

研究论文

聚苯胺-木质素磺酸纳米复合物的 制备及吸附性能

杨 军, 何志伟, 吕秋丰

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350116)

摘要: 以木质素磺酸 (LS) 为分散剂, 采用静态聚合法制备了聚苯胺-木质素磺酸 (PANI-LS) 纳米复合物。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱、紫外可见光谱和广角 X 射线衍射对纳米复合物的形貌、结构和性能进行了表征。同时, 研究了该纳米复合物对银离子的吸附性能。在银离子初始浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PANI-LS 纳米复合物对银离子的最大吸附容量为 $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对吸附后纳米复合物的透射电子显微镜和广角 X 射线衍射的研究表明, PANI-LS 纳米复合物对银离子具有还原作用, 吸附后纳米复合物表面有直径为 $2 \sim 7 \text{ nm}$ 的单质银纳米粒子生成。

关键词: 聚苯胺; 木质素磺酸; 纳米复合物; 银离子吸附; 还原

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.06.048

中图分类号: TQ 317; TQ 319

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 06-2264-06

Preparation and adsorption property of polyaniline-lignosulfonate nanocomposite

YANG Jun, HE Zhiwei, LÜ Qiufeng

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, Fujian, China)

Abstract: Polyaniline-lignosulfonate (PANI-LS) nanocomposite was prepared *via* an unstirred polymerization by using lignosulfonate (LS) as dispersant. The morphology, structure and properties of the PANI-LS nanocomposite were characterized by using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, FTIR, UV-vis spectra and wide angle X-ray diffraction. Moreover, the silver ions adsorbability of the PANI-LS nanocomposite was examined. The maximal sorption capacity of silver ions onto PANI-LS nanocomposite was up to $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at initial silver ion concentration of $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The product of PANI-LS nanocomposite after sorption was investigated by transmission electron microscopy and wide angle X-ray diffraction. The results showed that silver nanoparticles with diameters of $2 \sim 7 \text{ nm}$ were homogeneously dispersed on the surface of the PANI-LS nanocomposite after sorption. This indicated that the PANI-LS nanocomposite possessed reactive adsorbability for silver ions.

Key words: polyaniline; lignosulfonate; nanocomposite; silver-ions sorption; reduction

引 言

纳米结构聚苯胺 (PANI) 具有易于合成、功

能独特、稳定性好等特点, 其分子链由还原态和氧化态两种结构组成^[1], 可以与一些氧化电位较高的重金属离子发生氧化还原反应吸附^[2], 具有很好的

2012-09-06 收到初稿, 2012-11-30 收到修改稿。

联系人: 吕秋丰。第一作者: 杨军 (1988—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2012J01201)。

Received date: 2012-09-06.

Corresponding author: LÜ Qiufeng, qiufenglv@163.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province (2012J01201).

重金属吸附能力。PANI 已用于 $\text{Ag}(\text{I})^{[2-3]}$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})^{[4]}$ 、 $\text{Hg}(\text{II})^{[5]}$ 等重金属离子的吸附和去除。

木质素磺酸 (LS) 是一种廉价的纸浆加工副产品, 其分子结构中含有大量的羟基、甲氧基、磺酸基等官能团, 具有很强的分散性^[6], 同时 LS 对重金属离子具有强的吸附能力^[7-9]。LS 作为天然大分子掺杂剂已被应用于 PANI 的合成, 本课题组在前期研究中^[10], 已成功制备出稳定性高、粒径可控的 PANI-LS 空心纳米球。Shao 等^[11] 成功制备出热稳定性好于 PANI、电导率为 $5.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 PANI-LS 复合物。Dong 等^[12] 利用不同 LS 盐掺杂 PANI, 发现木质素磺酸钙掺杂的 PANI 具有最高的电导率和热稳定性。然而目前对 PANI-LS 复合物的应用, 特别是作为重金属离子吸附剂的研究却鲜见报道。

