

مروری بر برخی از روش های آماده سازی، خواص و کاربردهای هیدروژل های مبتنی بر گرافن

مریم فرج پور مزدهی^۱، زهرا شمس قمصری^۱، سید مجید هاشمیان زاده^۲، هانی صیاحی^{۱*}

^۱ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ۱۴۹۶۸۱۳۱۵۱، ایران

^۲ دانشگاه علم و صنعت، تهران، ۱۶۷۴۶۱۳۱۱۴، ایران

Email: Sayahi@ccerci.ac.ir

چکیده

هیدروژل ها دسته ای از مواد با مقادیر زیادی آب در ساختار سلسله مراتبی سه بعدی خود هستند. توانایی تنظیم دقیق ساختارهای هیدروژل ها و چشم انداز ساخت ریزجهان های مختلف در یک چارچوب بزرگ، از ویژگی های است که هیدروژل ها را در فهرست موادی که تاکنون برای کاربردهای مختلف توسعه داده اند، برتر می سازد. این بررسی استراتژی های سنتز انواع مختلف هیدروژل های مبتنی بر کربن و مکانیسم ها و ایده های مختلفی را معرفی می کند که در شکل گیری آنها مؤثر بودند. همچنین مفاهیم مهم، آخرین پیشرفت ها و دیدگاه های مرتبط با استفاده از هیدروژل ها برای کاربردهای انرژی اخیر را به طور انتقادی نشان می دهد. بر اساس جدیدترین مقالات و تاثیرگذارترین یافته ها، سنتز هیدروژل های مبتنی بر کربن را با تقسیم گسترده آنها به سه دسته شرح داده ایم: هیدروژل های مبتنی بر گرافن، هیدروژل های مبتنی بر پلیمر و هیدروژل های مشتق شده از زیست توده. در این میان، هیدروژل هایی که در طبیعت رسانا هستند، عمدتاً در زمینه کاربردهای انرژی مانند ابرخازن ها، باتری های لیتیومی، باتری های فلز-هوا، سلول های سوختی و الکترولیزهای آب استفاده می شوند. انعطاف پذیری در استفاده از مواد پایدار و توانایی ترکیب قطعات کاربردی، غیرسمی، ارزان و فعال الکتروشیمیایی در طول سنتز، آنها را در زمینه شیمی سبز و کاربردهای انرژی پیشنهاد می کند.

واژگان کلیدی: هیدروژل، ساختار سه بعدی، هیدروژل های مبتنی بر کربن، انرژی و شیمی سبز

مقدمه

در سال ۱۹۶۰ میلادی دو دانشمند اهل چکسلواکی^۱ ماده‌ای بر پایه پلیمر، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات^۲ سنتز کردند، این ماده جدید هیدروژل^۳ نام گرفت [1]. هیدروژل شبکه سه‌بعدی از پلیمرهای آبدوست^۴ است که می‌تواند در آب متورم شود و مقدار زیادی آب را نگه می‌دارد. طبق تعریف، آب باید حداقل ۱۰٪ وزن کل (یا حجم کل) ساختار را تشکیل دهد. هیدروژل‌ها به دلیل محتوای آب قابل توجه دارای انعطاف-پذیری هستند. آبدوستی شبکه به دلیل وجود گروه‌های آبدوست مانند: NH_2 ، COOH ، OH ، SO_3H و... است [2]. هر هیدروژل شامل مونومر (ممکن است یک یا چندین نوع باشد)، اتصال‌دهنده متقابل و آغازگر است. مونومرها به هم متصل شده و رشته‌های پلیمری را بوجود می‌آورد، این رشته‌های پلیمری به کمک اتصال‌دهنده متقابل به هم متصل می‌شوند و در نهایت شبکه هیدروژل بوجود می‌آید [3].

ساختارهای بسیار قابل تنظیم، سلسله مراتبی، سه‌بعدی، متخلخل، مساحت سطح بالا، توانایی حمل ذرات نانو (و حتی میکرو) مختلف و امکان عامل‌سازی هیدروژل‌ها را به موضوع داغ تحقیقاتی برای کاربردهای مختلف در سال‌های اخیر تبدیل کرده است [9]–[4]. چهارچوب‌های کربنی رسانا از جمله گرافن، کربن مشتق از زیست‌توده، نانولوله‌های کربنی، پلیمرها و غیره به عنوان بلوک‌های ساختمانی برای مونتاز هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این چهارچوب‌های کربنی رسانا به ایجاد مسیرهای کم‌مقاومت برای تحرک الکترون کمک می‌کند و ساختار متخلخل هیدروژلی اجازه انتشار یون آزاد را می‌دهد. این دو عامل مهم برای عملکرد الکتروشیمیایی خوب هستند. در نتیجه این هیدروژل‌ها در ابزارهای ذخیره و تبدیل انرژی از جمله: ابرخازن‌ها، باتری‌ها،

پیل‌های سوختی و الکترولیز آب بسیار مورد تحقیق قرار گرفته‌اند [9].

انواع متعددی از مواد کربن‌دار در سال‌های اخیر به‌طور قابل-توجهی در میان محققان رشته‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. گرافن یکی از آنهاست. گرافن یک نانوماده جدید با ساختار لایه‌های دوبعدی است [10]. گرافن با خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی بالا، پرکننده ایده‌آل برای نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلیمر است [11]. به دلیل توانایی جذب مقادیر زیادی آب، متورم شدن سریع، نرمی، خاصیت کشسانی و سازگاری بیولوژیکی به‌طور گسترده مورد مطالعه و کاربرد قرار گرفته است [12].

با این حال، ورقه‌های گرافن پایداری ضعیف دارند. بنابراین، اکثر محققان بر اصلاح گرافن به‌عنوان گرافن عامل‌دار و اصلاح شده شیمیایی تمرکز کردند. به‌عنوان مثال، به دلیل خواص آبدوستی و گروه‌های عاملی فراوان، گرافن اکسید به‌طور قابل-توجه مورد تحقیق قرار گرفته است. در حال حاضر، روش اصلاح شده هامر^۵ به دلیل داشتن مزایای ایمنی و راندمان بالا، به‌عنوان مرجع‌ترین روش برای سنتز گرافن اکسید شناخته شده است. علاوه بر این سولفوریک اسید^۶ غلیظ، پودر گرافیت^۷ و پتاسیم پرمنگنات^۸ واکنش‌دهنده‌ها برای بدست آوردن گرافن اکسید انتخاب می‌شوند [16]–[13].

گرافن در هیدروژل‌ها دو نقش را ایفا می‌کند: ۱- ژل‌کننده که خودبه‌خود در هیدروژل‌ها جمع می‌شود ۲- پرکننده برای ترکیب با مولکول‌های کوچک و ماکرومولکول‌ها برای تهیه هیدروژل‌های چندمنظوره. در مجموع به آنها هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن^۹ گفته می‌شود [18], [17].

⁷ Graphite

⁸ Potassium permanganate

⁹ Graphene based hydrogel

¹ Czechoslovakia

² 2-hydroxyethylmetacrila

³ Hydrogel

⁴ Hydrophile

⁵ Hummer

⁶ Sulfuric acid

۱- طبقه‌بندی هیدروژل‌ها:

اتصالات عرضی بین زنجیره‌های پلیمر انواع هیدروژل‌های متقابل فیزیکی و متقابل شیمیایی را شامل می‌شود [19].

۱-۱- هیدروژل‌های متقابل فیزیکی^۱:

هیدروژل‌های فیزیکی عمدتاً به دلیل ویژگی‌های برگشت‌پذیر بسیار مورد توجه قرار گرفتند. این ویژگی به دلیل عدم وجود هرگونه عامل اتصال عرضی در طول سنتز و شیوه سنتز نسبتاً آسان است [12]. انواع آن عبارتند از: اول- با افزودن یون‌های دو یا سه ظرفیتی، پلیمرهای یونی توسعه یافته به هم متصل می‌شوند و منجر به تولید هیدروژل می‌شود. به عنوان مثال، پلی (دی(کربوکسیلاتوفنوکسی)فسفازین)^۲ و نمک کیتوسان- گلیسرول فسفات^۳ انواعی از این نوع هیدروژل‌ها هستند که از طریق برهمکنش‌های یونی ساخته می‌شوند [20]. دوم- تشکیل هیدروژل با ابعاد مولکولی دقیق که می‌تواند با گرم- کردن پیش‌سازهای هیدروژلی حاصل شود. به عنوان مثال، ژل شدن صمغ عربی^۴ که با عملیات حرارتی بررسی شده است. پس از حرارت دادن، اجزای پروتئین جمع می‌شود و در نهایت به افزایش وزن مولکولی منجر می‌شود [21]. سوم- از طریق چرخه‌های مکرر انجماد و ذوب، می‌توان به اتصال متقابل فیزیکی دست یافت. این مکانیسم شامل تشکیل میکروکریستال‌ها در ساختار می‌شود. به عنوان مثال، برای تهیه‌ی هیدروژل‌های پلی‌ونیل‌الکل^۵ از طریق پیوند هیدروژنی و سایر نیروهای بین مولکولی به هم متصل می‌شوند که منجر به ایجاد خواص اسفنجی، متخلخل و الاستیکی بالا در مقایسه با روش‌های دیگر در ساخت این هیدروژل است [22]. چهارم- از برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی برای تهیه‌ی ساختارهای ژل‌مانند با اتصالات متقاطع فیزیکی استفاده می‌شود. هیدروژل‌های سدیم کربوکسی‌متیل سلولز^۶ را می‌توان با غوطه‌ور شدن در هیدروکلریک اسید ۰.۱ مولار توسعه داد. در

اینجا شبکه پایدار از طریق پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود، یون‌های هیدروژن اسید جایگزین یون‌های سدیم شده و منجر به کاهش حلالیت در آب و تشکیل هیدروژل الاستیک می‌شود [23].

۱-۲- هیدروژل‌های متقابل شیمیایی^۷:

هیدروژل‌های شیمیایی نوعی هیدروژل براساس مکانیسم اتصال عرضی هستند و از طریق تشکیل پیوند کوالانسی در حضور عوامل اتصال عرضی تشکیل می‌شوند. این هیدروژل‌ها توسط عوامل مختلفی مانند واکنش‌های شیمیایی گروه‌های عاملی، واکنش اتصال‌دهنده‌های عرضی و کوپلیمریزاسیون با مونومرهای چندمنظوره تولید می‌شوند [24]، [25]. در مونومر مایع، آغازگرهای رادیکال به‌طور خاص در روش پلیمریزاسیون حجیم حل می‌شوند، در حالی که برای پلیمریزاسیون محلولی حاوی آغازگر، عوامل اتصال عرضی و مونومرها مورد نیاز است. با این حال، ضروری است که آغازگر از طریق دما، تابش UV، یا آغازگر ردوکس بدون در نظر گرفتن هر موردی فعال شود. به عنوان مثال هیدروژل‌های پلی‌هیدروکسی‌اتیل متاکریلات^۸ را می‌توان با پلیمریزاسیون حجیم سنتز کرد [26]. در پلیمریزاسیون سوسپانسیون، مونومرها به صورت قطرات نامحلول در محیط پراکندگی مشاهده می‌شود. در اینجا یک تثبیت کننده به محیط اضافه می‌شود تا پایداری قطرات را افزایش دهد زیرا قطرات به‌طور کلی ناپایدار هستند. بنابراین به کمک یک آغازگر، پلیمریزاسیون داخل این قطرات رخ می‌دهد. به عنوان مثال، هیدروژل‌های پلی‌ونیل‌الکل و پلی‌اتیلن- گلیکول^۹ با این روش سنتز می‌شوند [27]. هیدروژل‌های متقابل شیمیایی توسط واکنش‌های شیمی کلک^{۱۰} هم تشکیل می‌شوند. حلقه‌افزایی آزید-آلکین^{۱۱}، واکنش‌های تیول-ان^{۱۲}، واکنش‌های اکسیم^{۱۳} و واکنش‌های دیلز-آلدر^{۱۴}

⁸ Poly (hydroxyethyl methacrylate)

⁹ Poly (ethylene glycol)

¹⁰ Click chemistry

¹¹ Azide-alkyne cycloadditions

¹² Thiol-ene reactions

¹³ Oxime reactions

¹⁴ Diels-Alder reactions

¹ Physically crosslinked hydrogels

² Poly-(di(carboxylatophenoxy) phosphazene)

³ Chitosan-glycerol phosphate salt

⁴ Gum Arabic

⁵ Polyvinyl alcohol

⁶ Sodium carboxymethyl cellulose

⁷ Chemically crosslinked hydrogels

برخی از انواع واکنش‌های کلیک هستند که می‌توانند هیدروژل بسازند [28].

۲- شیوه‌های آماده‌سازی و خواص هیدروژل‌ها بر پایه گرافن:

شیوه‌های مختلفی برای سنتز و آماده‌سازی هیدروژل‌ها بر پایه گرافن وجود دارد که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود.

۲-۱- شیوه خودتجمعی^۱:

در این روش ساختار اصلی گرافن اکسید به طور خودبه‌خود به یک ساختار سه‌بعدی پایدار تحت برهمکنش غیرکوالانسی پیوند $\pi-\pi$ تبدیل می‌شود. این یک روش موثر برای ساخت هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن است [29]. روش‌های مختلفی از خودتجمعی مانند فرآیند هیدروترمال^۲ [29]، احیای شیمیایی^۳ [30] و فرآیند القای یون فلزی^۴ [31] برای ساخت هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن توسعه یافتند. این هیدروژل‌ها می‌توانند ساختار و ویژگی‌های منحصر به فردی مانند ساختار شبکه متخلخل، چگالی بسیار کم، خواص حرارتی و پایداری حرارتی عالی را به دست آورند [32].

اولین بار هیدروژل مبتنی بر گرافن خودتجمعی شده با روش هیدروترمال یک مرحله‌ای از محلول گرافن اکسید در سال ۲۰۱۰ تهیه شد [33]. میزان رطوبت هیدروژل بدست آمده از این روش به ۹۷٫۴٪ وزنی رسید و استحکام بالایی را نشان داد. علاوه بر این، هدایت الکتریکی $\left(\frac{s}{cm}\right)$ $10^{-3} \times 5$ بود و ضریب ذخیره‌سازی چندین مرتبه بیشتر (۴۹۰-۴۵۰ kPa) از هیدروژل‌های سنتی بود. به منظور بهبود خواص هیدروژل، برخی از مواد کاهنده شیمیایی مانند هیدرات هیدرازین^۵ [34]، اگزالیک اسید^۶ [35]، آسکوربیک اسید^۷ [36] به محلول گرافن اکساید اضافه می‌شود.

در مقایسه با هیدروژل سنتی، هیدروژل مبتنی بر گرافن بدست آمده از روش خودتجمعی عملکرد عالی در ذخیره انرژی دارد. با این حال کاربردهای این هیدروژل خالص به دلیل خواص مکانیکی نسبتاً پایین محدود است. بنابراین، گرافن به عنوان پرکننده نانو برای هیدروژل‌های کامپوزیت پلیمری مورد توجه پژوهش‌های امروزی است [37].

۲-۲- روش محلول مخلوط^۸:

ورقه‌های گرافن در فرآیند آماده‌سازی به راحتی به هم چسبیده و گرافیت چندلایه تولید می‌شود. در مقایسه با گرافن، در سطح گرافن اکسید گروه‌های اکسیژن زیادی وجود دارد که می‌تواند گرافن اکسید را در حلال‌های قطبی^۹ (آب، اتان‌دی-ال^{۱۰}، DMF و...) کاملاً پراکنده کنند [38]. سیستم کلونیدی پراکنده پایدار معمولاً به دلیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گرافن اکسید و محلول آبی رخ می‌دهد. در این مورد، روش محلول مخلوط گرافن اکسید یک فناوری بسیار مفید برای ساخت هیدروژل مبتنی بر گرافن است [37].

هیدروژل ترکیبی گرافن/ژلاتین از مخلوط گرافن و محلول ژلاتین ساخته شد [39]. پاسخ ضریب ذخیره‌سازی با افزایش غلظت گرافن از ۰ به ۰٫۱٪ افزایش پیدا می‌کند. بالاترین پاسخ ضریب ذخیره‌سازی^{۱۱} و حساسیت ضریب ذخیره‌سازی^{۱۲} برای هیدروژل گرافن/ژلاتین به ترتیب 1.06×10^6 Pa و ۳٫۵۲ است. هیدروژل گرافن سولفات/پلی(ونیل الکل)^{۱۳} که از شیوه محلول مخلوط ساخته شده است، دارای خواص مکانیکی بالا و خاصیت جذب هوشمند رنگ‌های کاتیونی در مقایسه با هیدروژل پلی‌ونیل‌الکل خالص است. استحکام کششی هیدروژل گرافن سولفات/پلی(ونیل‌الکل) با افزایش گرافن سولفات زیاد می‌شود [40].

