

• 研究论文 •

二氧化碳辅助壳聚糖/银凝胶小球的制备 及其催化性能的研究

楼晨曦^{1,2}, 陈怡蒙², 叶芬霞², 周琦^{2*}, 穆景山^{1*}

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 宁波工程学院材料与化学工程学院, 宁波 315211)

摘要: 利用二氧化碳(CO₂)对壳聚糖的改性作用, 制备了负载银纳米粒子(AgNPs)的壳聚糖凝胶小球。首先测试了壳聚糖/1%醋酸溶液的电导率和黏度随 CO₂ 通入时间的变化规律, 证实了 CO₂ 能与壳聚糖的氨基发生反应, 并且当 CO₂ 通入时间为 30 min 时, 反应产生的氨基甲酸含量最高。从而利用反应产生的氨基甲酸有效增加了壳聚糖上银的配位点。通过扫描电镜(SEM), X 射线衍射(XRD), X 射线光电子能谱(XPS), 衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FT-IR)对小球进行表征, 结果显示 Ag 与壳聚糖上的 N, O 配位, CO₂ 改性后的壳聚糖载银能力提高了一倍。当 CO₂ 通入时间为 30 min 时, 负载的 AgNPs 含量最大并且尺寸最小。最后, 将制备的载银壳聚糖(CS-Ag)凝胶小球用于催化活性染料亚甲基蓝的还原反应。结果表明, 在相同的反应条件下, CO₂ 改性的 CS-Ag 小球催化还原亚甲基蓝的反应速率高于未改性的小球, 且 CO₂ 改性时间为 30 min 的小球催化速率最快。此外, CO₂ 改性的 CS-Ag 小球的催化反应对温度更为敏感, 反应速率的差异随着反应温度的升高而增大, 最高可达 3 倍左右。

关键词: 壳聚糖; 银纳米粒子; 凝胶小球; 染料还原

Preparation and Catalytic Properties of Carbon Dioxide-assisted Chitosan/Silver Hydrogel Beads

LOU Chen-xi^{1,2}, CHEN Yi-meng², YE Fen-xia², ZHOU Qi^{2*}, MU Jing-shan^{1*}

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

Abstract: The bioderived chitosan was modified by carbon dioxide (CO₂) and utilized to prepare hydrogel beads loaded with silver nanoparticles (AgNPs). The reaction intermediate between CO₂ and the amine group of chitosan, carbamic acid group, was proven effective in increasing the coordination site of chitosan for silver. The conductivity and viscosity changes of the solution confirmed the occurrence of the reaction and that the largest amount of carbamic acids was formed at 30 min. The scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and attenuated total reflectance infrared resonance (ATR-FTIR) results confirmed that the silver loading capacity of chitosan after modification with CO₂ was doubled. The silver content was the largest and the AgNPs size was the smallest when the reaction time was 30 min. The results also showed that the Ag atoms were coordinated with the N and O atoms of chitosan. The prepared silver-loaded chitosan (CS-Ag) hydrogel beads were applied to catalyze the methylene blue reduction reaction. The reaction rate catalyzed by CO₂-modified CS-Ag beads were greater than that catalyzed by unmodified beads under the same conditions, and the beads modified for 30 min performed the best. Also, the reactions catalyzed by CO₂-modified CS-Ag beads were more sensitive to temperature, and with the increase of reaction temperature, the difference of reaction rate became larger, up to about three times of the original one.

Keywords: Chitosan; Silver nanoparticles; Hydrogel bead; Dye reduction

收稿: 2022-12-12; 修回: 2023-02-27

* 通讯联系人: 周琦, E-mail: zhouqi@nbut.edu.cn; 穆景山, E-mail: mujingshan@nbu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.008

壳聚糖作为一种天然高分子材料,是由甲壳素(第二丰富的天然生物聚合物)*N*-脱乙酰反应得到的,具有生物降解性、成胶性、抗菌性等特点,广泛应用于生物医学、食品科学、环境保护以及催化工程等领域^[1~3]。壳聚糖对金属离子具有良好的吸附能力和稳定能力,并且易于回收,可以制备成多种形式,如膜、纤维、凝胶小球等。因此,将壳聚糖作为金属催化剂载体的研究引起了越来越多的关注^[4~6]。然而,聚合物链中官能团(如氨基和羟基)的数量和分布对于金属离子的分散和稳定以及获得的金属催化剂纳米粒子结构至关重要,从而进一步影响金属催化剂在后续应用中的催化性能^[7~9]。

壳聚糖-金属凝胶小球因其制备方法简单,反应条件温和,小球形状均匀而备受关注^[10~12]。壳聚糖-金属凝胶小球的制备有两种典型的方法:吸附法和共沉淀法^[13,14]。吸附法通常耗时较长,且难以利用小球内部的配位点,无法获得最佳的吸附效果^[15]。共沉淀法则有效地解决了这个问题,金属前驱体与壳聚糖溶液提前混合,在碱性溶液中沉淀成球的同时将金属原子包埋在聚合物网络中。在这个过程中,金属前驱体能够充分接触壳聚糖上的配位点,使得金属原子分散得更均匀,通常可以得到纳米尺寸的金属粒子^[16,17]。

