سنتز و اصلاح نانو لوله‌ی TiO_2 به عنوان الکترود ابر خازن

فایزه قربانی*، شاهین خامنه اصل

گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

چکیده: نانو لوله‌های TiO_2[1] به علت خواص منحصر به فردشان ازجمله قابلیت تغییر یون، پتانسیل فوتوکاتالیستی، دارابودن سطح وسیع و خواص الکتریکی قابل توجه، اهمیت زیادی کسب کرده‌اند.اما ظرفیت ویژه‌ی آن به علت وجود فازهای ترد پایین است و به علت گاف انرژی وسیع آن، رسانایی ضعیفی دارد. امروزه تلاش‌های زیادی برای اصلاح خواص نانولوله‌های TiO_2 برای کاربرد سوپر خازنی آن صورت می‌گیرد. در این مقاله انواع روش سنتز نانولوله TiO_2 از جمله روش اکسیداسیون آندی شرح داده شد و به روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی برای اصلاح ساختار پرداخته شد. در واقع اصلاح TNT ها توسط روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی و دوپ فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازنی TNTها به عنوان الکترود سوپر خازن‌ها می‌شود. اصلاح TNT به روش الکتروشیمیایی به علت آسانی، سهولت اجرا و هزینه‌ی پایین کاربرد دارد. در دوپ الکتروشیمیایی، Ti^{4+} به Ti^{3+} احیا می‌شود که دوپ احیایی باعث تغییر رنگ فیلم از خاکستری روشن به سیاه می‌شود وهم چنین باعث می‌شود ظرفیت ویژه‌ی نمونه احیا شده نسبت به نمونه‌ی احیا نشده، ۱۸مرتبه افزایش پیدا کند. در اصلاح به روش الکتروشیمیایی 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 طول روش حرارتی، مربوط به مکان‌های والانس است که به صورت جزیی کاهش یافته‌اند و بر روی سطح ایجاد شده‌اند و هم چنین مربوط به عیوب دیگر می‌شود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند. این روش اصلاح افزایش چشمگیری در منحنی ولتاگرام چرخه‌ای می‌شود و گزارش شده که ظرفیت ویژه را تا ۹۱۱ $\mu F\ cm^{-2}$ افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانولوله‌ی TiO_2، ابر خازن، TNT اصلاح شده، ظرفیت خازنی.

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 تجدیدپذیر، باتری‌ها و سوپرخازن‌ها هستند. سوپر خازن‌ها به علت چگالی توان بالا (بزرگ تر از $W\ kg^{-1}$ ۱۰۵)، عمر چرخه‌ای بالا (بیشتر 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[2] 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 الکترولیت و مواد فعال می‌باشد[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 می‌شوند. اکسید مواد واسطه، هیدروکسیدها، اکسید فلزات ترکیبی، کامپوزیت مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی و کامپوزیت‌های رسانا مثل پلی آنیلین، 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 می‌شوند (شکل۱) [۳].

[1] TNT: Titania Nano Tube
[2] EDLCs

مهندس فائزه قربانی، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه تبریز

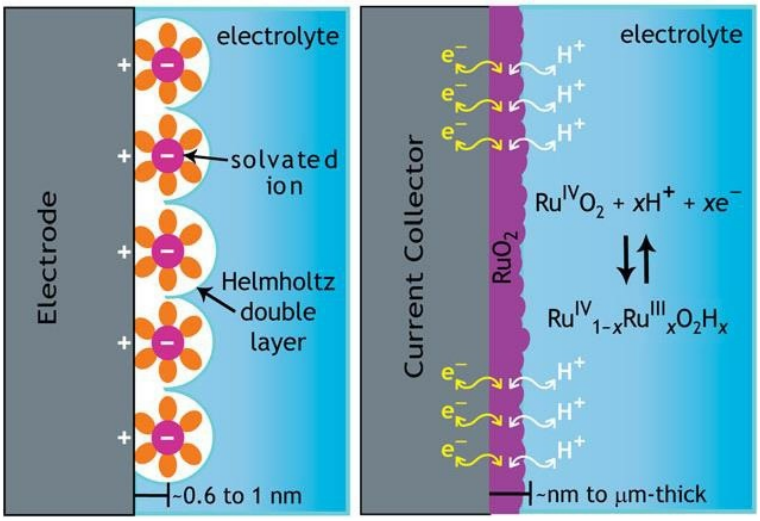
f.ghorbani.eng20@gmail.com

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]

TiO_2 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].