⁸ Mixed solution method

⁹ Polar solvents

¹⁰ Ethanediol

¹¹ Storage modulus response

¹² Storage modulus sensitivity

¹³ Sulfonated graphene/poly (vinyl alcohol) hydrogel

¹ Self-Assembly Method

² Hydrothermal process

³ Chemical reduction

⁴ Metal ion induced process

⁵ Hydrazine hydrate

⁶ Oxalic acid

⁷ Ascorbic acid

۲-۳- پلیمری‌شدن درجا^۱:

از ترکیب گرافن اکسید، مونومر، عامل آغازگر فرآیند پلیمری شدن و دیگر مواد افزودنی تحت شرایط مشخص، پلیمری شدن درجا در سطح گرافن اکسید رخ می‌دهد که منجر به هیدروژل‌های کامپوزیت گرافن اکسید/پلیمر می‌شود. جدا کردن ورق‌های گرافن اکسید به کمک امواج فراصوت انجام می‌شود و سپس واکنش با مونومرهای دیگر آغاز می‌گردد. گرافن اکسید همچنین نقش عامل اتصال عرضی را در طول واکنش ایفا می‌کند. این هیدروژل‌های کامپوزیتی دارای پراکندگی مطلوب گرافن اکسید و عملکرد یکنواخت هستند [41].

هیدروژل کامپوزیتی گرافن اکسید/پلی‌آکرلیک‌اسید^۲ از طریق اتصالات عرضی پلی‌آکرلیک‌اسید بین صفحات گرافن اکسید در دمای پایین سنتز شد. این هیدروژل تخلخل و پاسخ الکتریکی عالی‌تری نسبت به هیدروژل پلی‌آکرلیک‌اسید خالص نشان داد [42]. هیدروژل گرافن اکسید/پلی‌آکرلیک‌امید^۳ از روش پلیمریزاسیون آکریلونیتریل درجا^۴ در محلول آبی گرافن اکسید ساخته شد. استحکام کششی این هیدروژل حدود ۴,۵ برابر بیشتر از هیدروژل پلی‌آکرلیک‌امید خالص بود درحالی که تنها ۰,۰۰۷۹ درصدوزنی از این هیدروژل را گرافن اکسید تشکیل داده است [43].

۲-۴- واکنش‌های هیدروترمال^۵ و حلال گرمایی^۶:

کاهش محلول گرافن اکسید از طریق واکنش احیای هیدروترمال یا حلال گرمایی رایج‌ترین و ساده‌ترین روش برای تهیه هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن است. واکنش‌های هیدروترمال و حلال گرمایی (حلال غیر از آب) شامل یک فرآیند خودآرایی است که معمولاً واحدهای سازنده گرافن یا گرافن اکسید است. گرافن اکسید در ابتدا از طریق روش هامر یا هامراصلاح شده تهیه می‌شود، که شامل اکسیداسیون

شیمیایی و لایه‌برداری پوسته‌هایی گرافیت در یک محیط اسیدی است [9]. سپس محلول در معرض یک واکنش کاهش هیدروترمال در اتوکلاوی با پوشش تفلون در دماهای مختلف (۱۰۰-۲۰۰ °C) قرار می‌گیرید. دربرخی موارد، از عوامل احیاکننده مانند آسکوربات سدیم^۷، اوره^۸، هیدروکینون^۹، ویتامین C و غیره استفاده شده است [44]-[46].

۲-۵- هیدروژل‌های گرافن عامل‌دارشده با هترواتم:

مثلاً هیدروژل‌های گرافنی عامل‌دارشده با نیتروژن سنتز شده با استفاده از اتیلن‌دی‌آمین به‌عنوان پیش‌ساز نیتروژن و عامل کاهنده اتیلن‌دی‌آمین استفاده شده است. جدا از اینکه به عنوان ناخالصی نیتروژن استفاده می‌شود همچنین نقش مهمی در کمک به خودآرایی منظم صفحات گرافن در ساختار سه‌بعدی هیدروژل ایفا می‌کند. در اینجا، یک آمین آلی به محلول گرافن اکسید با غلظت ۲ مولار اضافه شد و به‌مدت ۱۰ دقیقه به صورت مغناطیسی هم‌زده شد تا یک مخلوط همگن به‌دست آید. سپس این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت تحت یک واکنش احیای هیدروترمال در اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای ۱۸۰ درجه قرار می‌گیرد [47].

۳- کاربردهای هیدروژل‌ها بر پایه گرافن:

هیدروژل‌ها به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف از جمله داروسازی، واسطه‌گری زیستی، سیستم‌های دارورسانی، مهندسی بافت، حسگرهای زیستی، محصولات بهداشتی، کشاورزی، ترمیم زخم، صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار گرفته‌است. از سوی دیگر، عملکرد عالی هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن براساس هم‌افزایی جدایی‌ناپذیر بین آبگریزی و ساختار π -conjugated در صفحات گرافن است. این هیدروژل‌ها استحکام مکانیکی، رسانایی الکتریکی، جذب، احتباس آب، رهایش کنترل‌شده و زیست‌سازگاری را باهم ادغام می‌کنند و چشم‌انداز کاربرد گسترده‌ای در پزشکی،

⁷ Sodium ascorbate

⁸ Urea

⁹ Hydroquinone

¹ In-situ polymerization

² Polyacrylic acid

³ Polyacrylamide

⁴ In situ acrylonitrile polymerization

⁵ Hydrothermal

⁶ Solvothermal

گرافن اکسید/آگار ساخته شد. این پدیده به دلیل جذب سطحی روی سطح گرافن اکسید از طریق پیوندهای هیدروژنی و دیگر برهمکنش‌ها با گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی مولکول آگار اتفاق افتاد. اتصالات عرضی آگار روی صفحات گرافن به کمک طیف FT-IR و SEM تأیید شد. از سوی دیگر، در داخل هیدروژل، شکاف‌ها و حفره‌هایی مشاهده شده که نشان می‌دهد ساختار سست قبل از برهمکنش ورقه‌های گرافن و آگار به دست آمده است. به دلیل سطح بزرگ و ساختار متخلخل گرافن و هیدروژل‌ها، کامپوزیت گرافن/آگار برای بررسی توانایی جذب رنگ از آب مورد استفاده قرار گرفته است. جذب ملاکیت‌گرین^۵ (MG) توسط این هیدروژل مورد بررسی قرار گرفت. MG یک کلاس از رنگ‌های آلی به صورت ترکیب تری‌فنیل‌متان^۶ است. جذب رنگ از طریق طیف‌سنجی UV-Vis مشاهده شد. این طیف جذب قابل توجه MG توسط هیدروژل کامپوزیتی را نشان می‌دهد. پس از ۱۲ ساعت، بیش از ۵۰٪ از MG جذب شد در حالی که ۹۰٪ راندمان جذب پس از غوطه‌وری یک‌هفته‌ای هیدروژل در محلول رنگ ثبت شد. به عبارت دیگر، در مقایسه با هیدروژل آگار خالص، هیدروژل کامپوزیت گرافن/آگار اثر جذب قابل توجهی از خود نشان داد. با توجه به این نتیجه عالی دیگر هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن یعنی هیدروژل اکسید گرافن و هیدروژل اکسید گرافن-احیاشده به عنوان یک عامل جذب‌کننده رنگ برای تصفیه آب صنعتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [51].

هیدروژل زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار، کیتوسان/گرافن-اکسید به عنوان جاذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت. این هیدروژل کامپوزیتی ساختار شبکه متخلخل سه‌بعدی را در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد که شامل صفحات گرافن اکسیدی که توسط کیتوسان به هم متصل شده است. شبکه متخلخل به جذب یون‌های فلزات سنگین و

ابرخازن، تصفیه آب، جذب رنگ، حامل کاتالیزور و پاسخ هوشمند برای سیستم‌های میکروسیال^۱ خواهد داشت [37].

برخی از قابل‌توجه‌ترین کاربردها برای هیدروژل‌ها که تا به امروز گزارش شده است، میکروپمپ‌ها و میکرودریچه‌ها، شبیه‌سازی رفتار ماهیچه‌ها با استفاده از محرک‌های کوموالکتریک و محصولات ضدباکتریایی و ضد میکروبی هستند. به عنوان مثال، فیلم‌های کامپوزیت بر پایه کیتوسان-نشاسته-سدیم بنزوات^۲ است [49], [48]. علاوه بر زیست-تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری، خواص رئولوژیکی هیدروژل‌ها نیز برای کاربردهای متعدد بسیار مهم است. خواص رئولوژیکی به ماهیت پلیمرهای شرکت‌کننده در سنتز هیدروژل بستگی دارد. برای مثال، کیتین^۳ به عنوان یک پلی-ساکارید زیست‌تخریب‌پذیر طبیعی و زیست‌سازگار، به دلیل ویژگی‌های حساس به pH، کاربردهایی در ترمیم زخم، تصفیه آب، عامل کیلیت‌کننده^۴ و دارورسانی هوشمند دارد. کیتین در محیط‌های خنثی، اسیدی و بازی و در محلول‌های یونی رفتار فوق‌العاده‌ای نشان می‌دهد. به طور مشابه سایر پلیمرها نیز در محیط‌های مختلف پاسخ‌های متفاوتی می‌دهند. علاوه بر این، هیدروژل‌های کامپوزیت ساخته شده از مونومرها/پلیمرها و نانوپرکننده‌ها یا سایر مواد رسانا، ویژگی‌های هوشمندی را نشان می‌دهند. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به طور همزمان از ویژگی‌های مرتبط با نانوپرکننده‌ها که شامل خواص الکتریکی، مکانیکی و نوری است، بهره می‌برند [50], [11]. اهمیت انواع متعددی از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از جمله گرافن، نانولوله‌های کربنی، خاک رس و... در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۱- تصفیه آب:

آگار^۵ پلی‌ساکاریدی که از جلبک دریایی قرمز استخراج می‌شود) به عنوان یک عامل کاهنده و تثبیت‌کننده عمل می‌کند. از طریق اتصال عرضی مولکول‌های آگار، هیدروژل کامپوزیتی

⁵ Agarose

⁶ Malachite Green

⁷ Triphenylmethane

¹ Microfluidic

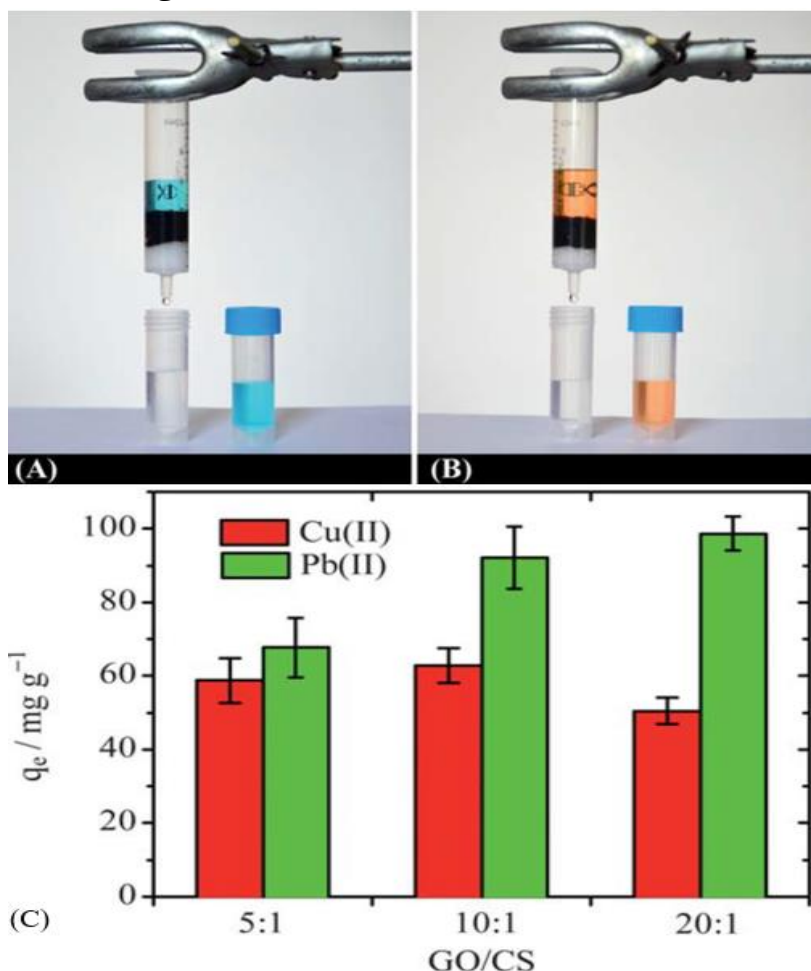
² Chitosan-starch-sodium benzoate

³ Chitin

⁴ Chelating agent

این هیدروژل کامپوزیت توانایی جذب یون‌های فلزی Cu^{2+} و Pb^{2+} از آب‌های آلوده را دارد. افزایش گرافن‌اکسید در ترکیب کامپوزیت سبب افزایش جذب Pb^{2+} می‌شود اما این افزایش تا نسبت ۱۰:۱ (کیتوسان/گرافن‌اکسید) سبب افزایش جذب Cu^{2+} است اما برای نسبت ۲۰:۱ (کیتوسان/گرافن‌اکسید) جذب Cu^{2+} کاهش می‌یابد [52].

رنگ‌های آلی کمک می‌کند و ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. قابلیت جذب هیدروژل کامپوزیت کیتوسان/گرافن‌اکسید تهیه شده به کمک رنگ‌های آلی ائوزین Y و متیلن بلو بررسی شد و نتیجه آن در شکل ۱ نشان داده شده است. ظرفیت جذب برای هر ماده با توجه به ترکیب هیدروژل متفاوت است. محتوای بالاتر گرافن‌اکسید منجر به جذب بیشتر متیلن‌بلو و



محتوای بالاتر کیتوسان منجر به جذب بیشتر ائوزین Y است.

شکل ۱: حذف رنگ توسط فیلتراسیون هیدروژل کامپوزیت کیتوسان/گرافن-اکسید (A) متیلن بلو و (B) ائوزین Y، C جذب $\text{Cu}(\text{II})$ و $\text{Pb}(\text{II})$ توسط ترکیبات مختلف از هیدروژل کامپوزیت کیتوسان/گرافن‌اکسید [۵۲].

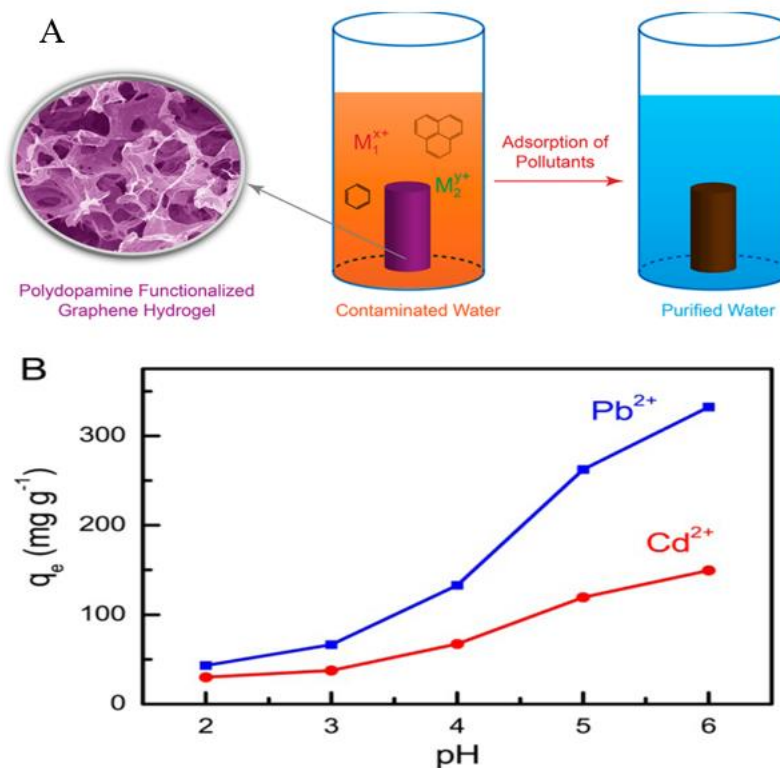
آوردن مخلوط همگن اضافه می‌شود و هیدروژل گرافن‌اکسید از طریق روش هیدروترمال با استفاده از اتوکلاو تفلون در دمای 180°C به مدت ۱۲ ساعت تهیه شد. این محصولات به ترتیب تحت SEM، AFM و XPS از نزدیک مشاهده شد.

