سنتز و اصلاح نانو لولهي 2iO2 به عنسوان الکتسرود ابسر خازن

فایزه قربانی*، شاهین خامنه اصل

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

چکیده: نانو لولههای TiO₂ به علت خواص منحصر به فردشان ازجمله قابلیت تغییر یون، پتانسیل فوتو کاتالیستی، دارابـودن سـطح وسيع و خواص الکتريکي قابل توجه، اهميت زيادي کسب کردهاند.اما ظرفيت ويژهي آن به علت وجود فازهاي ترد پايين است و به علت گاف انرژی وسیع آن، رسانایی ضعیفی دارد. امروزه تلاشهای زیادی برای اصلاح خواص نانولولههای TiO₂ برای کاربرد سوپر خازنی آن صورت میگیرد. در این مقاله انواع روش سنتز نانولوله TiO₂ از جمله روش اکسیداسیون آندی شرح داده شد و به روشهای حرارتی و الکتروشیمیایی برای اصلاح ساختار پرداخته شـد. در واقع اصـلاح TNT هـا توسـط روشهـای حرارتـی و الکتروشیمیایی و دوپ فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازنی TNTها به عنوان الکترود سوپر خازنها میشـود. اصـلاح Ti³⁺ به روش الکتروشیمیایی به علت آسانی، سهولت اجرا و هزینهی پایین کاربرد دارد. در دوپ الکتروشیمیایی، ^{+Ti³⁺ ب} احیا میشود که دوپ احیایی باعث تغییر رنگ فیلم از خاکستری روشن به سیاه میشود وهم چنین باعث میشود ظرفیـت ویـژهی نمونه احیا شده نسبت به نمونهی احیا نشده، ۱۸مرتبه افزایش پیدا کند. در اصلاح به روش الکتروشیمایی آسیبی به ساختار وارد نمی شود. اصلاح به روش حرارتی، به عملیاتهای حرارتی مختلف در مراحل زینتر TNT مربوط می شود. بهبود ظرفیت ویژه در طـول روش حرارتی، مربوط به مکان.های والانس است که به صورت جزیی کاهش یافتهاند و بر روی سطح ایجاد شدهانـد و هـم چنـین مربوط به عیوب دیگر میشود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند. این روش اصلاح افزایش چشمگیری در منحنی ولتــاگرام چرخهای می شود و گزارش شده که ظرفیت ویژه را تا ² ۹۱۱ µF cm افزایش می یابد. كلمات كليدى: نانولولەي TiO₂، ابر خازن، TNT اصلاح شدە، ظرفيت خازنى.

۱- مقدمه

آلودگیهای محیطی به علت رشد فزاینده استفاده از سوختهای فسیلی، افزایش یافته است که ما را وادار به استفاده از سوختهای تجدیدپذیر همچون انرژی خورشید، انرژی باد، انرژی گرمایی و غیره کرده است. ابزار رایج ذخیره سازی انرژیهای تجدیدیذیر، باتریها و سوپرخازنها هستند. سوپر خازنها به علت چگالی توان بالا (بزرگ تـر ا¹⁻W kg)، عمـر چرخـهای بـالا (بيـشتر از ۱۰۰۰۰۰ چرخه) و کارکرد با امنیت بالا، نسبت به باتری ارجحیت پیدا میکنند که منحصرا باعث رشد و بهبود ماشینهای الکتریکی هیبریدی شده است[۱].

عموما دو نوع مکانیزم: خازنهای دولایه الکتریکی و شبه خازنها برای ذخیره سازی شارژ سوپرخازنها وجود دارد که نوع اول بر اساس جذب الکترواستاتیکی از یونهای الکترولیت در فصل مشترک اکترود و الکترولیت است در حالی که نوع دوم بر اساس انتقال شارژ القایی بین یون الكتروليت و مواد فعال مي باشد [۱ و ۲].

