



聚合物改性阳极在微生物燃料电池产电及钴浸出中的应用

孙 扬, 刘维平

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 常州 213001)

摘 要: 通过电化学聚合法将苯胺和噻吩单体沉积到阳极碳纸表面制成聚合物改性碳纸, 以此为阳极构建双室微生物燃料电池, 研究其产电性能以及阴极钴的浸出情况。结果表明: 聚苯胺改性碳纸和聚噻吩改性碳纸的最大输出电压为 0.742 和 0.823 V, 是未改性碳纸的 1.29 和 1.44 倍, 最大功率密度为 14137.6 和 19360 mW/m², 是未改性碳纸的 1.26 和 1.73 倍, 产电能力有了较大提高; 从阴极钴的浸出情况看, 聚噻吩改性碳纸的效果最好, 其库伦效率、Co(III)浸出率及平均浸出速率分别为 54.2%、68.5%和 2.78 mg/(L·h), 是未改性碳纸的 1.33、2.03 和 1.63 倍。

关键词: 微生物燃料电池; 阳极改性; 产电性能; 钴浸出; 废锂电池

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1084-07

中图分类号: TQ150.9

文献标志码: A

锂离子电池具有能量密度高、寿命长、体积小、质量轻、应用范围广等特点, 被广泛应用于电子产品、汽车、航空航天等领域。受电子产品更新换代周期小和锂离子电池使用寿命短等方面的影响, 近年来产生了大量的废锂电池^[1]。钴是锂离子电池正极材料的重要成分, 很多研究人员对如何无害化处理废锂电池并回收废锂电池中的钴进行了大量研究, 研究者通过对锂离子电池正极材料的破碎分选得到含钴酸锂的材料^[2], 进一步通过酸浸、碱浸及生物浸出等方法实现钴酸锂的浸出^[3]。CHEN 等^[4]采用草酸将钴酸锂沉淀成草酸钴沉淀分离。CONTESTABILE 等^[5]采用 NaOH 溶液浸出钴酸锂得到了氢氧化钴沉淀。徐筱群等^[6]采用电解剥离-生物质酸浸钴酸锂, 最后回收钴, 钴的沉淀率达到了 92%。然而这些方法需要消耗大量的酸和碱等化学试剂, 成本较高, 也会带来二次污染等问题^[7-8]。微生物燃料电池(MFC)是一种利用微生物为催化剂, 将燃料中的化学能转化为电能的生物反应器。MFC 阳极能降解有机废水, 阴极能还原许多重金属离子并加以回收, 整个系统还可以产生电能^[9]。近年来, 微生物燃料电池在废水处理和金属回收等领域受到了广泛关注, 有研究者开始将微生物燃料电池应用到钴酸锂的浸出中, 并取得了一定的成就^[10]。然而, 由于

MFC 输出电压以及功率密度偏低, 所以使得 MFC 阴极钴酸锂的浸出率不高, 在一定程度上限制了 MFC 大规模范围的使用。

阳极是影响 MFC 产电性能的重要部位之一, 阳极的材料和结构影响电极表面的电子传递速率及微生物的活性, 也是影响 MFC 产电大小的重要因素^[11]。许多学者致力于微生物燃料电池的电极改性, 通过改变材料表面的物理化学状态来提高 MFC 系统的产电性能^[12]。近几年, 聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等导电聚合物由于其有着良好的电化学活性、化学稳定性及生物相容性^[13]而被广泛应用于 MFC 的电极改性中^[14]。ZHAO 等^[15]合成了羟基化和胺化聚苯胺纳米网状结构材料, 并将其用作 MFC 阳极, 增大了 MFC 的输出电压。LIU 等^[16]通过制备聚苯胺改性阳极和聚乙烯改性阳极, 并应用于 MFC 中, 实验结果表明, 改性后的 MFC 的最大功率密度分别是未改性的 1.35 和 1.18 倍。陈黎等^[17]采用界面聚合法制备了聚 3,4-乙撑二氧噻吩/二氧化锰(PE-DOT/MnO₂)纳米复合物, 孔隙结构、比表面积以及电化学性能均得到了提高。电化学聚合法是一种不需要催化剂, 在含有电解液的电解池中通过施加电压进行电解, 使单体发生聚合从而沉积在电极表面的过程, 通过控制电压可以直接调整沉积膜厚

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20131133); 常州市科技计划(国际科技合作)项目(CZ20170020); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX18-0997)