本文将 LS 作为分散剂用于苯胺的静态聚合制备了 PANI-LS 纳米复合物, 并研究其对银离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺 (ANI)、过硫酸铵 (APS)、盐酸、硝酸银、氯化钾、铬酸钾、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。木质素磺酸为工业级, 来自辽宁省盖州鸿泰黏合剂有限公司。

1.2 聚苯胺-木质素磺酸纳米复合物的制备

LS 含量为 10% (质量分数) 的 PANI-LS 纳米复合物的制备过程如下: 称取 0.207 g LS 置于 250 ml 烧杯中, 加入 70 ml $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 搅拌至 LS 全部溶解, 然后加入 1.83 ml ANI, 将单体混合均匀后在 25°C 水浴中恒温 0.5 h。另称取 4.564 g APS 于 100 ml 烧杯中, 往烧杯中加入 30 ml $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 待 APS 完全溶解后于 25°C 水浴锅中恒温 0.5 h。然后将 APS 溶液加入到单体混合溶液中, 搅拌使溶液混合均匀, 在 25°C 下反应 24 h。反应结束后, 将所得产物抽滤, 用去离子水洗涤至滤出液为无色, 再将所得墨绿色产物在 60°C 真空干燥箱中干燥至恒重, 研磨即得 PANI-LS 纳米复合物粉末。

1.3 聚苯胺-木质素磺酸纳米复合物的表征

采用 Philips XL30 FEG 环境扫描电镜和日本电子 Jeol TEM-2010 透射电子显微镜观察复合物

的形貌。采用美国 Nicolet FT-IR 5700 傅里叶变换红外光谱仪、澳大利亚 Varian Cary50 Conc 紫外-可见光谱仪、广角 X 射线衍射仪 (Ultima III, Rigaku) 测试复合物的结构。

1.4 银离子吸附

用移液管移取 25 ml 初始浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液置于 100 ml 锥形瓶中, 然后称取一定量的 PANI-LS 纳米复合物加入到该锥形瓶内; 超声 5 min 使复合物分散均匀。将锥形瓶密封在 25°C 恒温下静态吸附 36 h。吸附完成后将溶液过滤, 调节滤液 pH 值为中性, 将滤液置于酸式滴定管中, 滴至以 K_2CrO_4 为指示剂的淡黄色 KCl 标准溶液中, 待全部溶液由淡黄色转变为砖红色时, 即为滴定终点。PANI-LS 纳米复合物对 Ag^+ 的吸附率和吸附容量通过下列方程得到。

$$Q = (C_0 - C)VM/W \quad (1)$$

$$q = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中 Q 是吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q 是吸附率, C_0 是初始银离子浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C 是吸附后银离子浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 是银离子溶液体积, L; M 是银的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; W 是吸附剂质量, g。

2 结果与讨论

2.1 形貌

图 1 是 PANI-LS 复合物的 SEM 和 TEM 图。可以看出, PANI-LS 复合物主要是由球状和棒状相结合的纳米结构所组成, 其中球状结构的复合物的直径约为 65 nm 左右, 而棒状结构的复合物长约 90 nm 左右, 这两种结构的复合物相互穿插、叠绕。

