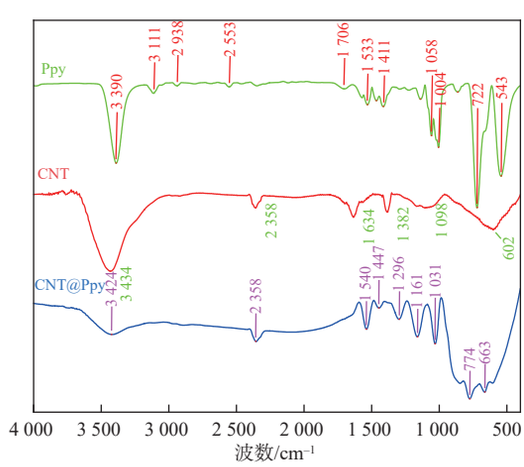


图5　Ppy、CNT和CNT@Ppy的FTIR图谱

Fig. 5　FTIR spectra of Ppy, CNT and CNT@Ppy

变化与Ppy/MWCNT复合体系中报道的π-π非共价相互作用相一致[23]，包括1 540 cm^{-1}处的吡咯环骨架振动、1 447 cm^{-1}处的C—N伸缩振动、1 296 cm^{-1}处的=C—H面内形变，以及663 cm^{-1}处C—H的面外弯曲振动。

2.1.4 CNT@Ppy的BET分析

氮气吸脱附等温线呈现典型的Ⅳ型曲线，并伴随H3型滞后环(图6)，表明CNT@Ppy复合材料具有由一维管状骨架与高分子涂层无序交织形成的狭缝型管间孔隙结构。其比表面积为4.4 m^2/g，尽管该材料的表观物理比表面积较小，但BJH分析显示其平均孔径达到19.98 nm，且孔径分布呈现出大尺寸介孔特征。这种孔径分布远大于溶剂化离子与营养基质的动力学直径，有助于关键电荷载体Fe^{2+}/Fe^{3+}的快速渗透与扩散，从而提升了材料在电化学反应过程中的传质效率[27-28]。同时，这种独特的管间扩散通道配合亲水性Ppy壳层结构，为*A.f*菌的胞外聚合物(EPS)提供了理想物理锚定界面，实现了电活性生物膜的高效定殖。

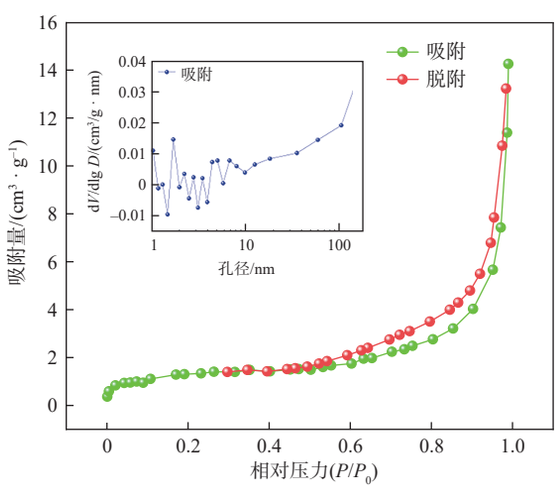


图6 CNT@Ppy的氮气吸脱附测试及孔径分析

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of CNT@Ppy

2.2 改性阳极的电化学性能与生物相容性

2.2.1 阳极材料的循环伏安分析

采用三电极体系进行循环伏安测试，其中，以制备的阳极材料作为工作电极，石墨棒与AgCl电极分别作为对电极与参比电极，扫描电位范围设为–0.5~1.5 V(图7)。纯石墨棒GE、CNT和CNT@Ppy复合电极的电化学行为表现出递进增强的电荷存储特性。3条曲线均显示出宽泛的氧化还原峰，证实了体系的电化学行为主要由法拉第假电容机制主导。

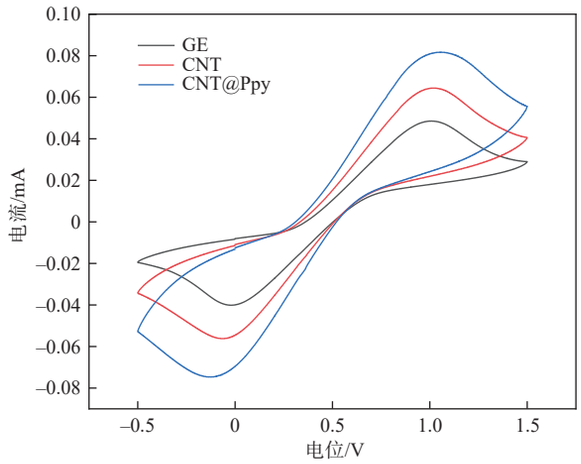


图7 不同阳极材料的循环伏安测试

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of different anode materials