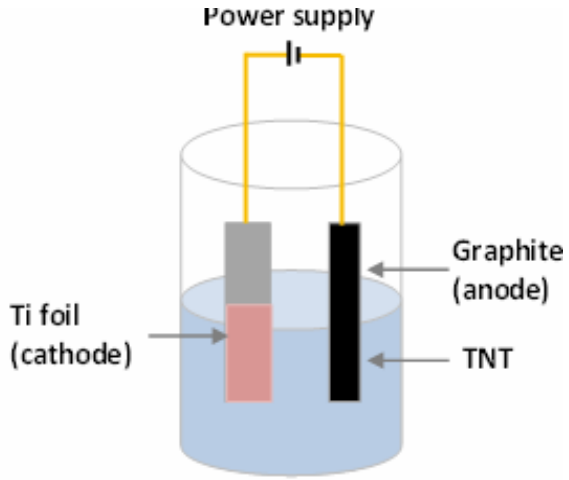
مطالعات زیادی در زمینه‌ی TNT به عنوان الکترود ابر خازن، صورت گرفته است (ایندوت [۵و۶]، هویی [۷]، سالاری [۹ و ۸]، وو [۱۰] و همکارانشان).



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

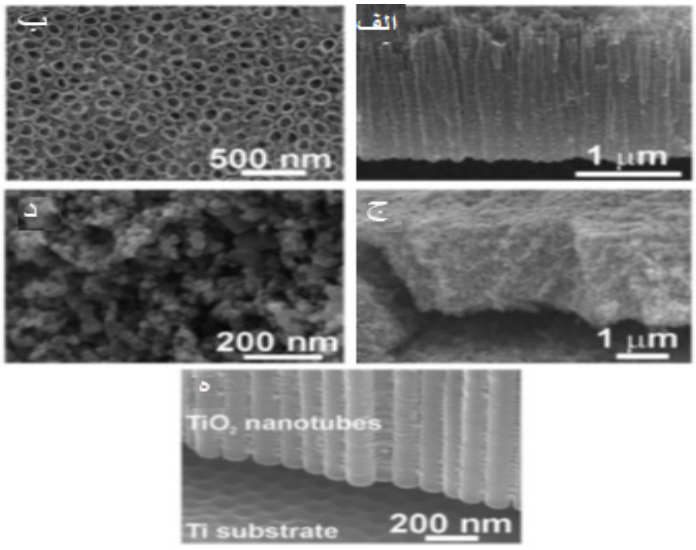
۲- سنتز نانولوله TiO_2 به روش اکسیداسیون آندی

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 می‌شود 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 می‌شود. با اعمال ولتاژ اتم‌ها در سطح آند با اکسیژن موجود در الکترولیت لایه اکسید را به وجود می‌آورند و در کاتد نیز گاز هیدروژن آزاد می‌شود[۱۱ و ۱۲]. در شکل ۳ نمونه‌ای از نانولوله‌های سنتز شده توسط اکسیداسیون آندی نشان داده شده است. [۱۳]



شکل ۲- تصویر طرح وار از اکسیداسیون آندی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]