壳聚糖不溶于水和绝大多数有机溶剂,但能够通过氨基基团的质子化在稀酸中溶解。然而,氨基质子化时却牺牲了氨基结合金属阳离子的能力。 CO_2 与壳聚糖的氨基发生反应,形成的氨基甲酸($-\text{NHCOO}^-$)在保持 N 配位能力的同时增加了对金属阳离子的电荷吸附作用。此外,氨基甲酸也是一种极性基团,虽然反应减少了质子化氨基的数量,但仍保持了壳聚糖的水溶性。我们在之前的工作^[18]中,用 CO_2 改性的方法合成了水溶性壳聚糖/纳米银粒子的复合膜,改性过程中生成了氨基甲酸酯基团,使得合成的复合膜具有水溶性。这种水溶性壳聚糖/纳米银粒子的复合膜作为均相催化剂时,在选择性还原 4-硝基苯酚方面表现出优异的性能。

本文在传统壳聚糖凝胶小球制备方法的基础上,采用 CO_2 改性辅助共沉淀法制备壳聚糖/纳米银粒子凝胶小球,并研究了改性前后凝胶小球的微观形貌与结构的差异,比较了负载的纳米银粒子的量与粒径尺寸的变化,最后进一步对比考察

了这些载银小球非均相催化还原活性染料亚甲基蓝(methylene blue, MB)的各项性能。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

壳聚糖,脱乙酰度(DD) $>85\%$,黏度为 $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,硼氢化钠(NaBH_4 , 99%)、氢氧化钠(NaOH , 片状, $\geq 96.0\%$)购自国药化工试剂公司。醋酸($>99.5\%$)购自东京化学工业。硝酸银(AgNO_3 , 粉末, 99.8%)来自阿拉丁试剂(上海)有限公司。亚甲基蓝染料购自百灵威化学试剂公司。

1.2 壳聚糖/银凝胶小球的制备

称取 0.4 g 壳聚糖于三颈烧瓶中并加入 20 mL 体积浓度为 1% 的醋酸溶液,同时通入 CO_2 气体,通入时间分别为 15 、 30 、 45 和 60 min 。结束通气后,搅拌 8 h 得到均匀的 CO_2 改性壳聚糖醋酸溶液。然后,加入 24 mg AgNO_3 粉末,继续搅拌 12 h ,得到均匀的含有改性壳聚糖和硝酸银的溶液。使用内径为 0.52 mm 的平口针头注射器将含有改性壳聚糖和硝酸银的溶液以液滴的形式挤压到 100 mL 1 mol/L 的 NaOH 水溶液中。小球在 NaOH 水溶液中静置半小时,使其完全凝胶化,最后用超纯水冲洗至中性。

在进行表征之前,使用冻干机(SCIENTZ-10N/A, China)将小球进行冻干处理。所制备的小球命名为 CS-X-Ag,其中 CS 代表壳聚糖, X ($X=0, 15, 30, 45$ 和 60)表示 CO_2 通入时间。同时制备不含 CO_2 和 AgNO_3 的纯壳聚糖小球(表示为 CS)作为对照。

1.3 测量与表征

采用乌氏毛细管黏度计和电导率仪 FE30 (METTLER TOLEDO, Switzerland)分别测量室温下(25°C)溶液的黏度与电导率,重复测试三次,取平均值。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, JEOL)在 5.0 kV 电压下观察小球表面的形貌特征。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance Davinci)对小球的晶体结构进行表征,测试光源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$),测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA ,测试范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。利用 XRD 数据及 Scherrer 方程计算晶体粒径。

Scherrer 方程公式具体如下: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, 其中 k 为常数,其值为 $k=0.89$; λ 为 X 射线波长, $\lambda =$

0.154; β 为衍射峰半宽高; θ 为衍射角。利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific Nexsa)对小球表面的元素进行分析,以 Al K α 射线(1487.6 eV)作为测试光源,发射功率为 72 W,测试过程中,分析室内的真空保持在大约 5×10^{-7} Pa,结合能的校准基于污染碳的 C1s 峰(即 284.8 eV)。采用衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet, IS50)对小球的结构进行表征,扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,扫描范围为 $580 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 壳聚糖/银凝胶小球的催化性能研究

选择亚甲基蓝作为模型染料,考察载银壳聚糖小球的非均相催化性能。将 0.4 g 小球浸泡在 10 mL 浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝溶液中,在黑暗中静置 1h,以达到对亚甲基蓝的吸附平衡。然后加入 500 μL 浓度为 1 mol/L 新鲜制备的 NaBH_4 水溶液。移取 2.5 mL 混合溶液至石英试管中,使用紫外可见光谱仪(P9, MAPADA)在 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 扫描范围内进行测量,每隔 5min 测量一次。在温度研究中,采用相同的步骤,使用水浴加热,控制反应在 25、35、45、55 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

2 结果与讨论

根据文献^[19]报道, CO_2 与壳聚糖的反应过程主要分为两个步骤,如图 1 所示,首先, CO_2 与壳聚糖的氨基反应生成氨基甲酸($-\text{NHCOOH}$);然后,氨基甲酸会进一步与壳聚糖上的其他氨基反应生成氨基甲酸酯盐。

图 2 为不同 CO_2 反应时间下,壳聚糖/1%醋酸溶液的电导率与黏度的变化规律,该变化规律可以证实上述反应的发生。从图中可以看出,当

CO_2 通入时间较短(小于 30 min)时,溶液的电导率和黏度均下降。当通入时间为 30 min 时,达到最小值,之后随着 CO_2 通入时间的继续增加,溶液的电导率与黏度逐渐增加。这种变化规律的产生是由于反应前期和后期生成的产物不同。当 CO_2 通入时间较短时,溶液中的壳聚糖与其发生反应形成了氨基甲酸($-\text{NHCOOH}$),同时减少了壳聚糖上的质子化氨基($\text{CS}-\text{NH}_3^+$)。氨基甲酸是一种弱酸,不易被电离,这使得溶液的电导率降低^[20,21]。而氨基甲酸具有良好的水溶性,有利于较小溶液黏度。当 CO_2 通入时间继续增加时,反应第二步中产生的氨基甲酸酯盐逐渐增加,由于盐的可电离性,溶液的电导率再次增加。同时,氨基甲酸酯盐的形成也使得壳聚糖分子链之间发生交联,从而使得溶液黏度增加,甚至高于未通入 CO_2 的溶液^[22,23]。由此可知,当 CO_2 通入时间为 30 min 时,氨基甲酸的含量达到最大值。

