

聚苯胺-木质素纳米复合物的制备及对银离子的 吸附还原性能*

何丽红 林婷婷 凌艺辉 吴焕杰 吕秋丰**

(福州大学材料科学与工程学院 福州 350116)

摘要 以酶解木质素为分散剂、苯胺为单体,采用原位聚合法制备聚苯胺-酶解木质素(PANI-Lignin)纳米复合物.采用红外光谱、紫外-可见光谱、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析和宽角X射线衍射研究了 PANI-Lignin 纳米复合物的结构和性能.同时,采用静态吸附法研究了 PANI-Lignin 纳米复合物对银离子的吸附性能.研究表明,酶解木质素的添加量对 PANI-Lignin 纳米复合物的结构和性能有很大影响.酶解木质素添加量为 10 wt% 时,PANI-Lignin 复合物为粒径约为 70 nm 的纳米粒子.随着酶解木质素添加量由 0 增加到 30 wt%,PANI-Lignin 纳米复合物对银离子的吸附容量和吸附率是先增加后减少.当酶解木质素添加量为 10 wt% 时,PANI-Lignin 纳米复合物的银离子吸附容量达到最大值,为 565.4 mg/g.对吸附后产物的分析可知,吸附后有长达 1 cm,宽为 0.220 ~ 4.38 μm ,厚为 219 ~ 311 nm 的纳米带状单质银生成,说明该 PANI-Lignin 复合物具有较强的反应性银离子吸附能力.

关键词 聚苯胺,酶解木质素,纳米复合物,银离子吸附剂

由于工业发展和生活的需要,许多重金属被排放到大气和水中,危害着生态环境和人类的健康.如,银已被广泛应用于电子、电镀、化学化工等工业领域^[1,2],随之产生了大量的含银废水和废液,若能合理的回收利用,不仅能够减少环境污染,而且能产生可观的经济效益.聚苯胺具有原料廉价易得、合成方法简便、化学及物理性能优异和环境稳定性良好等优点^[3];而且聚苯胺的分子中含有大量的亚氨基,具有良好的金属离子吸附性能^[4,5],可以与重金属离子发生络合反应或离子交换^[1],也可与一些重金属离子发生氧化还原反应^[6].木质素是一种存在于生物质中的天然高分子,因其分子结构中含有大量的羟基、羧基和甲氧基等官能团而被广泛用作重金属离子吸附剂^[7,8].酶解木质素是从微生物酶解生物质原料制备生物乙醇、功能性多糖以及生物天然气的残渣中提取得到的天然高分子^[7],具有来源丰富、可再生的优点.本文以酶解木质素和苯胺单体为原料,采用原位聚合法制备聚苯胺-酶解木质素纳米复合物,并研究其对银离子的吸附性能.由于聚

苯胺和酶解木质素均可单独作为重金属离子吸附剂使用,因而其复合物有望成为一种新型、高效的重金属离子吸附剂.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

苯胺,过硫酸铵、氨水、硝酸银、氯化钾、铬酸钾均为分析纯,1-甲基-2 吡咯烷酮(NMP)为化学纯,以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司.酶解木质素,工业级,使用前提纯,购自山东龙力生物科技股份有限公司.

采用傅立叶红外光谱仪(FTIR 5700, Nicolet)、澳大利亚 Varian Cary50 Conc 紫外-可见光谱仪、宽角X射衍射仪(Ultima III, Rigaku)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, FEI nanoSEM 230)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, Jeol)等分析产物的结构和形貌.采用美国 TA 公司 Q600SDT 型热分析系统在氮气气氛中对样品进行热重分析.