شکل ۳- تصاویر SEM - از نانولوله‌های TiO_2 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 TiO_2 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 می‌شود. از دیدگاه مکانیزم شارژ، پیشنهاد می‌شود که TNTها در ظرفیت غیر القایی، نقش اندکی داشته باشند[۱۴]. عموما خازن‌های پایه تیتانیا میتوانند شبیه خازن‌های دولایه الکتریکی متداول عمل کنند که مثل مکانیزم‌های غیر القایی با ظرفیت ویژه‌ی خیلی کم ($\mu F\ cm^{-2}$ ۱۰ تا۴۰)، در حین فرآیند شارژ و تخلیه عمل کنند[۱۵]. اما سطح وسیعی که TNT تصرف می‌کند ممکن است منجر به نمونه‌ایی با ظرفیت ویژه بالا شود. عملکرد ظرفیتی مناسبی از TNT توسط سالاری و همکاران[۹] به مقدار $\mu F\ cm^{-2}$ ۹۱۱ تا $\mu F\ cm^{-2}$ ۵۳۸ در نرخ کاهشی $mV\ s^{-1}$ ۱۰۰ تا $mV\ s^{-1}$ ۱ در محلول ۱ مولار KOH گزارش شده است. در مقایسه با پودر تیتانیا، ظرفیت ویژه به دست آمده کمتر از TNT (که برابر $\mu F\ cm^{-2}$ ۱۸۱ تا ۳۳) در همان نرخ اسکن می‌باشد و نیز ایندوت و همکاران، تاثیر شرایط تکلیس در عملکرد ظرفیتی الکترود ابرخازنی TNT را بررسی نمودند. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که زمان تکلیس زیاد، موجب ظرفیت خازنی بالاتر می‌شود. به طوری که که ۵ ساعت تکلیس، ظرفیت خازنی را به $\mu F\ cm^{-2}$ ۵۲ می‌رساند؛ در حالی‌که طی ۱ ساعت تکلیس ظرفیت خازنی به $\mu F\ cm^{-2}$ ۱۶ در نرخ اسکن $mV\ s^{-2}$ ۵ می‌رسد [۵] ایندوت و همکاران هم چنین تاثیر پارامتر های آنداید را بر روی عملکرد ظرفیتی الکترود TNT بررسی نمودند. آن‌ها از طراحی باکس بنکن[1] برای بررسی بهترین پارامتر جهت دستیابی به ظرفیت خازنی بالا، استفاده کردند. طبق نتایج آن‌ها، آنداید فویل Ti به مدت ۹۷/۸۷ دقیقه تحت ولتاژ ۳۹/۱۱ V و wt% NH4F ۰/۴۲، دارای بیشترین ظرفیت خازنی ویژه به مقدار $\mu F\ cm^{-2}$ ۱۴۵/۶بود[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 سوپرخازن‌های تبدیلی پایه فلزی، اندک است. در واقع اصلاح TNT ها توسط روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی و دوپ فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازنی TNTها به عنوان الکترود سوپر خازن‌ها می‌شود.

۴- اصلاح نانولوله‌ی TiO_2

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

[1] Box-Behnken

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

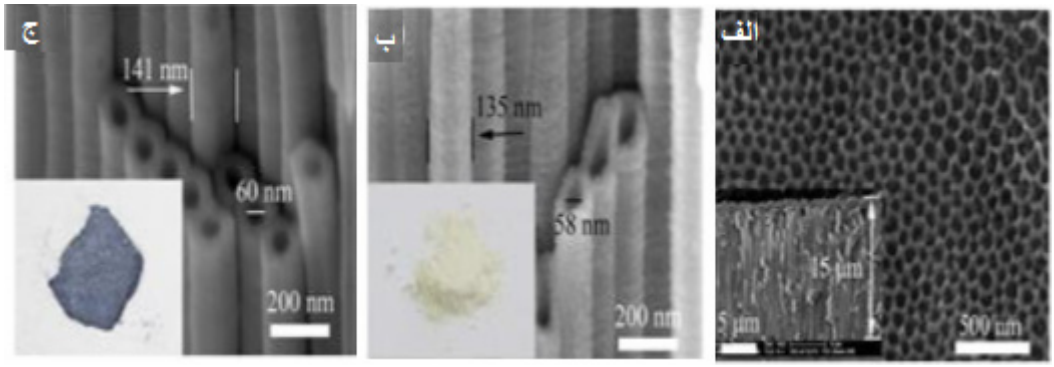
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]

کمتر از $1mF\ cm^{-2}$ گزارش شده است که از این جهت فقط به خازن‌های دولایه الکتریکی متداول شباهت دارد[۱۸] کـه ایـن بـه رسانایی ضعیفTNT مربوط می‌شود[۱۰]. به همین دلیل، اصـلاح سـطح TNT بـه روش‌هـای الکتروشـیمیایی و حرارتـی، توسـط افزودن مواد فعال مانند اکسید فلزات، نیترات، سولفیدها و یا پلیمرهای رسانا، به منظور بهبود رسانایی و ظرفیت، صورت می‌گیرد.