空白GE组的电流较小，表面电化学活性较弱。相比之下，CNT电极的CV积分面积增大，归因于其三维互连的导电网络扩大了电化学活性表面积，从而加速了界面电荷转移。在原位复合Ppy后，CNT@Ppy电极展现出良好的电流响应与最大的CV封闭面积，其还原峰和氧化峰电流分别跃升至约–0.075 mA和+0.080 mA，表明CNT@Ppy复合电极的电荷存储能力增强。CNT导电骨架可改善电子传输并提供稳定的双电层电容贡献，Ppy则提供较高的赝电容活性，二者协同有助于提升复合电极的电容响应与电化学性能[29]。

2.2.2 CNT@Ppy的电化学阻抗分析

EIS Nyquist曲线主要由高频区域的半圆和低频区域的扩散尾组成，分别反映电极/电解液界面的电荷转移过程以及电解质离子的扩散行为。在低频区域，曲线的倾斜程度与离子扩散阻抗及电容储能特性密切相关，越接近垂直方向表明电极具有更接近理想电容器的响应特征以及较弱的扩散极化。高频区域半圆的直径主要对应电荷转移阻抗(R_{ct})，该参数反映电极与电解液界面处电子转移过程的动力学难易程度[30]。三种电极(图8)的Nyquist曲线均表现出高频区域的压缩半圆和低频区域的倾斜扩散尾，说明电极反应过程同时受到界面电荷转移和离子扩散过程控制。GE电极在低频区域表现出更加接近垂直的响应，说明其具有更理想的电容行为和较低扩散极化，然而，GE较大的半圆直径表明其界面电荷转移动力学较慢，限制了整体电化学性能。相比GE和CNT，CNT@Ppy电极具有更小的半圆直径，表明其电荷转移阻抗R_{ct}降低，界面电子传输动力学得到增强。

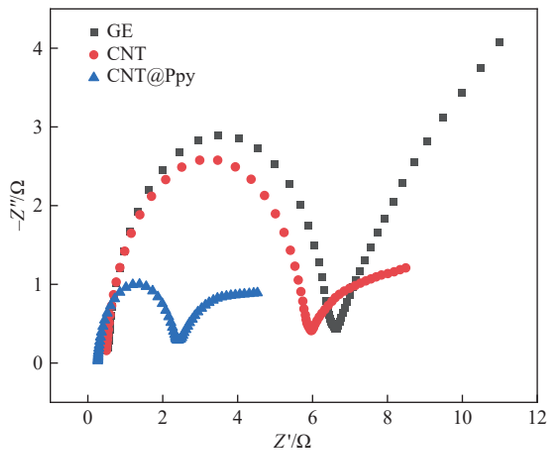


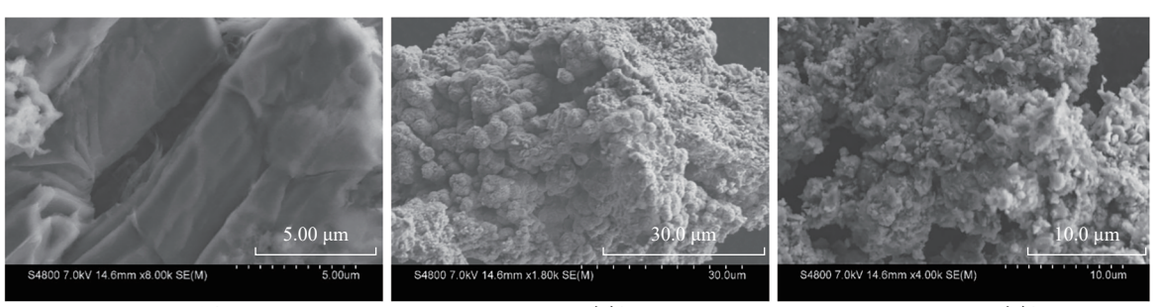
图 8　不同阳极材料的 EIS 测试

Fig. 8　EIS spectra of different anode materials

这主要归因于CNT导电骨架与Ppy活性包覆层之间的协同作用，其中，CNT促进电子快速传输，而Ppy提供丰富的电化学活性位点，并改善电极/电解液界面相互作用，复合体系通过CNT构建连续电子传输网络，以及CNT与Ppy之间的π-π相互作用促进电子离域，从而降低界面电荷转移阻抗[24]。