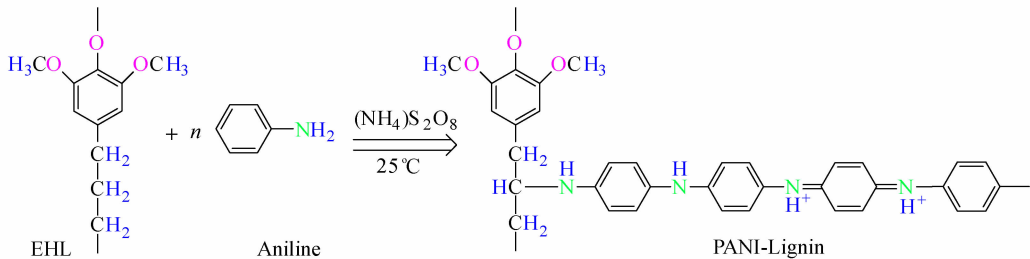
* 2012-07-02 收稿,2012-10-24 修稿;福建省自然科学基金(基金号 2012J01201)资助.

** 通讯联系人,E-mail:qiufenglv@163.com, qiufenglv@fzu.edu.cn

1.2 聚苯胺-酶解木质素纳米复合物的制备

以苯胺和酶解木质素(EHL)为原料,过硫酸铵为氧化剂,氨水溶液为反应介质,采用原位聚合制备聚苯胺-酶解木质素纳米复合物(PANI-Lignin).通过改变酶解木质素的添加量获得一系列复合物.一个典型的复合物制备过程见示意图1^[9].准确称取0.467 g EHL置于250 mL干燥洁净烧杯中,加入50 mL 0.1 mol/L的氨水溶液,待EHL全部溶解后加入1.86 g苯胺单体,将单体

混合均匀后在25℃水浴中恒温30 min.另称取4.56 g过硫酸铵溶解于50 mL 0.1 mol/L的氨水溶液,将溶液置于25℃水浴锅中30 min.然后将过硫酸铵溶液倾倒入单体溶液中,溶液混合均匀后在25℃下反应24 h.反应结束后,将产物过滤、洗涤至滤出液为无色,再将滤饼在60℃真空干燥箱中干燥至恒重,得到聚苯胺-酶解木质素纳米(PANI-Lignin)复合物粉末.



Scheme 1 Preparation of polyaniline-lignin (PANI-Lignin) composite from aniline and enzyme-hydrolyzed lignin (EHL)

1.3 银离子吸附实验

称取50 mg干燥的PANI-Lignin置于100 mL具塞锥形瓶中,用球形移液管移取25 mL初始浓度为0.05 mol/L的硝酸银溶液至上述锥形瓶中,静态吸附24 h后将吸附溶液过滤.将硝酸银滤液置于酸式滴定管中,以铬酸钾为指示剂,放入溴化钾标准溶液中呈淡黄色,将酸式滴定管中的硝酸银溶液滴入缓慢摇晃的溴化钾标准溶液中.当整个溶液呈砖红色时,表明到达滴定终点银离子的吸附容量和吸附率分别按照公式(1)和(2)计算得出.

$$Q = \frac{(c_0 - c)VM}{W} \tag{1}$$

$$q = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中, Q 为银离子的吸附容量(mg/g); q 为银离子的吸附率; c_0 为银离子的初始浓度(mol/L); c 为平衡时银离子的浓度(mol/L); V 为硝酸银溶液的体积(mL); M 为银的分子量(g/mol); W 为吸附剂的加入量(g).

2 结果与讨论

2.1 复合物的形貌

在酶解木质素的添加量为10 wt%,反应介质为0.1 mol/L氨水溶液时制得的PANI-Lignin复合物的形貌如图1所示.