۴-۱- روش‌های اصلاح الکتروشیمیایی-حرارتی

اصلاح TNT به روش الکتروشیمیایی به علت آسانی، سهولت اجرا و هزینه‌ی پایین به طور گسترده استفاده می‌شود. اصلاح اولیـه 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 صـورت گرفـت. در فرآینـد دوپ، Ti^{4+} بـه Ti^{3+} احیـا می‌شود که به عنوان قسمت دهنده عمل کرده و یک لایه مانع رسانا تشکیل می‌دهد. آن‌هـا اعـلام کردنـد کـه تنهـا ۱٪ Ti^{4+} در لایه‌های TNT می‌تواند به Ti^{3+} احیا شود و تاثیر دوپ احیایی در تغییر رنگ فیلم از خاکـستری روشـن بـه سـیاه دیـده مـی‌شـود. مطالعات بعدی توسط ژو و همکاران در سال ۲۰۱۳ صورت گرفت که فرآیند احیای کاتدی برای شناسایی جاهای خـالی اکـسیژن در TNT بود [۱۸]. علاوه بر جاهای خالی اکسیژن، یک گروه هیدروکسیل بر روی سطح TNT تشکیل می‌شود که منجر به بهبـود 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 الکتـرود TNT را بهبـود ببخشند. هیدروژن زدایی انجام گرفته توسط آن‌ها، با روش‌های مطالعه شده توسط ماکاک و ژو مطابق بود و تایید کرد کـه جـای خالی اکسیژن متعلق به احیای Ti^{4+} و یون‌های هیدروژن بین نشین می‌باشـد. وو و همکـاران همچنـین اعـلام کردنـد کـه TNT اصلاح شده، افزایش اندکی در ابعاد لوله نشان می‌دهد اما مورفولوژی لوله را به طور چشمگیری تغییر نمی‌دهد که اثبات مـی‌کنـد اصلاح به روش الکتروشیمایی آسیبی به ساختار وارد نمی‌کند. تغییر رنگ TNT با تغییر رنگ الکترود از خاکـستری روشـن (TNT) به سیاه (TNT اصلاح شده) در شکل۴ آورده شده است.

عملکرد ظرفیتی الکترود TNT اصلاح شده، نتایج خوبی را نشان می‌دهد بـه طـوری کـه ظرفیـت خـازنی بـه $20/80\ mF\ cm^{-2}$ و $9/07\ mF\ cm^{-2}$ در $4/00\ mA\ cm^{-2}$ و $0/50\ mA\ cm^{-2}$ و در ۲ مولار $LiSO_4$ می‌رسد. وو و همکاران همچنین در مورد سوپر خـازن خود تشکیل شده[1] که بر پایه‌ی الکترود TNT اصلاح شده بود، اعلام کردند که ظرفیـت آن بـه $5/42\ mF\ cm^{-2}$ بـا چگـالی تـوان $27/66\ mW\ cm^{-2}$ در چگالی جریان $0/050\ mA\ cm^{-2}$ می‌رسد. این دستگاه خود تشکیل شده قابلیت نرخ ظرفیتی چشمگیری را از خود نشان می‌دهد به طوری‌که ۶۰٪ ظرفیت ویژه را زمانی که چگالی جریان از $4mA\ cm^{-2}$ تا ۰/۰۵افزایش می‌یابد، نگه می‌دارد.