图 3 是 CS、CS-Ag 和 CS- CO_2 -Ag 小球的数码照片,可以看出,纯壳聚糖小球呈白色,而含银小球呈深黄色/棕色。这表明 CS/Ag 小球中存在银纳米颗粒(AgNPs)。冻干后的 CS、CS-Ag 和 CS- CO_2 -Ag 小球表面的 SEM 形貌图(图 4)显示,纯 CS 小球表面存在微孔,而加入银后,小球表面微孔消失,变得均匀致密。除此之外,可以观察到含银小球表面存在许多白点,以 CS-30-Ag 样品为例,通过 EDX 对白点进行了元素含量的分析,结果见图 4。与标称载荷(0.5 at%)相比,白点部分的银含量极高,说明这些白点是 Ag 的聚集。并且观察到在 CS-30-Ag 样品中白点出现最多且分散最均匀,这是由于 CO_2 作用 30 min 时,产生的大量氨基甲酸使更多的银与壳聚糖配位并均匀地分

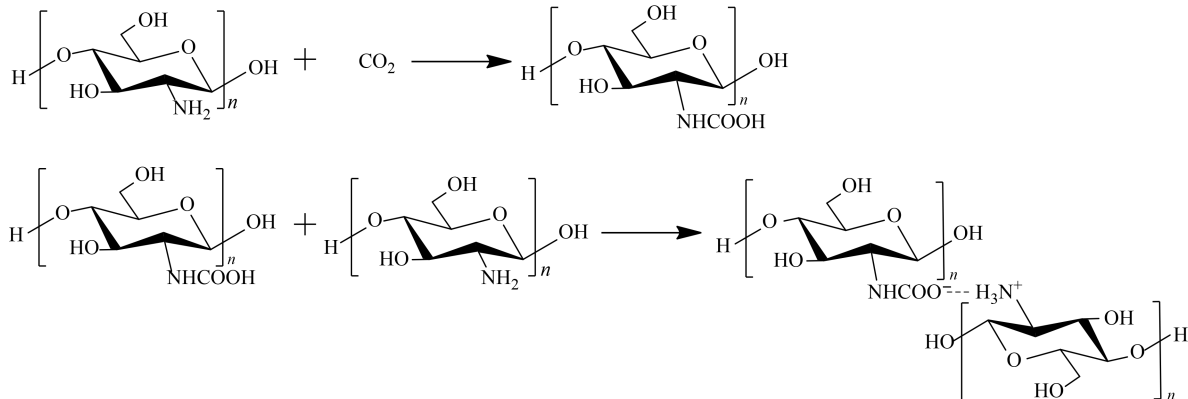


图 1 CO_2 与壳聚糖的反应过程示意图

Figure 1 The reaction between CS and CO_2

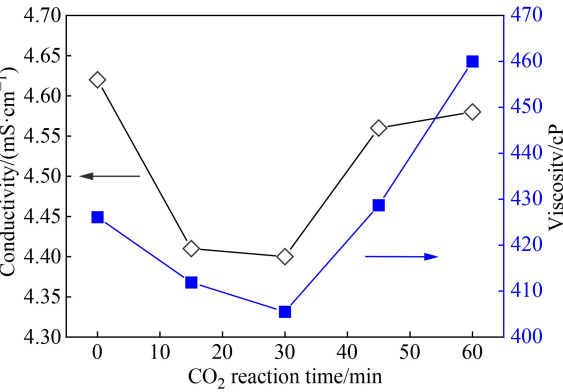


图 2 CO₂ 反应时间对壳聚糖/1% 醋酸溶液的电导率和黏度的影响

Figure 2 Effect of CO₂ reaction time on the conductivity and viscosity of chitosan/1% HAc solutions

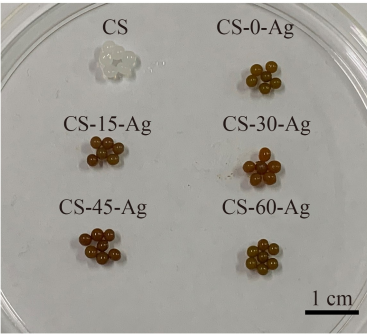


图 3 CS、CS-Ag 和 CS-CO₂-Ag 小球的数码照片

Figure 3 Photos of CS, CS-Ag and CS-CO₂-Ag beads

散在表面。

通过 X 射线衍射仪(XRD)对小球的晶体结构进行了表征,如图 5(a)所示,纯 CS 样品在 $2\theta=20^\circ$

处有一个典型的峰^[15~17]。而含银样品在 $2\theta=38^\circ$ 和 44° 出现了两个新的衍射峰,分别对应于 AgNPs 晶体的 (111) 面和 (200) 面(JCPDA card, no. 00-004-0783)^[24,25]。通过去卷积和 Scherrer 方程,从 XRD 图中的(111)反射中确定了 AgNPs 的晶体尺寸。不同样品的晶体尺寸如图 5(b)所示,CS-0-Ag 的 AgNPs 尺寸为 17.0 nm,随着 CO₂ 的通入,AgNPs 的粒径先减小,通入时间为 30 min 时到达最小值,为 9.4 nm,而后随着通入时间的增加,粒径逐渐增大。从溶液的电导率和黏度分析中可以看出,30 min 是氨基甲酸产率最高的最佳反应时间。而样品中 AgNPs 粒径大小的变化趋势与上述变化规律一致,说明氨基甲酸的形成为有利于 Ag 的分散,这是由于氨基甲酸丰富了壳聚糖链上银的配位点^[26,27]。通过计算含 Ag 样品的 38° 和 20° 的相对峰值强度(I_{38}/I_{20})来表明 AgNPs 与 CS 的相对含量,结果如图 5(c)所示,随着 CO₂ 的通入,AgNPs 的相对数量先增加,30 min 后又下降。这进一步说明,生成的氨基甲酸有利于 Ag 在壳聚糖链上的分散,氨基甲酸越多越利于 Ag 的分散。