عموما مواد پایه کربنی ازجمله: گرافن، کربن نانو لوله، آنیونهای نانو کربن و کربن فعال در بهبود خازنهای دولایه الکتریکی، به کار گرفته می شوند. اکسید مواد واسطه، هیدروکسیدها، اکسید فلزات ترکیبی، کامپوزیت مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی و کامپوزیتهای رسانا مثل پلی اُنیلین، پلی پیرول، رفتار شبه خازنی از خود نشان دادهاند[۱]. رفتار شبه خازنی عموما مربوط به واکنشهای برگشت پذیر و سریع انتقال الکترون است که در نزدیکی سطح اکترود با فوتون جفت می شوند (شکل۱) [۳].

¹ TNT: Titania Nano Tube ² EDLCs

دس فـــائزہ قرب .ghorbani.

@gamail.com

نویـسندهی اول مقالـه، دانـشگاه

فصلنامه

س امید ک

ايران شماره ٥٧ بهار ١٨

99

TiO₂ به علت ولتاژ کاری بالا، رفتار شبه خازنی خوب و رسانایی الکترونیکی بالا، از بهترینها برای مواد شبه خازنی، محسوب میشود. هم چنین زیست سازگاری، سمی نبودن برای محیط و انسان ،پایداری شیمیایی بالا و فراوانی زیاد، موجب کاربرد زیاد این ماده به عنوان شبه خازن شده است[۴].

مطالعات زیادی در زمینهی TNT به عنوان الکترود ابر خازن، صورت گرفته است (ایندوت [۵و۶]، هویی [۷]، سـالاری [۹ و ۸]، وو [۱۰] و همکارانشان).



شکل ۱- طرحوارهای از ذخیرهی شارژ توسط (الف) EDLC و (ب) شبه خازنی [۳].

۲- سنتز نانولوله ۲iO₂ به روش اکسیداسیون آندی

اکسیداسیون آندی فرایندی است که طی آن یک لایه اکسید محافظ در سطح فلز مورد نظر به وجود میآید که در شکل ۲، به صورت طرح وار نشان داده شده است. برای انجام فرایند ازیک منبع جریان مستقیم استفاده می شود و فلز مورد نظر به عنوان آند به قطب مثبت و کاتد مورد استفاده که معمولاً از جنس پلاتین و یا کربن است، به قطب منفی متصل می شود. با اعمال ولتاژ اتمها در سطح آند با اکسیژن موجود در الکترولیت لایه اکسید را به وجود می آورند و در کاتد نیز گاز هیدروژن آزاد می شود [۱۰ و

Downloaded from jicers.ir on 2024-04-29

DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]



شکل ۲- تصویر طرح وار از اکسیداسیون آندی

مقالات مرورم



شکل ۳- تصاویر SEM - از نانولولههای TiO₂ با ضخامت۱٫۸ میکرون، (الف) از مقاطع، (ب) از بالا و تصاویر (ج و د) لایههای فشرده شده از زیر ساختار در ج) متقاطع و د) از بالا و تصویر ی) جزئیاتی از فصل مشترک نانولولهها وبستر نشان میدهد [۱۳]