收稿日期: 2019-05-24; **修订日期:** 2019-09-20

通信作者: 刘维平, 教授, 博士; 电话: 0519-86953269; E-mail: weiping@jsut.edu.cn

度^[18]。

本文利用电化学工作站, 采用电化学聚合法直接把苯胺和噻吩单体沉积到碳纸表面, 制备聚合物改性阳极, 将其应用到 MFC 浸出废锂电池正极材料钴酸锂中, 考察 MFC 的产电性能以及阴极钴酸锂的浸出情况。本研究操作条件温和、工艺流程简单、不产生二次污染、同时不需要提供额外的电能、浸出过程不需要投入其他的化学浸出试剂, 并且成功将聚合物改性电极同钴浸出相结合, 是一种节能环保的废锂电池处理方法。

1 实验

1.1 实验装置

图 1 所示为实验中构建的 MFC 装置示意图。由图 1 可知, 采用有机玻璃制成双室微生物燃料电池, 左侧为阳极室, 右侧为阴极室, 阳极室和阴极室的有效容积均为 500 mL, 双室之间通过质子交换膜连接; 阳极极板分别采用碳纸、聚苯胺改性碳纸和聚噻吩改性碳纸, 阴极极板为负载钴酸锂的碳纸。阴极和阳极通过导线相连, 中间接上一个 500 Ω 定值电阻; 电阻两侧接入到数据采集卡, 数据采集卡并联在电池两端并通过 USB 接口与计算机连接。

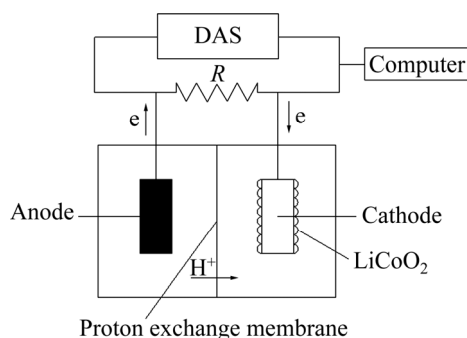


图 1 MFC 装置示意图

Fig.1 MFC device schematic diagram

1.2 实验材料与方法

MFC 阳极接种物来源于城市污水处理厂的脱水污泥: 含水率 72%。添加培养驯化液, 脱水污泥与驯化液比例为 1:1, 经氮气脱氧后与接种物在常温 25 $^{\circ}\text{C}$ 、阴暗、厌氧的环境下驯化 6~8 d 得到阳极菌种, 保存备用。其中培养驯化液组成成分如下: 0.38 g/L 蔗糖, 0.21 g/L 磷酸二氢钾, 0.21 g/L 磷酸氢二钾, 0.12 g/L 柠檬酸三胺, 0.07 g/L 氯化钠, 0.4 g/L 氯化铵, 0.4 g/L 氯化镁, 0.12 g/L 氯化钙。

阳极底物采用 2 g/L 乙酸钠。阳极菌种与阳极底物按照体积比 1:3 进行配比: 100 mL 接种污泥, 300 mL 乙酸钠。另加入 100 mL 营养液, 营养液成分与驯化液相同。反应开始时, 产电菌在阳极室代谢氧化乙酸钠, 同时释放电子和质子, 电子由电子媒介体传递到阳极, 并通过外电路传递到阴极, 由此产生电流, 同时质子通过质子交换膜到达阴极室, 在阴极室和电子、氧气反应生成水, 从而实现电池内电荷的传递。

阴极溶液为 500 mL 质量浓度为 4 g/L 的 NaCl 溶液。实验采用美国杜邦质子交换膜(型号为 Nafion117-40 $\times$ 40), 首先将其泡在双氧水中处理 1 h, 取出后浸泡在去离子水中浸泡 20~40 min, 再泡在稀硫酸中, 置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中处理 1 h, 将膜取出后浸泡在去离子水中备用。

实验选取厚度 0.2 cm 的 6 cm $\times$ 6 cm 碳纸作为阳极材料, 将其放置于质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液中浸泡 20~40 min, 去除其表面杂质, 然后用去离子水反复冲洗其表面, 直至表面 pH 不再变化为止(6.8~7), 最后将碳纸置于真空干燥炉干燥后备用。