روش تک‌مرحله‌ای برای ساخت هیدروژل گرافن اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین^۱ وجود دارد. این روش مبتنی بر فرآیند خودآرایی نانوصفات گرافن و پلیمریزاسیون دوپامین در داخل ساختارهای متخلخل هیدروژل است. دوپامین برای بدست

^۱ Polydopamine

است. روش تک‌مرحله‌ای بسیار کم‌هزینه است و به‌سادگی ناکارآمدی مواد کربنی برای تصفیه آب از جمله مکانیسم بازیابی و ظرفیت جذب پایین را به‌طور قابل‌توجهی افزایش داده‌است [53]. هیدروژل‌های برپایه گرافن در تصفیه آب از مواد آلی، رنگ‌های آلی و فلزات سنگین بسیار کارآمد هستند.

ظرفیت جذب هیدروژل برای فلزات سنگین (سرب^۱ و کادمیم^۲)، رنگ آلی (رودامین B^۳) و ترکیب آلی (نیتروفنول^۴) در شکل ۲ آمده‌است. تاثیر pH بر جذب فلزات سنگین در دمای ۲۵°C و در غلظت اولیه ($\frac{mg}{ml}$) ۵۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش pH جذب هر دو فلز افزایش پیدا می‌کند اما تاثیر pH در جذب فلز سرب بیشتر از جذب فلز کادمیم



شکل ۲: A. فیلتراسیون آب آلوده به فلزات سنگین، مواد و رنگ آلی به کمک هیدروژل گرافن اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین B. اثر pH در جذب فلزات سنگین [۵۳].

سازمان غذا و دارو^۸ برای کاربرد در لنزهای تماسی تأیید شده- است. گرافن به‌عنوان یک ماده لایه‌لایه و بسیار انعطاف‌پذیر به‌عنوان تقویت‌کننده نانوپرکننده در هیدروژل‌های این پلیمر برای افزایش مقاومت در برابر انقباض حرارتی، فشرده‌سازی، استحکام‌کشی و ظرفیت جذب است. شکل ۳ افزایش سفتی و همچنین استحکام‌کشی نهایی هیدروژل پلی(۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات) حاوی گرافن اکسید را نشان می‌دهد. مقدار سفتی هیدروژل کامپوزیت در مقایسه با هیدروژل

۲-۲- لنزهای چشمی:

سنتز پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات)^۵ برای کاربرد لنزهای تماسی انقلابی در زمینه هیدروژل‌ها بود. براساس خاصیت ارتجاعی، لنزهای تماسی را می‌توان به دو دسته سخت (متشکل از پلی(هگزا فلوروایزوپروپیل متاکریلات)^۶ یا پلی(متیل متاکریلات)^۷) و لنزهای نرم (معمولاً از هیدروژل‌ها) طبقه‌بندی کرد [54]. پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) از

⁵ Poly (2- hydroxyethyl methacrylate)

⁶ Poly (hexa-fluoroisopropyl methacrylate)

⁷ Poly (methyl methacrylate)

⁸ Food and Drug Administration (FDA)

¹ Lead

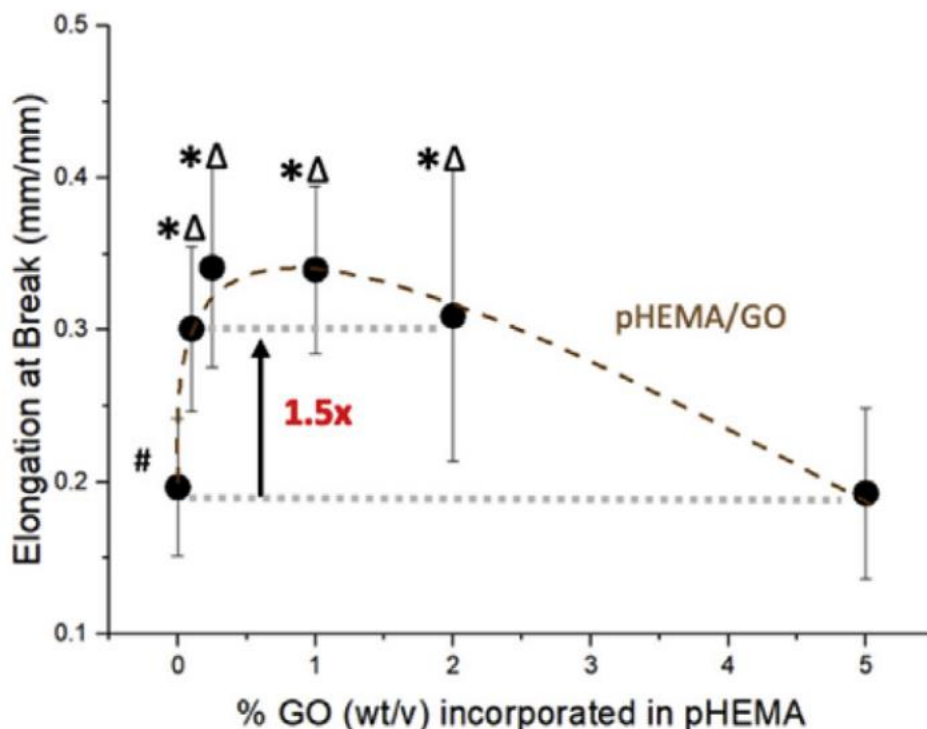
² Cadmium

³ Rhodamine B

⁴ p-nitrophenol

کامپوزیت پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات)/گرافن اکسید تا ۱٪ گرافن اکسید نشان می‌دهد ولی با افزودن بیش از ۲٪ گرافن اکسید کاهش کشش دیده می‌شود [55].

پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) ۳,۱ بار بیشتر است در حالی که استحکام کششی با افزودن ۱-۰,۱٪ گرافن اکسید ۴,۲ بار افزایش می‌یابد. با این حال، کشش هیدروژل با تغییر نسبت گرافن اکسید تغییر می‌کند. افزایش کشش هیدروژل



شکل ۳: بین ۱-۰,۱٪ با افزایش گرافن اکسید استحکام کششی هیدروژل افزایش می‌یابد اما بعد از آن روند کاهشی دارد [۵۵].

گرافن استحکام مکانیکی را بهبود می‌بخشد و بر محدودیت‌های توصیف شده غلبه می‌کند [58].

۳-۴- دارورسانی:

هیدروژل‌ها به دلیل خواص منحصر به فردشان مانند زیست-سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و ویژگی پاسخگویی به محرک‌ها در سامانه‌های دارورسانی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مکانیسم آزادسازی هدفمند و کنترل-شده دارو ممکن است از طریق انتشار، اسمز، انحلال و یا تبادل یون باشد. هیدروژل‌های زیست‌سازگار توسط بسیاری از محققان برای تحویل کنترل شده دارو، مهندسی بافت و برخی کاربردهای زیست‌پزشکی دیگر سنتز شده‌اند [60]. راه‌های

هیدروژل‌های پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما محدودیت‌های متعددی مانند رسوب پروتئین و رشد باکتری وجود دارد که نمی‌توان آنها را نادیده گرفت [56], [57]. برای غلبه بر محدودیت‌ها، سطح پلی(۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات) با استفاده از پلیمر طبیعی کیتوسان و هیالورونیک اسید^۱ اصلاح شده است. کیتوسان و هیالورونیک اسید سبب کاهش جذب پروتئین و ضدباکتری شدن لنزها می‌شوند. این اقدامات تا حدودی موفق به بهبود این خواص می‌شود، اگرچه کیتوسان و هیالورونیک اسید به عنوان پلیمرهای طبیعی شکننده و از نظر استحکام مکانیکی ضعیف هستند. اصلاح پلیمر به کمک

¹ Hyaluronic acid

انتقال دارو به چشم استفاده می‌کنند [65]. گرافن اکسید دارای انعطاف‌پذیری بالا، پایداری، یکپارچگی کلئیدی و زیست-سازگاری فراوان است به‌همین دلیل در هیدروژل‌های مورد استفاده برای داروهای چشمی معمولاً از گرافن اکسید استفاده می‌شود. از طرفی گرافن اکسید به دلیل برهمکنش غیرکوالانسی پیوند π - π ظرفیت بیشتری برای بارگیری داروهای ضدسرطان آبدوست و آبگریز دارد. اصلاح سطح گرافن با پلیمرهای طبیعی مانند سلولز^۴، کیتوسان آلژینات^۵ و یا پلیمرهای مصنوعی پلی(آکریل آمید)^۶ و پلی(ان-ایزوپروپیل آکریل آمید)^۷ استحکام مکانیکی، زیست‌سازگاری و پایداری هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن اکسید را برای تحویل داروهای ضدسرطان افزایش می‌دهد [67]، [66]. علاوه بر این، هیدروژل‌های گرافن توانایی بارگیری و انتشار موفقیت‌آمیز بیش از یک داروی ضدسرطان را دارند. از طرفی، هیدروژل‌های گرافن اکسید/مشتقات پلی‌آنیلین^۸ به دلیل ویژگی رسانایی منحصر به فرد به‌عنوان حامل دارو با رهاسازی-الکتریکی و یا دستگاه‌های هوشمند دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال یکی از مشکلات رایج این دستگاه‌ها، مقاومت مکانیکی پایین آنهاست از این رو افزایش خواص مکانیکی آن‌ها از طریق نانوالیاف‌ها ضروری است [68]. ساختار پوسته-هسته که هسته آن گرافن-نانوذره طلا و پوسته آن پلی‌آنیلین بود، سنتز شد. این ساختار زیست‌سازگاری و پایداری مناسبی را از خود نشان داد. این ساختار هیدروژلی برای شیمی‌درمانی فتوترمال^۹ مورد استفاده قرار گرفت [69]. صفحات گرافن اکسید در کنار پلی‌ونیل‌الکل هیدروژل تشکیل می‌دهد. بسته به نسبت گرافن اکسید به پلی‌ونیل‌الکل مخلوط از حالت ژل به سل تبدیل می‌شود. این هیدروژل کامپوزیت در محیط‌های اسیدی ژل و در محیط‌های قلیایی به سل-ژل تبدیل می‌شود (شکل ۴). این ساختار به‌عنوان حامل ویتامین B₁₂ مورد استفاده است [70].

مختلفی برای ورود دارو به بدن وجود دارد. در مسیر دهانی، چهار هدف یعنی دهان، معده، روده کوچک و کولون استفاده می‌شود. این توسط هیدروژل‌ها تسهیل می‌شود. محققان هیدروژل‌های چسبنده زیستی ترکیب شده با دارو را به‌عنوان حاملی برای تحویل دارو در محل حفره دهانی بررسی کرده‌اند. داروهای مورد استفاده برای حفره دهانی ممکن است به شکل قرص، کپسول و شربت باشد. طیف گسترده‌ای از تغییرات pH در طول دستگاه گوارش انگیزه‌ای برای استفاده از هیدروژل-های حساس به محرک‌های زیست‌تخریب‌پذیر برای دارورسانی هدفمند داروها است. فرمولاسیون هیدروژل به شکل قرص برای مصرف خوراکی و عبور از دستگاه گوارش استفاده می‌شود که در آن بیشتر دارو در ناحیه مورد نظر آزاد می‌شود [61].

فناوری آزادسازی کنترل شده دارو به‌عنوان یک بحث داغ در زمینه‌های دارویی مطرح است. پروتئین می‌تواند برای مدت زمان طولانی دارو را با سرعت از پیش تعیین شده آزاد کند. از آنجایی که معده و روده دارای مقدار pH متفاوتی هستند، هیدروژل‌های مورد استفاده برای آزادسازی کنترل شده باید به pH حساس باشند [62]. اولین بار از فلورسئین ایزوتیوسیانات-آلبومین سرم گاوی^۱ برای آزادسازی کنترل شده سدیم-دیکلوفناک^۲ استفاده شد [63]. برای جلوگیری از انتشار دارو در دستگاه گوارش و عوارض جانبی، پوست مسیر جایگزینی برای دارورسانی است. چندین ویژگی از جمله دسترسی آسان، تحویل آسان و انتشار مداوم برای تحویل پوستی باید در نظر گرفته شود. مولکول‌های دارو از طریق اکثر لایه‌های خارجی اپیدرم^۳ و چربی درون سلولی نفوذ می‌کنند [64].

دارورسانی چشمی دارای برخی ملاحظات از جمله تخلیه اشک، حرکت چشم و پلک زدن است. برای افزایش زمان ماندگاری داروها در بافت چشم، محققان از هیدروژل‌ها برای

⁶ Poly (acrylamide)

⁷ Poly (N-isopropylacrylamide)

⁸ Polyaniline

⁹ Chemo-photothermal therapy

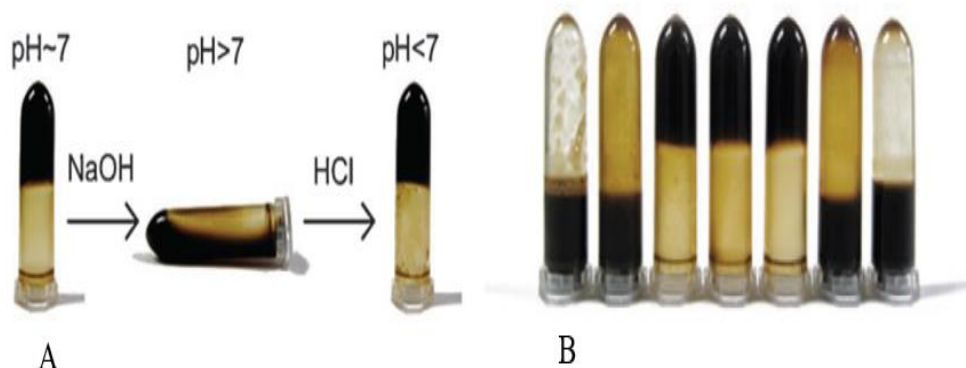
¹ Fluorescein isothiocyanate-bovine serum albumin

² Diclofenac sodium

³ Epidermis

⁴ Cellulose

⁵ Alginate



شکل ۴: A محیط‌های اسیدی ژل و محیط‌های قلیایی به سل ژل و B نسبت گرافن اکسید به پلی‌ونیل‌الکل مخلوط از حالت ژل به سل تبدیل می‌شود [۷۰].

نظر خواص مکانیکی مطلوب هستند [72]، [71]. این دستگاه-های الکتروشیمیایی مبتنی بر پلیمرهای زیستی به‌عنوان سیستم‌های دارورسانی، حسگرهای زیستی الکتروشیمیایی، چسب‌ها، غشاهای جداکننده، ایمپلنت‌های جایگزین بافت نرم و قرنیه مصنوعی استفاده می‌شوند [75]–[71]. هیدروژل با رسانایی الکتریکی بالا گرافن به‌عنوان کاربردهای زیست پزشکی رسانا و کاربردهای رهاسازی دارو با کنترل حرارتی و الکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [72].