2.2.3　电极表面生物膜的形貌分析

采用SEM观察BES运行后不同阳极表面的微观形貌。图9(a)为GE组表面形貌，呈现较为致密的片层状和褶皱状结构，整体表面相对平整，较大范围的基底暴露区域表面附着物较少且未形成连续覆盖层，说明未改性石墨阳极对微生物定殖和生物膜形成的促进作用相对有限。图9(b)为CNT组表面形貌，出现较多颗粒状团聚物，表面粗糙程度明显增加，并形成一定数量的凹陷及孔隙结构，增加了阳极表面的潜在附着位点，有利于微生物及其胞外聚合物在电极界面的滞留，但其局部区域存在孔隙和基底暴露，形成的生物膜连续性受到一定限制。图9(c)为CNT@Ppy组阳极表面形貌，呈现多级粗糙结构，大量颗粒状、团簇状附着物覆盖于电极表面，形成较为致密且具有一定孔隙的覆盖层，表明CNT与Ppy复合后构建的粗糙多孔界面能够提供更多附着空间，并有利于形成稳定的“微生物-电极”接触界面。



(a)GE电极　　(b)CNT电极　　(c)CNT@Ppy电极

图 9　BES运行后不同阳极表面的微观形貌

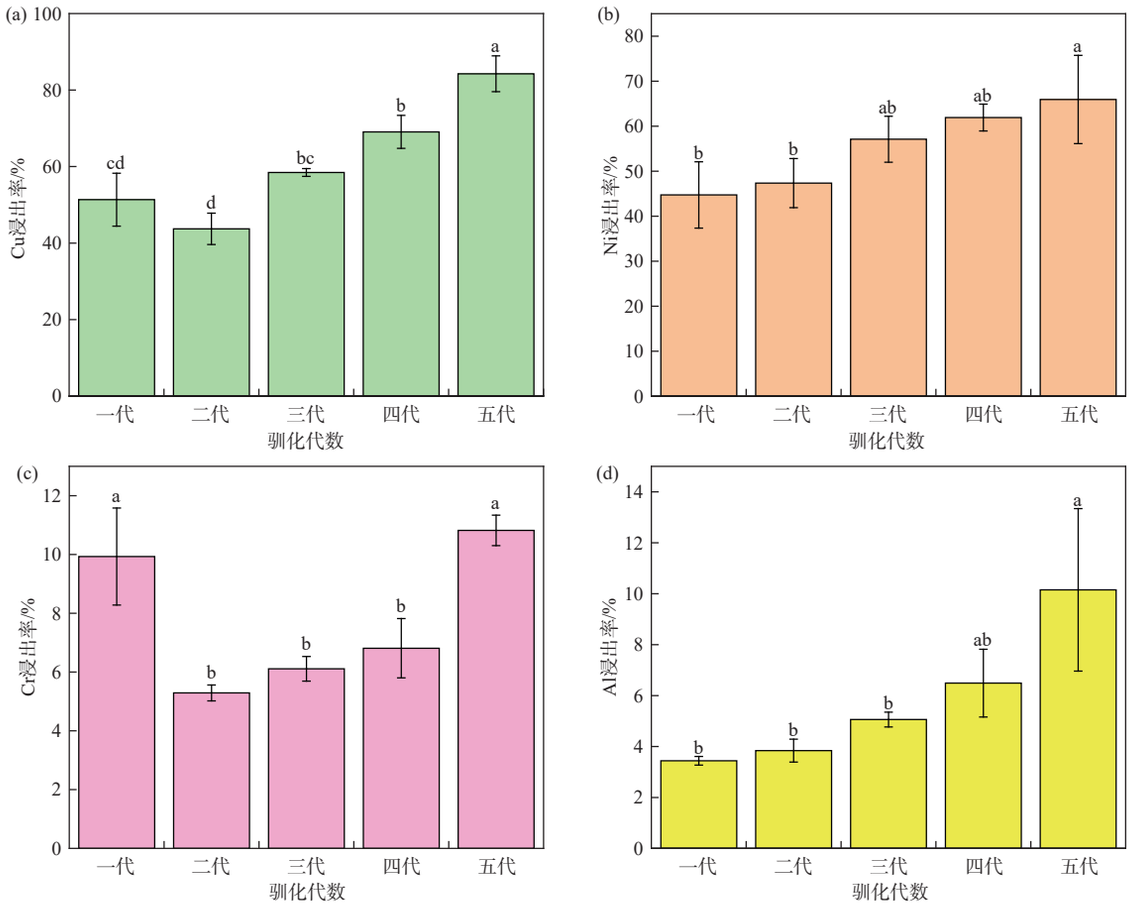
Fig. 9　Surface morphologies of different anodes after BES operation