1) 聚合物改性阳极的制备: 取预处理后的碳纸作为基底改性电极, 放入 1 mol/L 浓硫酸酸化水溶液中, 电解液为 0.5 mol/L 的苯胺溶液; 通过电化学聚合的方法(扫描速率 50 mV/s, 聚合电位 -0.1~1.0 V, 扫描圈数 20 圈), 在碳纸表面沉积聚苯胺, 制得聚苯胺改性碳纸, 记为 PANI 改性碳纸。将上述苯胺单体换成 0.5 mol/L 的噻吩溶液, 在相同电化学条件下制备聚噻吩改性碳纸, 记为 PTh 改性碳纸。

2) 负载钴酸锂阴极的制备: 将 0.5 g 钴酸锂粉末与 4 mL 质量分数为 30% 的聚四氟乙烯乳液混合并在超声波下搅拌浸渍形成粘稠状物质, 将所述粘稠状物质均匀涂抹在经过预处理的碳纸的表面并烘干, 即得负载钴酸锂颗粒的碳纸。

当 MFC 启动完成并且输出电压达到稳定后, 测试极化曲线, 记录数据后将装置阳极和阴极通过导线相连, 并且外接一个 500 Ω 的定值电阻; 整个系统在常温常压下运行, 阳极处于厌氧状态。

1.3 分析测试方法

采用扫描电子显微镜技术(SEM)^[19](荷兰 Philips XL-30 型)表征阳极材料表面微生物附着情况及微观形貌; 采用电化学工作站(瑞士万通 Autolab 系列)测定阳极材料的循环伏安曲线; 采用红外光谱^[20](北京北分瑞利 NIR-800 型)分析阳极材料表面的官能团; 采用

数据采集器(北京启创莫非电子科技有限公司 MPS-010602 型)采集 MFC 的输出电压, 每 10 s 导入一次数据并记录保存, 当 MFC 输出电压达到稳定后, 采用稳态放电法测定 MFC 极化曲线和表观内阻^[21]; 采用原子吸收光谱仪^[22](深圳瑞盛科技有限公司 SDA-100 型)测定溶液中 Co(II) 浓度。相关参数计算方法如下。

1) 电流密度 J 和功率密度 P

$$J = \frac{I}{A} \quad (1)$$

$$P = \frac{I^2 R}{A} \quad (2)$$

式中: I 为实验所测输出电流, A; A 为阳极材料的表面积, m^2 ; R 为实验选用的外电阻, Ω 。

2) 阴极库伦效率 E_C 指还原 Co(III) 消耗的电量占阴极接受电量的比例

$$E_C = \frac{Q_{\text{Co}}}{Q_{\text{EX}}} = \frac{k_{\text{Co}} \times \rho_{t, \text{Co(II)}} \times 0.001 \times V \times F}{M_{\text{Co}} \times \int_0^t I dt} \quad (3)$$

式中: Q_{Co} 为还原 Co(III) 消耗的电量, C; Q_{EX} 为电路中产生的电量, C; k_{Co} 为每摩尔 Co(III) 还原为 Co(II) 需要的电子数, 1 mol/mol; $\rho_{t, \text{Co(II)}}$ 为 MFC 运行 t 时间后 MFC 阴极液中 Co(II) 的浓度, mg/L; 0.001 为量纲换算, mg/g; V 为微生物燃料电池阴极室的有效体积, L; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; M_{Co} 为 Co 的摩尔质量, 59 g/mol; t 为时间, h; I 为时间 t 下的电流, A。

3) 阴极 Co(III) 浸出率 η_{Co}

$$\eta_{\text{Co}} = \frac{\rho_{t, \text{Co(II)}} \times V}{1000 \times V} \times 100\% \quad (4)$$

式中: V 为微生物燃料电池阴极室的有效体积, L; 1000 为阴极钴酸锂初始浓度, mg/L。

4) 阴极 Co(III) 平均浸出速率 v_{Co}

$$v_{\text{Co}} = \frac{\rho_{t, \text{Co(II)}}}{t} \quad (5)$$

式中: v_{Co} 为 Co(II) 的平均浸出速率, mg/(L·h)。

2 结果与讨论

2.1 电极表面形貌

为了更直观地说明三种电极在微观形貌上的差异, 采用 SEM 对电极表面进行观察, 结果如图 2 所

示。从图 2 可以明显地看出, 碳纸和其他两种聚合物改性阳极的形貌差别较大; 未改性碳纸表面粗糙度较小, 褶皱度不高, 较为光滑, 附着的微生物较少, 而 PANI 改性碳纸表面因为苯胺的聚合使得褶皱度变高, 突起或膨胀, 更有利于微生物的附着; PTh 改性碳纸在电沉积后表面也趋向褶皱化, 并且产生了大量的聚噻吩颗粒, 粒径大小在 $(10 \pm 2) \mu\text{m}$ 左右。由于噻吩颗粒的堆叠使得电极比表面积大大增加, 也证实了在电化学聚合条件下 PTh 改性碳纸得到了成功制备。