۳-۶- لوازم آرایشی:

وظیفه اصلی پوست محافظت از بدن در برابر عوامل محیطی مانند میکروارگانیسم‌ها^۲ و اشعه UV است. علاوه بر این، به حفظ دمای بدن و مایعات بدن نیز کمک می‌کند [76]. هیدراتاسیون پوست در حفظ ظاهر و بافت آن مهم است. پیری طبیعی، به دلیل عوامل ژنتیکی و پیری نوری، به دلیل قرار گرفتن در معرض نور خورشید، جدا از شرایط آب و هوایی و قرار گرفتن در معرض آلودگی، از دلایل اصلی آسیب پوست است [77]. محصولات آرایشی برای بهبود ظاهر و بافت پوست استفاده می‌شود. مرطوب‌کننده‌ها، لوسیون‌های بدن، پاک‌کننده‌های پوست از جمله لوازم آرایشی هستند که برای حفظ بدن استفاده می‌شوند. امروزه صنایع آرایشی و بهداشتی به دلایلی مانند زیست‌سازگاری، خاصیت ارتجاعی، نرمی و محتوای آب زیاد، به هیدروژل‌ها علاقه بیشتری نشان می‌دهند. هیدروژل را می‌توان برای مشکلات پوستی مانند

مواد مبتنی بر گرافن در استراژی‌های دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. رسانایی و پایداری مکانیکی گرافن برای آزادسازی کنترل‌شده و قابل‌تنظیم دارو در برابر محرک‌های الکتریکی یا مکانیکی بسیار مورد بحث قرار گرفته‌است. از اتصال شیمیایی بین گروه‌های کربوکسیل پلی‌اکریلیک‌اسید و هیدروکسیل آگار تحت تابش مایکروویو شبکه پلیمری تشکیل می‌شود. این شبکه در مجاورت صفحات گرافن چندلایه، هیدروژل حساس به محرک‌های الکتریکی و مکانیکی را بوجود می‌آورد. در واقع گرافن نقش پرکننده را دارد و پلیمر را از حالت مایع به حالت ژل تبدیل می‌کند. حمل و آزادسازی داروی دیکلوفناک^۱ توسط این هیدروژل بررسی شد و حامل بودن این دارو در سیستم‌های دارورسانی هوشمند به اثبات رسید [47].

۳-۵- زیست‌پزشکی:

هیدروژل‌های پلی‌الکترولیت مبتنی بر پلیمرهای زیستی رسانا به یون‌ها و از نظر الکتروشیمیایی پایدار هستند و از این رو می‌توان از آن‌ها برای طراحی دستگاه‌های الکتروشیمیایی برای کاربردهای زیست‌پزشکی مانند پوشش‌های الکتروکود، الکترودهای زیستی، حسگرهای زیستی، حسگرهای گاز و هیدروژل‌های زیست‌پلیمری استفاده کرد. این دستگاه‌های الکتریکی حساس به pH، کم‌هزینه، مقاوم در برابر حلال و از

² Microorganisms

¹ Diclofenac

طریق فرآیند رسوب‌گذاری الکتریکی ساخته و سپس با تری-پاراتید^۲ برای تحویل داروی موضعی بارگذاری شد که ترشح ضربانی را در شرایط فیزیولوژیکی عمدتاً به دلیل اثر تبدیل حرارتی نوری شبیه‌سازی می‌کند. نمونه‌ها در معرض لیزر NIR^۳ قرار گرفتند. جالب توجه است، براساس برچسب‌زدن فلورسنت، اثرات تولید استخوان از طریق ارزیابی تشکیل استخوان جدید تأیید شد. علاوه بر این، اثر قابل توجهی برای بازسازی استخوان توسط هیدروژل پاسخگو به نور NIR از طریق تحویل بیومیمتیک^۴ تری‌پاراتید نشان دهد. این اثر منجر به تولید رگ‌های خونی با تراکم بالاتر بین استخوان تازه تشکیل شده، می‌شود. در نتیجه عوارض جانبی ناخواسته سیستم را به حداقل می‌رساند و بازسازی استخوان را بهبود می‌بخشد [79].

برای درمان نقایص استخوانی مرتبط با تومور، تشکیل هیدروژل نانو هیدروکسی‌آپاتیت/گرافن اکسید احیاء شده ۲۰٪ وزنی نقش داربست را ایفا می‌کند. علاوه بر نقش داربستی این هیدروژل سبب تحریک استخوان‌سازی می‌شود [80]. هیدروژل گرافن به‌طور بالقوه یک کاندید امیدوارکننده برای کاربردهای بیومتریال است، به‌ویژه به‌عنوان یک بیوماده هوشمند برای بازسازی استخوان در نظر گرفته می‌شود. زیرا تجزیه‌پذیری، استحکام‌پذیری و القای استخوان دارد [81].

۳-۸- انرژی:

واکنش‌های الکتروکاتالیستی حول برخی واکنش‌های اساسی می‌چرخند: واکنش تکامل اکسیژن^۵ (OER)، واکنش تکامل هیدروژن^۶ (HER) و واکنش کاهش اکسیژن^۷ (ORR).

۳-۸-۱- باتری‌های هوا فلزی Zn:

باتری‌های هوا فلزی به‌عنوان آینده دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی ایمن، پراورژی و چگالی توان بالا در نظر گرفته می‌شوند. ORR و OER، همانطور که در بخش قبل توضیح داده شد، واکنش‌های مکانیکی اساسی یک باتری هوا فلزی را تشکیل

سلولیت، چین و چروک، رنگدانه، آبرسانی پوست و پیری استفاده کرد. هیدروژل بیوجسب حاوی گرافن اکسید و کافئین که برای کاربردهای آرایشی عمدتاً سلولیت یا لیپودستروفی ژینوئید^۱ استفاده می‌شود. خاصیت چسبندگی زیستی هیدروژل به آزادسازی تدریجی کافئین در پوست کمک می‌کند و در نتیجه ظاهر و بافت پوست را بهبود می‌بخشد [59]. یک سیستم پیچیده هیدروژل برای به‌تاخیرانداختن پیری نوری ایجاد شده که در آن نفوذ داروها به پوست را افزایش می‌دهد. نفوذ پوستی داروها از طریق سیستم هیدروژل بهبود یافته است که به شل شدن سد پوستی از طریق هیدراتاسیون پوست کمک می‌کند. در بازار محصولات هیدروژلی مانند ماسک صورت، ماسک لب، پد زیر چشم و غیره برای درمان مشکلات پوستی موجود است [78].

۳-۷- مهندسی بافت:

مهندسی بافت یک زمینه علمی میان رشته‌ای است که در آن به بازسازی بافت از طریق داربست‌های سنتز شده به روش‌های شیمیایی پرداخته می‌شود. به این ترتیب عملکرد بافت را حفظ، بازیابی و یا بهبود می‌بخشد [76]. اندازه‌منافذ، جذب آب، پایداری ساختار، چسبندگی سلولی، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری و تکثیر سلولی در داربست‌ها مورد توجه است. برهمکنش‌های سلول-بافت در مهندسی بافت بسیار مورد توجه است. بافت سنتز شده باید به‌گونه‌ای باشد تا امکان انتقال مواد مغذی، ضایعات و گازها را فراهم سازد. هیدروژل-های مبتنی بر گرافن برای مطالعات *in vitro* و *in vivo* در داربست‌ها مناسب هستند [77]. خواص منحصر به فرد گرافن از جمله استحکام و رفتار مکانیکی، داربست‌های متشکل از گرافن را گزینه مناسبی برای تولید استخوان کرده است [78].

هیدروژل کیتوسان/گرافن اکسید احیاء شده برای بازسازی استخوان از طریق فعالیت رگ‌زایی و استخوان‌زایی روی سلول‌های بنیادی مزانشیمی مغز استخوان که از تخمدان موش صحرائی برداشته شده، تزریق شد. این هیدروژل از

⁵ Oxygen Evolution Reaction

⁶ Hydrogen Evolution Reaction

⁷ Oxygen Reduction Reaction

¹ Gynoid lipodystrophy

² Teriparatide

³ Near infrared

⁴ Biomimetic

به‌عنوان یک کاتالیزور دو عملکردی امیدوارکننده و با کارایی بالا استفاده شد [89].

آگار برای رسوب الکتریکی انتخابی $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ روی فوم نیکل استفاده شد و به‌عنوان یک کاتالیزور دو عملکردی OER و ORR، به‌ترتیب با پتانسیل شروع ۰٫۹۵ ولت و ۱٫۵۹ ولت با RHE استفاده شد. این مطالعه نمونه خوبی از استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه کم‌هزینه در چهارچوب‌های مبتنی بر کربن به‌سمت جایگزین‌هایی مبتنی بر فلزات نجیب است.

یک پلیمر رسانا مبتنی بر پلی‌آنیلین که هیدروژل مبتنی بر نیتروژن و فسفر به‌عنوان کاتالیزور ORR و OER بدون فلز استفاده شد و به‌طور موثر در باتری‌های روی-هوا استفاده شد [90]. چگالی انرژی بالای $835 \left(\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}\right)$ را نشان داد، حتی پس از ۲۴۰ ساعت تغییر ولتاژ ناچیز داشت. این ماده حتی از مواد مبتنی بر کربنی که اخیراً با فلزات گزارش شده است عملکرد بهتری دارد و با کاتالیزورهای Pt/C تجاری قابل مقایسه است. مراحل دمایی پیرولیز را می‌توان برای بدست آوردن یک الکتروکاتالیست با عملکرد بالا بهینه کرد. با دماهای بالاتر، رسانایی به‌دلیل درجه‌گرافیتی شدن بالاتر، افزایش می‌یابد و در نتیجه چارچوب‌های رسانای بهتری ایجاد می‌شود. هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن، رایج‌ترین سیستم‌ها برای طیف وسیعی از کاربردها، برای باتری‌های روی-هوا است [9].

از نانوبلورهای نقره به‌طور یکنواخت در هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن استفاده می‌شود. هیدروژل گرافنی ارزان دیگری وجود دارد که در آن از NiO-MnO و پلی‌ونیل‌الکل در کنار گرافن استفاده می‌شود [91]، [92]. ترکیب NiO-MnO بر اساس این منطق انتخاب شد که MnO می‌تواند انتقال بار را برای جذب و کاهش اکسیژن تسهیل کند و آن را به یک کاتالیزور ORR خوب تبدیل کن. درحالی که NiO دارای مازادپتانسیل OER کم است. ترکیبی بهینه از این دو، در چارچوب کربن رسانای گرافن و پلی‌ونیل‌الکل، بسیار متخلخل، آن را به یک الکتروکاتالیست دو منظوره برای کاربردهای باتری‌های روی-

می‌دهند. در یک سیستم معمولی، هنگام تخلیه جریان به‌طور موثر مولکول‌های اکسیژن را کاهش می‌دهد که با فلز ترکیب شده و در الکترولیت حل می‌شود. فرآیند معکوس در طول فرآیند شارژ اتفاق می‌افتد. برای این منظور از الکتروکاتالیست-های مختلفی استفاده می‌شود که کاتالیزورهای فلزات نجیب بیشترین کارایی را داشته‌اند [84]، [83]. اما علی‌رغم استفاده از آن‌ها، چالش‌های زیادی مانند هزینه بالا و سینتیک کند واکنش کاهش اکسیژن، که شامل شکستن پیوند O-O می‌شود را به‌همراه دارند. پتانسیل الکتروشیمیایی اکسیداتیو بالا از مرحله OER می‌تواند کاملاً خورنده باشد و حتی منجر به انحلال یا اکسیداتیو کاتالیزور شود. از بین باتری‌های لیتیم-هوا و روی-هوا که بیشتر در این دسته تحقیق شده‌اند، باتری-های روی-هوا بیشتر به‌دلیل عملکرد ایمن و مقرون به‌صرفه بودن شناخته شده‌اند [87]-[85].

یک آبروژل فیبرکربنی مبتنی بر هیدروژل مشتق‌شده از زیست‌توده^۱ برای استفاده به‌عنوان کاتالیزور ORR برای الکترودهوا برای باتری روی-هوا مورد استفاده است [88]. یک منبع زیست‌توده بسیار فراوان، سلولز باکتریایی است. با پتانسیل شروع ۰٫۸ ولت و پتانسیل مدار باز ۱٫۵۲ ولت، یک ماده سبز و تمیز برای استفاده به‌عنوان کاتالیزور ORR باتری هوا-فلز است. این ماده به‌طور منطقی نانوساختار شده‌است تا مساحت سطح را افزایش دهد و مسیرهای رسانای متخلخل و مستقیم‌تر برای انتقال الکترون ایجاد کند، بنابراین به کاهش کندی مرتبط با سینتیک انتقال بار ORR کمک می‌کند. برای این منظور، تغلیظ نیتروژن نیز نقش مهمی ایفا می‌کند، زیرا ثابت شده است که این تغلیظ هتروآتمی باعث انتقال بار و جابجایی الکترون‌ها می‌شود که برای الکتروکاتالیست‌ها مطلوب است. به‌طور موثر الکترون‌ها را برای سینتیک انتقال بار سریع‌تر پخش می‌کند. هیدروژل هیبریدی مبتنی بر پلیمر کیتوسان $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4/\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ نیز برای جاسازی نانوذرات نیکل و کبالت مورد استفاده قرار گرفت و با موفقیت

¹ Biomass

² Open circuit potential

هوا تبدیل می‌کند [9]. یک رویکرد مصنوعی فوق‌سریع (۲۰ ثانیه) برای پراکندگی سطح اتمی یون‌های آهن در رزین اوره فرمالدهید^۱ ایجاد کرد مکان‌های اهداکننده متعددی که از گروه‌های کربونیل و آمین در رزین به‌دست می‌آیند، مکان‌های

غنی برای هماهنگی یون‌های فلز واسطه هستند. برخی از پارامترهای الکتروشیمیایی مهم این هیدروژل‌های مورد استفاده برای باتری‌های روی-هوا در جدول ۱ زیر مورد بحث قرار گرفته‌اند.

جدول ۱: هیدروژل‌ها برای باتری‌های روی-هوا [۹].

نوع هیدروژل، سال و رفرنس	مواد تشکیل دهنده اصلی	پتانسیل شروع OER، پتانسیل شروع ORR و الکترولیت	پتانسیل نیم موج ORR و چگالی توان	عملکرد پایدار/چرخه ای
۱-هیدروژل مشتق شده از زیست توده [88] - ۲۰۱۵	نیتروژن نانوالیاف کربن دوپ شده از سلولز باکتریایی	NA, NA, 0.1 M KOH	0.80 V و NA	NA
۲-هیدروژل مشتق شده از پلیمرهای رسانا [90] - ۲۰۱۵	نیتروژن و فسفر دوپ شده کربنی مشتق از پلی آنیلین	0.94 V, 1.3 V, 0.1 M KOH	0.85 V, $55 \frac{mW}{cm^2}$	تغییر ولتاژ ناچیز پس از ۳۴۰ ساعت
۳-هیدروژل های مشتق شده از زیست توده [93] - ۲۰۱۶	$MnO_2-Co_3O_4$, ژل آگار	0.95 V, 1.59 V, 0.1 M KOH	NA, NA	۴۰۰ ساعت / ۱۰۰ سیکل
۴- هیدروژل مشتق شده مبتنی بر نانوذرات پلیمر [89] - ۲۰۱۶	نانوذرات Ni و Co بر روی یک آبروژل کربن فیبری متخلخل	0.92 V, NA, 0.1 M KOH	0.79 V, NA	۶۰۰ ساعت / ۳۰۰ سیکل
۵- هیدروژل ها بر پایه گرافن [92] - ۲۰۱۷	نانوبلورهای نقره ۰ بعدی و نانوسیم های نقره ۱ بعدی در آبروژل گرافن سه بعدی	0.0578 V, NA, 0.1 M KOH	NA, $331 \frac{mW}{cm^2}$ at 1 V	تغییر کمی برای ولتاژ بعد از ۴۸ ساعت
۶- هیدروژل ها بر پایه گرافن [94] - ۲۰۱۸	آهن-نیتروژن کربن دوپ شده (برپایه هیدروژل رزین اوره فرمالدهید)	1.01 V, NA, 0.1 M KOH	0.86 V, $142 \frac{mW}{cm^2}$ at 0.65 V	تغییر ناچیز ولتاژ بعد از ۳۴ ساعت / ۱۰۰ سیکل
۷- هیدروژل برپایه گرافن/پلیمر [91] - ۲۰۱۷	Ni-MnO در هیدروژل گرافن/پلی ونیل الکل	0.94 V, NA, 0.1M KOH	0.78 V, $123 \frac{mW}{cm^2}$	کاهش ۹٫۱٪ راندمان پس از ۱۰۰ سیکل

۳-۸-۲- پیل‌های سوختی:

گرفته‌اند. یک شماتیک ساده از پیل سوختی غشای تبادل پروتون که در آن از سیستم هیدروژن(سوخت)-اکسیژن(اکسیدان) استفاده می‌شود، در شکل ۵ نشان داده شده‌است. برای همه انواع پیل سوختی، یک واکنش اکسیداسیون در آند وجود دارد. اکسیداسیون هیدروژن در مورد پیل سوختی مبتنی بر هیدروژن، اکسیداسیون اتانول/متانول به CO_2 در حالی که در کاتد، کاهش اکسیژن/هوا اتفاق می‌افتد. به‌طور کلی آب، برق و گرما به‌عنوان