2.3　驯化菌种对芯片有价金属浸出效果

随着菌株驯化代数的增加(1.0 g/L→2.5 g/L→5.0 g/L→7.5 g/L→10.0 g/L)，各目标金属浸出率总体呈提高趋势，但不同驯化阶段存在一定波动。其中，Cu和Cr在第二代均出现阶段性下降随后进一步驯化逐步恢复并提高，表明不同金属对梯度驯化过程的响应存在差异，多代驯化有效增强了嗜酸微生物对电子受体及金属胁迫环境的适应与催化浸出能力。图10显示，经过连续驯化至第五代后，驯化菌对Cu、Ni、Cr、Al的浸出率分别达到了84.26%、65.93%、10.82%和10.15%。其中，Cu和Ni的浸出率较高且相对于第一代增长幅度大，分别提高了32.91和21.30个百分点。单因素方差分析结果表明，驯化代次对Cu、Ni、Cr和Al浸出率均具有显著影响，其P值均小于0.05。Tukey多重比较显示，Cu第五代浸出率显著高于前四代；Ni第五代显著高于第一、二代，而与第三、四代差异不显著；Cr第一代与第五代差异不显著，但均显著高于第二至第四代；Al第五代浸出率显著高于前三代。作为典型铁氧化微生物菌，*A.f*菌主要通过催化Fe^{2+}氧化生成Fe^{3+}，维持体系氧化能力并促进金属氧化溶出。逐代驯化策略能够提升*A.f*菌对复杂金属环境的适应能力，增强铁氧化活性，从而提高目标金属浸出效率。

2.4　CNT@Ppy联合BES强化芯片有价金属浸出效果

为了探究不同阳极材料在生物电化学系统外接电场作用下对废旧芯片粉末中有价金属的浸出机制，本研究对比了CNT@Ppy/GE(石墨棒)、CNT/GE及GE/GE



注：不同字母表示不同驯化代次间差异(Tukey HSD，$P<0.05$)。

图 10　不同驯化代次下嗜酸氧化亚铁硫杆菌对有价金属的浸出率：(a) Cu; (b) Ni; (c) Cr; (d) Al

Fig. 10　Leaching rates of valuable metals by *A. ferrooxidans* at different domestication generations: (a) Cu; (b) Ni; (c) Cr; (d) Al

不同阳极材料在 10 mA 恒电流驱动下(85 mL 9K 培养基+15 mL 驯化 *A.f* 菌)历时 5 d 的金属浸出率。各试验组对 Ni、Cu、Cr、Al 的浸出率如图 11 所示，阳极材料的界面改性对有价金属的浸出效率具有增强效果，经过 5 d 的电场生物浸出，CNT@Ppy/GE 复合阳极对 4 种目标金属的浸出率均达到了最高值，其中，Cu、Ni、Cr 和 Al 的最终浸出率分别高达 92.76%、79.19%、44.68% 和 53.33%。相较于未修饰的 GE/GE 阳极，CNT@Ppy/GE 组对 Cu、Ni、Cr、Al 的浸出效率分别提升了 14.76、26.89、7.68、6.33 个百分点；与 CNT/GE 阳极相比，其对 Cu、Ni、Cr、Al 的浸出率别提高了 13.76、19.89、6.68 和 8.03 个百分点。Cu 与 Ni 的浸出表现出良好的阳极协同效应。

对于 Cu 而言，CNT@Ppy/GE 组在第 3 至第 5 天

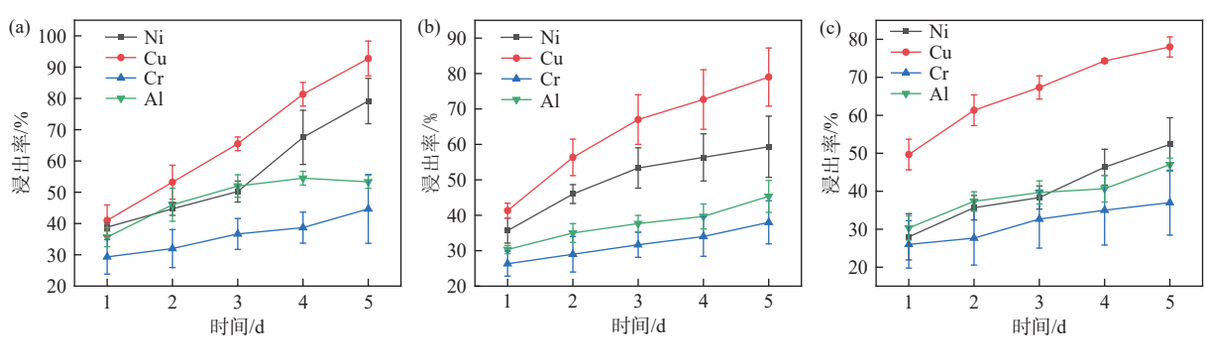


图 11　不同阳极材料的有价金属浸出率：(a) CNT@Ppy/GE; (b) CNT/GE; (c) GE/GE

Fig. 11　Leaching rates of valuable metal with different anode materials: (a) CNT@Ppy/GE; (b) CNT/GE; (c) GE/GE