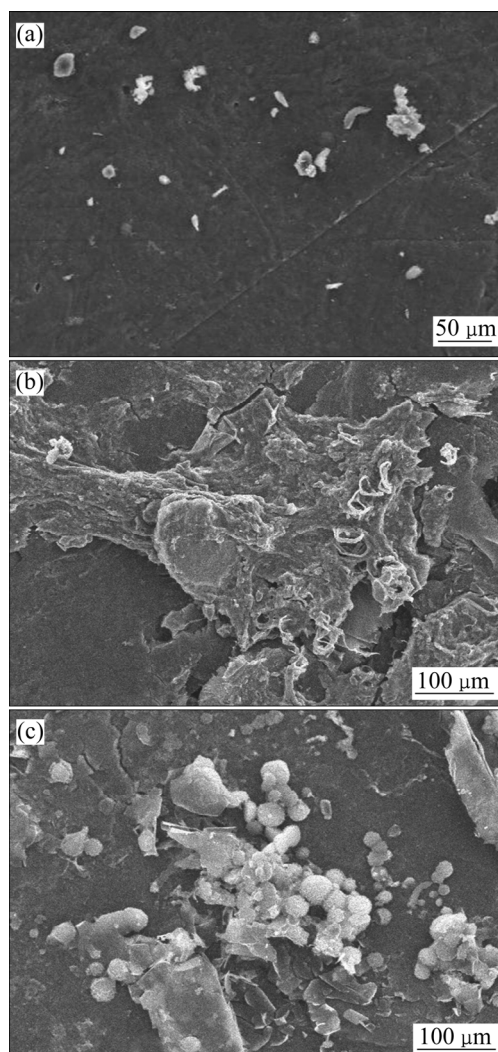


图 2 阳极表面的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of anode surface: (a) Carbon paper; (b) PANI anode; (c) PTh anode

2.2 循环伏安曲线

将碳纸、PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸分别作为阳极, 碳纤维电极为阴极, 饱和甘汞电及作为参比电极, 电压范围 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$, 以 0.1 V/s 的扫描速度, 测试电池的伏安特性曲线。根据 CV 曲线围成的面积

可以直观地判断电极的电化学性能以及电容的大小。面积越大, 电极活性越高, 电容越大。比较图 3 中三者 CV 曲线可以看出, 未改性碳纸 CV 曲线围成的面积最小, 改性后对应的 CV 曲线围成的面积有了明显增大, 其中 PTh 改性碳纸 CV 曲线围成的面积最大。这说明在改性条件下, 单体通过电化学聚合到电极表面, 使得表面的活性物质增多, 加快电子传递速率, 增大了阳极的电化学性能, 提高了电池的电容, 从而提高系统的产电性能。

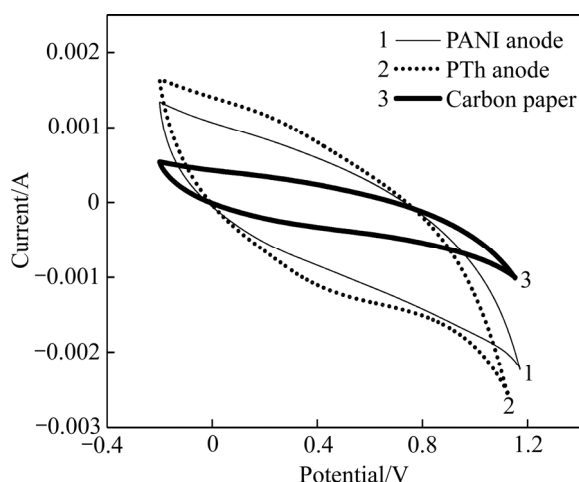


图 3 不同阳极的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of different anodes