通过 XPS 对小球表面的元素含量进行了分析,图 6 为不同样品的 XPS 测试谱图和元素含量表。图 7(a)显示了典型的 Ag 3D 光谱及 XPS 分析得到的不同样品的 Ag 百分比。由 Ag 3D 光谱的峰位置可知,得到的银均以原子态 (Ag^0) 存在^[7,18,28]。通过比较发现,随着 CO₂ 通入时间的增加,银的原子百分比先上升后降低,在 30 min 时达到最大值,与 XRD 结果一致。由此进一步说

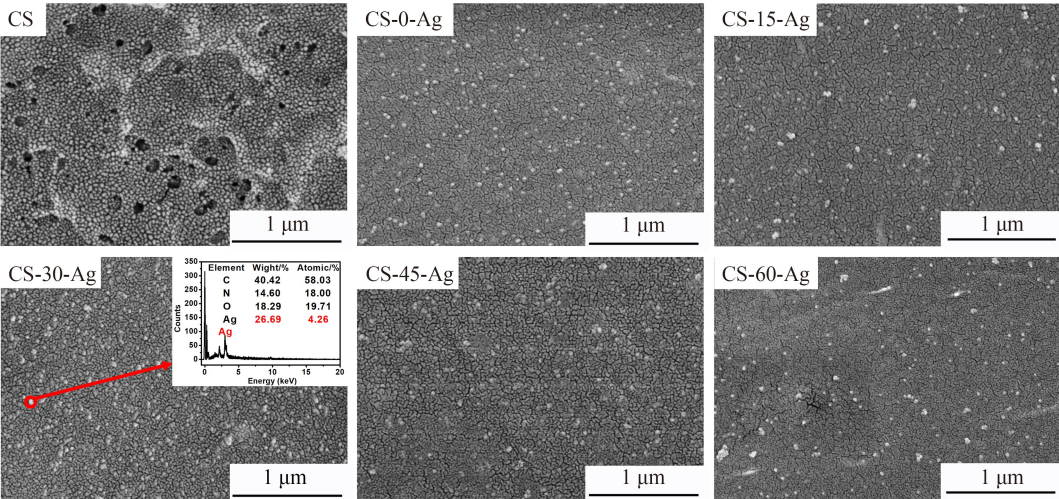


图 4 CS、CS-Ag 和 CS-CO₂-Ag 小球的表面 SEM 图像及 CS-Ag 小球表面白点 EDX 分析

Figure 4 SEM images of the surface of CS, CS-Ag, and CS-CO₂-Ag beads and EDX analysis of the white dots on the surface of CS-Ag beads

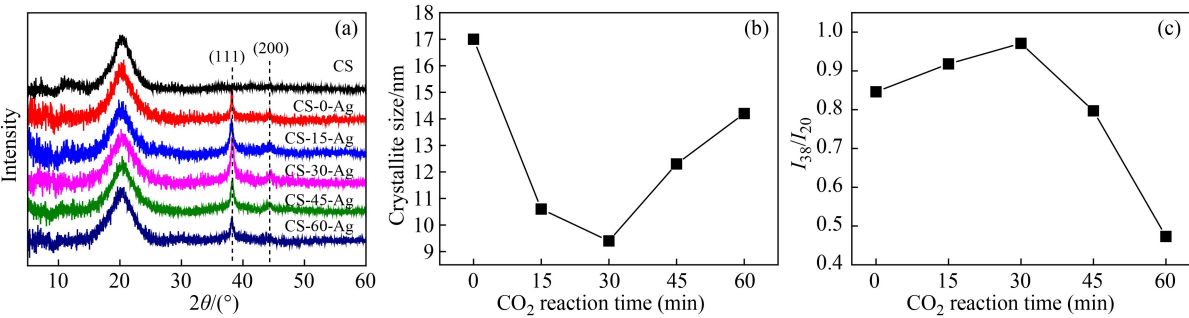


图 5 (a)CS 和 CS-Ag 样品的 XRD 谱图;(b)Scherrer 方程计算的 AgNPs 晶体尺寸;(c)含银样品 38°和 20°的峰值强度比值(I_{38}/I_{20})

Figure 5 (a) The XRD patterns for CS and CS-Ag samples; (b) the crystallite size of AgNPs calculated by Scherrer's equation; (c) the relative peak intensity of 38° and 20° (I_{38}/I_{20}) for Ag-containing samples