出现加速趋势，说明Cu浸出主要受后期微生物活化及Fe^{3+}氧化循环控制。结合已有电子废弃物研究推测，不同金属可能以金属态、氧化物或其他稳定基体结合态存在，CNT@Ppy/GE表面形成的稳定生物膜，增强了菌体电子传递效率，Fe^{3+}浓度逐渐升高，第3至第5天，Cu浸出率由65.49%快速提升至92.76%，而未改性GE/GE体系由于电子传递效率较低，Fe^{3+}再生速率不足，Cu浸出低于试验组。Al和Cr的浸出率相对较低，Al的浸出可能受到稳定固相结构及表面钝化的限制，Cr浸出率较低可能与其所在含Cr相具有较高化学稳定性有关，在当前酸性氧化条件下，其溶出受到一定限制，如Cr_2O_3具有较稳定的晶体结构，在酸性体系中的溶解速率相对较低，需要更强氧化条件才能溶解，在强氧化环境下，部分Cr^{3+}还可能进一步氧化，因此，即使CNT@Ppy/GE提高了体系氧化能力，其提升幅度仍低于Cu和Ni。

表1对已有生物浸出相关研究进行了总结，进一步说明复合电极与驯化菌种协同用于电子废弃物多金属浸出的应用潜力。

表1　生物浸出重金属的研究

Table 1　Studies on heavy metals leaching from bio-organic sources

菌种	强化方式	运行时间	浸出效果	参考文献
接种污泥(混合电活性微生物群)	MnO_2/CNTs复合材料改性石墨阳极	500 h	Cu^{2+}去除率98.93%	[16]
A. ferrooxidans	NCNT改性电极	9 d	Cu浸出率99%，较仅接种菌组提高约20%	[21]
A. ferrooxidans	石墨烯催化强化	5 d	Cu浸出率84%，较未添加石墨烯组提高约10%；优化条件下Cu浸出率91.8%	[31]
A. ferrooxidans	Fe_3O_4-GO改性阳极	7 d	Zn、Cu、Pb、Cd、Cr浸出率分别为89.0%、85.89%、66.30%、77.89%、40.63%	[32]
A. ferrooxidans、*A. acidophilum*	混合菌协同浸出	18 d	Cu、Zn、Ni、Pb浸出率分别为96.0%、94.5%、75.0%、74.5%	[33]
A. ferrooxidans、*A. thiooxidans*	混合菌协同浸出	10 d	Cu、Ni、Zn、Al浸出率分别为94%、89%、88%、59%	[34]
Shewanella oneidensis MR-1	稻糠改性阳极、Cu催化剂改性阴极	12 d	Cr(Ⅵ)去除率最高达到99.38%	[35]

2.5　浸出体系机理分析

CNT@Ppy/GE阳极对Cu、Ni、Cr和Al表现出不同程度的浸出强化效果，这主要与金属在废旧芯片粉末中的赋存形态、电化学活性以及*A.f*菌介导的氧化浸出机制有关。在外加电场作用下，CNT@Ppy以较高的电子传输能力和结构，为*A.f*菌的附着、生物膜形成以及胞外电子传递提供了更加稳定的界面环境，从而促进Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原循环，提高体系氧化能力。碳纳米管修饰电极能够通过增加电极比表面积和改善电子传递效率，加速*A.f*菌对Fe^{2+}的利用，提高Fe^{3+}生成速率，并进一步促进金属氧化溶解过程，而改性材料本身并不直接参与金属浸出反应[21]。*A.f*菌在适宜的酸性(H^+)和好氧(O_2)环境下，将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}：

$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+\rightarrow 4Fe^{3+}+2H_2O \tag{2}$$

Fe^{3+}攻击金属硫化物(MS)，释放金属离子(M^{2+})并生成单质硫(间接氧化)：

$$MS+2Fe^{3+}\rightarrow M^{2+}+2Fe^{2+}+S^0 \tag{3}$$

细菌直接附着在粉末颗粒表面，将重金属硫化物直接氧化为可溶性金属硫酸盐：

$$MS+2O_2\rightarrow M^{2+}+SO_4^{2-} \tag{4}$$

粉末中的金属单质(M)与硫酸铁发生氧化还原反应，生成可溶性的金属硫酸盐(MSO_4)，同时Fe^{3+}被还原为Fe^{2+}以供细菌再次利用[34]：

$$M+Fe_2(SO_4)_3\rightarrow MSO_4+2FeSO_4 \tag{5}$$

直接浸出下*A.f*菌通过胞外聚合物(EPS)介导在芯片颗粒表面附着，形成局部反应微环境，Fe^{3+}及酸性条件共同促进颗粒表面金属相氧化溶解；间接浸出下*A.f*菌持续将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}，再生的Fe^{3+}作为氧化剂参与金属溶出，反应生成的Fe^{2+}重新进入铁循环。长时间浸出过程中Fe^{3+}可能与培养基中的K^+、SO_4^{2-}发生反应生成黄钾铁矾类沉淀[36]：