由图1(a)的FE-SEM图片可以看出,PANI-

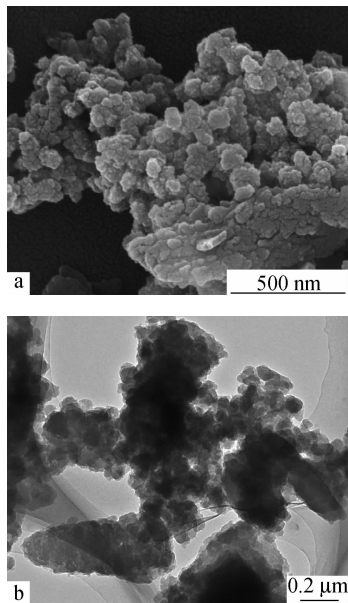


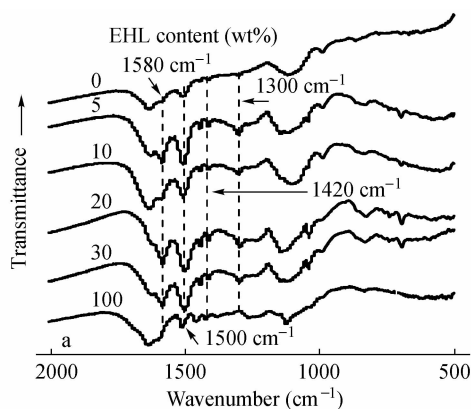
Fig. 1 FE-SEM (a) and TEM (b) images of the PANI-Lignin nanocomposite

Lignin复合物呈颗粒状,其平均粒径约为70 nm,而这些纳米粒子又是由直径为7.75 nm的小粒子组装而成.透射电子显微镜的进一步分析表明(图1(b)),所得PANI-Lignin复合物为实心纳米粒子.这可能是因为,当苯胺单体被引发剂引发聚合后,形成微小聚苯胺纳米粒子,由于其比表面积非常小,从而进一步自组装成为纳米粒子.虽然初始反应溶液呈碱性,但是随着聚合反应的进行,质子逐渐进入溶液,使得聚苯胺分子链上亚氨基带

正电荷^[10],然而酶解木质素分子中含有羧基及羟基等带负电荷的官能团^[11],作为大分子分散剂使用时可以吸附在聚苯胺阳离子粒子表面,吸附在聚苯胺分子链外面存在的酶解木质素分子可以阻止聚苯胺纳米粒子的团聚,因此产物为稳定存在的纳米粒子.

2.2 红外光谱

图 2(a)是酶解木质素、聚苯胺和酶解木质素添加量分别为 5 wt%, 10 wt%, 20 wt% 和 30 wt% 时制备的 PANI-Lignin 纳米复合物的红外光谱图.可以看出,在各种条件下得到的 PANI-Lignin 纳米复合物与聚苯胺的结构基本上相同,但峰的位置有所不同.在波数为 1580 和 1500 cm^{-1} 左右出现了 2 个明显的强峰^[1, 12, 13],它们分别为聚合物链



中醌式的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动和苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,是醌式结构和苯式结构的特征吸收峰.在 1300 cm^{-1} 左右的峰为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动^[13],添加酶解木质素后,在波数为 1500 cm^{-1} 左右的苯式的特征吸收峰变强,这说明苯式结构有所增加.波数在 1440 cm^{-1} 左右的低强度峰为甲基或亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 变形振动^[14],它是酶解木质素的特征峰,添加酶解木质素后,复合物在此处峰的强度增强.波数在 1420 cm^{-1} 为苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 面内弯曲振动,1263 cm^{-1} 为酶解木质素的甲氧基 $\text{C}-\text{O}$ 振动的特征峰^[14].因此在 PANI-Lignin 复合物的红外光谱中,同时含有聚苯胺官能团和酶解木质素所特有的吸收峰,因此所得产物为二者的复合物.