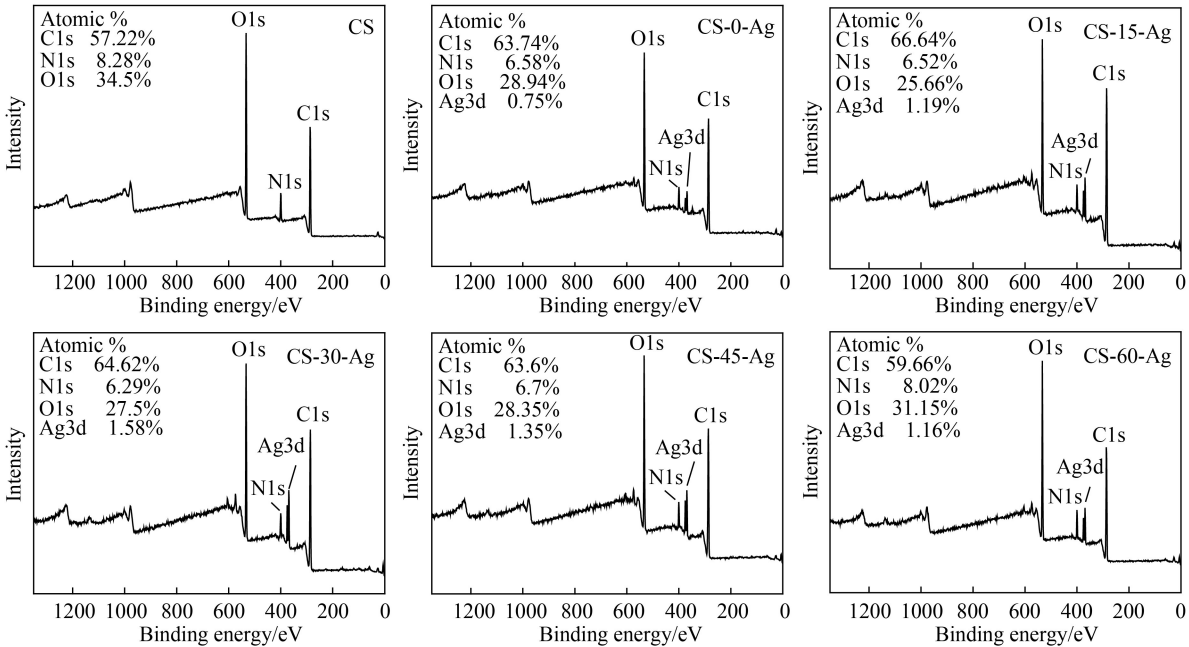


图 6 不同样品的 XPS 测试谱图和元素含量表

Figure 6 The XPS survey spectra and the atomic contents of the samples

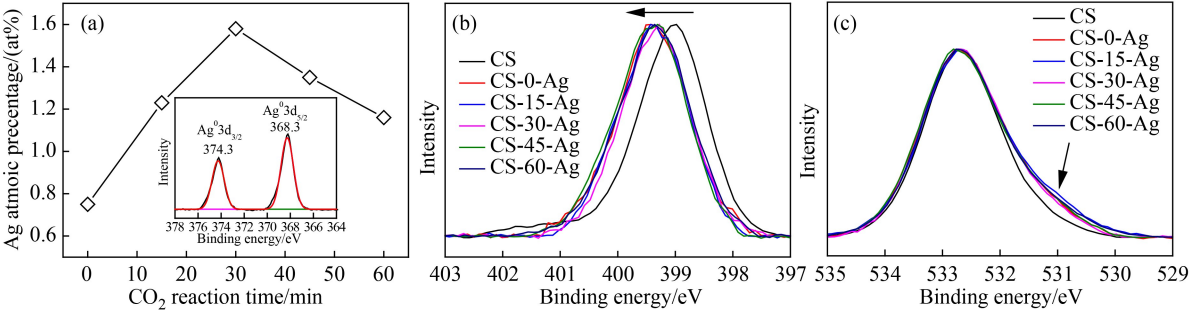


图 7 (a)XPS 分析得到的不同样品的银原子百分比;(b)CS 和 CS-Ag 样品的 N1s XPS 谱;(c)CS 和 CS-Ag 样品的 O1s XPS 谱

Figure 7 (a) Ag atomic percentage obtained by XPS analysis; (b) N1s XPS spectra of CS and CS-Ag samples; (c) O1s XPS spectra of CS and CS-Ag samples

明,形成的氨基甲酸有利于银在壳聚糖基体中的吸附。图 7(b)和 7(c)为 CS 和 CS-Ag 样品的 N1s 和 O1s 光谱。与 CS 相比,含 Ag 样品的 N1s 结合能增加,表明 Ag 与 N 的配位。而 O1s 在 531.5 eV 左右的强度随着 Ag 的加入而增加,也表明 Ag 与壳聚糖中的 O 配位。这些结果证实了 Ag 可以与壳聚糖的极性官能团发生配位反应^[29,30]。

图 8 为 CS 和 CS-Ag 样品的 ATR-FTIR 光谱图,并标注了主要的特征峰。对于 CS 样品,在 3300~3500 cm^{-1} 波段可以观察到位于 3435、3358 和 3291 cm^{-1} 处的特征峰,分别对应于 O—H 拉伸($\nu_{\text{O-H}}$)、N—H 不对称和对称拉伸($\nu_{\text{N-H}}$)^[31,32]。而含银样品这些峰的波峰位置均向较低的波数移动,这是由于 Ag 与 N 和 O 配位, O—H 和 N—H 键的振动强度降低。位于 1587 cm^{-1} 处的 N—H 振动($\delta_{\text{C-H}}$)、1320 cm^{-1} 处的 C—N 拉伸($\nu_{\text{C-N}}$)和 1020 cm^{-1} 处的 C—OH 拉伸($\nu_{\text{C-OH}}$)也可以观察到类似的变化。而在 C—H 拉伸峰($\nu_{\text{C-H}}$)和 C=O 拉伸峰($\nu_{\text{C=O}}$)处,CS 与含 Ag 样品没有差异。这些结果与 XPS 的结果一致,也与以往报道的壳聚糖因其丰富的—NH₂ 和—OH 基团而可以与金属配位的结果一致^[7,33,34]。