$$K^++3Fe^{3+}+2SO_4^{2-}+6H_2O\rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6+6H^+ \tag{6}$$

该沉淀可能覆盖芯片粉末表面，降低Fe^{3+}与金属之间的接触效率，从而限制后期浸出速率，黄钾铁矾类矿物形成会消耗体系中的Fe^{3+}并形成表面阻碍层，是影响金属浸出的重要因素。

3 结论

本研究构建了一种基于CNT@Ppy复合改性阳极联合嗜酸氧化亚铁硫杆菌的生物电化学系统。通过耦合微生物代谢、电化学调控与纳米材料催化,改善传统生物浸出技术在处理废旧芯片时面临的浸出缓慢、重金属毒性抑制及氧化剂再生受限等问题,实现有价金属的高效浸出。

1)梯度驯化提高了*A.f*菌对高浓度废旧芯片粉末环境的适应能力,克服了高浓度金属离子的毒性应激,驯化阶段Cu、Ni、Cr和Al浸出率分别达到84.26%、65.93%、10.82%和10.15%。

2)CNT@Ppy改善了阳极界面的电化学性能和微生物相容性。在接电运行5 d后,对Cu、Ni、Cr和Al的浸出率分别提升至92.76%、79.19%、44.68%和53.33%。未修饰的纯石墨棒(GE)组对应浸出率为78.0%、52.3%、37.0%和47.0%;碳纳米管修饰(CNT)组的浸出率分别为79.0%、59.3%、38.0%和45.3%。

3)碳纳米管具有优异的导电网络结构,聚吡咯具有丰富的π电子共轭结构和较高的电化学活性,二者协同构建了有利于微生物附着和胞外电子传递(EET)的导电界面,从而促进了*A.f*菌在阳极表面的定殖,并增强了体系中的电子迁移效率。

参考文献

[1] Zhang Lingen, Xu Zhenming. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 19-36.

[2] Baldé C P, Kuehr R, Yamamoto T, et al. Global e-waste monitor 2024[R]. Geneva; Bonn: International Telecommunication Union (ITU); United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), 2024.

[3] Jadoun S, Chinnam S, Jabin S, et al. Recovery of metals from e-waste: facts, methods, challenges, case studies, and sustainable solutions[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2025, 12(1): 8-24.

[4] Phogat P, Kumar S, Wan M. A scientometrics study of advancing sustainable metal recovery from e-waste: processes, challenges, and future directions[J]. RSC Sustainability, 2025, 3(6): 2434-2454.

[5] Sani S A, Haris A M. A microbial technology approach using bioleaching for low grade metals extraction: a review[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022, 1103(1): 012019. DOI: 10.1088/1755-1315/1103/1/012019.

[6] Thakur P, Kumar S. Metallurgical processes unveil the unexplored "sleeping mines" e-waste: a review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(26): 32359-32370.

[7] Wang Jie, Zhang Yingyi, Yu Laihao, et al. Effective separation and recovery of valuable metals from waste Ni-based batteries: a comprehensive review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135767. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135767.

[8] Yaashikaa P R, Priyanka B, Kumar P S, et al. A review on recent advancements in recovery of valuable and toxic metals from e-waste using bioleaching approach[J]. Chemosphere, 2022, 287: 132230. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132230.

[9] Vipra J A M, Sudha K J. The future of lithium-ion battery recycling: a review of cutting-edge technologies[J]. International Journal of Innovative Science and Research Technology, 2024, 9(12): 1546-1556.

[10] Thapa B S, Kim T, Pandit S, et al. Overview of electroactive microorganisms and electron transfer mechanisms in microbial electrochemistry[J]. Bioresource Technology, 2022, 347: 126579. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126579.

[11] Wu Yichao, Jing Xinxin, Gao Chunhui, et al. Recent advances in microbial electrochemical system for soil bioremediation[J]. Chemosphere, 2018, 211: 156-163.

[12] Cai Teng, Meng Lijun, Chen Gang, et al. Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: a review[J]. Chemosphere, 2020, 248: 125985. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125985.