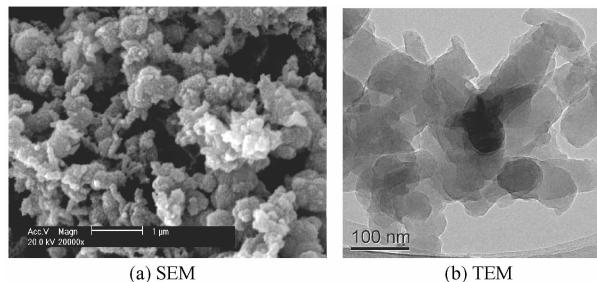


图 1 PANI-LS 纳米复合物的 SEM 和 TEM 图

Fig. 1 SEM and TEM images of PANI-LS

2.2 红外光谱和紫外-可见光谱

PANI-LS、PANI 和 LS 的红外光谱、紫外-可见光谱如图 2 所示。

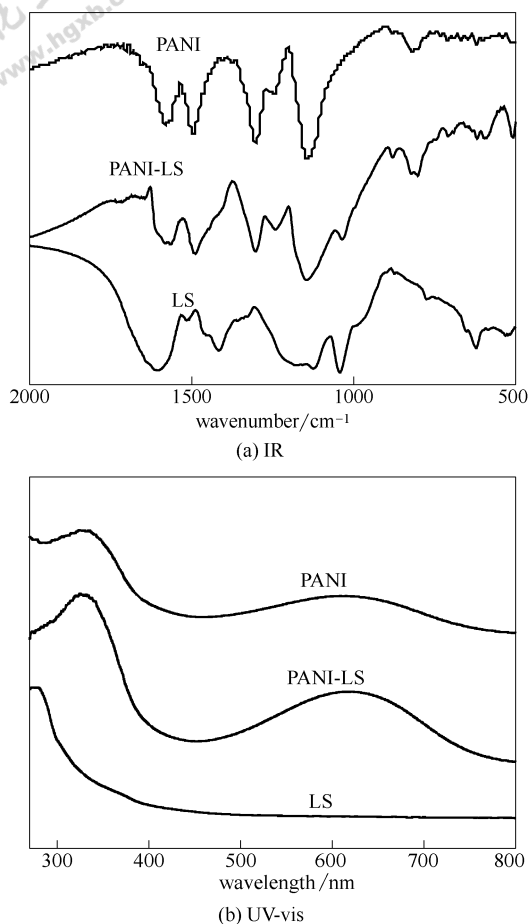


图 2 PANI、PANI-LS 和 LS 的红外光谱图
和紫外-可见光谱图

Fig. 2 IR and UV-vis spectra of PANI, PANI-LS and LS

由图 2(a) 可以看出, PANI 的特征吸收峰出现在 1580 、 1500 、 1305 和 1150 cm^{-1} 附近。波数为 1580 cm^{-1} 的吸收峰是 PANI 中醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰, 是醌式结构特征吸收峰^[13]; 1500 cm^{-1} 的吸收峰是由 PANI 分子链中苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动所引起的^[14]; 1305 cm^{-1} 是苯式-醌式-苯式交替结构中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰^[11], 此吸收峰强度比在碱性条件下制备的 PANI 的吸收峰要强, 这表明在酸性介质中制备的 PANI 还原态的含量增加^[10]。 1150 cm^{-1} 处的吸收峰是 PANI 分子链中醌式结构 $-\text{N}=\text{}$ 质子化后形成的 $-\text{NH}^+=$ 的振动峰^[10-11]; PANI-LS 的红外光谱在 1040 cm^{-1} 处有一吸收峰, 此吸收峰是 LS 分子链中磺酸基团与烷基醚键振动的混合吸收峰^[10,15]。由于 LS 为水溶性物质, 过量的 LS 在聚合完成后已经洗涤除去, 因此所得产物确实为复合物。

图 2(b) 是以 DMF 为溶剂的样品的紫外-可见

光谱图。PANI 在 325 nm 和 602 nm 处有两个吸收峰, 325 nm 的吸收峰为苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰, 602 nm 是氧化态 PANI 醌式结构的电子跃迁峰^[10,16]。PANI-LS 的吸收峰发生了轻微的蓝移, 表现出 $n-\pi^*$ 跃迁峰的性质, 这是因为复合物中磺酸基团的存在使得分子链发生扭转, 缩短了共轭长度^[10], 导致复合物的有效共轭长度变短, 使吸收峰发生蓝移。