پیل‌های سوختی منابع انرژی مناسبی برای وسایل نقلیه الکتریکی سبز و وسایل الکترونیکی قابل حمل هستند و توجه علمی در سراسر جهان را به‌خود جلب کرده‌اند. بسته به نوع سوخت، غشا و... انواع مختلفی از پیل‌های سوختی وجود دارد که از این میان، پیل‌های سوختی مبتنی بر هیدروژن^۲، پیل-های سوختی مستقیم متانول^۳، پیل‌های سوختی مستقیم اتانول^۴ و پیل‌های سوختی میکروبی^۵ بیشتر مورد تحقیق قرار

⁴ Direct ethanol fuel cells

⁵ Microbial fuel cells

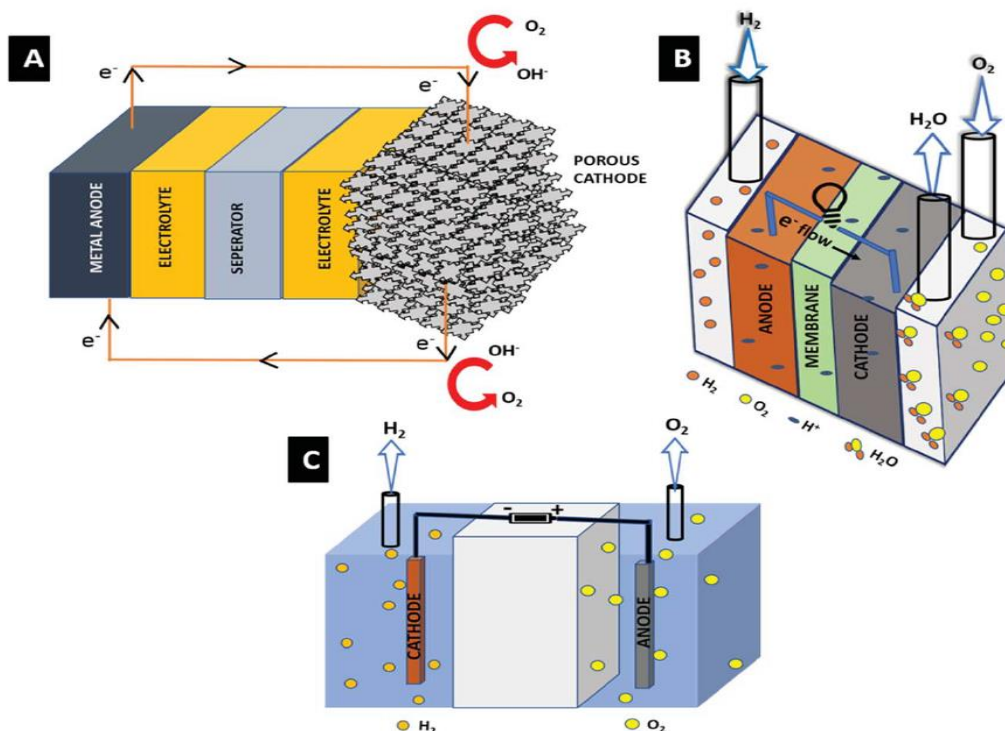
¹ Urea formaldehyde resin

² Hydrogen-based fuel cells

³ Direct methanol fuel cells

تبادل الکترون‌ها با تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی استفاده می‌شود [99].

محصولات جانبی اصلی تولید می‌شود [98]-[95]. در پیل‌های سوختی میکروبی، از فعالیت الکتروشیمیایی باکتری،ها برای



شکل ۵: شماتیک ساده (A) باتری فزلی هوا، (B) راه اندازی پیل سوختی و (C) الکترولیز آب [۹].

استفاده شد. این رسوب یک ساختار سه‌بعدی در شبکه بسیار متخلخل فوم نیکل باعث می‌شود که تمام نانوذرات کوچک پلاتین برای فعالیت الکتروکاتالیستی در دسترس باشد و فعالیتی ۲,۶ برابر بهتر از یک الکتروکاتالیست Pt/گرافن-اکسید کاهش‌یافته دارد. الکتروکاتالیست همچنین دارای نرخ اکسیداسیون متانول است که ۲۷ برابر بهتر از یک Pt/گرافن-اکسید کاهش‌یافته با پایداری الکتروشیمیایی بهتر است. معرفی گرافن منجر به مقادیر کمتر پلاتین در کاتالیزور می‌شود و ساختار به عملکرد کاتالیزوری می‌افزاید. این ماده همچنین می‌تواند مستقیماً به‌عنوان یک الکتروکاتالیست استفاده شود، بدون هیچ‌گونه ماده چسبنده‌ای مانند نافین و شبکه متخلخل بسیار رسانای آن انتقال مولکول‌ها و یون‌ها را داخل الکتروکاتالیست امکان‌پذیر می‌کند. غلظت بهینه پلاتین برای توزیع همگن ذرات پلاتین در شبکه هیدروژن گرافن مهم است.

در پژوهشی دیگر یک آبروژل به‌عنوان پشتیبان برای بارگذاری ذرات دوفلز Pt-Ru استفاده کردند. نسبت این دوفلز و دمای فرآیند را تغییر دادند تا بهترین شرایط بهینه را برای یک آند پیل سوختی مستقیم متانول از طریق یک مجموعه الکتروکاتالیست پیدا کند. ماهیت بسیار متخلخل آبروژل کربنی (مساحت سطح $576 \frac{m^2}{g}$) به فعالیت کاتالیزوری آن می‌افزاید و هزینه کلی سیستم را کاهش می‌دهد. ساختار آبروژل همچنین برای پیل‌های سوختی مستقیم متانول با دمای پایین ایده‌آل است، جایی که سوخت متانول مایع و گاز CO_2 نیاز به شبکه‌ای دارند که می‌تواند جریان دوفاز را فعال کند. در این پژوهش مشخص شد که محتوای Ru کمتر برای پیل‌های سوختی با دمای پایین بهتر است [100].

یک هیدروژن نانوذرات Pt/گرافن در ریز منافذ فوم نیکل رسوب کرد و به‌عنوان آند برای یک پیل‌های سوختی مستقیم متانول

دیگر از احیای درجا پیش‌سازهای فلزی از طریق NaBH_4 استفاده شد و سینتیک ژل شدن را با تغییر دمای واکنش تغییر داد و برای اولین بار، یک فلز غیرنجیب برای تشکیل کمپلکس هیدروژل/آیروژل دوفلزی با زمان واکنش بسیار کوتاه و بدون هیچ‌گونه عامل پوشش اضافی معرفی کرد [104], [105].

۳-۸-۳- الکترولیزهای آب:

الکترولیزهای آب روشی کارآمد برای تولید هیدروژن، سوخت پاک، از طریق واکنش تقسیم الکتروشیمیایی آب، متشکل از OER و HER بسیار کارآمد باید طراحی شود تا مزاد پتانسیل را کاهش داده و راندمان کل واکنش را افزایش دهند تا برای استفاده در کاربردهای عملی قابل استفاده باشند [33], [108], [107].

MoS_2 دارای فعالیت الکتروکاتالیستی HER بالایی است که از نظر کارایی قابل مقایسه است و بسیار ارزانه‌تر از پلاتین، بهترین الکتروکاتالیست فلزات نجیب برای HER، است [110], [109]. نیروهای بین لایه‌ای واندوالس باعث می‌شود ذرات MoS_2 روی هم چیده شوند و باعث کاهش شدید فعالیت الکتروکاتالیستی آن شود، زیرا فعالیت به شدت بر اساس سطح فعال در معرض، تداوم الکتریکی و مقاومت کمتر برای پراش الکتریکی است [111].

برای ارتقای رسانایی الکتریکی و سطح فعال، نانوصفحات MoS_2 را در هیدروژل گرافن قرار می‌دهند. این هیدروژل را می‌توان مستقیماً استفاده کرد یا آن را روی الکترودهای کربن شیشه قرار داد. زمانی که مستقیم استفاده می‌شود عملکرد بهتری دارد. شبکه‌های گرافن با رسانای الکتریکی بالا منجر به فعالیت بهتر کاتالیزوری می‌شود. [112]. مطالعه مشابهی از خوشه‌های مولکولی MoS_2 در ماتریس گرافن دوپ شده با نیتروژن استفاده کرد که به این ترتیب دوام و فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار افزایش یافت [113]. مطالعه مشابهی که در آن از نانوصفحات MoS_2 در چارچوب گرافن دوپ شده

غلظت بالاتر منجر به تجمع و کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیزور می‌شود. عملکردهای اکسیژن موجود در لب‌های گرافن نیز برای لنگرانداختن نانوذرات پلاتین در شبکه هیدروژل مهم هستند [101].

فرآیند آسانی برای سنتز هیدروژل نانوذرات Pd/آیروژل اصلاح شده با (آلفا) (α) ، (بتا) (β) و (گاما) (γ) سیکلودکسترین^۱ برای اکسیداسیون اتانول اتخاذ شد، که در آن $\text{Pd-}\alpha\text{CD}$ و $\text{Pd-}\beta\text{CD}$ الکتروکاتالیست‌های برتری هستند. این فرآیند کاملاً سازگار با محیط زیست است و سادگی فرآیند نیز آن را برای برنامه‌های کاربردی در مقیاس بزرگ کاملاً مناسب می‌کند. همچنین سیکلودکسترین‌ها مخازن اتانول خوبی هستند و برهمکنش سیکلودکسترین-اتانول به صورت میزبان-میهمان می‌شود که فعالیت الکتروکاتالیستی در مقایسه با کاتالیزورهای معمولی Pd بهتر شود. توانایی αCD و βCD برای تشکیل کمپلکس-های شامل الکل‌ها، از جمله اتانول، منجر به فعالیت الکتروکاتالیستی برتر آنها برای اکسیداسیون اتانول می‌شود، در مقایسه با γCD ، که منجر به تشکیل کمپلکس‌ها تنها با پروپانول معروف است [98].

کمپلکس نانوجعبه سه‌فلزی Pt/PdCu از طریق فرآیندهای گرمایی در یک ماتریس گرافن جاسازی شد. نانوجعبه‌های توخالی PdCu که برای تشکیل ماتریس هیدروژل گرافن/PdCu رسانای سه‌بعدی سازگار هستند و فعالیت الکتروکاتالیستی مواد پیل سوختی آندی را هم‌افزایی می‌کنند. علاوه بر این، نانواحاده‌های دوتایی PdCu به دست آمده، ساختار fcc^2 یکسان پلاتین را دارند، که به نفع رسوب پلاتین در طول دومرحله واکنش است. کامپوزیت سه‌تایی طراحی شده از نظر هندسی برای الکتروکاتالیستی بالا بهینه شده است [102], [103].

نانوذرات Ni در ماتریس هیدروژل گرافن از طریق واکنش هیدروترمال استفاده شد. مزیت این هیدروژل کم‌هزینه بودن در مقایسه با کاتالیزورهای فلزات نجیب است. در پژوهشی

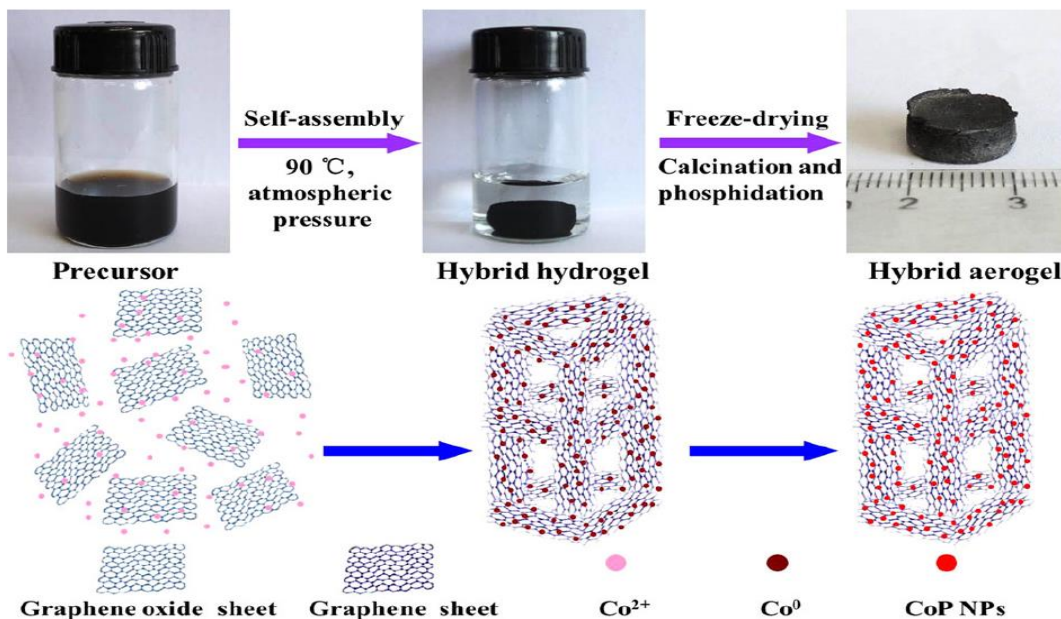
¹ Cyclodextrin (CD)

² Face centered cubic

[114]. این مطالعه نشان داد که تشکیل نانوذرات CoP و توزیع یکنواخت آنها توسط فرآیند خودآرایی درجاء^۴ درکنار اکسیدگرافن امکان‌پذیر شد. این تشکیل نانوذرات و توزیع یکنواخت در هیدروژل منجر به تماس‌های سطحی بهتر شده و تجمع ذرات را محدود کرده و در نهایت منجر به فعالیت کاتالیزوری بهتر می‌شود. همچنین، هنگامی که مواد الکتروود به الکتروولیت وارد می‌شود، بسته‌های کوچک الکتروولیت در مخازن بافری یونی در اطراف ورقه‌های گرافن ذخیره می‌شوند. این امر سبب تامین بهتر الکترون‌ها و در نتیجه سینتیک بهتر واکنش می‌شود. کاتالیزورهای واکنش تکامل اکسیژن به- همان اندازه و یا حتی گاهی اوقات مهمتر هستند، زیرا آنها سینتیک واکنش کنتری دارند و اغلب مراحل محدودکننده سرعت در یک واکنش کلی تقسیم آب هستند (شکل ۶) [108], [115]

با نیتروژن استفاده کرد که می‌تواند به‌عنوان یک الکتروود کاتالیست HER با کارایی بالا استفاده شود [111].

نیتروژن دوپ‌شده نقش مهمی در تشکیل MoS_2 در مقیاس نانو در چارچوب گرافن ایفا می‌کند و به عملکرد کلی کاتالیزور بهبود می‌بخشد. در مطالعه‌ای دیگر نانوذرات فسفید کبالت^۱ به- عنوان کاتالیزور بسیار کارآمد HER در یک هیدروژل گنجانده شدند. آنها از طریق یک فرآیند خودآرایی شامل کلسینه- کردن^۲ و به دنبال آن فسفیداسیون^۳ در دماهای پایین تهیه می‌شوند. فعالیت فسفیدهای فلزات واسطه مانند Ni_2P , CoP و غیره را می‌توان با تغییر مورفولوژی و رسانایی الکتریکی مبتنی بر فاز و با ترکیب آنها با تکیه‌گاه‌های سه‌بعدی مانند الیاف کربن و هیدروژل‌ها به‌طور کامل مورد استفاده قرار داد تا به‌طور کامل رسانایی آنها و سطح فعال آنها افزایش یابد



شکل ۶: تصویر شماتیک از ساخت هیدروژل سه‌بعدی گرافن/اکسید/CoP [۱۱۴].