۳- نانولوله ۲iO₂ به عنوان ابر خازن

TNT ها به طور گسترده در کاربردهای سلولهای خورشیدی، کاتالیستها، دستگاههای الکتروشیمیایی و هم چنین سوپر خازنها کاربرد دارند. امروزه سوپر خازنها به علت ذخیره سازی انرژی و سیستمهای تبدیلی، توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. TNTها به علت پایداری شیمیایی، سطح وسیع، پیوستگی آن با مواد فعال و شارژ و تخلیهی بدون تنزل و پیوسته، باعث بهبود عملکرد ظرفیتی می شود. از دیدگاه مکانیزم شارژ، پیشنهاد می شود که TNTها در ظرفیت غیر القایی، نقش اندکی داشته باشند[۱۴]. عموما خازن های پایه تیتانیا میتوانند شبیه خازنهای دولایه الکتریکی متداول عمل کنند که مثل مکانیزمهای غیر القایی با ظرفیت ویژهی خیلی کم (۴ - ۲۰ μF cm²)، در حین فرأیند شارژ و تخلیه عمل کنند[۱۵]. اما سطح وسیعی که TNT تصرف می کند ممکن است منجـر بـه نمونهایی با ظرفیت ویژه بالا شود. عملکرد ظرفیتی مناسبی از TNT توسط سالاری و همکاران[۹] به مقدار ۹۱۱ µF cm⁻² تا ۳ ² ۵۳۸ در نرخ کاهشی ¹ ۱۰۰ mV s⁻¹ تا ۱۳۷ در محلول ۱ مولار KOH گزارش شده است. در مقایسه با پودر تیتانیا، ظرفیت ویژه به دست آمده کمتر از TNT (که برابر ۲۳۲ ۱۸۱ تا ۳۳) در همان نرخ اسکن میباشد و نیـز اینـدوت و همکـاران، تـاثیر شـرایط تکلیس در عملکرد ظرفیتی الکترود ابرخازنی TNT را بررسی نمودند. آنها نتیجه گیری کردند که زمان تکلیس زیاد، موجب ظرفیت خازنی بالاتر می شود. به طوری که که ۵ ساعت تکلیس، ظرفیت خازنی را به ۲۵۲ μF cm⁻² می رساند؛ در حالی که طبی ۱ ساعت تکلیس ظرفیت خازنی به ۲۶µF cm² در نرخ اسکن ۳2 mv s میرسد [۵] ایندوت و همکاران هم چنین تاثیر پارامتر های آنـدایز را بر روی عملکرد ظرفیتی الکترود TNT بررسی نمودند. آنها از طراحی باکس بنکن ٰ برای بررسی بهترین پارامتر جهت دستیابی به ظرفیت خازنی بالا، استفاده کردند. طبق نتایج آنها، آندایز فویل Ti به مدت ۹۷/۸۷ دقیقه تحت ولتاژ ۳۹/۱۱ و ۳۹۲ wt% ۰/۴۲، دارای بیشترین ظرفیت خازنی ویژه به مقدار ۴ ۳ ۳ ۳/۴۵/۶ بود[۵]. با این وجود مطالعات زیادی برای ارتقا مورفولوژی سطح و هندسهی TNTها صورت گرفته است[۵ و ۱۶و۱۷]. کماکان ظرفیت خازنی TNTها در مقایسه با سویرخازنهای تبدیلی پایه فلزی، اندک است. در واقع اصلاح TNT ها توسط روشهای حرارتی و الکتروشیمیایی و دوپ فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازني TNTها به عنوان الكترود سوپر خازنها مي شود.

۴- اصلاح نانولولهی 2TiO

علارغم ساختار مورفولوژیکی عالی و سطح، TNT های سنتز شده دارای ظرفیت بسیار اندک هستند. اکثرا ظرفیت ویـژهی TNT

-1 Box-Behnken

¥1

فصلنامه

س امید ک

ابران شماره ٥٧ بهار

5

مقالات مرورم

¹ Self assembled

(الف) طول ب) رنگ پودر TNT و (ج) رنگ پودر TNT اصلاح شده را نشان میدهد[۱۰].

شكل ۴- FESEM (الف) نماى بالاى TNT (ب) مقطع عرضى TNT و (ج) مقطع عرضى TNT اصلاح شده. الحاقىها در شكل

علاوه بر روش الکتروشیمیایی، روش حرارتی نیز به عنوان یکی از روشهای اصلاح TNT بـرای بهبـود عملکـرد الکتروشـیمیایی محسوب می شود. سالاری و دوستان به احیای ⁺¹ ته Ti³⁺ پرداختند که با تهی سازی ساختار اکسیژن، استحاله آناتاز به روتایل ترغيب شده و منجر به بهبود عملكرد الكتروشيميايي الكترود مي شود. [10]. جاهاي خالي اكسيژن ايجاد شده درون ساختار TNT