2.3 红外光谱

PANI 改性碳纸的 FTIR 曲线如图 4(a)所示, 其中 3450 cm^{-1} 附近存在 N—H 的伸缩振动峰, 1640 cm^{-1} 左右存在一个吸收峰, 是聚苯胺链上醌式环中的 C=N 伸缩振动, 1010 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 附近处的吸收峰则与苯胺的 C—H 面内的弯曲振动峰对应。PTh 改性碳纸的 FTIR 曲线如图 4(b)所示, 其中 3410 cm^{-1} 附近存在吸收峰是游离 O—H 基的伸缩振动吸收峰; 2920 cm^{-1} 处的波峰是由于羟基化合物的缔合现象使得 O—H 基的伸缩振动吸收峰向低波数方向产生位移; 1650 cm^{-1} 左右存在一个吸收峰, 是 C=C 伸缩振动; 1560 cm^{-1} 附近是 C—C 的伸缩振动峰; 1040 cm^{-1} 附近处的吸收峰则与噻吩的 C—H 面内的弯曲振动峰对应; 770 cm^{-1} 附近的峰是由 C—S 的弯曲振动而产生的。红外光谱分析表明, 改性后的 PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸表面产生了很多亲水基团, 能够加快电子在溶液和电极之间传递的速率, 增加电极的电化学性能, 从而增加 MFC 装置的产电性能。

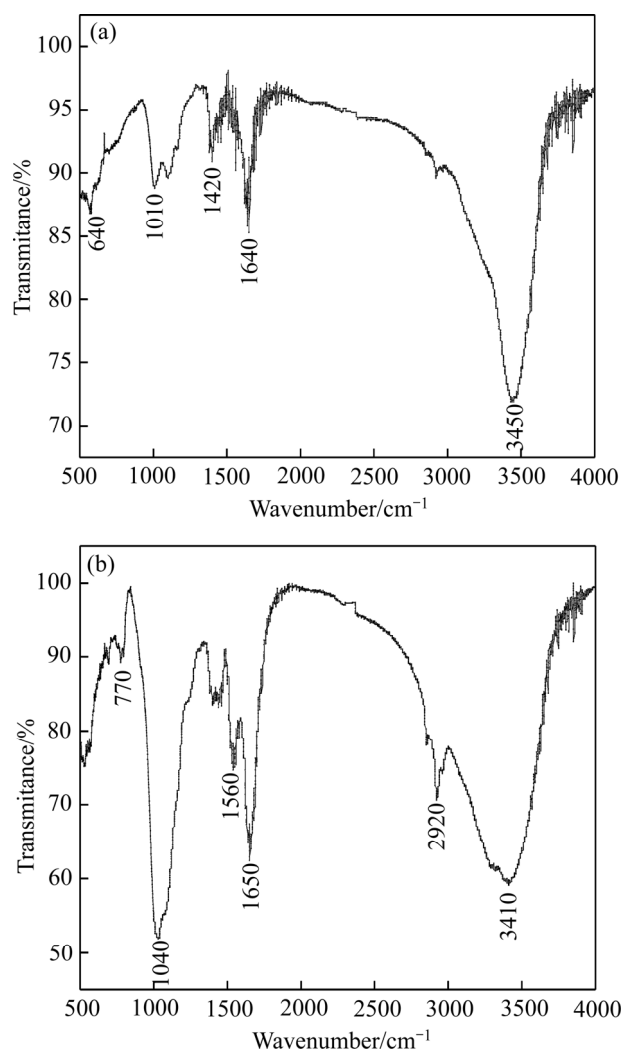


图 4 PANI 和 PTh 改性碳纸的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of PANI and PTH modified carbon paper: (a) PANI anode; (b) PTh anode

2.4 产电性能

启动 MFC, 待系统运行 2~3 d 后, 输出电压达到稳定, 未改性碳纸、PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸稳定电压分别为 0.573、0.742 和 0.823 V, PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸的输出电压是未改性碳纸的 1.29 和 1.44 倍; 在输出电压稳定最大后, 接入 $500\text{ }\Omega$ 定值电阻, 此时的回路电流分别为 0.344、0.376 和 0.44 mA。三种阳极极化曲线如图 5 所示, 极化曲线图在欧姆极化区拟合直线得到的斜率即为 MFC 的欧姆内阻。通过拟合分析, PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸的 MFC 内阻分别为 $548\text{ }\Omega$ 和 $528\text{ }\Omega$, 同未改性碳纸的内阻 $834\text{ }\Omega$ 相比降低了 34.3% 和 36.7%。三种阳极功率密度曲线如图 6 所示。由图 6 可知, PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸的最大功率密度分别为 14137.6 mW/m^2 和 19360.0 mW/m^2 , 是未改性碳纸 11190.8 mW/m^2 的 1.26 和 1.73