将制备的含银小球用于非均相催化还原亚甲基蓝活性染料,以过量 NaBH_4 为还原剂,研究含银样品的催化活性。图 9(a)为通过紫外可见光谱仪测得的典型的亚甲基蓝催化还原过程,其中 615 和 664 nm 处的峰属于亚甲基蓝^[35]。不同样品的 $\ln(C_t/C_0)$ 随时间的变化曲线如图 9(b)所示,其中 C_t 和 C_0 分别为时间 t 时和开始时溶液在 664 nm 处的吸光度,这些曲线的变化都遵循准一级反应动力学。速率常数 k 定义为 $\ln(C_t/C_0)$ 对时间曲线的斜率,图 9(b)中各条曲线的 k 值计算结果如

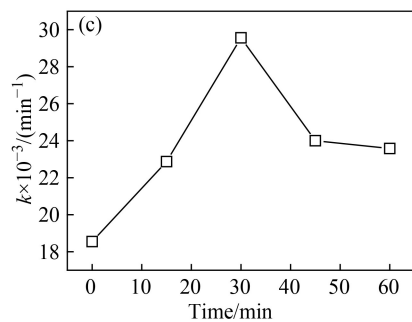
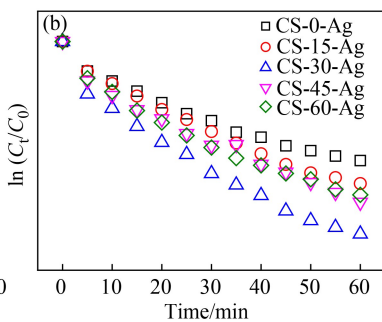
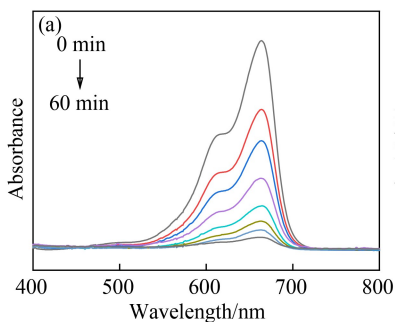


图 9 (a) 亚甲基蓝还原过程的紫外-可见吸收光谱; (b) 不同样品的 $\ln(C_t/C_0)$ 随时间的变化曲线; (c) 不同样品的 k 值
Figure 9 (a) UV-Vis absorption spectra for a typical reduction process; (b) The curves of $\ln(C_t/C_0)$ against time for different samples; (c) The values of k for different samples

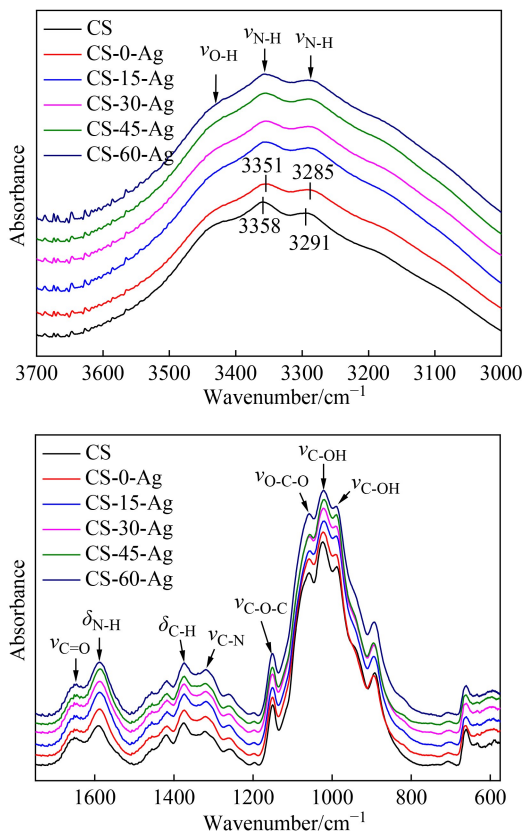


图 8 CS 和 CS-Ag 样品的 ATR-FTIR 光谱

Figure 8 ATR-FTIR spectra for CS and CS-Ag samples

图 9(c) 所示。可以观察到,CS-30-Ag 的 k 值最大,而 CS-0-Ag 的 k 值最小。这是因为 CS-30-Ag 表面银含量最高且 AgNPs 的尺寸最小,因此催化活性最高。

我们还考察了反应温度对含银小球催化还原亚甲基蓝的影响。图 10(a)和图 10(b)分别为使用 CS-0-Ag 和 CS-30-Ag 作为催化剂时,不同反应温度下 C_t/C_0 随时间的变化曲线。根据图 10(a)和图 10(b)的结果,计算了不同温度下,以 CS-0-Ag