اصلاح TNT به روش الکتروشیمیایی به علت آسانی، سهولت اجرا و هزینهی پایین به طور گسترده استفاده می شود. اصلاح اولیه به این روش توسط ماکاک همکاران در سال ۲۰۰۷ انجام شد. کار آنها دوپ احیایی برای تـشکیل لایـهای بـا رسـانایی بـالا در قسمت تحتانی لایههای TNT بود که در دمای محیط و با آماده سازی ساده صورت گرفت. در فرآیند دوپ، ⁺Ti⁴ به ⁺Ti احیا می شود که به عنوان قسمت دهنده عمل کرده و یک لایه مانع رسانا تشکیل میدهد. آن ها اعلام کردند که تنها ۲۱⁴⁺ از در لایههای TNT میتواند به ⁺¹3 احیا شود و تاثیر دوپ احیایی در تغییر رنگ فیلم از خاکستری روشـن بـه سـیاه دیـده مـیشـود. مطالعات بعدی توسط ژو و همکاران در سال ۲۰۱۳ صورت گرفت که فرآیند احیای کاتدی برای شناسایی جاهای خالی اکسیژن در TNT بود [۱۸]. علاوه بر جاهای خالی اکسیژن، یک گروه هیدروکسیل بر روی سطح TNT تشکیل می شود که منجر به بهب ود رفتار الکترو شیمیایی الکترود اصلاح شده میشود. به گزارش آنها ظرفیت ویـژهی TNT اصـلاح شـده تـا ۱۳ مرتبـه بزرگتـر از اصلاح نشدهی آن است. وو و همکارانش روش دوپ الکتروشیمیایی را گسترش دادند تا عملکرد ظرفیتی الکترود TNT را بهبود ببخشند. هیدروژن زدایی انجام گرفته توسط آنها، با روشهای مطالعه شده توسط ماکاک و ژو مطابق بود و تایید کرد ک ه جای خالی اکسیژن متعلق به احیای ⁺Ti⁴ و یونهای هیدروژن بین نشین میباشد. وو و همکاران همچناین اعالام کردناد کاه TNT اصلاح شده، افزایش اندکی در ابعاد لوله نشان میدهد اما مورفولوژی لوله را به طور چشمگیری تغییر نمیدهد که اثبات می کند اصلاح به روش الکتروشیمایی آسیبی به ساختار وارد نمیکند. تغییر رنگ TNT با تغییر رنگ الکترود از خاکستری روشـن (TNT) به سیاه (TNT اصلاح شده) در شکل۴ آورده شده است.

کمتر از ² ۱mF cm⁻² گزارش شده است که از این جهت فقط به خازنهای دولایه الکتریکی متداول شباهت دارد[۱۸] که ایـن بـه رسانایی ضعیفTNT مربوط میشود[۱۰]. به همین دلیل، اصلاح سطح TNT به روشهای الکتروشیمیایی و حرارتی، توسط افزودن مواد فعال مانند اکسید فلزات، نیترات، سولفیدها و یا پلیمرهای رسانا، به منظور بهبود رسانایی و ظرفیت، صورت می گیرد.

۴-۱- روش های اصلاح الکتروشیمیایی-حرارتی

عملكرد ظرفيتي الكترود TNT اصلاح شده، نتايج خوبي را نشان ميدهد به طوري كه ظرفيت خازني به ²-۲۰/۸۰ mF cm و ² ۹/۰۷ mF cm⁻² و ۲ میرسد. وو و همکاران همچنین در مورد سوپر خازن LiSO₄ میرسد. وو و همکاران همچنین در مورد سوپر خازن خود تشکیل شده' که بر پایهی الکترود TNT اصلاح شده بود، اعلام کردند که ظرفیت آن به 2-۵/۴۲ mF cm با چگالی توان ۲۷/۶۶ mW cm⁻² در چگالی جریان ²-۰/۰۵۰ mA cm میرسد. این دستگاه خود تشکیل شده قابلیت نرخ ظرفیتی چشمگیری را از خود نشان میدهد به طوری که ٪۶۰ ظرفیت ویژه را زمانی که چگالی جریان از ²-۳mA cm تا ۰۵/۱فزایش می یابد، نگه میدارد.