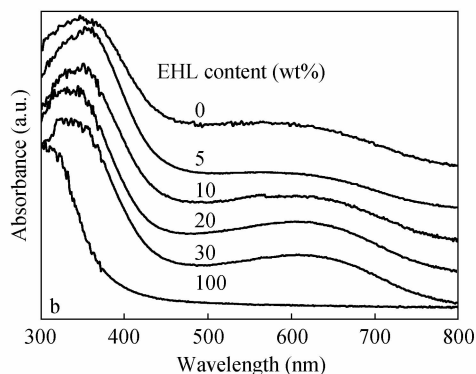


Fig. 2 FTIR (a) and UV-Vis (b) spectra of PANI, the PANI-Lignin composites and lignin

2.3 紫外-可见光谱

图 2(b)是以 NMP 为溶剂时,酶解木质素、聚苯胺和酶解木质素的添加量分别为 5 wt%, 10 wt%, 20 wt% 和 30 wt% 的 PANI-Lignin 纳米复合物的紫外-可见光谱.从图 2(b)中可知,在酶解木质素的谱图中,于 310 nm 为 α 或 $\alpha-\beta$ 和不饱和官能团及共轭酯键的吸收峰,为木质素的特征吸收峰^[14]. PANI-Lignin 复合物在 350 和 600 nm 左右的位置出现在了 2 个吸收峰,其中,在 350 nm 处的吸收峰为 $\pi-\pi^*$ 跃迁引发的;在 600 nm 处的吸收峰为 $n-\pi^*$ 跃迁引发的^[15, 16].随着酶解木质素含量由 0 增加至 30 wt%,由图可知, PANI-Lignin 复合物的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰的位置没有发生很大变化,而 $n-\pi^*$ 跃迁的吸收峰则向长波长方向移动,即出现红移,吸收峰的位置由 596 nm 红移至 604 nm.而 350 nm 和 600 nm 左右的 2 个吸收峰分别对应于聚苯胺分子中苯式结构和醌式结构单

元的电子跃迁,因此 PANI-Lignin 复合物的共轭长度随着酶解木质素含量的增加有所变长.

2.4 宽角 X 射线衍射曲线

图 3(a)是酶解木质素、聚苯胺和酶解木质素的添加量为 10 wt% 的 PANI-Lignin 复合物的 X 射线衍射曲线.从图 3(a)可以知道, PANI-Lignin 复合物在衍射角为 6.5° , 18.5° 与 25.7° 3 处有 3 个明显的衍射峰,说明该复合物的结构具有一定的有序性^[15].与聚苯胺比较可知,峰的位置几乎没有发生变化,只是在添加酶解木质素后,使得吸收峰的强度降低.由此可知,酶解木质素的引入对复合物的有序性影响不大.

2.5 热稳定性

聚苯胺和酶解木质素的添加量为 10 wt% 的 PANI-Lignin 复合物的热重分析曲线如图 3(b)所示.由图可知, PANI-Lignin 复合物的热重分析曲线始终在聚苯胺的热重分析曲线之上,因此复合

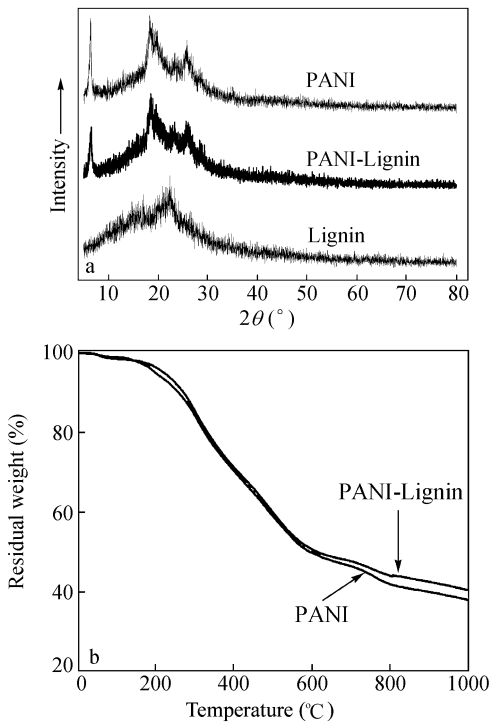


Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction curves (a) and TGA curves (b) of PANI, the PANI-Lignin composite, and lignin

物的热稳定性较聚苯胺和酶解木质素有所提高^[1],这可能是因为聚苯胺的分子链和酶解木质素分子之间可能发生了化学反应,即有化学键的存在.在100℃之前,热重损失主要是聚合物中的水分被蒸发所导致的.对于 PANI-Lignin 复合物,180℃时开始失重,即样品开始分解,当温度达到350℃时失重速率达到最大.在分解温度达到1000℃时,复合物的残碳量比聚苯胺的残碳量高,分别为40.5%和38%.这是因为酶解木质素的的碳含量较高^[17, 18].