[13] Hindatu Y, Annuar M S M, Gumel A M. Mini-review: anode modification for improved performance of microbial fuel cell[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 236-248.

[14] Dey N, Samuel G V, Raj D S, et al. Nanomaterials as potential high performing electrode materials for microbial fuel cells[J]. Applied Nanoscience, 2023, 13(4): 2625-2640.

[15] Chiranjeevi P, Patil S A. Strategies for improving the electroactivity and specific metabolic functionality of microorganisms for various microbial electrochemical technologies[J]. Biotechnology Advances, 2020, 39: 107468. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2019.107468.

[16] Zhou Jun, Zhang Haonan, Zuo Tong, et al. Enhanced copper-containing wastewater treatment with MnO_2/CNTs modified anode microbial fuel cell[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 159: 157-167.

[17] Fan Liping, Zhao Yidan. Improvement of remediation ability of copper-contaminated soil by plant microbial fuel cell based

on PANI-PDA anode modification[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2025, 20(6): 101009. DOI: 10.1016/j.ijoes.2025.101009.

[18] Batool F, Miran W, Ahmed M, et al. Impact of polypyrrole/MXene modified anode on bioelectricity generation in microbial fuel cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2025, 55(7): 1925-1935.

[19] Farbod M, Elahi asl E, Shojaeenezhad S S. Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube nanocomposite as a high-performance material for supercapacitors' electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53(8): 1623-1630.

[20] 刘姝睿, 吴雪娥, 王远鹏. 纳米材料介导微生物胞外电子传递过程的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(7): 3576-3589.
Liu Shurui, Wu Xue'e, Wang Yuanpeng. Progress in nanomaterials mediated microbial extracellular electron transfer[J]. CIESC Journal, 2021, 72(7): 3576-3589.

[21] Gu Weihua, Bai Jianfeng, Dong Bin, et al. Enhanced bioleaching efficiency of copper from waste printed circuit board driven by nitrogen-doped carbon nanotubes modified electrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 324: 122-129.

[22] 王景伟, 代双艳, 顾卫华, 等. 多级驯化嗜酸菌淋滤电子废弃物拆解地土壤重金属的效果[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(1): 283-289.
Wang Jingwei, Dai Shuangyan, Gu Weihua, et al. Effect of multistage domestication of the *Acidophilic thiobacillus* in bioleaching heavy metals from soils in the electronic garbage dismantling areas[J]. Journal of Safety and Environment, 2019, 19(1): 283-289.

[23] Zhu Ping, Lian Junjie, Liu Yunchun. Optimization of the electrodeposition process of a polypyrrole/multi-walled carbon nanotube fiber electrode for a flexible supercapacitor[J]. RSC Advances, 2022, 12(28): 18134-18143.

[24] Wang Yuyang, Hu Guangxu, Dong Jing, et al. Improving microbial fuel cell performance using porous capacitive composite bioanode materials with energy storage function[J]. Coatings, 2023, 13(8): 1322. DOI: 10.3390/coatings13081322.

[25] Lee K S, Kim J Y, Park J, et al. Two-dimensional heterostructure of PPy/CNT-E. coli for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Materials, 2022, 15(17): 5804. DOI: 10.3390/ma15175804.

[26] El-Aassar M R. Fabrication and adsorptive performance of carbon nanotube/polypyrrole@poly (acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for sustainable removal of methyl orange dye from aqueous media[J]. ACS Omega, 2026, 11(4): 5813-5829.

[27] Shehzad H, Chen Jiaai, Shuang Mengting, et al. Fabrication of an efficient hierarchical mesoporous 2D-MoS_2/CNT/polypyrrole based composite electrodes for competitive and selective U^{6+} removal using capacitive deionization: mechanistic evaluation through cyclic voltammetry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 680: 132637. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132637.

[28] Chen Yuan, Zhao Zhiwei, Li Songjie, et al. Fabrication of 3D graphene anode for improving performance of miniaturized microbial fuel cells[J]. 3 Biotech, 2022, 12(11): 302. DOI: 10.1007/s13205-022-03335-8.

[29] Jia Qian, Li Wenqing, Wang Kai, et al. Polypyrrole wrapped-carbon nanotube composites with self-assembled core-shell structure for high-performance flexible supercapacitors[J]. Polymer Composites, 2024, 45(15): 14111-14122.

[30] Jia Yun, Ma Dong, Wang Xuyun. Electrochemical preparation and application of PANI/MWNT and PPy/MWNT composite anodes for anaerobic fluidized bed microbial fuel cell[J]. 3 Biotech, 2019, 10(1): 3. DOI: 10.1007/s13205-019-1950-y.

[31] Gu Weihua, Bai Jianfeng, Dong Bin, et al. Catalytic effect of graphene in bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 172-178.