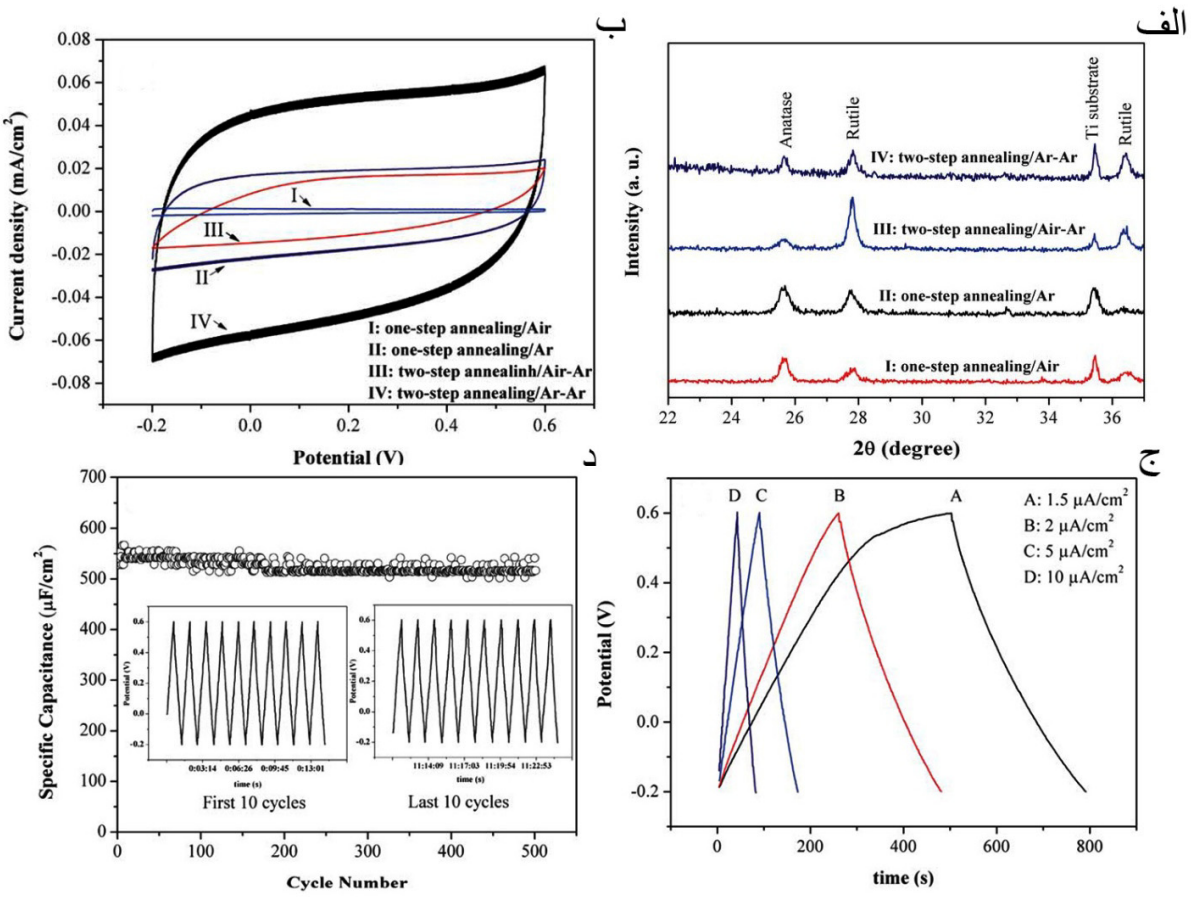
شکل ۴- FESEM (الف) نمای بالای TNT (ب) مقطع عرضی TNT و (ج) مقطع عرضی TNT اصلاح شده. الحاقی‌ها در شکل (الف) طول ب) رنگ پودر TNT و (ج) رنگ پودر TNT اصلاح شده را نشان می‌دهد[۱۰].