2.6 银离子吸附性能

表1是酶解木质素、聚苯胺和酶解木质素添

Table 1 Adsorption capacity and adsorptivity of silver ions onto PANI, PANI-Lignin nanocomposites and EHL with an initial silver ion concentration of 50 mmol/L at 25℃ for 24 h

EHL content	0 (PANI)	5	10	20	30	100 (EHL)
Adsorption capacity (mg/g)	487.1	500.6	565.4	449.8	430.9	272.2
Adsorptivity (%)	18	18.5	20.9	16.7	16	11.3

时的 PANI-Lignin 复合物吸附银离子后产物的数码照片.由图4(a)可以明显看出,在吸附过程完成后,吸附物中有亮晶晶、长约1 cm左右的单质银丝析出.生成的银线一部分漂浮在吸附溶液的表面,另一部分长度更大的银线沉积在吸附溶液

加量分别为5 wt%,10 wt%,20 wt%和30 wt%时制备的 PANI-Lignin 复合物对银离子的吸附容量和吸附率.可以看出,聚苯胺和4种不同木质素含量的 PANI-Lignin 复合物对银离子的吸附容量和吸附率均高于酶解木质素.随着酶解木质素添加量的增加先增大后减小,在酶解木质素添加量为10 wt%的条件下,PANI-Lignin 复合物的吸附容量达到最大值,最大值为565.4 mg/g,此时的吸附率为20.9%.而聚苯胺的吸附容量为487.1 mg/g,吸附率为18%;纯的酶解木质素的吸附容量为272.2 mg/g,吸附率为11.3%.酶解木质素的添加量为10 wt%的 PANI-Lignin 复合物的银离子吸附容量是聚苯胺的1.16倍,是纯的酶解木质素吸附容量的2.08倍.由此结果可知,适量地引入酶解木质素可以提高复合物的吸附能力,主要是因为聚苯胺和酶解木质素的官能团之间呈现复合效应,使其吸附能力增强^[1, 19].然而,酶解木质素的添加量过多时反而会降低复合物吸附能力,这是因为木质素具有吸附特性^[20],在聚苯胺合成过程中网络状木质素分子会吸附在聚苯胺分子链表面或接枝到聚苯胺分子链上^[21],从而使得聚苯胺的分子间距变大,因此酶解木质素的过量引入会使得聚苯胺和酶解木质素的官能团之间的协同效应减弱,使复合物的吸附能力减弱,吸附容量和吸附率同时降低.此外,与其他银离子吸附剂如聚萘二胺^[22]和磺化苯胺/萘二胺共聚物^[23]相比,PANI-Lignin 复合物的吸附容量略低,这是因为前二者含有更多的自由氨基,但是复合物中木质素的使用不仅有利于可再生资源的综合利用、减少生物质废弃物造成的环境污染,而且可以有效降低银离子吸附剂的成本,因此 PANI-Lignin 复合物作为银离子吸附剂使用具有广阔的应用前景.

图4(a)表示为酶解木质素添加量为10 wt%

的底部.这说明在吸附过程中伴随有氧化还原反应的发生,即银离子通过氧化还原性吸附被还原成为单质银.