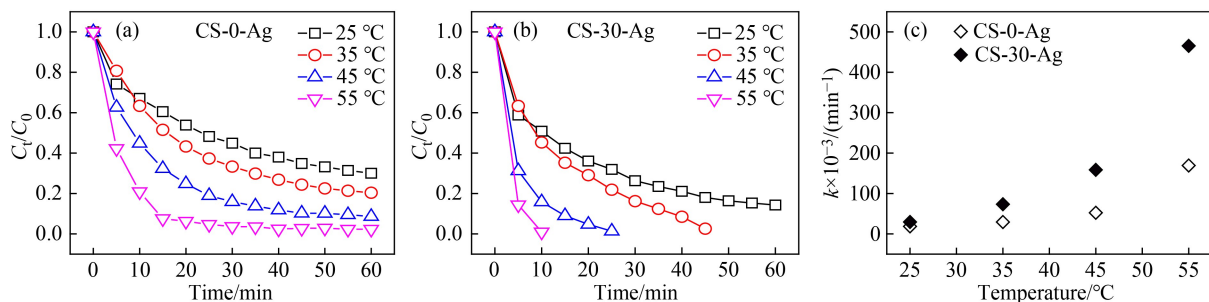


图 10 (a)CS-0-Ag 和(b)CS-30-Ag 在不同温度下催化 MB 的还原过程,(c)不同温度下不同样品的 k 值

Figure 10 The reduction process of MB catalyzed by (a) CS-0-Ag and (b) CS-30-Ag at different temperatures, and (c) the k values calculated for different samples under different temperatures

和 CS-30-Ag 为催化剂时的反应速率常数 k 值,结果如图 10(c)所示。从图中可以看出,CS-30-Ag 样品催化的反应速率常数均大于 CS-0-Ag,且对温度更为敏感。这是由于温度的升高促进了反应速率,当催化剂含量较高时,这一效果更为明显。这些结果表明,壳聚糖与 CO_2 反应生成氨基甲酸是提高壳聚糖对银吸附能力的有效途径,使得 CS-Ag 小球展现出更为出色的催化性能。

3 结论

本文报告了一种利用 CO_2 改性壳聚糖的简单方法,可以提高壳聚糖的载银能力。溶液的电导率和黏度的变化证实了 CO_2 与壳聚糖氨基之间的反应,生成的中间产物降低了溶液的电导率和黏度。制备了不同 CO_2 改性时间的载银壳聚糖凝胶小球。SEM、XPS、XRD 和 ATR-FTIR 结果表明,小球表面的银含量受 CO_2 通入时间的影响,在 CO_2 通入时间为 30 min 时,银含量最高,粒径最小。最后,使用 CS-Ag 凝胶小球对亚甲基蓝进行了催化还原。结果表明,经过 30 min 改性的 CS-Ag 凝胶小球同样具有最佳的催化活性,对反应温度也更敏感。展望未来,通过这种方法改性的壳聚糖对其他金属离子的吸附能力也将有所提高,在提高壳聚糖应用性能的同时,也为 CO_2 的有效利用提供了新的思路。

参考文献:

- [1] El Kadib, A. Chitosan as a sustainable organocatalyst: a concise overview. *ChemSusChem*, **2015**, 8 (2), 217-244.
- [2] Fatullayeva, S.; Tagiyev, D.; Zeynalov, N.; Mammadova, S.; Aliyeva, E. Recent advances of chitosan-based polymers in biomedical applications and environmental protection. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(7), 259.
- [3] Abd El-Hack, M. E.; El-Saadony, M. T.; Shafi, M. E.; Zabermaawi, N. M.; Arif, M.; Batiha, G. E.; Khafaga, A. F.; Abd El-Hakim, Y. M.; Al-Sagheer, A. A. Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 164, 2726-2744.
- [4] Chen, X.; Xu, X. J.; Zheng, X. C.; Guan, X. X.; Liu, P. Chitosan supported palladium nanoparticles: the novel catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Mater. Res. Bull.*, **2018**, 103, 89-95.
- [5] Molnár, Á. The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 388, 126-171.
- [6] Yang, Y. B.; Chen, Z. M.; Wu, X. D.; Zhang, X. X.; Yuan, G. P. Nanoporous cellulose membrane doped with silver for continuous catalytic decolorization of organic dyes. *Cellulose*, **2018**, 25 (4), 2547-2558.
- [7] Ji, T.; Chen, L.; Schmitz, M.; Bao, F. S.; Zhu, J. H. Hierarchical macrotube/mesopore carbon decorated with mono-dispersed Ag nanoparticles as a highly active catalyst. *Green Chem.*, **2015**, 17(4), 2515-2523.
- [8] Li, Z. G.; Chen, Z. M.; Zhu, Q. P.; Song, J. J.; Li, S.; Liu, X. H. Improved performance of immobilized laccase on Fe_3O_4 @C-Cu²⁺ nanoparticles and its application for biodegradation of dyes. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 399, 123088.
- [9] Cocarta, A. I.; Gutanu, V.; Dragan, E. S. Structural, morphological and magnetic characterization of metal-chitosan/poly(vinyl amine) complexes. *J. Polym. Res.*, **2017**, 24(2), 20.
- [10] Yadollahi, M.; Farhoudian, S.; Barkhordari, S.;