[32] Yilahamu A, Wu Xuewen, Wang Xiaonuan, et al. Bioremediation of high-concentration heavy metal-contaminated soil by combined use of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and Fe_3O_4-GO anodes[J]. Toxics, 2025, 13(11): 959. DOI: 10.3390/toxics13110959.

[33] Priya A, Hait S. Biometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards using pure and mixed strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium acidophilum*[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 143: 262-272.

[34] Arslan V. Bacterial leaching of copper, zinc, nickel and aluminum from discarded printed circuit boards using acidophilic bacteria[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2021, 23(5): 2005-2015.

[35] Darmawan R, Juliastuti S R, Hendrianie N, et al. Effect of electrode modification on the production of electrical energy and degradation of Cr(Ⅵ) waste using tubular microbial fuel cell[J]. AIMS Environmental Science, 2022, 9(4): 505-525.

[36] 周祎, 王军, 刘洋, 等. 嗜酸铁氧化细菌生物矿化研究进展及其应用[J]. 生物学杂志, 2024, 41(3): 69-76.
Zhou Yi, Wang Jun, Liu Yang, et al. Research progress and application in biomineralization of acidophilic iron-oxidizing bacteria[J]. Journal of Biology, 2024, 41(3): 69-76.

CNT@Ppy Modified Anodes Combined with *Acidithiobacillus Ferrooxidans* to Enhance the Leaching of Valuable Metals from Waste Chips

Guo Zibo, Zhang Shijie, Gu Weihua, Wang Xiaonuan, Peng Shengjuan, Bai Jianfeng
(School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: To address the relatively slow bioleaching rate of waste computer chips and the inhibition of bacterial activity caused by high concentrations of metals, a bioelectrochemical system combining a carbon nanotube-polypyrrole (CNT@Ppy) modified anode with *Acidithiobacillus ferrooxidans* was constructed. The bacterial strain was acclimated by a stepwise concentration-increase method, and three anode groups, including CNT@Ppy, CNT, and pure graphite electrode (GE), were established to compare the leaching performance of Cu, Ni, Cr, and Al under different anode conditions. The experimental design focuses on evaluating whether bacterial acclimation can improve tolerance to a high-metal environment and whether CNT@Ppy modification can further enhance the leaching performance of the four target metals. During the acclimation stage, the leaching efficiencies of Cu, Ni, Cr, and Al reach 84.26%, 65.93%, 10.82%, and 10.15%, respectively. The acclimation results indicate that the stepwise concentration-increase strategy improve the adaptability of the bacterial strain to a high-metal environment. After electrical operation, the CNT@Ppy group exhibits the highest leaching efficiencies for all four target metals. The leaching efficiencies of Cu, Ni, Cr, and Al in the CNT@Ppy group reach 92.76%, 79.19%, 44.68%, and 53.33%, respectively. In comparison, the corresponding leaching efficiencies in the CNT group are 79.00%, 59.30%, 38.00%, and 45.30%, while those in the GE group are 78.00%, 52.30%, 37.00%, and 47.00%, respectively. Thus, the CNT@Ppy-modified anode consistently produces higher leaching efficiencies than both the CNT-modified anode and the unmodified graphite electrode for Cu, Ni, Cr, and Al. In particular, the CNT@Ppy group increases the leaching efficiencies of Cu and Ni to 92.76% and 79.19%, respectively, and also improves the leaching of Cr and Al to 44.68% and 53.33%, showing an overall enhancement in the leaching performance of the four metals. The improved performance of the CNT@Ppy group is associated with the complementary characteristics of CNT and polypyrrole. The highly conductive network formed by CNT provides favorable conditions for electron transfer and microbial attachment, whereas the abundant π-conjugated electronic structure of polypyrrole further improves electron transport at the anode interface. The combination of concentration-gradient acclimation and CNT@Ppy anode modification therefore improves the adaptability of *A. ferrooxidans* to a high-metal environment and enhances the leaching of valuable metals from waste computer chips. Overall, the CNT@Ppy composite anode exhibits better leaching performance than the CNT and GE anodes and provides a potential electrode-material design strategy for the green and efficient recovery of valuable metals from electronic waste.

Key words: carbon nanotubes; polypyrrole; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; bioleaching; valuable metals

Received date: 2026-08-13 **Revised date:** 2026-09-08 **Accepted date:** 2026-09-09

Foundation item: Project(42571076) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(23DZ1201503) supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality

First author: Guo Zibo; Tel: +86-18944156773; E-mail: 18944156773@163.com

Corresponding author: Bai Jianfeng; Tel: +86-13918386453; E-mail: jfbai@sspu.edu.cn