为了进一步验证吸附产物中单质银的形貌,对 PANI-Lignin 复合物吸附银离子后产物进行了

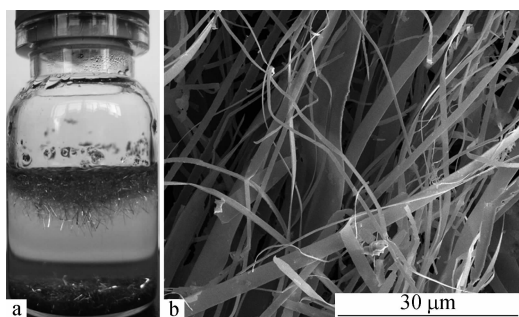


Fig. 4 Digital (a) and FE-SEM (b) images of PANI-Lignin nanocomposite after silver ions sorption

场发射扫描电子显微镜分析,结果如图 4(b)所示. PANI-Lignin 复合物吸附银离子后析出的单质银是宽度为 $220 \sim 4.38 \mu\text{m}$,厚度为 $219 \sim 311 \text{ nm}$ 的纳米带. 这可能是因为,银离子被 PANI-Lignin 复合物吸附后,通过氧化还原反应生成了银纳米粒子,由于吸附是在静态条件下进行,已生成的银纳米粒子则可进一步增长成为纳米带^[1]. 由于在还原性吸附过程中 PANI-Lignin 复合物与单质银复合在一起形成了三元复合物,所以吸附产物可以直接应用于防静电材料或抗菌材料.

同时,对 PANI-Lignin 复合物吸附银离子后的产物进行了宽角 X 射线衍射分析(图 5(a)). 从图 5(a)可知,复合物吸附银后其 X 射线衍射曲线上在 2θ 角为 $38.1^\circ, 44.3^\circ, 64.4^\circ$ 和 77.3° 处出现了 4 个明显的衍射峰,峰值与 JCPDS 卡 No. 04-0783 中峰的位置一致,说明产物为立方晶系纯相单质银;而这 4 个衍射峰由左到右依次对应着金属银晶体(111), (200), (220) 和 (311) 面的衍射峰^[1]. 由于图谱的基线平缓且低,峰的形状尖锐且比较窄,说明产物具有良好的结晶度,晶相单一,可确定产物中有单质银存在. 由此可知 PANI-Lignin 复合物与银离子发生氧化还原反应生成单质银,单质银的存在说明复合物以氧化还原反应吸附为主要的吸附方式.

为了进一步揭示吸附机理,对 PANI-Lignin 复合物吸附银离子过程中吸附溶液的 pH 值变化进行了测定,如图 5(b)所示. 由图可知,随着反应时间的增加,吸附溶液的 pH 值先快速下降而后缓慢下降,最后达到一恒定值. 这是因为 PANI-Lignin 复合物对银离子的吸附,首先是聚苯胺分子链上的亚氨基($-\text{NH}-$)、酶解木质素分子中的羟基和甲氧基与银离子发生络合反应,而后聚苯胺分子链上的 $-\text{NH}-$ 与银离子发生氧化还原

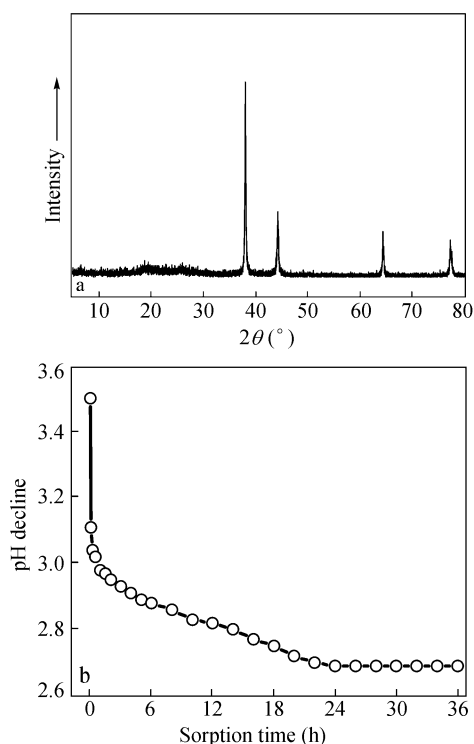


Fig. 5 Wide-angle X-ray diffraction curve of the PANI-Lignin nanocomposite after silver ions sorption (a) and variation of pH value of the silver ions solution with sorption time (b)