فصلنامه

سرامیک ایران شمارہ ۵۷ بھار ۸۹

منجر به بهبود ظرفیت TNT میشود. سالاری و همکاران هم چنان گزارش کردند که بهبود ظرفیت ویژه در طول روش حرارتی، مربوط به مکانهای والانس است که به صورت جزیی کاهش یافتهاند و بر روی سطح ایجاد شدهاند و هم چنین به عیـوب دیگـر میشود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند، مربوط میشـود [۱۸]. ولتـامتری چرخـهای TNT اصـلاح شـده در شـکل۵ (ب)، میشود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند، مربوط میشـود [۱۸]. ولتـامتری چرخـهای TNT اصلاح شـده در شـکل۵ (ب)، منحنی تقریبا مستطیل شکل را نشان میدهد که دارای مناطق بین نشین بزرگتری نسبت به TNT اصلاح شـده در شـکل۵ (ب)، منحنی تقریبا مستطیل شکل را نشان میدهد که دارای مناطق بین نشین بزرگتری نسبت به TNT اصلاح نـده در شـکل۵ (ب)، ویژه TNT اصلاح شده است. ظرفیت اویژه TNT اصلاح شده ² می به سرد ای TNT اصلاح نـده است. ظرفیت ویژه TNT اصلاح شده ² می به این عدد برای TNT اصلاح نشده است. طرفیت با رویژه TNT اصلاح شده است. ² می ویژه TNT اصلاح نشده است. طرفیت اویژه TNT اصلاح شده ² می به به این عدد برای TNT اصلاح نشده است. خرد ای TN ار نر² می این تقریبا می ویژه TNT اصلاح نشده است. خار فیت این تقریبا TN اصلاح نشده است. حد حالی که این عدد برای TNT اصلاح نشده ² می به وی وی وی می می به وی این عدد برای TNT اصلاح نشده ² می به می می می می می می می می می با نرخ ¹ می به این این در این با ای در تک می به می می می می می می می در می می با در یا در TN این می دو در ای می با در ای می در می می در می این در می با در تک می با در ای می در می در می در می می در می در می در می در می می می می در در می در می در می می در می در می در در می می در می در می در می می در می می در می می می در می می در می می در می در در می می می در در می می می می می در می می در می می در در می در در می می در می می در می می در می می در می در در می در در می می در در می می در می می می در در می می در در می می در در می می می در می می در می می می در می می در می می می می در می می در می می در می





نورول و همکاران [۱۹] هـم چنین بـه اصـلاح TiO₂ بـه روش احیـای الکتروشیمایی پرداختنـد. آنهـا ابتـدا TNT را در سـلول الکتروشیمایی دو الکتروده با غلظت گرافیت بالا به عنوان کاتد و فویل تیتانیومی به عنوان آند در الکترولیت پایه اتـیلن گیلیکـون، سنتز کردند. در مرحله بعدی TNT آندایز شده به عنوان کاتد و گرافیت غلظت بالا، به عنوان آند در همان سلول الکتروشیمیایی در الکترولیت حاوی ۰/۵ مول ۸۵_Na2SO میرک، احیا الکتروشیمیایی انجام دادند. در شکل۶ تـصویر FESEM نانولوهـای احیـا شـده و نشده را نشان میدهد. سایز هندسی نانولولهها بعد احیا الکتروشیمیایی کاهش یافته اما ساختار نانولولـهها کماکـان بـدون تغییـر میباشد. نانولولهها دارای نظم بالا بوده و به صورت عمودی در یک ردیف قرار گرفتهاند و منطقهی بزرگی از زیرلایـه تیتانیوم را

فصلنامه

س امید ک

ابیوان شماره ۵۷ بهار ۹۸

۷۳

پوشش میدهند. تغییر رنگ TNT و R-TNT از خاکستری تیره به سیاه قابل مشاهده است که مربـوط بـه حـضور ⁺Ti³ و افـزایش چگالی عیوب در حین احیا میباشد.