علاوه بر روش الکتروشیمیایی، روش حرارتی نیز به عنوان یکی از روش‌های اصلاح TNT بـرای بهبـود عملکـرد الکتروشـیمیایی محسوب می‌شود. سالاری و دوستان به احیای Ti^{4+} به Ti^{3+} پرداختند که با تهی سازی ساختار اکسیژن، استحاله آناتاز بـه روتایـل ترغیب شده و منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکترود می‌شود. [۱۵]. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده درون ساختار TNT

[1] Self assembled

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]

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 عیوب دیگر می‌شود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند، مربوط می‌شود [۱۸]. ولتامتری چرخه‌ای TNT اصلاح شده در شکل۵ (ب)، منحنی تقریبا مستطیل شکل را نشان می‌دهد که دارای مناطق بین نشین بزرگتری نسبت به TNT اصلاح نشده است. ظرفیت ویژه TNT اصلاح شده ۹۱۱ $\mu F\ cm^{-2}$ گزارش شده است در حالی که این عدد برای TNT اصلاح نشده ۳۰ $\mu F\ cm^{-2}$ در ۱ M KCl با نرخ ۱ $mV\ s^{-1}$ گزارش شده است. یک رابطه‌ی خطی بین ولتاژ و زمان شارژ و تخلیه در چگالی جریان بالا در شکل ۵ج دیده می‌شود که از خازن دو لایه الکترونی القا نشده انتظار می‌رود. اما منحنی اندکی غیر خطی، در چگالی جریان زیاد مشاهده می‌شود که نشانگر واکنش در طول فرآیند شارژینگ می‌باشد. سالاری و دوستان اعلام کردند که این امر ممکن است بخاطر جاهای خالی اکسیژن در حین عملیات حرارتی باشد. TNT اصلاح شده هم چنین پایداری چرخه‌ای مناسبی از خود نشان می‌دهد بطوری که پایداری ظرفیت خوب با ۹۸٪ نگهداری ظرفیت حتی بعد از ۵۰۰ چرخه در آن مشاهده می‌شود (شکل ۵د) [۱۵]



شکل ۵- الگوی XRD (الف)TNT اصلاح شده و TNT اصلاح نشده (ب) ولتامتری چرخه‌ای همه نمونه‌ها در ۱ M KCl (ج) طرح گالوانواستاتیک شارژ و تخلیه TNT اصلاح شده در چگالی جریان‌های مختلف و (د) پروفایل پایداری چرخه‌ای TNT اصلاح شده[۱۵]

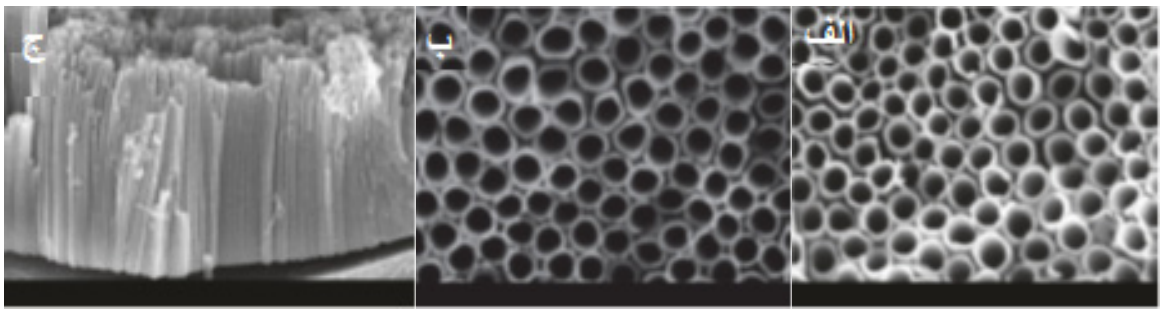
نورول و همکاران [۱۹] هم چنین به اصلاح TiO_2 به روش احیای الکتروشیمیایی پرداختند. آن‌ها ابتدا TNT را در سلول الکتروشیمیایی دو الکترود با غلظت گرافیت بالا به عنوان کاتد و فویل تیتانیومی به عنوان آند در الکترولیت پایه اتیلن گیلیکون، سنتز کردند. در مرحله بعدی TNT آندایز شده به عنوان کاتد و گرافیت غلظت بالا، به عنوان آند در همان سلول الکتروشیمیایی در الکترولیت حاوی ۰/۵ مول Na_2SO_4 میرک، احیا الکتروشیمیایی انجام دادند. در شکل۶ تصویر FESEM نانولوهای احیا شده و نشده را نشان می‌دهد. سایز هندسی نانولوله‌ها بعد احیا الکتروشیمیایی کاهش یافته اما ساختار نانولوله‌ها کماکان بدون تغییر می‌باشد. نانولوله‌ها دارای نظم بالا بوده و به صورت عمودی در یک ردیف قرار گرفته‌اند و منطقه‌ی بزرگی از زیرلایه تیتانیوم را