反应转变为一 $\text{N}=\text{}$,同时将银离子还原成为单质银. 由于将银离子还原为单质时会产生大量的 H^+ ,从而使溶液的 pH 值迅速下降^[1]. 从图 5(b)可知,吸附进行 0.5 h 后,溶液 pH 值由 3.5 下降到 3.02. 随着吸附时间的增加,pH 值缓慢下降,主要是因为产生的 H^+ 可与银离子争夺吸附位点,使 PANI-Lignin 复合物的吸附能力降低,产生的 H^+ 减少,pH 值下降缓慢,此时 pH 值由 2.95 下降到 2.7. 当吸附时间达到 24 h 时,pH 值保持稳定,为 2.69. 这主要是因为溶液中的银离子已被还原出来,不再产生 H^+ ,使得溶液的 pH 值也不再改变.

3 结论

本文采用原位聚合法制备了纳米结构的 PANI-Lignin 复合物. 研究了酶解木质素的引入对复合物的形貌、结构、热稳定性和银离子吸附性能的影响. 研究表明,PANI-Lignin 的结构和性能受酶解木质素的添加量的影响很大. 由热重分析结果可知,在聚苯胺中引入酶解木质素,使复合物的热稳定性提高. 随着酶解木质素添加量的增

加,PANI-Lignin 纳米复合物对银离子的吸附容量和吸附率先增加后减少,在酶解木质素含量为 10 wt% 时,吸附容量出现最大值,可达到 565.4 mg/g. 对吸附后产物进行宽角 X 射线衍射和形貌分析可知,PANI-Lignin 纳米复合物对银离子的吸附过程伴随着氧化还原反应,吸附后银粒子被还原为宽为 220 nm 至 4.38 μm ,厚为 219 nm 的纳米

带. 因此 PANI-Lignin 纳米复合物可以有效用于含银废水的处理和贵金属银的回收. 同时本研究中木质素的使用不仅能够减少生物质废弃物造成的环境污染,有利于可再生资源的综合利用,而且可以有效降低银离子吸附剂的成本,具有广阔的应用前景.

REFERENCES

1 He Z W, Lü Q F, Zhang J Y. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 369 ~ 374

2 Huang Meirong(黄美荣), Li Zhenyu(李振宇), Li Xingui(李新贵). Industrial Water&Wastewater(工业用水与废水), 2005, 36(1): 9 ~ 12

3 Long Y Z, Li M M, Gu C, Wan M, Duvail J L, Liu Z, Fan Z. Prog Polym Sci, 2011, 36: 1415 ~ 1442

4 Jiang N, Xu Y, Dai Y, Luo W, Dai L. J Hazard Mater, 2012, 215-216: 17 ~ 24

5 Wang J, Deng B, Chen H, Wang X, Zheng J. Environ Sci Technol, 2009, 43: 5223 ~ 5228

6 Li Xingui(李新贵), Dou Qiang(窦强), Huang Meirong(黄美荣). Progress in Chemistry(化学进展), 2008, 20: 227 ~ 232

7 Lü Q F, Huang Z K, Liu B, Cheng X. Bioresour Technol, 2012, 104: 111 ~ 118

8 Albadarin A B, Al-Muhtaseb A H, Al-laqtah N A, Walker G M, Allen S J, Ahmad M N M. Chem Eng J, 2011, 169: 20 ~ 30

9 Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Prog Polym Sci, 1998, 23: 277 ~ 324

10 Stejskal J, Trchová M. Polym Int, 2012, 61: 240 ~ 251

11 Jin Y, Ruan X, Cheng X, Lü Q F. Bioresour Technol, 2011, 102: 3581 ~ 3583

12 Rodrigues P C, Cantão M P, Janissek P, Scarpa P C N, Mathias A L, Ramos L P, Gomes M A B. Eur Polym J, 2002, 38: 2213 ~ 2217