در شکل ۷ ولتوگرام چرخهای TNT و TNT و R-TNT در پیکربندی ۳ الکترودی را با نرخ اسکن ¹⁻۲۰۰ mVs نشان داده است. برخلاف نمونههای TNT، TNT، منحنیهای مشخصهی خازنی آشکاری بدون پیک را از خود نشان می دهند که به واکنش احیا مربوط می شود. افزایش چشمگیر در ولتاگرام چرخهای برای نمونهی TNT، R-TNT، تقریبا ۳ مرتبه بزرگتر از نمونهی TNT است که منجر به می شود. افزایش چشمگیر در آن می شود. هم چنین شکل تقریبا مستطیلی نمودار ولتاگرام چرخهای نمونهی TNT است که منجر به می شود. افزایش چشمگیر در آن می شود. هم چنین شکل تقریبا مستطیلی نمودار ولتاگرام چرخهای برای یک خازن است که منجر به به بود عملکرد خازنی در آن می شود. هم چنین شکل تقریبا مستطیلی نمودار ولتاگرام چرخهای نمونهی TNT است که منجر به ایده آل، قابل انتظار است. دادهها نشان می دهند که نمونه می TNT، به ظرفیت ویژه ی ۲۸۲ ساحه، برای یک خازن ایده آل، قابل انتظار است. دادهها نشان می دهند که نمونه ی TNT-R-TN، به ظرفیت ویژه ی ۲۸۲ ساحه، برای یک تازن ایده آل، قابل انتظار است. دادهها نشان می دهند که نمونه ی اصلاح نشده است (²/₁ mFcm). این ارتقا به بهبود رسانایی الکتریکی نمونهها مربوط می شود که منجر به افزایش چگالی بار می شود.



شکل ۶- تصویر FESEM با آرایههای منظم (الف) TNT (ب) R-TNT و (ج) سطح جانبی TNT[۱۹]



شکل ۷- ولتاگرام چرخهای TNT و R-TNT، در نرخ اسکن ۲۰۰ mV[۱۹]

۵- نتیجه گیری

فصلنامه سراميك

ايران شماره ٥٧ بهار

<

قالات مرورم

- TNT ها به علت ولتاژ کاری بالا، رفتار شبه خازنی خوب و رسانایی الکترونیکی بالا، از بهتـرینهـا بـرای مـواد شـبه خـازنی،
 محسوب میشود. هم چنین زیست سازگاری، سمی نبودن برای محیط و انسان، پایداری شیمیایی بالا و فراوانی زیاد، موجـب
 کاربرد زیاد این ماده به عنوان الکترود سوپر خازنها شده است.
- اکسیدان آندی نسبت به سایر روشهای سنتز TNT، کنترل بهتری را بر روی مورفولوژی و ابعاد نانولولههای دارد. علیرغم ساختار مورفولوژیکی عالی و سطح، TNT های سنتز شده، دارای ظرفیت بسیار اندک هستند. اکثرا ظرفیت ویژهی آنها کمتر از 1 mF cm⁻² گزارش شده است که از این جهت کاربردشان محدود می گردد.
- در اصلاح TNT به روش الکتروشیمایی، با وجود افزایش اندک ابعاد نانولولهها، تغییری در ساختار رخ نمی دهد ولی ظرفیت ویژه در برخی مواقع تا ۱۳ مرتبه افزایش می یابد.

- در اصلاح حرارتی نیز افزایش چشگیری در منحنی ولتاگرام چرخهای دیده می شود و گزارش شده که ظرفیت ویژه تا ۹۱۱ µF cm⁻² می یابد.