نتایج تجربی ۲۵٫۷٪ تا ۳۹٪ از مقدار تئوری، گزارش کرده‌اند. مشکل اصلی کاهش مقدار ظرفیت تجربی نسبت به تئوری، چسبیدن صفحات گرافن به همدیگر و متعاقباً کاهش میزان

۳-۸-۴- خازن‌ها:

گرافن به‌عنوان یکی از پرکاربردترین مواد کربنی در الکتروود ابرخازن‌ها، از نظر تئوری دارای بیشترین ظرفیت الکتروشیمیایی دولایه در حدود $\frac{F}{g}$ ۲۵۶ می‌باشد. با این حال،

^۳ Phosphides

^۴ Situ self-assembly process

^۱ Cobalt phosphide

^۲ Calcination

چگالی انرژی بالا، ۴- چرخه‌پذیری عالی، ۵- سرعت شارژ/دشارژ سریع در عرض چندثانیه، ۶- خودتخلیه‌ای کم، ۷- عملیات ایمن و ۸- هزینه کم [118], [120], [125]- [127]. هیدروژل‌ها اخیراً توجه زیادی را برای استفاده در ابرخازن‌ها به خود جلب کرده‌اند، زیرا ساختار سه‌بعدی آنها می‌تواند برای قرار دادن چندین مولفه به‌طور همگن مورد استفاده قرار گیرد که می‌تواند ظرفیت ذخیره‌سازی بار را به‌میزان قابل‌توجهی افزایش دهد و پارامترهایی را که بر عملکرد ابرخازن تأثیر می‌گذارد، بهبود بخشد [9]. جدول ۲ چند نمونه از انواع مختلف هیدروژل را توضیح می‌دهد که در سال‌های اخیر برای کاربردهای ابرخازن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ابرخازن کشتی حالت جامد که عمدتاً بر اساس سیستم پلی‌آنیلین-گرافن ساخته شده، ظرفیت حجمی بالای $8.8 \left(\frac{mWh}{cm^3}\right)$ در $30.77 \left(\frac{mW}{cm^3}\right)$ برای یک سیستم دو الکترودی متقارن ایجاد می‌کند. این دستگاه دارای انعطاف‌پذیری دلخواه است و می‌تواند به اشکال مختلف مانند فتر یا پیچاندن دور میله شیشه‌ای، قالب‌گیری شود. خواص ذخیره‌سازی شارژ حتی پس از تغییر شکل، همانطور که توسط اندازه‌گیری ولتاژمتری چرخه‌ای آنها ثابت شده است، تغییرات زیادی را نشان نمی‌دهد. این دستگاه کشتی و بسیاری دیگر از دستگاه‌های ابرخازن انعطاف‌پذیر را می‌توان به راحتی از مواد هیدروژل با تعدیل استحکام مکانیکی آنها ساخته و برای نسل بعدی لوازم الکترونیکی پوشیدنی پیشرفته آماده ساخت [128].

درموردی دیگر برهمکنش‌های قوی الکتروستاتیک بین پلی‌آنیلین دوپ شده با اسیدفیتیک^۲ و گرافن، پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های $\pi-\pi$ ، هیدروژل‌ها را از نظر مکانیکی بسیار انعطاف‌پذیر، قوی و به‌طور موثر از تجمع آنها جلوگیری می‌کند. یک الکترولیت ژل پلی‌ونیل‌الکل/ H_2SO_4 نیز به‌عنوان جداکننده عمل می‌کند، بنابراین دستگاه کشتی‌پذیری را نشان می‌دهد و دارای راندمان کولمبی بیش از ۹۵٪ است. در هردو مورد، پلیمر رسانای استفاده شده، رسانایی الکتریکی بالایی را ارائه می‌دهد که پیش‌نیاز یک ابرخازن خوب است. اما با این حال، دستگاه کشتی ساخته شده پس از قرار گرفتن

سطح و نفوذپذیری یون‌های الکترولیت به درون الکتروود می‌باشد. برای رفع این چالش، اخیراً شبکه سه‌بعدی گرافن با ساختار درهم‌تنیده به‌عنوان یک ماده ایده‌آل در ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. خواص منحصر به فرد و ساختار بسیار متخلخل شبکه سه‌بعدی گرافن، نه تنها با ارائه سطح بالای دسترسی، نفوذ الکترولیت و ایجاد راه‌هایی برای انتقال الکترون، بلکه یک داربست فوق‌العاده‌ای برای قرارگیری مواد فعال را فراهم کرده است. شبکه سه‌بعدی گرافن با سطح فوق‌العاده زیاد، ظرفیت ویژه بالا، خواص مکانیکی عالی و رسانایی الکتریکی بالا کاربرد منحصر به فردی در مواد ابرخازنی با قابلیت شارژ-دشارژ و طول عمر بالا را فراهم می‌کند [116].

ابرخازن‌ها یا فوق‌ابرخازن‌ها به‌عنوان یک کلاس جدید از سیستم‌های ذخیره انرژی، با چگالی توان بالا، قابلیت تحویل شارژ سریع، مکانیسم‌های ذخیره‌سازی ساده و عمر چرخه طولانی در حال ظهور هستند [117]. آنها بر اساس تفاوت در نحوه ذخیره شارژ، عمدتاً دو نوع هستند. خازن‌های دولایه شیمیایی^۱ (EDLC) بار را به‌صورت الکتروستاتیک ذخیره می‌کنند، در حالی که خازن‌های کاذب برای ذخیره بار تحت واکنش‌های ردوکس سریع قرار می‌گیرند [120]-[118]. مواد مبتنی بر کربن در EDLC ها رایج هستند، در حالی که اکسیدهای فلزات واسطه مانند اکسیدهای منگنز، نیکل، آهن، کبالت، وانادیم و... و پلیمرهای رسانایی مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و... شبه‌خازن‌های رایج هستند، زیرا آنها اهداکننده و یا گیرنده الکترون خوبی هستند و می‌توانند در واکنش‌های ردوکس سریع شرکت کنند [124]-[121].

به‌منظور پرداختن به محدودیت‌هایی مانند ظرفیت کم، عمر چرخه‌ای کم و... مواد کربنی ارزان قیمت به‌طور فزاینده‌ای در محیط علمی اهمیت پیدا کردند. اعتقاد بر این است که آنها به‌طور هم‌افزایی عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود را در مقایسه با الکتروودهای ساخته شده از اجزای جداگانه بهبود می‌بخشند. عملکرد ابرخازن‌ها تحت تأثیر عوامل متعددی مانند موارد زیر است: ۱- ظرفیت ویژه بالا، ۲- چگالی توان قابل توجه، ۳-

² Phytic acid

¹ Electrochemical double layer capacitors

تشکیل هیدروژل‌های قوی‌تر برای دستگاه قابل کشش استفاده شده‌است. به‌همین ترتیب، یک هیدروژل گرافنی عامل‌داشته هیدروکینون^۱ نیز انعطاف‌پذیری بالا و عملکرد خوبی را نشان داد [129].

در معرض الکترولیت برای چرخه‌های طولانی که منجر به پایداری چرخه پایین‌تر می‌شود، در مقایسه با مواد کاملاً مبتنی بر گرافن یا سایر مواد مبتنی بر کربن، چرخه‌پذیری پایینی دارند. در اینجا، گرافن برای چقرمگی، رسانایی الکتریکی اضافی و به‌عنوان یک اتصال‌دهنده خوب برای

جدول ۲: هیدروژل‌ها برای ابرخازن‌ها [۹].

نوع هیدروژل، رفرنس و سال	مواد تشکیل دهنده اصلی	الف) تنظیم دو/سه الکتروود (ب) ظرفیت	دانسبته انرژی و دانسیته توان	عمر چرخه ای - % حفظ ظرفیت	سایر ویژگی های اصلی
۱- هیدروژل‌های برپایه پلیمرهای رسانا [139]-۱۹۹۹	PEDOT: PSS	الف) دو الکتروود آبی متقارن (ب) NA	$6 \left(\frac{Wh}{kg}\right)$ در $3 \left(\frac{kWh}{kg}\right)$	NA	کاملاً براساس یک پلیمر رسانا معروف به
۲- هیدروژل‌های برپایه گرافن [46]-۲۰۱۲	گرافن کاهش یافته با ال-گلوتامین ^۲	الف) دو الکتروود حالت جامد متقارن (ب) $41.7 \left(\frac{F}{g}\right)$ $1 \left(\frac{A}{g}\right)$	$14.9 \left(\frac{Wh}{kg}\right)$ در $10 \left(\frac{kWh}{kg}\right)$	۸۳٫۴٪ (چگالی جریان NA) بعد از ۵۰۰۰ سیکل	سازگار با محیط زیست برای سنتز هیدروژل انعطاف
۳- هیدروژل‌های برپایه گرافن [44]-۲۰۱۳	گرافن عاملدار شده با هیدروکینون	الف) دو الکتروود حالت جامد متقارن (ب) $412 \left(\frac{F}{g}\right)$ $1 \left(\frac{A}{g}\right)$	NA	۸۷٪ (در ۱) بعد از ۱۰۰۰۰ سیکل	مکانیکی بالا و جریان تخلیه کم قابلیت
۴- هیدروژل‌های برپایه گرافن [140]-۲۰۱۳	گرافن عاملدار شده با نیتروژن	الف) دو الکتروودی آبی متقارن (ب) $113.8 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $185 \left(\frac{A}{g}\right)$	$250 \left(\frac{Wh}{kg}\right)$ در $185 \left(\frac{kWh}{kg}\right)$	۹۵٪ (در ۱۰۰) بعد از ۴۰۰۰ سیکل	سرعت بسیار بالا با ۱۰۹٫۴ در ۲۵۰
۵- هیدروژل‌های مشتق شده از زیست توده ها [136]-۲۰۱۳	نانوذرات کربنی مشتق شده از هندوانه	الف) سیستم سه الکتروودی (ب) $369.2 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $5 \left(\frac{A}{g}\right)$	NA	۹۶٪ (در ۱۰۰) بعد از ۱۰۰۰ چرخه	سنتز سبز دارد
۶- هیدروژل‌های مشتق شده از زیست توده ها [137]-۲۰۱۶	کربن مشتق شده از پنبه	الف) سیستم سه الکتروودی (ب) $283 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $1 \left(\frac{A}{g}\right)$	NA	۹۷٪ (در ۴) بعد از ۲۰۰۰۰ چرخه	حفظ ظرفیت ۱۰۰٪ در ۷۹
۷- هیدروژل‌های برپایه گرافن [17]-۲۰۱۶	گرافن/NiOOH	الف) سیستم دو الکتروودی آبی متقارن (ب) $16.5 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $5 \left(\frac{A}{g}\right)$	$66.8 \left(\frac{Wh}{kg}\right)$ در $800 \left(\frac{kWh}{kg}\right)$	۸۵٫۳٪ (در ۴) بعد از ۸۰۰۰ چرخه	سنتز محلول گرمایی دارد
۸- هیدروژل‌های مشتق شده از زیست توده ها [141]-۲۰۱۶	نیتروژن، هیدروژل آگار از کربن عاملدار شده با بور	الف) سیستم دو الکتروودی آبی متقارن (ب) $214 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $0.2 \left(\frac{A}{g}\right)$	NA	۸۹٪ (در ۵) بعد از ۳۰۰۰ چرخه	سنتز سبز دارد
۹- هیدروژل‌های برپایه گرافن [142]-۲۰۱۷	اکسید مخلوط کبالت نیکل مشتق شده از ZIF، گرافن	الف) سیستم دو الکتروودی آبی متقارن (ب) $160.6 \left(\frac{F}{g}\right)$ در $1 \left(\frac{A}{g}\right)$	$23.3 \left(\frac{Wh}{kg}\right)$ در $3.75 \left(\frac{kWh}{kg}\right)$	۸۱٫۱٪ (در ۱۰) بعد از ۵۰۰۰ چرخه	خواص نیکل و کبالت در ترکیب با گرافن حفظ می‌شود

¹ Hydroquinone

² L-glutathione

کاملا جامد و انعطاف پذیر	۸۶٪ (در ۱،۲۶) بعد از ۱۷۰۰۰ چرخه	۸،۸ ($\frac{Wh}{kg}$) در ۳۰،۷۷ ($\frac{kWh}{kg}$)	الف) دو الکترودی حالت جامد متقارن ب) ۱۱۲ ($\frac{F}{g}$) در ۰،۰۸ ($\frac{A}{g}$)	گرافن/پل آنیلین	۱۰- هیدروژل های برپایه پلیمرهای رسانا/گرافن [128]- ۲۰۱۸
-----------------------------	------------------------------------	--	--	-----------------	--

می‌کند. هر دو این موارد کاندیدای ایده‌آل برای استفاده به- عنوان الکترودم منفی در مجموعه ابرخازن هستند. به غیر از الکترودها، هیدروژل‌ها در الکترولیت‌های ژل برای ابرخازن- های حالت جامد نیز استفاده می‌شوند [137]-[135]. هیدروژل پلی(۲-آکریلامیدو-۲-متیل پروپان سولفوریک اسید-ان، ان- کو-دی‌متیل آکریل آمید)^۲ توسط خاک رس از نوع هکتوریت^۳ مصنوعی و اکسیدگرافن ساخته شده است. گروه‌های عاملی فراوانی مانند OH، Mg²⁺، COOH و... در خاک رس و اکسیدگرافن پیوند متقابل با گروه‌های CONH₂ در زنجیره پلیمری در سطح مشترک هیدروژل را ممکن می‌کند، این موضوع منجر به خودترمیمی^۴ عالی و تکرارپذیری در شرایط گرمایی می‌شود. وجود اکسیدگرافن و پیوند دوگانه متقابل استحکام مکانیکی (۳۴ kPa) و رسانایی بسیار بالایی را به هیدروژل می‌بخشد. بهترین ابرخازن دو الکترودی بهینه‌شده می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی اولیه خود را حتی تحت کرنش ۱۰۰۰٪ حفظ کند. ۲۰۰۰ چرخه کششی مکرر را تحت کرنش ۳۰٪ با تنها ۲٪ کاهش عملکرد خودد تحمل کند. آنها همچنین می‌توانند عملکرد اصلی خود را پس از برش مکرر به قطعات کوچکتر و خودترمیمی تحت نورمادون قرمز^۵ یا گرما حفظ کنند. ابرخازن‌های التیام‌یافته همچنین می‌توانند تا کرنش ۹۰٪ با کاهش ۱۵٪ در عملکرد خود کشیده- شوند [9].

هیدروژل پلی‌پیرول که نانساختار رسانای سه بعدی است و از طریق روش پلیمریزاسیون سطحی سنتز می‌شود. ابرخازن حالت جامد انعطاف‌پذیر با کارایی بالا خواص خازنی امیدوارکننده و پایداری الکتروشیمیایی خوبی را در طول چرخه‌های طولانی مدت نشان داد. تاکنون جنبه‌های زیادی

اکثر مطالعات دیگر اکسیدهای فلزات واسطه/هیدروکسیدها/نانوذرات فلزی را در چارچوب خود گنجانده‌اند، درحالی‌که عامل‌سازی با اتم‌های هتروژن مانند نیتروژن، بو، اکسیژن و... نیز به‌طور قابل توجهی برای بهبود ظرفیت خازنی استفاده شده است [130]. در پژوهشی دیگر هیدروژل‌های NiOOH/گرافن و NiCo₂O₄ در هیدروژل‌های گرافن و جزئیات خواص الکتروشیمیایی استفاده شده در ابرخازن‌ها مانند ولتامتری چرخه‌ای، اندازه‌گیری کروم‌آمپرومتری^۱ شارژ-دشارژ و... مورد مطالعه قرار گرفت [9]. مشاهده شده اکسید فلزات واسطه و هیدروکسیدهای تعبیه شده در هیدروژل گرافن، هردو دارای اثرات خازنی و رفتار کنترل شده هستند. اثرات هم‌افزایی ناشی از شبکه‌های گرافن رسانا و متخلخل اطراف ذرات همگن توزیع شده، یک سطح بسیار فعال الکتریکی برای هردو واکنش، خازن توسعه‌یافته الکتروستاتیک و واکنش‌های ردوکس سریع ایجاد می‌کند. اگرچه اکثر هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن هستند، در این عصر که شیمی سبز و پایداری اهمیت فزاینده‌ای دارد، اخیراً مواد حاصل از زیست‌توده جایگزین الکترودهای معمولی ابرخازن‌ها شده‌اند [134]-[131]. علاوه بر اینها، از مواد اولیه بسیار ارزان مانند پنبه، هندوانه، آگار و ضایعات کشاورزی استفاده می‌شود. آنها از مسیر سنتز بسیار سبز درمقایسه با روش‌های خسته‌کننده و شیمیایی برای تهیه محلول گرافن- اکسید و پلیمر رسانا استفاده می‌کنند. ظرفیت ($\frac{F}{g}$) ۳۶۹،۲ در ($\frac{mV}{s}$) ۵ در هیدروژل مشتق شده از هندوانه به دست آمد، درحالی‌که یک هیدروژل از پنبه ظرفیت ($\frac{F}{g}$) ۲۸۳ را در ($\frac{A}{g}$) ۱ با پایداری چرخه‌ای ۹۷٪ حتی پس از ۲۰۰۰۰ چرخه ایجاد