2.3 广角 X 射线衍射

PANI-LS、PANI 和 LS 的广角 X 射线衍射图如图 3 所示。由图可知, 3 个样品均为无定型结构, PANI 在 2θ 为 20.25° 和 25.36° 处出现两个衍射峰, 分别是 PANI 分子链节上平行和垂直的重复单元结构^[1,13], 且都是单个衍射峰, 说明 PANI 是非晶态结构。而 PANI-LS 只有在 2θ 为 25.23° 处有一个衍射峰, 相比 PANI 此峰向低角度移动, 同样 PANI-LS 纳米复合物也是非晶态结构。

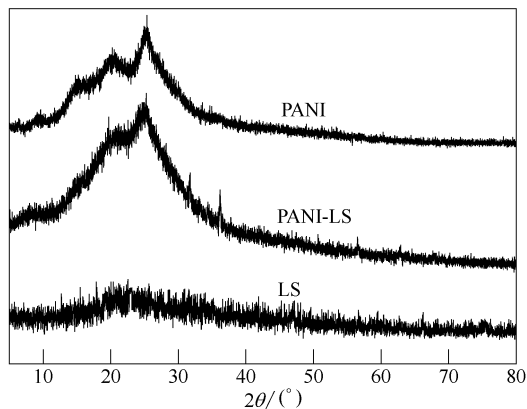


图 3 PANI、PANI-LS 和 LS 的 XRD 图谱

Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction curves of
PANI, PANI-LS and LS

2.4 银离子吸附性能

2.4.1 LS 含量的影响 为了研究不同 LS 含量的 PANI-LS 纳米复合物对银离子吸附性能的影响, 分别制备了 6 种不同 LS 含量的复合物。由图 4 可知, 随着复合物中 LS 含量的增加, 银离子的吸附容量和吸附率也明显增加。当 LS 含量为 10% 时, PANI-LS 纳米复合物的银离子吸附容量达到最大值 $500\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附率也达到最大值。随着 LS 含量继续增加, 复合物的银离子吸附容量和吸附率反而有所下降。这是因为 LS 含量为 10% (质量分数) 的 PANI-LS 纳米复合物中的官能团, 即氨基和磺酸基团具有较优的比例, 而当 LS 含量继续增加时, 复合物中的氨基比例减小, 磺酸基团比例增

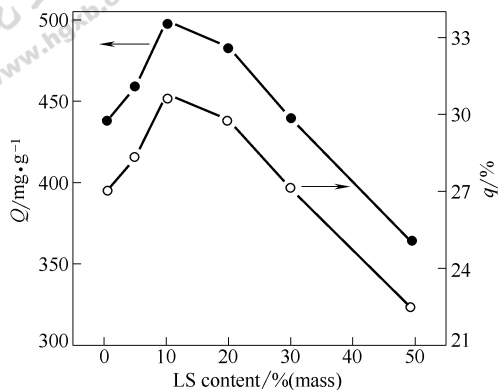


图4 不同LS含量 PANI-LS 复合物对吸附容量 (Q) 和吸附率 (q) 的影响

Fig. 4 Effect of different LS-containing PANI-LS nanocomposite on sorption capacity (Q) and adsorptivity (q)

大,官能团间的协同效应减弱,使得复合物的吸附性能下降。

2.4.2 吸附时间的影响 在银离子初始浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附溶液温度为 25°C 时, 吸附溶液的 pH 值和复合物对银离子的吸附容量随吸附时间的变化如图 5 所示。可以看出, 银离子吸附容量在 36 h 之前有很明显的增加, 吸附容量从 $132.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而从 36 h 一直到 48 h 其吸附容量则没有变化。因此复合物对银离子的吸附平衡时间为 36 h。同时, 还测定了吸附过程中溶液的 pH 值变化。吸附开始时, 溶液的 pH 值为 2.79, 随吸附过程的进行, 溶液 pH 值逐渐变小至 2.13。这是因为 PANI-LS 纳米复合物对银离子的吸附过程伴随有化学变化, 还原态 PANI 中的苯式结构失去电子转化成氧化态醌式结构, 同时有 H^+ 生成, 从而导致溶液 pH 值下降^[2]。