倍。结果表明：通过电化学聚合的方法，增大了阳极的比表面积，提高了微生物在阳极的负载量，进一步增大了阳极的生物活性，同时在阳极表面引入了亲水基团，也加快电子传递效率，提高装置的产电性能；而 PTh 改性碳纸输出电压最大是因为噻吩聚合物中含有 π 电共轭体系，较聚苯胺有着更好的稳定性、更高的储存电荷能力以及更强的电化学稳定性。

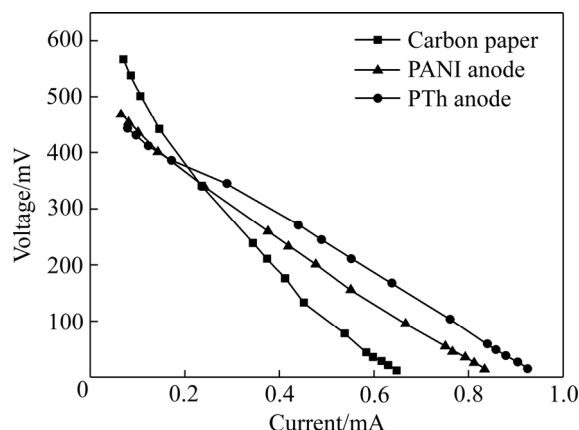


图5 不同碳纸的 MFC 极化曲线图

Fig. 5 MFC MFC polarization curves of different carbon papers

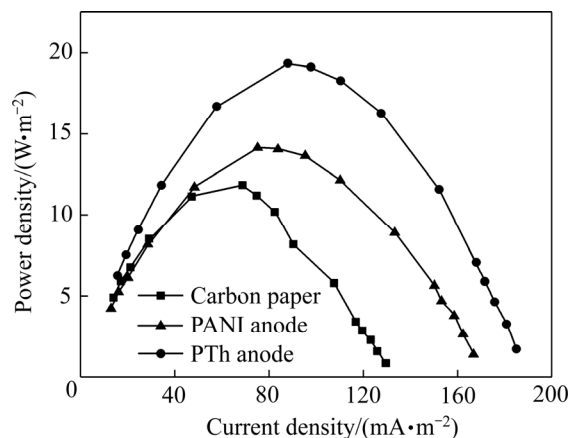
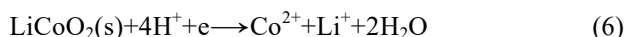


图6 不同碳纸的 MFC 功率密度和电流密度的关系

Fig. 6 Relationship between MFC power density and current density of different carbon papers

2.5 MFC 浸出钴的机理分析

MFC 中阳极产生的电子通过外电路到达阴极，质子通过质子交换膜到达阴极，质子和电子与阴极极板上钴酸锂发生还原反应^[23]，Co(III)得到浸出，反应方程式如下：



待 MFC 装置电压稳定后，外接 500 Ω 定值电阻，

待运行一个周期(碳纸 197 h, PANI 改性碳纸 232 h, PTh 改性碳纸 246 h), 三个装置电压降至 0.1 V 以下时, 停止反应。反应过程中 Co^{2+} 浓度变化如图 7 所示, 由图 7 可知, 在一个周期内, Co^{2+} 浓度随着时间的增加而变大, 而 Co^{2+} 的增长速率随着时间的增加反而减小, 这是因为随着反应时间的延长, 阳极室的底物不断被降解, 代谢产物大量积累, 产电菌群营养物被逐渐消耗, MFC 的电压降低, 使得电子传递速率减小, 降低了 Co(III) 的还原反应速率, 从而导致 Co^{2+} 的增长速率降低。比较碳纸、PANI 碳纸和 PTh 碳纸的 Co^{2+} 浓度变化曲线发现, 相同时间内, PTh 碳纸的 Co^{2+} 的增长速率最大, 一周期后, PTh 碳纸的 Co^{2+} 浓度达到最大, 这是因为以 PTh 碳纸为阳极的 MFC 输出电压最大, 使得阳极能够产生更多的 e^- , 并通过外电路以更快的速度传递到阴极, 阴极得到的 e^- 越多, 越有利于 Co(III) 的浸出。