13 Lü Qiufeng(吕秋丰), Zhang Jiayin(张佳音), He Zhiwei(何志伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (3): 299 ~ 306

14 Liu Xiaoling(刘晓玲), Cheng Xiansu(程贤甦). Journal of Cellulose Science and Technology(纤维素科学与技术), 2007, 15(3): 41 ~ 46, 51

15 Lü Q F, Wang C, Cheng X. Microchim Acta, 2010, 169: 233 ~ 239

16 Zhou X, Wu T, Hu B, Yang G, Han B. Chem Commun, 2010, 46: 3663 ~ 3665

17 Kijima M, Hirukawa T, Hanawa F, Hata T. Bioresour Technol, 2011, 102: 6279 ~ 6285

18 Maradur S P, Kim C H, Kim S Y, Kim B H, Kim W C, Yang K S. Synth Met, 2012, 162: 453 ~ 459

19 Lü Q F, Huang M R, Li X G. Chem-Eur J, 2007, 13: 6009 ~ 6018

20 Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X. Biomacromolecules, 2011, 12: 3313 ~ 3320

21 Taylor K K, Cole C V, Soora R, Dilday J C, Hill A M, Berry B, Viswanathan T. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 1496 ~ 1500

22 Li X G, Huang M R, Li S X. Acta Mater, 2004, 52: 5363 ~ 5374

23 Li X G, Liu R, Huang M R. Chem Mater, 2005, 17: 5411 ~ 5419

PREPARATION OF POLYANILINE-LIGNIN NANOCOMPOSITES AND THEIR REDUCING ADSORPTION FOR SILVER IONS

Li-hong He, Ting-ting Lin, Yi-hui Ling, Huan-jie Wu, Qiu-feng Lü

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116)

Abstract Polyaniline-(enzyme-hydrolyzed lignin) (PANI-Lignin) nanocomposites were prepared *via* an *in situ* polymerization from aniline by using enzyme-hydrolyzed lignin (EHL) as a dispersant. The EHL content ranging from 0 to 30 wt% was used to optimize the structure and properties of the PANI-Lignin nanocomposites. The PANI-Lignin nanocomposites were characterized by using FTIR, UV-Vis spectra, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and wide angle X-ray diffraction. Meanwhile, the silver ions adsorbability of the PANI-Lignin nanocomposites was examined by a static sorption technique. It was found that the EHL content affected greatly on the structure and properties of the PANI-Lignin nanocomposites. The typical FE-SEM and TEM images of the PANI-Lignin nanocomposite with the EHL content of 10 wt% showed that nanoparticles with an average diameter of 70 nm were obtained. The adsorption capacity of silver ions onto the PANI-Lignin nanocomposites with the EHL content of 0 wt% ~ 30 wt% increased first, and then decreased. The maximal adsorption capacity was up to 565.4 mg/g for the PANI-Lignin nanocomposite with the EHL content of 10 wt% and the initial silver ions concentration of 0.05 mol/L. The product of PANI-Lignin composite with the EHL content of 10 wt% after adsorption was investigated by transmission electron microscopy and wide angle X-ray diffraction. The results showed that silver nanobelts with length up to 1 μm , width of 0.220 ~ 4.38 μm and thickness of 219 ~ 311 nm were achieved after adsorption of silver ions onto the PANI-Lignin nanocomposite with the EHL content of 10 wt%. This result indicates that the PANI-Lignin nanocomposite possesses a strongly reactive adsorbability of silver ions. Therefore, the successful preparation of the PANI-Lignin nanocomposites can provide an effective method to the removal and recovery of silver ions from wastewater.

Keywords Polyaniline, Enzyme-hydrolyzed lignin, Nanocomposite, Silver-ion absorbent