- Gholamali, I. ; Farhadnejad, H. ; Motasadizadeh, H. Facile synthesis of chitosan/ZnO bio-nanocomposite hydrogel beads as drug delivery systems. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2016**, 82, 273-278.
- [11] Martins, A. F. ; Monteiro, J. P. ; Bonafé, E. G. ; Gerola, A. P. ; Silva, C. T. P. ; Giroto, E. M. ; Rubira, A. F. ; Muniz, E. C. Bactericidal activity of hydrogel beads based on *N, N, N*-trimethyl chitosan/alginate complexes loaded with silver nanoparticles. *Chinese Chem. Lett.*, **2015**, 26(9), 1129-1132.
- [12] Qu, B. ; Luo, Y. C. Chitosan-based hydrogel beads; Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors—a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 152, 437-448.
- [13] Ali Khan, S. ; Bakhsh, E. M. ; Asiri, A. M. ; Khan, S. B. Chitosan coated NiAl layered double hydroxide microsphere templated zero-valent metal NPs for environmental remediation. *J. Clean. Prod.*, **2021**, 285, 124830.
- [14] Yan, H. ; Yang, L. Y. ; Yang, Z. ; Yang, H. ; Li, A. M. ; Cheng, R. S. Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 229-230, 371-380.
- [15] Khan, M. S. J. ; Khan, S. B. ; Kamal, T. ; Asiri, A. M. Catalytic application of silver nanoparticles in chitosan hydrogel prepared by a facile method. *J. Polym. Environ.*, **2020**, 28(3), 962-972.
- [16] Farhoudian, S. ; Yadollahi, M. ; Namazi, H. Facile synthesis of antibacterial chitosan/CuO bio-nanocomposite hydrogel beads. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2016**, 82, 837-843.
- [17] Chutimasakul, T. ; Nakhonpanom, P. N. ; Tirdtrakool, W. ; Intanin, A. ; Bunchuay, T. ; Chantiwas, R. ; Tantirungrotechai, J. Uniform Cu/chitosan beads as a green and reusable catalyst for facile synthesis of imines *via* oxidative coupling reaction. *RSC Adv.*, **2020**, 10(35), 21009-21018.
- [18] Zhao, B. Q. ; Zhou, Q. ; Lou, C. X. ; Jin, X. P. ; Li, W. Synthesis of chitosan/silver nanocomposites by phase inversion with the assistance of carbon dioxide. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 193, 287-292.
- [19] Tharun, J. ; Hwang, Y. ; Roshan, R. ; Ahn, S. ; Kathalikkattil, A. C. ; Park, D. W. A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2(8), 1674-1680.
- [20] Hampe, E. M. ; Rudkevich, D. M. Exploring reversible reactions between CO₂ and amines. *Tetrahedron*, **2003**, 59(48), 9619-9625.
- [21] Le, H. Q. ; Sekiguchi, Y. ; Ardiyanta, D. ; Shimoyama, Y. CO₂-activated adsorption: a new approach to dye removal by chitosan hydrogel. *ACS Omega*, **2018**, 3(10), 14103-14110.
- [22] Nagai, D. ; Suzuki, A. ; Maki, Y. ; Takeno, H. Reversible chain association/dissociation *via* a CO₂ responsive crosslinking/decrosslinking system. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(31), 8856-8858.
- [23] Mezzetta, A. ; Guazzelli, L. ; Chiappe, C. Access to cross-linked chitosans by exploiting CO₂ and the double solvent-catalytic effect of ionic liquids. *Green Chem.*, **2017**, 19(5), 1235-1239.
- [24] An, J. ; Luo, Q. Z. ; Yuan, X. Y. ; Wang, D. S. ; Li, X. Y. Preparation and characterization of silver-chitosan nanocomposite particles with antimicrobial activity. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 120(6), 3180-3189.
- [25] Ramalingam, B. ; Khan, M. M. R. ; Mondal, B. ; Mandal, A. B. ; Das, S. K. Facile synthesis of silver nanoparticles decorated magnetic-chitosan microsphere for efficient removal of dyes and microbial contaminants. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3(9), 2291-2302.
- [26] Abou El-Nour, K. M. M. ; Eftaiha, A. ; Al-Warthan, A. ; Ammar, R. A. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arab. J. Chem.*, **2010**, 3(3), 135-140.
- [27] Pakiari, A. H. ; Jamshidi, Z. Interaction of amino acids with gold and silver clusters. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(20), 4391-4396.
- [28] Zhao, Y. H. ; Zhou, Y. ; Wu, X. M. ; Wang, L. ; Xu, L. ; Wei, S. C. A facile method for electrospinning of Ag nanoparticles/poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl-chitosan nanofibers. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258(22), 8867-8873.
- [29] Cui, X. L. ; Li, H. ; Yuan, M. ; Yang, J. ; Xu, D. ; Li, Z. Y. ; Yu, G. Q. ; Hou, Y. M. ; Dong, Z. P. Facile preparation of fluffy *N*-doped carbon modified with Ag nanoparticles as a highly active and reusable catalyst for catalytic reduction of nitroarenes. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 506, 524-531.

- [30] Penchev, H. ; Paneva, D. ; Manolova, N. ; Rashkov, I. Electrospun hybrid nanofibers based on chitosan or *N*-carboxyethylchitosan and silver nanoparticles. *Macromol. Biosci.*, **2009**, 9(9), 884-894.
- [31] Govindan, S. ; Nivethaa, E. A. K. ; Saravanan, R. ; Narayanan, V. ; Stephen, A. Synthesis and characterization of chitosan-silver nanocomposite. *Appl. Nanosci.*, **2012**, 2(3), 299-303.
- [32] Zhai, L. L. ; Bai, Z. S. ; Zhu, Y. ; Wang, B. J. ; Luo, W. Q. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chinese J. Chem. Eng.*, **2018**, 26(3), 657-666.
- [33] Meena, Sharma, A. ; Kumar, R. ; Ram, S. ; Sharma, P. K. Chitosan embedded with Ag/Au nanoparticles: investigation of their structural, optical and sensing properties. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(9), 253.
- [34] Xu, P. ; Liang, X. G. ; Chen, N. N. ; Tang, J. G. ; Shao, W. ; Gao, Q. W. ; Teng, Z. G. Magnetic separable chitosan microcapsules decorated with silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 507, 353-359.
- [35] Liu, Z. Y. ; Yan, J. J. ; Miao, Y. E. ; Huang, Y. P. ; Liu, T. X. Catalytic and antibacterial activities of green-synthesized silver nanoparticles on electrospun polystyrene nanofiber membranes using tea polyphenols. *Compos. B Eng.*, **2015**, 79, 217-223.