2.4.3 吸附机理 由图 5 可知, PANI-LS 纳米复合物在吸附银离子过程中, 初始吸附速率较快, 而后期吸附则趋于平缓。这是由于 PANI-LS 纳米复合物中的 LS 含有大量的磺酸基、羟基以及甲氧基, PANI 分子链中含有亚氨基, 他们对银离子具有较强的物理络合能力, 有利于银离子的吸附^[17]。吸附初期, 复合物分子链中的磺酸基和亚氨基迅速吸附银离子并与之络合。随着吸附时间的延长, 复合物表面络合的银离子随之增加, 并达到饱和, 因此在吸附后期复合物对银离子的吸附速率也随之下降。而由图 5 中吸附溶液 pH 值的降低可知, PANI-LS 纳米复合物对银离子的吸附不仅有物理

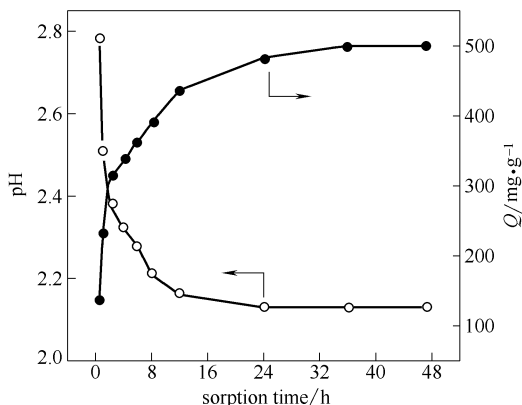


图5 吸附溶液 pH 值和吸附容量 (Q) 随吸附时间的变化
Fig. 5 Variation of pH of silver ions solution and sorption capacity of silver ions with sorption time

吸附, 而且还存在化学吸附。为了进一步探索 PANI-LS 纳米复合物对银离子的吸附机理, 对吸附后的复合物做了 X 射线衍射和红外光谱分析, 如图 6 所示。

由图 6(a) 可以看出, 除了非晶态 PANI-LS 纳米复合物的衍射峰外, 在 2θ 为 38.18° 、 44.37° 、 64.48° 、 77.46° 处都出现强的衍射峰, 而这些衍射峰分别对应于银晶体的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面^[2,13] 的衍射 (PDF Card # 65-2871)。表明吸附后产物中存在单质银, 这说明 PANI-LS 纳米复合物在吸附银离子过程中发生了氧化还原反应, 银离子在吸附过程中被还原成了单质银。从图 6(b) 可以看出, 与 PANI-LS 纳米复合物的谱图 [图 2(a)] 相比, 吸附后复合物在波数为 1560 cm^{-1} 和 1495 cm^{-1} 附近的 PANI 醌式结构和苯式结构吸收峰都有轻微的红移^[18]。这也说明复合物在吸附银离子过程中, PANI 的苯式结构被氧化成了醌式结构。波数为 1385 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰为吸附银离子过程中引入的硝酸根离子的吸收峰^[19]。

由吸附银离子后的 PANI-LS 纳米复合物的透射电子显微镜图 (图 7) 可以看出, 在吸附时间较短时复合物表面上出现许多直径为 $2 \sim 7 \text{ nm}$ 的银纳米粒子; 而当吸附时间继续增长后, 这些小的银纳米粒子会继续增长为直径更大的单质银纳米粒子 [图 7(b)]。

因此, PANI-LS 纳米复合物对银离子的吸附机理可能是: 首先是复合物中亚氨基和磺酸基等基团对银离子进行物理络合吸附; 紧接着是复合物与络合吸附至其表面上的银离子发生氧化还原反应, 银离子在被还原的过程中得到电子变成单质银, 同