مراجع

- [1] Tyagi A, Singh N, Sharma Y, Gupta RK. Improved supercapacitive performance in electrospun TiO 2 nanofibers through Ta-doping for electrochemical capacitor applications. Catalysis Today. 2018 Jun 18.
- [2] Samsudin, N. A., Zainal, Z., Lim, H. N., Sulaiman, Y., & Chang, S. K. (2016). Titania nanotubes synthesised via the electrochemical anodisation method: Synthesis and supercapacitor applications. Pertanika Journal of Scholarly Research Reviews, (2016) 2(1): 107-128
- [3] Long, J. W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., & Crosnier, O. (2011). Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. Mrs Bulletin, 36(7), 513-522.
- [4] Li, C., Wang, Z., Li, S., Cheng, J., Zhang, Y., Zhou, J., ... & Wang, B. (2018). Interfacial Engineered Polyaniline/Sulfur-Doped TiO2 Nanotube Arrays for Ultralong Cycle Lifetime Fiber-Shaped, Solid-State Supercapacitors. ACS applied materials & interfaces, 10(21), 18390-18399.
- [5] Endut, Z., Hamdi, M., & Basirun, W. J. (2013). Optimization and functionalization of anodized titania nanotubes for redox supercapacitor. Thin Solid Films, 549, 306-312.
- [6] Endut, Z., Hamdi, M., & Basirun, W. J. (2013). Supercapacitance of bamboo-type anodic titania nanotube arrays. Surface and Coatings Technology, 215, 75-78.
- [7] Wu, H., Xu, C., Xu, J., Lu, L., Fan, Z., Chen, X., ... & Li, D. (2013). Enhanced supercapacitance in anodic TiO2 nanotube films by hydrogen plasma treatment. Nanotechnology, 24(45), 455401.
- [8] Salari, M., Aboutalebi, S. H., Chidembo, A. T., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2014). Surface engineering of self-assembled TiO2 nanotube arrays: A practical route towards energy storage applications. Journal of Alloys and Compounds, 586, 197-201.
- [9] Salari, M., Aboutalebi, S. H., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2011). A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. Physical Chemistry Chemical Physics, 13(11), 5038-5041.
- [10] Wu, H., Li, D., Zhu, X., Yang, C., Liu, D., Chen, X., ... & Lu, L. (2014). High-performance and renewable supercapacitors based on TiO2 nanotube array electrodes treated by an electrochemical doping approach. Electrochimica Acta, 116, 129-136.
- [11] Kuang, Q., Lin, Z. W., Lian, W., Jiang, Z. Y., Xie, Z. X., Huang, R. B., & Zheng, L. S. (2007). Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the sol-gel method assisted with porous anodic aluminum oxide templates. Journal of Solid State Chemistry, 180(4), 1236-1242.
- [12] Zlamal, M., Macak, J. M., Schmuki, P., & Krýsa, J. (2007). Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO2 nanotubes. Electrochemistry Communications, 9(12), 2822-2826.
- [13] Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., & Thomas, J. (2015). Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. Energy & Environmental Science, 8(3), 702-730.
- [14] Conway, B. E., & Pell, W. G. (2003). Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. Journal of Solid State Electrochemistry, 7(9), 637-644.
- [15] Salari, M., Aboutalebi, S. H., Chidembo, A. T., Nevirkovets, I. P., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2012). Enhancement of the electrochemical capacitance of TiO 2 nanotube arrays through controlled phase transformation of anatase to rutile. Physical Chemistry Chemical Physics, 14(14), 4770-4779.
- [16] Raj, C. C., Sundheep, R., & Prasanth, R. (2015). Enhancement of electrochemical capacitance by tailoring the geometry of TiO2 nanotube electrodes. Electrochimica Acta, 176, 1214-1220.
- [17] Xiao, P., Liu, D., Garcia, B. B., Sepehri, S., Zhang, Y., & Cao, G. (2008). Electrochemical and photoelectrical properties of titania nanotube arrays annealed in different gases. Sensors and Actuators B: Chemical, 134(2), 367-372.
- [18] Salari, M., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2011). Enhancement of the capacitance in TiO 2 nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. Journal of Materials Chemistry, 21(13), 5128-5133.
- [19] Samsudin, N. A., Zainal, Z., Lim, H. N., Sulaiman, Y., Chang, S. K., Lim, Y. C., ... & Nadrah, W. (2018). Enhancement of Capacitive Performance in Titania Nanotubes Modified by an Electrochemical Reduction Method. Journal of Nanomaterials Volume 2018, Article ID 9509126, 9 page

فصلنامه سراميك

ايران شماره ٥٧ بهار

<

۷۵