



مهندس فائزه قربانی،  
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه  
تبریز

f.ghorbani.eng20@gmail.com

# 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  $TiO_2$ <sup>۱</sup> به علت خواص منحصر به فردشان از جمله قابلیت تغییر بون، پتانسیل فتوکاتالیستی، دارای بودن سطح وسیع و خواص الکتریکی قابل توجه، اهمیت زیادی کسب کرده‌اند. اما ظرفیت ویژه 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 دوب فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازنی TNT ها به عنوان الکترود سوپر خازن‌ها می‌شود. اصلاح TNT به روش الکتروشیمیایی به علت آسانی، سهولت اجرا و هزینه‌ی پایین کاربرد دارد. در دوب الکتروشیمیایی،  $Ti^{3+}$  به  $Ti^{4+}$  احیا می‌شود که دوب احیایی باعث تغییر رنگ فیلم از خاکستری روشن به سیاه می‌شود و هم چنین باعث می‌شود ظرفیت ویژه نمونه احیا شده نسبت به نمونه احیا نشده، ۱۸٪ افزایش پیدا کند. در اصلاح به روش الکتروشیمیایی آسیبی به ساختار وارد نمی‌شود. اصلاح به روش حرارتی، به عملیات‌های حرارتی مختلف در مراحل زیستر TNT مربوط می‌شود. بهبود ظرفیت ویژه در طول روش حرارتی، مربوط به مکان‌های والنس است که به صورت جزئی 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  $911 \mu F cm^2$  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 سوپر خازن‌ها هستند. سوپر خازن‌ها به علت چگالی توان بالا (بزرگ تر  $105 W kg^{-1}$ )، عمر چرخه‌ای بالا (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ چرخه) و کارکرد با امنیت بالا، نسبت به باتری ارجحیت پیدا می‌کنند که منحصراً باعث رشد و بهبود ماشین‌های الکتریکی هیبریدی شده است [۱].

عموماً دو نوع مکانیزم: خازن‌های دولایه الکتریکی<sup>۲</sup> و شبه خازن‌ها برای ذخیره سازی شارژ سوپر خازن‌ها وجود دارد که نوع اول بر اساس جذب الکترواستاتیکی از بون‌های الکتروولیت در فصل مشترک اکترود و الکتروولیت است در حالی که نوع دوم بر اساس انتقال شارژ القایی بین بون الکتروولیت و مواد فعال می‌باشد [۱] و [۲].

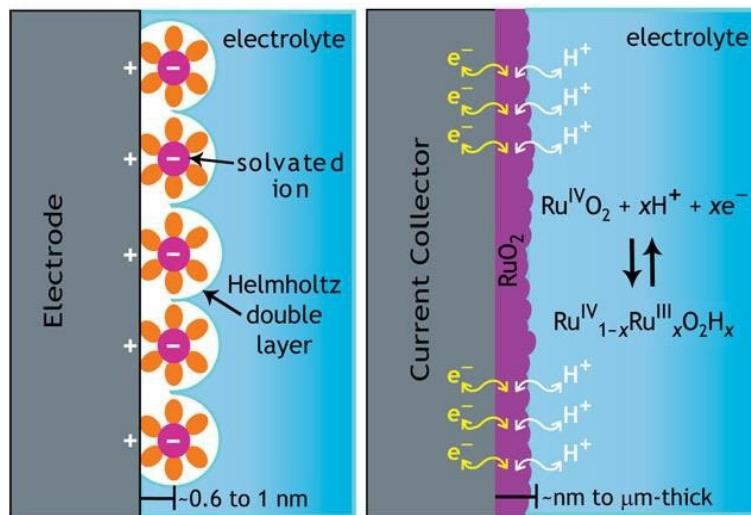
عموماً مواد پایه کربنی از جمله: گرافن، کربن نانو لوله، آنیون‌های نانو کربن و کربن فعال در بهبود خازن‌های دولایه الکتریکی، به کار گرفته می‌شوند. اکسید مواد واسطه، هیدروکسیدها، اکسید فلزات ترکیبی، کامپوزیت مواد کربنی به همراه اکسیدهای فلزی و کامپوزیت‌های رسانا مثل پلی آنیلین، پلی پیرون، رفتار شبه خازنی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

<sup>1</sup> TNT: Titania Nano Tube

<sup>2</sup> EDLCs

$TiO_2$  به علت ولتاژ کاری بالا، رفتار شبیه خازنی خوب و رسانایی الکترونیکی بالا، از بهترین‌ها برای مواد شبیه خازنی، محسوب می‌شود. هم‌چنین زیست سازگاری، سمی نبودن برای محیط و انسان، پایداری شیمیایی بالا و فراوانی زیاد، موجب کاربرد زیاد این ماده به عنوان شبیه خازن شده است [۴].

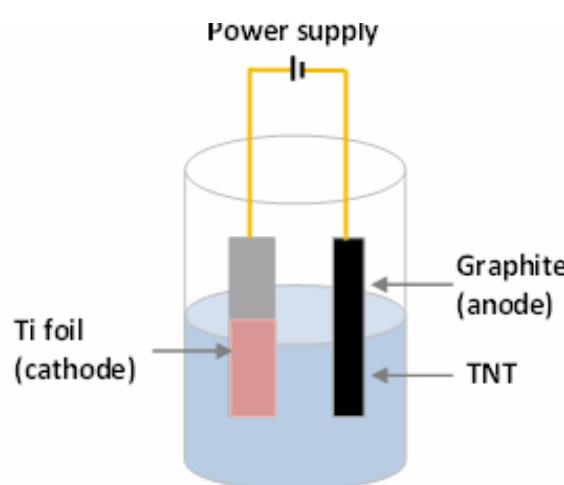
مطالعات زیادی در زمینه TNT به عنوان الکترود ابر خازن، صورت گرفته است (ایندوت [۵۶]، هویی [۷]، سالاری [۸ و ۹]، وو [۱۰] و همکارانشان).