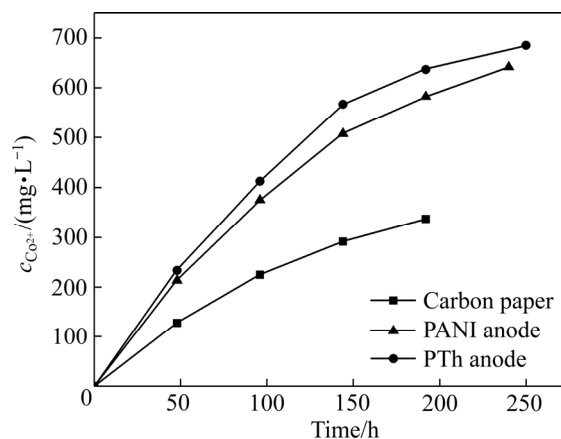


图7 不同阳极下的钴浸出图

Fig. 7 Cobalt leaching diagram under different anodes

MFC 运行结束后, 阴极室 Co^{2+} 浓度 ρ_{Co} (mg/L)、阴极库伦效率 E_c (%)、Co(III) 浸出率 η_{Co} (%) 和 Co(III) 平均浸出速率 v_{Co} (mg/(L·h)) 如表 1 所示。

分析表 1 数据发现, PANI 改性碳纸和 PTh 改性碳纸对应的 Co(II) 浓度、Co(III) 浸出率、阴极库伦效率和 Co(III) 浸出速率均高于普通碳纸, 其中 PTh 改性

表1 阴极钴的浸出

Table1 Cathodic cobalt leaching

Sample	$\rho_{\text{Co}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_c/\%$	$\eta_{\text{Co}}/\%$	$v_{\text{Co}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
Carbon paper	337.1	40.6	33.7	1.71
PANI anode	641.8	51.3	64.2	2.77
PTh anode	685.2	54.2	68.5	2.79

碳纸效果最好, 其库伦效率、Co(III)浸出率及平均浸出速率分别是碳纸的 1.33、2.03 和 1.63 倍。这是因为改性之后改善了碳纸表面结构, 增加了微生物附着量, 提高阳极生物活性, 从而使得体系回路电流增大, 产电能力的增强有效地加快和促进了 Co(III)的浸出和还原。

但分析发现三者的 Co(III)浸出率均低于 70%原因可能是, 一方面, MFC 中阳极传递的电子和质子除了用于 Co(III)的浸出外, 一部分还要用于 MFC 阴极反应, 方程式如下:



另一方面, 在反应过程中, 阴电极板附近由于电解产生了 OH^- , 使得溶液中一部分 Co^{2+} 和 OH^- 结合生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 导致 Co^{2+} 浓度降低, 反应方程式如下:



3 结论

1) 通过电化学聚合法成功制备 PANI 和 PTh 改性碳纸后, 在其表面成功引入了亲水基团, 解决了电极比表面积小、电化学性能低以及生物活性差等缺陷, 有效地优化了 MFC 产电和输出功率不足的问题。

2) 将改性电极成功应用于 MFC 阴极钴酸锂的浸出中, 简单高效, 绿色环保, 同未改性碳纸相比, 改性后碳纸有效地加快和促进了 Co(III)的浸出和还原, 其中 PTh 改性碳纸浸出效果最好, 为废锂电池中钴酸锂的浸出提供了有效的理论基础。

REFERENCES

[1] HUANG B M, YANG J Z, WANG J W. Analysis and suggestion on the resource utilization method of waste lithium-ion battery[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2015(8): 28–33.

[2] JHA M K, KUMARI A, JHA A K, KUMAR V, HAIT J, PANDEY B D. Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone[J]. *Waste Management*, 2013, 33(9): 1890–1897.

[3] 潘晓勇, 彭 玲, 陈伟华, 韦泽平, 卢 潇, 陈 正, 王 婕. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2047–2054.

PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, WEI Ze-ping, WANG Jie. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion

batteries and their comprehensive utilization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2047–2054.

[4] CHEN L, QU Y, ZHAO P F, TANG X C. Preparing LiCoO_2 using Co recovered from spent Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2011, 41(2): 59–61.

[5] CONTESTABILE M, PANERO S, SCROSATI B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92(1): 65–69.

[6] 徐筱群, 满瑞林, 张 建, 刘 琦, 徐 娟, 孙祖眉. 电解剥离-生物质酸浸回收废旧锂电池[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(10): 2576–2581.

XU Xiao-qun, MAN Rui-lin, ZHANG Jian, LIU Qi, XU Juan, SUN Zu-mei. Electrolytic stripping-biomass acid leaching-recycling spent Li-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(10): 2576–2581.

[7] ORDONEZ J, GAGO E J, GIRARD A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 195–205.

[8] SWAIN B. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 388–403.