¹ Chronoamperometric

² Poly (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-N, N-dimethylacrylamide)

³ Hectorite

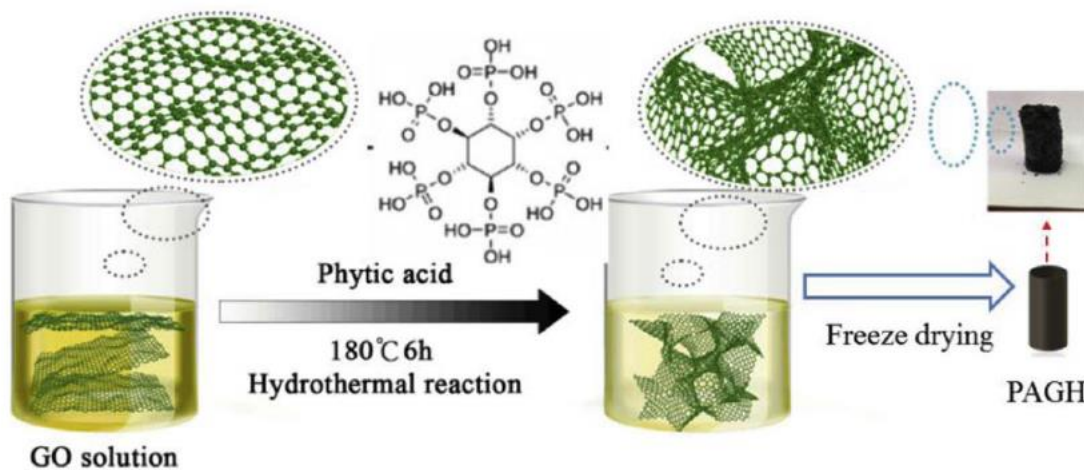
⁴ Self-healed

⁵ Infrared light

یافته در مقایسه با هیدروژل گرافن خالص می شود (شکل ۷). هنگامی که به طور مستقیم به عنوان یک الکترواد از هیدروژل گرافن/فیتیک اسید استفاده می شود، ظرفیت ویژه بالای ($\frac{F}{g}$) ۲۴۸,۸ در ($\frac{A}{g}$) ۱ و عملکرد عالی ۶۷,۹٪ با افزایش چگالی جریان به ($\frac{A}{g}$) ۲۰ نشان می دهد. علاوه بر این، هیدروژل سنتز شده مبتنی بر ابرخازن تمام حالت جامد می تواند عمر چرخه فوق العاده (۲,۸۶٪ پس از ۱۰۰۰۰ بار سیکل)، چگالی انرژی فوق العاده ($\frac{Wh}{kg}$) ۲۶,۵ و چگالی توان ($\frac{W}{kg}$) ۵۱۳۵,۱ را ارائه دهد. دستگاه آماده شده رفتارهای الکتروشیمیایی پایداری را در زوایای خمشی تصادفی نشان می دهد. بنابراین، مسیر جدیدی را برای طراحی و ساخت الکترودهای جدید مبتنی بر گرافن انعطاف پذیر و قابل حمل برای کاربردهای آینده در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی باز خواهد کرد [144].

مانند رسانایی و مورفولوژی هیدروژل‌های پلیمری رسانا به- طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، ترکیب کشش و شفافیت منحصر به فرد است و به خصوص ثبات چرخه‌ای طولانی قبلاً به دست نیامده است. در این راستا، یک استراتژی آسان و هوشمند را برای تهیه شبکه‌های هیدروژل هیبریدی پلی‌آکریل‌امید/پلی‌آنیلین- α -سیکلودکسترین با قابلیت کشش ساختاری، رسانای الکتریکی و نوری به عنوان الکترواد نشان داد که عملکرد بالایی در کاربرد ابرخازن نشان- می‌دهند [138].

هیدروژل گرافن سه بعدی توسط اسیدفیتیک^۱ با تخلخل و خواص مکانیکی عالی، از طریق روش‌های هیدروترمال و خشک کردن انجمادی طراحی شده است. مولکول‌های اسیدفیتیک در ورقه‌های گرافن قرار می‌گیرند و ساختار شبکه‌ای قوی را ممکن می‌سازند. این امر باعث تشکیل موادی با سطح ویژه بزرگتر، چگالی کمتر و مقاومت فشاری افزایش



شکل ۷: نحوه آماده‌سازی هیدروژل گرافن/فیتیک اسید [۱۴۴].

با این حال در مسیر ساخت هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن جهت ذخیره انرژی، هنوز مسائل مختلفی باید حل شود. علاوه بر این، هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن مانند هیدروژل‌های کامپوزیت گرافن و اکسیدفلز/گرافن خاصیت جذب خوب و عملکرد الکتروشیمیایی عالی را نشان می‌دهند، اما به دلیل برهمکنش‌های فیزیکی بین صفحات گرافن، خواص مکانیکی هیدروژل‌های کامپوزیت به اندازه کافی ایده‌آل نیست. در

۴- نتیجه‌گیری:

در حال حاضر، خواص استثنایی مانند سطح وسیع، واکنش سریع نسبت به تحریک یعنی روشنایی، pH، دما و همچنین فعالیت‌های الکتروشیمیایی قابل توجه باعث شده است که هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن به طور گسترده در تصفیه آب، زیست‌پزشکی و حسگرهای زیستی مورد استفاده قرار گیرند.

¹ Phytic acid

- [10] X. Shi, X. Peng, J. Zhu, G. Lin, and T. Kuang, "Synthesis of DOPO-HQ-functionalized graphene oxide as a novel and efficient flame retardant and its application on polylactic acid: thermal property, flame retardancy, and mechanical performance," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 524, pp. 267–278, 2018.
- [11] Y. Fadil, S. C. Thickett, V. Agarwal, and P. B. Zetterlund, "Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites using emulsion techniques," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 125, p. 101476, 2022.
- [12] S. S. A. Sharma, S. Bashir, R. Kasi, and R. T. Subramaniam, "The significance of graphene based composite hydrogels as smart materials: A review on the fabrication, properties, and its applications," *FlatChem*, p. 100352, 2022.
- [13] S. S. A. Kumar, S. Bashir, K. Ramesh, and S. Ramesh, "A comprehensive review: Super hydrophobic graphene nanocomposite coatings for underwater and wet applications to enhance corrosion resistance," *FlatChem*, p. 100326, 2021.
- [14] S. S. A. Kumar, S. Bashir, K. Ramesh, and S. Ramesh, "New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 154, p. 106215, 2021.
- [15] S. S. A. Kumar, M. N. Uddin, M. M. Rahman, and R. Asmatulu, "Introducing graphene thin films into carbon fiber composite structures for lightning strike protection," *Polym. Compos.*, vol. 40, no. S1, pp. E517–E525, 2019.
- [16] E.-K. Choi *et al.*, "High-yield exfoliation of three-dimensional graphite into two-dimensional graphene-like sheets," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 34, pp. 6320–6322, 2010.
- [17] R. Wang, C. Xu, and J.-M. Lee, "High performance asymmetric supercapacitors: new NiOOH nanosheet/graphene hydrogels and pure graphene hydrogels," *Nano Energy*, vol. 19, pp. 210–221, 2016.
- [18] Y. Zhao, Y. Zhang, A. Liu, Z. Wei, and S. Liu, "Construction of three-dimensional hemin-functionalized graphene hydrogel with high mechanical stability and adsorption capacity
- نتیجه، هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن و کاربرد آن با توجه به حوزه‌های تحقیقاتی فوق‌الذکر محدود نمی‌شود و امکاناتی برای افزایش خواص هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن در زمینه‌های مختلف با ترکیب مواد کاربردی جدید از طریق موجود و روشهای جدید توسعه یافته وجود دارد.
- ۵-منابع:**
- [1] O. Wichterle and D. Lim, "Hydrophilic gels for biological use," *Nature*, vol. 185, no. 4706, pp. 117–118, 1960.
- [2] M. Bahram, N. Mohseni, and M. Moghtader, "An introduction to hydrogels and some recent applications," in *Emerging concepts in analysis and applications of hydrogels*, IntechOpen, 2016.
- [3] E. M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review," *J. Adv. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 105–121, 2015.
- [4] Y. Y. Candelaria and W. Z. Shao, "J. Xiao, JG Zhang, Y. Wang, J. Liu, JH Li, GZ Cao," *Nano Energy*, vol. 1, pp. 195–220, 2012.
- [5] R. B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, and H. N. Alshareef, "Nanostructured ternary electrodes for energy-storage applications," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 381–389, 2012.
- [6] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 1300816, 2014.
- [7] M. Ahmad *et al.*, "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review," *Chemosphere*, vol. 99, pp. 19–33, 2014.
- [8] M.-M. Titirici and M. Antonietti, "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 103–116, 2010.
- [9] J. Anjali, V. K. Jose, and J.-M. Lee, "Carbon-based hydrogels: synthesis and their recent energy applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 26, pp. 15491–15518, 2019.

- [29] Y. Liu *et al.*, "One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents," *Electrochim. Acta*, vol. 229, pp. 239–252, 2017.
- [30] J. Sheng, "An elliptical SPECT system with slit-slat collimation for cardiac imaging," *Comput. Med. Imaging Graph.*, vol. 35, no. 1, pp. 9–15, 2011.
- [31] S. Process, H. Cong, X. Ren, P. Wang, and S. Yu, "Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced," *ACS Nano*, vol. 6, pp. 2693–2703, 2012.
- [32] T.-R. Kuang *et al.*, "Fabrication of poly (lactic acid)/graphene oxide foams with highly oriented and elongated cell structure via unidirectional foaming using supercritical carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 2, pp. 758–768, 2015.
- [33] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, "Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4324–4330, 2010.
- [34] G. Shi and L. Zhang, "Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability," *J Phys Chem C*, vol. 115, pp. 17206–17212, 2011.
- [35] L. Zhang, G. Chen, M. N. Hedhili, H. Zhang, and P. Wang, "Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method," *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, pp. 7038–7045, 2012.
- [36] J.-L. Shi, W.-C. Du, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, "Hydrothermal reduction of three-dimensional graphene oxide for binder-free flexible supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 28, pp. 10830–10834, 2014.
- [37] G. Liao, J. Hu, Z. Chen, R. Zhang, G. Wang, and T. Kuang, "Preparation, properties, and applications of graphene-based hydrogels," *Front. Chem.*, vol. 6, p. 450, 2018.
- [38] J. I. Paredes, "Martí, a, Tasco, JMD & Martí, a," *Graphene Oxide Dispersions Org.* for enhancing photodegradation of methylene blue," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 4006–4014, 2017.
- [19] U. S. K. Madduma-Bandarage and S. V. Madihally, "Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 19, p. 50376, 2021.
- [20] M. Ebara *et al.*, *Smart biomaterials*. Springer, 2014.
- [21] H. Aoki, S. Al-Assaf, T. Katayama, and G. O. Phillips, "Characterization and properties of Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal with enhanced properties (Acacia (sen) SUPER GUM™): Part 2—Mechanism of the maturation process," *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no. 3, pp. 329–337, 2007.
- [22] T. Jayaramudu, Y. Li, H.-U. Ko, I. R. Shishir, and J. Kim, "Poly (acrylic acid)-Poly (vinyl alcohol) hydrogels for reconfigurable lens actuators," *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 375–379, 2016.
- [23] M. Takigami *et al.*, "Preparation and properties of CMC gel," *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, vol. 32, no. 3, pp. 713–716, 2007.
- [24] C. S. Satish, K. P. Satish, and H. G. Shivakumar, "Hydrogels as controlled drug delivery systems: Synthesis, crosslinking, water and drug transport mechanism," *Indian J. Pharm. Sci.*, vol. 68, no. 2, 2006.
- [25] N. A. Peppas and A. R. Khare, "Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 1–35, 1993.
- [26] J. M. Seidel and S. M. Malmonge, "Synthesis of polyHEMA hydrogels for using as biomaterials. Bulk and solution radical-initiated polymerization techniques," *Mater. Res.*, vol. 3, pp. 79–83, 2000.
- [27] E. Jabbari and S. Nozari, "Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 12, pp. 2685–2692, 2000.
- [28] P. M. Kharkar, K. L. Kiick, and A. M. Kloxin, "Designing degradable hydrogels for orthogonal control of cell microenvironments," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 17, pp. 7335–7372, 2013.

- strategy for thermally triggered drug delivery,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 118, p. 111353, 2021.
- [48] A. Richter, D. Kuckling, S. Howitz, T. Gehring, and K.-F. Arndt, “Electronically controllable microvalves based on smart hydrogels: magnitudes and potential applications,” *J. microelectromechanical Syst.*, vol. 12, no. 5, pp. 748–753, 2003.
- [49] Q. Wang, Y.-M. Du, and L.-H. Fan, “Structures and properties of chitosan-starch-sodium benzoate blend films,” *JOURNAL-WUHAN Univ. Nat. Sci. Ed.*, vol. 49, no. 6, pp. 725–730, 2003.
- [50] F. Song, X. Li, Q. Wang, L. Liao, and C. Zhang, “Nanocomposite hydrogels and their applications in drug delivery and tissue engineering,” *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 1, pp. 40–52, 2015.
- [51] Y. Wang, P. Zhang, C. F. Liu, and C. Z. Huang, “A facile and green method to fabricate graphene-based multifunctional hydrogels for miniature-scale water purification,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 24, pp. 9240–9246, 2013.
- [52] Y. Chen, L. Chen, H. Bai, and L. Li, “Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 6, pp. 1992–2001, 2013.
- [53] Z. Ma, D. Zhao, Y. Chang, S. Xing, Y. Wu, and Y. Gao, “Synthesis of MnFe₂O₄@Mn–Co oxide core–shell nanoparticles and their excellent performance for heavy metal removal,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 39, pp. 14261–14267, 2013.
- [54] E. Caló and V. V Khutoryanskiy, “Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products,” *Eur. Polym. J.*, vol. 65, pp. 252–267, 2015.
- [55] A. T. Pereira, P. C. Henriques, P. C. Costa, M. C. L. Martins, F. D. Magalhães, and I. C. Gonçalves, “Graphene oxide-reinforced poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels with extreme stiffness and high-strength,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 184, p. 107819, 2019.
- [56] P. R. Badenoch, “A turning point for contact lens-associated microbial keratitis?,” *Clin. Experiment. Ophthalmol.*, vol. 47, no. 6, pp. 701–703, 2019.
- Solvents Graphene Oxide Dispersions Org. Solvents*, vol. 24, pp. 10560–10564, 2008.
- [39] T. Tungkavet, N. Seetapan, D. Pattavarakorn, and A. Sirivat, “Graphene/gelatin hydrogel composites with high storage modulus sensitivity for using as electroactive actuator: Effects of surface area and electric field strength,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 70, pp. 242–251, 2015.
- [40] M. H. Gouda *et al.*, “Poly (vinyl alcohol)-based crosslinked ternary polymer blend doped with sulfonated graphene oxide as a sustainable composite membrane for direct borohydride fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 432, pp. 92–101, 2019.
- [41] Q. Wang, J. Shao, J. Xu, F. Dong, Y. Xiong, and Q. Chen, “In-situ formed Cyclodextrin-functionalized graphene oxide/poly (N-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogel as a recovery adsorbent for phenol and microfluidic valve,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 607, pp. 253–268, 2022.
- [42] Z. Tai, J. Yang, Y. Qi, X. Yan, and Q. Xue, “Synthesis of a graphene oxide–polyacrylic acid nanocomposite hydrogel and its swelling and electroresponsive properties,” *Rsc Adv.*, vol. 3, no. 31, pp. 12751–12757, 2013.
- [43] Y. Yang, S. Song, and Z. Zhao, “Graphene oxide (GO)/polyacrylamide (PAM) composite hydrogels as efficient cationic dye adsorbents,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 513, pp. 315–324, 2017.
- [44] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang, and X. Duan, “Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 40, pp. 5779–5784, 2013.
- [45] B. Adhikari, A. Biswas, and A. Banerjee, “Graphene oxide-based hydrogels to make metal nanoparticle-containing reduced graphene oxide-based functional hybrid hydrogels,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5472–5482, 2012.
- [46] H. Gao, F. Xiao, C. B. Ching, and H. Duan, “High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2801–2810, 2012.
- [47] E. Mauri *et al.*, “Graphene-laden hydrogels: A