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

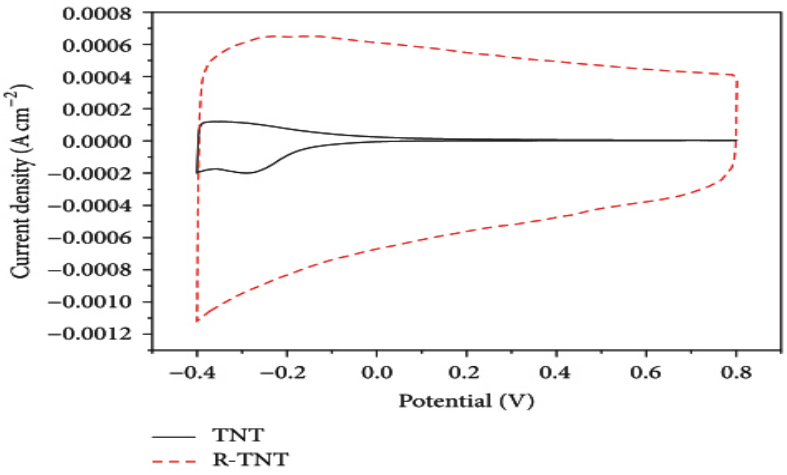
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]

پوشش می‌دهند. تغییر رنگ TNT و R-TNT از خاکستری تیره به سیاه قابل مشاهده است که مربوط به حضور Ti^{3+} و افزایش چگالی عیوب در حین احیا می‌باشد.

در شکل ۷ ولتوگرام چرخه‌ای TNT و R-TNT در پیکربندی ۳ الکترودی را با نرخ اسکن $200\ mVs^{-1}$ نشان داده است. برخلاف نمونه‌های TNT، R-TNT منحنی‌های مشخصه‌ی خازنی آشکاری بدون پیک را از خود نشان می‌دهند که به واکنش احیا مربوط می‌شود. افزایش چشمگیر در ولتاگرام چرخه‌ای برای نمونه‌ی R-TNT، تقریبا ۳ مرتبه بزرگتر از نمونه‌ی TNT است که منجر به بهبود عملکرد خازنی در آن می‌شود. هم‌چنین شکل تقریبا مستطیلی نمودار ولتاگرام چرخه‌ای نمونه‌ی R-TNT، برای یک خازن ایده آل، قابل انتظار است. داده‌ها نشان می‌دهند که نمونه‌ی R-TNT، به ظرفیت ویژه‌ی $2/81\ mFcm^{-2}$ با نرخ اسکن $200\ mVs^{-1}$ دست یافته است که ۱۸ مرتبه بزرگتر از نمونه‌ی اصلاح نشده است ($0/16\ mFcm^{-2}$). این ارتقا به بهبود رسانایی الکتریکی نمونه‌ها مربوط می‌شود که منجر به افزایش چگالی بار می‌شود.



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- نتیجه‌گیری

- TNT ها 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 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 می‌گردد.
- در اصلاح TNT به روش الکتروشیمیایی، با وجود افزایش اندک ابعاد نانولوله‌ها، تغییری در ساختار رخ نمی‌دهد ولی ظرفیت ویژه در برخی مواقع تا ۱۳ مرتبه افزایش می‌یابد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]

- در اصلاح حرارتی نیز افزایش چشگیری در منحنی ولتاگرام چرخه‌ای دیده می‌شود و گزارش شده که ظرفیت ویژه تا $۹۱۱\ \mu F\ cm^{-2}$ افزایش می‌یابد.

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-11]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.4.1]