[9] JIANG X C, DENG Z D, WANG D H. Research advances in catalytic treatment of wastewater by microbial fuel cell[J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(9): 54–59.

[10] 姚丙林. 自驱动 MFC-MEC 耦合系统从 LiCoO_2 中制备钴[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.

YAO Bing-lin. Self-driven MFC-MEC coupled system for efficient cobalt recovery from LiCoO_2 [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

[11] ZHOU Y, PENG X H, RUAN G L, ZHANG Y, HUANG P F, YAO D C. Research progress on anode modification for microbial fuel cells[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(3): 09–13.

[12] MOHAMED H O, ABDELKAREEM M A, OBAID M, CHAE S H, PARK M, KIM H Y, BARAKAT N A M. Cobalt oxides-sheathed cobalt nano flakes to improve surface properties of carbonaceous electrodes utilized in microbial fuel cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 497–506.

[13] ZHONG D J, LIAO X R, LIU Y Q. Research progress in conductive polymer modified anodes of microbial fuel cell[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(8): 6–10.

[14] QI Z L, JIA Y H, MA S S, YOU H. Study on construction of benthonic microbial fuel cells and its influential factors[J]. *Current Biotechnology*, 2015, 5(3): 207–212.

- [15] ZHAO Y, NAKANISHI S, WATANABE K, HASHIMOTO K. Hydroxylated and aminated polyaniline nanowire networks for improving anode performance in microbial fuel cells[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2011, 112(1): 63–66.
- [16] LIU H, LOGAN B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(14): 4040–4046.
- [17] CHEN L, ZHANG X G, YUAN C Z, CHEN S Y. Electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide synthesized by interfacial polymerization[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(2): 304–308.
- [18] GUO J, PENG S J, CHEN X Y, WU L. Electrochemical polymerization and characterization of polyaniline nano-fibrous film on ITO surface[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(4): 79–81.
- [19] CHEN L, XU J, CHEN J. Applications of scanning electron microscopy in earth sciences[J]. *Science China Earth Sciences*, 2015, 58(10): 1768–1778.
- [20] GUILLEN M D, CABO N. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2015, 75(1): 1–11.
- [21] SHI H F, LI D M, LIU Y D, CAI L K, ZHANG L H. Internal resistance and capacitance of microbial fuel cells during start-up period[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2012, 38(2): 186–190.
- [22] MUMTAZ M W, ADNAN A, MUKHTAR H, DANISH M, RAZA M A. Determination of toxic metals in water of Lahore canal by atomic absorption spectroscopy[J]. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2015, 37(2): 73–77.
- [23] LI D F, WANG C Y, YIN F, CHEN Y Q, YANG Y Q, JIE X W. Carbon reduction of lithium cobalt dioxide and its dissolution in sulfuric acid solution[J]. *Nonferrous Metals*, 2009, 61(3): 83–86.

Application of polymer modified anode in microbial fuel cell power generation and cobalt leaching

SUN Yang, LIU Wei-ping

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Polymer-modified carbon paper was prepared by depositing aniline and thiophene monomers on the surface of anodic carbon paper using adopting the method of electrochemical polymerization, which was used as the anode to construct a two-compartment microbial fuel cell to study its electrical performance and the leaching of cathode cobalt. The results show that the maximum output voltages of polyaniline modified carbon paper and polythiophene modified carbon paper are 0.742V and 0.823V, which are 1.29 and 1.44 times of that of unmodified carbon paper, and the maximum power density are 14137.6 and 19360 mW/m², which are 1.26 and 1.73 times of that of unmodified carbon paper, greatly improving the electricity production capacity. According to the leaching of cathode cobalt, carbon paper modified by polythiophene has the best effect, with coulomb efficiency, Co(III) leaching rate and average leaching rate of 54.2%, 68.5% and 2.78 mg/(L·h), respectively, which are 1.33, 2.03 and 1.63 times of that of unmodified carbon paper.

Key words: microbial fuel cell; anode modification; electricity generation performance; cobalt leaching; waste lithium battery

Foundation item: Project(BK20131133) supported by the Jiangsu Provincial Natural Science Foundation, China; Project (CZ20170020) supported by the Changzhou Science and Technology Plan, China; Project (SJCX18-0997) supported by the Jiangsu Postgraduate Practice Innovation Program, China

Received date: 2019-05-24; **Accepted date:** 2019-09-20

Corresponding author: LIU Wei-ping; Tel: +86-519-86953269; E-mail: weiping@jsut.edu.cn

(编辑 王超)