- [67] R. Wang, D. Shou, O. Lv, Y. Kong, L. Deng, and J. Shen, "pH-Controlled drug delivery with hybrid aerogel of chitosan, carboxymethyl cellulose and graphene oxide as the carrier," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 103, pp. 248–253, 2017.
- [68] E. N. Zare, P. Makvandi, B. Ashtari, F. Rossi, A. Motahari, and G. Perale, "Progress in conductive polyaniline-based nanocomposites for biomedical applications: a review," *J. Med. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–22, 2019.
- [69] H. Chen *et al.*, "Fabrication of graphene and AuNP core polyaniline shell nanocomposites as multifunctional theranostic platforms for SERS real-time monitoring and chemophotothermal therapy," *Theranostics*, vol. 6, no. 8, p. 1096, 2016.
- [70] Y. Qiu and K. Park, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 53, no. 3, pp. 321–339, 2001.
- [71] R. A. Green, S. Baek, L. A. Poole-Warren, and P. J. Martens, "Conducting polymer-hydrogels for medical electrode applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 1, p. 14107, 2010.
- [72] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, "Conducting polymers in biomedical engineering," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 876–921, 2007.
- [73] R. Pauliukaite, M. E. Ghica, O. Fatibello-Filho, and C. M. A. Brett, "Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6239–6247, 2010.
- [74] I. R. Rodrigues, M. M. de Camargo Forte, D. S. Azambuja, and K. R. L. Castagno, "Synthesis and characterization of hybrid polymeric networks (HPN) based on polyvinyl alcohol/chitosan," *React. Funct. Polym.*, vol. 67, no. 8, pp. 708–715, 2007.
- [75] H. P. De Oliveira, J. J. F. Albuquerque Jr, C. Nogueiras, and J. Rieumont, "Physical chemistry behavior of enteric polymer in drug release systems," *Int. J. Pharm.*, vol. 366, no. 1–2, pp. 185–189, 2009.
- [76] X. Hu *et al.*, "A biomimetic cartilage gradient hybrid scaffold for functional tissue engineering of cartilage," *Tissue Cell*, vol. 58, pp. 84–92, 2019.
- [57] J. S. N. Verhoekx, S. E. Detiger, G. Muizebelt, R. J. Wubbels, and D. Paridaens, "Soft contact lens induced blepharoptosis," *Acta Ophthalmol.*, vol. 97, no. 1, pp. e141–e142, 2019.
- [58] P. Chen, X. Wang, J. Kong, and X. Hu, "A Facile Route to Fabricate CS/GO Composite Film for the Application of Therapeutic Contact Lenses," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2020, 2020.
- [59] S. H. Aswathy, U. Narendrakumar, and I. Manjubala, "Commercial hydrogels for biomedical applications," *Heliyon*, vol. 6, no. 4, p. e03719, 2020.
- [60] S. J. Kim, S. J. Park, I. Y. Kim, M. Shin, and S. I. Kim, "Electric stimuli responses to poly (vinyl alcohol)/chitosan interpenetrating polymer network hydrogel in NaCl solutions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 9, pp. 2285–2289, 2002.
- [61] L. Brannon-Peppas, "Polymers in controlled drug delivery," *Med. Plast. Biomater.*, vol. 4, pp. 34–45, 1997.
- [62] N. Bhattarai, J. Gunn, and M. Zhang, "Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 62, no. 1, pp. 83–99, 2010.
- [63] C. Remunan-Lopez, M. L. Lorenzo-Lamosa, J. L. Vila-Jato, and M. J. Alonso, "Development of new chitosan–cellulose multicore microparticles for controlled drug delivery," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 45, no. 1, pp. 49–56, 1998.
- [64] F. Mi *et al.*, "Control of wound infections using a bilayer chitosan wound dressing with sustainable antibiotic delivery," *J. Biomed. Mater. Res. An Off. J. Soc. Biomater. Japanese Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 59, no. 3, pp. 438–449, 2002.
- [65] B. O. Mashkevich, *Drug delivery research advances*. Nova Publishers, 2007.
- [66] K. Sudhakar, S. J. Moloi, and K. M. Rao, "Graphene oxide/poly (N-isopropyl acrylamide)/sodium alginate-based dual responsive composite beads for controlled release characteristics of chemotherapeutic agent," *Iran. Polym. J.*, vol. 26, no. 7, pp. 521–530, 2017.

- [88] H.-W. Liang, Z.-Y. Wu, L.-F. Chen, C. Li, and S.-H. Yu, "Bacterial cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel: An efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 366–376, 2015.
- [89] G. Fu *et al.*, "Novel hydrogel-derived bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable air cathodes," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6516–6522, 2016.
- [90] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, and L. Dai, "A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 444–452, 2015.
- [91] G. Fu *et al.*, "Boosting bifunctional oxygen electrocatalysis with 3D graphene aerogel-supported Ni/MnO particles," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 5, p. 1704609, 2018.
- [92] S. Hu *et al.*, "Enhanced Electrocatalysis via 3D Graphene Aerogel Engineered with a Silver Nanowire Network for Ultrahigh-Rate Zinc–Air Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 18, p. 1700041, 2017.
- [93] G.-P. Kim, H.-H. Sun, and A. Manthiram, "Design of a sectionalized MnO₂-Co₃O₄ electrode via selective electrodeposition of metal ions in hydrogel for enhanced electrocatalytic activity in metal-air batteries," *Nano Energy*, vol. 30, pp. 130–137, 2016.
- [94] F. Meng, H. Zhong, J. Yan, and X. Zhang, "Iron-chelated hydrogel-derived bifunctional oxygen electrocatalyst for high-performance rechargeable Zn–air batteries," *Nano Res.*, vol. 10, no. 12, pp. 4436–4447, 2017.
- [95] R. Bashyam and P. Zelenay, "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells," *Nature*, vol. 443, no. 7107, pp. 63–66, 2006.
- [96] B. Cai, S. Henning, J. Herranz, T. J. Schmidt, and A. Eychmüller, "Nanostructuring noble metals as unsupported electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 23, p. 1700548, 2017.
- [97] Y. Shao *et al.*, "Nanostructured electrocatalysts for PEM fuel cells and redox flow batteries: A selected review," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 12, pp. 7288–7298, 2015.
- [98] W. Liu *et al.*, "High-performance
- [77] J. S. Caserto, D. T. Bowers, K. Shariati, and M. Ma, "Biomaterial Applications in Islet Encapsulation and Transplantation," *ACS Appl. Bio Mater.*, vol. 3, no. 12, pp. 8127–8135, 2020.
- [78] V. Palmieri, M. De Spirito, and M. Papi, "Graphene-based scaffolds for tissue engineering and photothermal therapy," *Nanomedicine*, vol. 15, no. 14, pp. 1411–1417, 2020.
- [79] X. Wang *et al.*, "Photothermally triggered biomimetic drug delivery of Teriparatide via reduced graphene oxide loaded chitosan hydrogel for osteoporotic bone regeneration," *Chem. Eng. J.*, vol. 413, p. 127413, 2021.
- [80] D. Li *et al.*, "Self-assembled hydroxyapatite-graphene scaffold for photothermal cancer therapy and bone regeneration," *J. Biomed. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 12, pp. 2003–2017, 2018.
- [81] L. M. T. Phan, T. A. T. Vo, T. X. Hoang, and S. Cho, "Graphene integrated hydrogels based biomaterials in photothermal biomedicine," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, p. 906, 2021.
- [82] M. Sun, H. Liu, Y. Liu, J. Qu, and J. Li, "Graphene-based transition metal oxide nanocomposites for the oxygen reduction reaction," *Nanoscale*, vol. 7, no. 4, pp. 1250–1269, 2015.
- [83] P. Pei, K. Wang, and Z. Ma, "Technologies for extending zinc–air battery's cyclelife: A review," *Appl. Energy*, vol. 128, pp. 315–324, 2014.
- [84] H. Zhang *et al.*, "Nickel cobalt oxide/carbon nanotubes hybrid as a high-performance electrocatalyst for metal/air battery," *Nanoscale*, vol. 6, no. 17, pp. 10235–10242, 2014.
- [85] J. Lee *et al.*, "Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn–air," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 34–50, 2011.
- [86] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, "Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 886–893, 2011.
- [87] Y. Li and H. Dai, "Recent advances in zinc–air batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5257–5275, 2014.

- photocatalysts for water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 11, pp. 3039–3052, 2016.
- [109] J. Zhang, L. Zhao, A. Liu, X. Li, H. Wu, and C. Lu, “Three-dimensional MoS₂/rGO hydrogel with extremely high double-layer capacitance as active catalyst for hydrogen evolution reaction,” *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 652–658, 2015.
- [110] X. Xu *et al.*, “3D MoS₂-graphene hybrid aerogels as catalyst for enhanced efficient hydrogen evolution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1520–1527, 2017.
- [111] L. Zhao *et al.*, “Controllable nanoscale engineering of vertically aligned MoS₂ ultrathin nanosheets by nitrogen doping of 3D graphene hydrogel for improved electrocatalytic hydrogen evolution,” *Carbon N. Y.*, vol. 116, pp. 223–231, 2017.
- [112] W. Zhou *et al.*, “Three-dimensional hierarchical frameworks based on MoS₂ nanosheets self-assembled on graphene oxide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 23, pp. 21534–21540, 2014.
- [113] N. Lingappan and D. J. Kang, “Molybdenum disulfide nanosheets interconnected nitrogen-doped reduced graphene oxide hydrogel: a high-performance heterostructure for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 193, pp. 128–136, 2016.
- [114] X. Zhang, Y. Han, L. Huang, and S. Dong, “3D graphene aerogels decorated with cobalt phosphide nanoparticles as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 21, pp. 3049–3053, 2016.
- [115] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, and H. Garcia, “Metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 6, pp. 856–867, 2011.
- [116] C. Li, X. Zhang, K. Wang, H. Zhang, X. Sun, and Y. Ma, “Three dimensional graphene networks for supercapacitor electrode materials,” *New Carbon Mater.*, vol. 30, no. 3, pp. 193–206, 2015.
- [117] N. S. A. Manaf, M. S. A. Bistamam, and M. A. Azam, “Development of high performance electrochemical capacitor: A systematic review of electrode fabrication technique electrocatalysis on palladium aerogels,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 23, pp. 5743–5747, 2012.
- [99] X.-W. Liu *et al.*, “Conductive carbon nanotube hydrogel as a bioanode for enhanced microbial electrocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 11, pp. 8158–8164, 2014.
- [100] H. Du, B. Li, F. Kang, R. Fu, and Y. Zeng, “Carbon aerogel supported Pt–Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 2, pp. 429–435, 2007.
- [101] X. Wang, C. Li, and G. Shi, “A high-performance platinum electrocatalyst loaded on a graphene hydrogel for high-rate methanol oxidation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 21, pp. 10142–10148, 2014.
- [102] L. Ren, K. S. Hui, and K. N. Hui, “Self-assembled free-standing three-dimensional nickel nanoparticle/graphene aerogel for direct ethanol fuel cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, pp. 5689–5694, 2013.
- [103] C. Hu *et al.*, “Newly-designed complex ternary Pt/PdCu nanoboxes anchored on three-dimensional graphene framework for highly efficient ethanol oxidation,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5493–5498, 2012.
- [104] B. Cai *et al.*, “Multimetallic hierarchical aerogels: shape engineering of the building blocks for efficient electrocatalysis,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 11, p. 1605254, 2017.
- [105] C. Zhu *et al.*, “Efficient synthesis of MCu (M= Pd, Pt, and Au) aerogels with accelerated gelation kinetics and their high electrocatalytic activity,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 39, pp. 8779–8783, 2016.
- [106] M. Mashkour, M. Rahimnejad, M. Mashkour, G. Bakeri, R. Luque, and S. Oh, “Application of wet nanostructured bacterial cellulose as a novel hydrogel bioanode for microbial fuel cells,” *ChemElectroChem*, vol. 4, no. 3, pp. 648–654, 2017.
- [107] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, “Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [108] Y. Xu, M. Kraft, and R. Xu, “Metal-free carbonaceous electrocatalysts and

- [128] P. Li *et al.*, “Stretchable all-gel-state fiber-shaped supercapacitors enabled by macromolecularly interconnected 3D graphene/nanostructured conductive polymer hydrogels,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 18, p. 1800124, 2018.
- [129] R. NIKKHAH-MOSHAIE, A. VASHIST, R. D. E. V JAYANT, and M. NAIR, “Journey of Hydrogels to Nanogels: A Decade After,” *Nanogels Biomed. Appl.*, vol. 30, p. 1, 2017.
- [130] Y. Chang, G. Han, J. Yuan, D. Fu, F. Liu, and S. Li, “Using hydroxylamine as a reducer to prepare N-doped graphene hydrogels used in high-performance energy storage,” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 492–500, 2013.
- [131] Z. Ling *et al.*, “Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 111–119, 2016.
- [132] Y. H. Zheng *et al.*, “Biomass energy utilization in rural areas may contribute to alleviating energy crisis and global warming: A case study in a typical agro-village of Shandong, China,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 9, pp. 3132–3139, 2010.
- [133] H. Liang, X. Xu, J. Hong, and Z. Wang, “Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of MnFe₂O₄ nanoplates,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 1052–1056, 2017.
- [134] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J. M. Delgado, and H. García, “From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 74, pp. 9254–9256, 2012.
- [135] H. Li *et al.*, “Ultrastretchable and superior healable supercapacitors based on a double cross-linked hydrogel electrolyte,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2019.
- [136] X.-L. Wu, T. Wen, H.-L. Guo, S. Yang, X. Wang, and A.-W. Xu, “Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3589–3597, 2013.
- [137] P. Cheng, T. Li, H. Yu, L. Zhi, Z. Liu, and Z. Lei, “Biomass-derived carbon fiber aerogel as based on different carbon materials,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, p. M3101, 2013.
- [118] X.-L. Wu and A.-W. Xu, “Carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 14, pp. 4852–4864, 2014.
- [119] C. Shi and I. Zhitomirsky, “Electrodeposition and capacitive behavior of films for electrodes of electrochemical supercapacitors,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 518–523, 2010.
- [120] H. Jiang, P. S. Lee, and C. Li, “3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 41–53, 2013.
- [121] A. Jain *et al.*, “Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2013.
- [122] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu, and T. J. Bandoz, “Combined effect of nitrogen-and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 438–447, 2009.
- [123] S. He, X. Hu, S. Chen, H. Hu, M. Hanif, and H. Hou, “Needle-like polyaniline nanowires on graphite nanofibers: hierarchical micro/nano-architecture for high performance supercapacitors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 5114–5120, 2012.
- [124] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, World Scientific, 2010, pp. 320–329.
- [125] L. L. Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, 2009.
- [126] H.-J. J. S.-M. Choi and J. M. Seo, “Chang DW Dai L. Baek J.-B,” *Nano Energy*, vol. 1, pp. 534–551, 2012.
- [127] Q. Zhang, E. Uchaker, S. L. Candelaria, and G. Cao, “Nanomaterials for energy conversion and storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 3127–3171, 2013.

- a binder-free electrode for high-rate supercapacitors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 4, pp. 2079–2086, 2016.
- [138] G.-P. Hao *et al.*, “Stretchable and semitransparent conductive hybrid hydrogels for flexible supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7138–7146, 2014.
- [139] S. Ghosh and O. Inganäs, “Conducting polymer hydrogels as 3D electrodes: applications for supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 14, pp. 1214–1218, 1999.
- [140] P. Chen *et al.*, “Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 249–256, 2013.
- [141] B. You, F. Kang, P. Yin, and Q. Zhang, “Hydrogel-derived heteroatom-doped porous carbon networks for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction,” *Carbon N. Y.*, vol. 103, pp. 9–15, 2016.
- [142] A. Jayakumar, R. P. Antony, R. Wang, and J. Lee, “MOF-derived hollow cage $\text{Ni}_x\text{Co}_3\text{-xO}_4$ and their synergy with graphene for outstanding supercapacitors,” *Small*, vol. 13, no. 11, p. 1603102, 2017.
- [143] S. Zeng, H. Chen, F. Cai, Y. Kang, M. Chen, and Q. Li, “Electrochemical fabrication of carbon nanotube/polyaniline hydrogel film for all-solid-state flexible supercapacitor with high areal capacitance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 47, pp. 23864–23870, 2015.
- [144] X. Liu *et al.*, “Highly compressible three-dimensional graphene hydrogel for foldable all-solid-state supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 384, pp. 214–222, 2018.