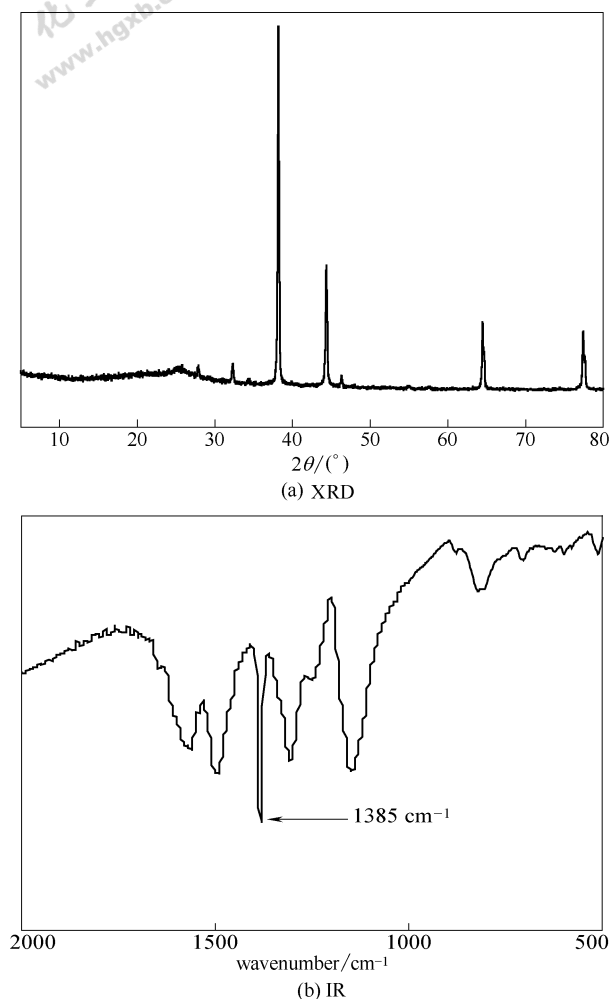


图 6 吸附银离子后 PANI-LS 纳米复合物的 XRD 图谱和 红外光谱图

Fig. 6 Wide-angle X-ray diffraction curve and IR of PANI-LS after silver ions sorption

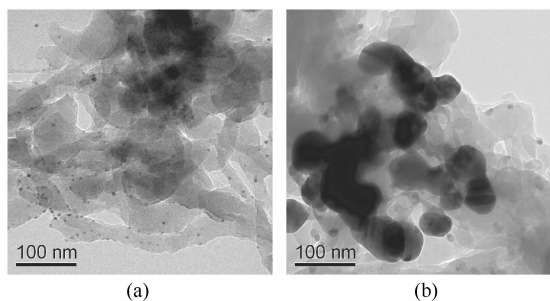


图 7 吸附银离子后 PANI-LS 纳米复合物的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of PANI-LS after silver ions sorption

时 PANI 由苯式结构转化为醌式结构, 同时失去电子产生 H^+ , 使得吸附溶液的 pH 值下降^[2]; 而初始生成的单质银纳米粒子则形成核, 使得后期生成的银纳米粒子继续在其表面增长成为粒径更大的银

纳米粒子。

3 结 论

(1) 以 LS 为分散剂, 在室温下通过静态化学氧化聚合成功制备了 PANI-LS 纳米复合物。

(2) PANI-LS 纳米复合物对银离子的吸附性能研究表明, LS 质量分数为 10% 的复合物对银离子的吸附性能最好, 当银离子初始浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 该复合物对银离子的吸附容量最大可达 $500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) PANI-LS 纳米复合物对银离子具有还原作用, 吸附后复合物表面上有直径为 $2 \sim 7 \text{ nm}$ 的银纳米粒子生成。

References

- [1] Pan L, Pu L, Shi Y, Sun T, Zhang R, Zheng Y. Hydrothermal synthesis of polyaniline mesostructures [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**: 1279-1288
- [2] He Z W, Lü Q F, Zhang J Y. Facile preparation of hierarchical polyaniline-lignin composite with a reactive silver-ion adsorbability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**: 369-374
- [3] Li X G, Liu R, Huang M R. Facile synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diaminonaphthalene copolymers [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 5411-5419
- [4] Guo X, Fei G T, Su H, Zhang L D. High-performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(IV) in aqueous solution [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**: 1608-1613
- [5] Wang J, Deng B L, Chen H, Wang X R, Zheng J Z. Removal of aqueous Hg(II) by polyaniline: sorption characteristics and mechanisms [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**: 5223-5228
- [6] Liu Subiao (刘苏彪), Yang Chun (杨春), Liu Ran (刘然), Xie Xiaofeng (谢晓峰), Zhou Tao (周涛). Sodium ligninsulfonate as electrolyte additive for vanadium redox flow battery [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2012, **63** (S1): 208-213
- [7] Suhas, Carrott P J M, Carrott M M L R. Lignin — from natural adsorbent to activated carbon: a review [J]. *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**: 2301-2312
- [8] Hattali S, Benaboura A, Pichavant F H, Nourmamode A, Castellan A. Adding value to alfa grass (*Stipa tenacissima* L.) soda lignin as phenolic resins (I): Lignin characterization [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **75**: 259-264
- [9] Wu Y, Zhang S Z, Guo X Y, Huang H L. Adsorption of chromium (III) on lignin [J]. *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**: 7709-7715
- [10] Lü Q F, Wang C Y, Cheng X S. One-step preparation of conductive polyaniline-lignosulfonate composite hollow

- nanospheres [J]. *Microchim. Acta*, 2010, **169**: 233-239
- [11] Shao L, Qiu J H, Feng H X, Liu M Z, Zhang G H, An J B, Gao C M, Liu H L. Structural investigation of lignosulfonate doped polyaniline [J]. *Synth. Met.*, 2009, **159**: 1761-1766
- [12] Dong J Q, Shen Q. Comparison of polyanilines doped by lignosulfonates with three different ions [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **126**: 10-16
- [13] Lü Qiufeng (吕秋丰), Zhang Jiayin (张佳音), He Zhiwei (何志伟). Self-assembly preparation and properties of poly (aniline-co-pyrrole) hollow spheres [J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012 (3): 299-306
- [14] Li Yue (李跃), Hao Xiaogang (郝晓刚), Wang Zhongde (王忠德), Zhang Zhonglin (张忠林), Liang Zhenhai (梁镇海), Liu Shibin (刘世斌). Unipolar pulse electrochemical polymerization of polyaniline nanofiber films for supercapacitor applications [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61** (S1): 120-125
- [15] Roy S, Fortier J M, Nagarajan R, Tripathy S, Kumar J, Samuelson L A, Bruno F F. Biomimetic synthesis of a water soluble conducting molecular complex of polyaniline and lignosulfonate [J]. *Biomacromolecules*, 2002, **3**: 937-941
- [16] Bourdo S E, Berry B C, Viswanathan T. Catalytic effects of selected transition metal ions in the synthesis of lignosulfonic acid doped polyaniline [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**: 29-33
- [17] Donia A M, Atia A A, Elwakeel K Z. Recovery of gold (Ⅲ) and silver (Ⅰ) on a chemically modified chitosan with magnetic properties [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, **87**: 197-206
- [18] Gao Y, Shan D C, Cao F, Gong J, Li X, Ma H Y, Su Z M, Qu L Y. Silver/polyaniline composite nanotubes: one-step synthesis and electrocatalytic activity for neurotransmitter dopamine [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **34**: 15175-15181
- [19] Barros R A, Azevedo W M. Polyaniline/silver nanocomposite preparation under extreme or non-classical conditions [J]. *Synth. Met.*, 2008, **158**: 922-926