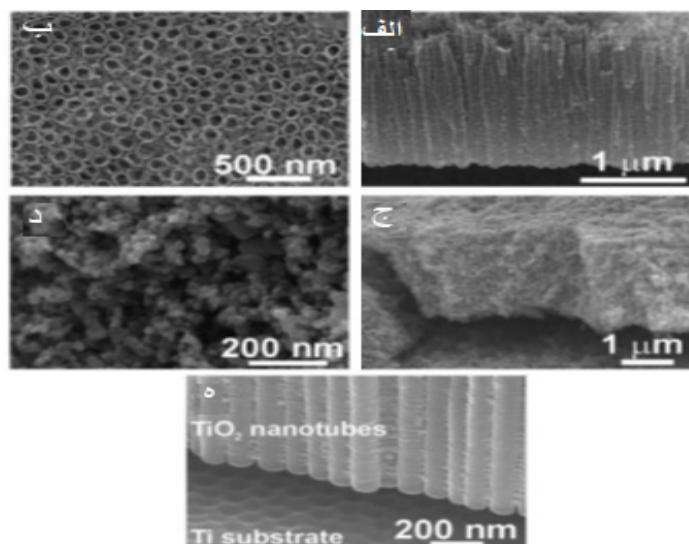
شکل ۱ - طرح‌واره‌ای از ذخیره‌ی شارژ توسط (الف) EDLC و (ب) شبیه خازنی [۳].

## 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 از یک 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



شکل ۳- تصاویر SEM - از نanolوله‌های  $\text{TiO}_2$  با ضخامت ۱,۸ 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 تصویری) جزئیاتی از فصل مشترک نanolوله‌ها و بستر نشان می‌دهد [۱۳]

### ۳- نanolوله $\text{TiO}_2$ به عنوان ابر خازن

TNT ها به طور گستردۀ 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 کردند. TNT‌ها به علت پایداری شیمیایی، سطح وسیع، پیوستگی آن با مواد فعال و شارژ و تخلیه‌ی بدون تنزل و بیوسسه، باعث بهبود عملکرد ظرفیتی می‌شود. از دیدگاه مکانیزم شارژ، پیشنهاد می‌شود که TNT‌ها در ظرفیت غیر القایی، نقش اندکی داشته باشند [۱۴]. عموماً خازن‌های پایه تیتانیا میتوانند شبیه خازن‌های دولایه الکتریکی متداول عمل کنند که مثل مکانیزم‌های غیر القایی با ظرفیت ویژه‌ی خیلی کم ( $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ )، در حین فرآیند شارژ و تخلیه عمل کنند [۱۵]. اما سطح وسیعی که TNT تصرف می‌کند ممکن است منجر به نمونه‌ای با ظرفیت ویژه بالا شود. عملکرد ظرفیتی مناسبی از TNT توسط سالاری و همکاران [۹] به مقدار  $911 \mu\text{F cm}^{-2}$  تا  $538 \mu\text{F cm}^{-2}$  در نرخ کاهشی  $100 \text{ mV s}^{-1}$  در محلول ۱ مولار KOH گزارش شده است. در مقایسه با پودر تیتانیا، ظرفیت ویژه به دست آمده کمتر از TNT (که برابر  $181 \mu\text{F cm}^{-2}$  تا  $181 \mu\text{F cm}^{-2}$  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  $52 \mu\text{F cm}^{-2}$  می‌رساند؛ در حالی که طی ۱ ساعت تکلیس ظرفیت خازنی به  $16 \mu\text{F cm}^{-2}$  در نرخ اسکن  $5 \text{ mV s}^{-2}$  می‌رسد [۵]. ایندوت و همکاران هم چنین تاثیر پارامترهای آندازی را بر روی عملکرد ظرفیتی الکترود TNT بررسی نمودند. آن‌ها از طراحی باکس بنکن<sup>۱</sup> برای بررسی بهترین پارامتر جهت دستیابی به ظرفیت خازنی بالا، استفاده کردند. طبق نتایج آن‌ها، آندازی فویل Ti به مدت  $97/87$  دقیقه تحت ولتاژ ۷ و  $39/11$  وt% NH4F و  $0/42$  دارای بیشترین ظرفیت خازنی ویژه به مقدار  $145/6 \mu\text{F cm}^{-2}$  بود [۵]. با این وجود مطالعات زیادی برای ارتقا مورفولوژی سطح و هندسه‌ی TNT‌ها صورت گرفته است [۵ و ۱۶]. کما کان ظرفیت خازنی TNT‌ها در مقایسه با سوپر خازن‌های تبدیلی پایه فلزی، اندک است. در واقع اصلاح TNT‌ها توسط روش‌های حرارتی و الکتروشیمیایی و دوب فلزی و غیر فلزی، موجب بهبود ظرفیت خازنی TNT‌ها به عنوان الکترود سوپر خازن‌ها می‌شود.

### ۴- اصلاح نanolوله‌ی $\text{TiO}_2$

عالرغم ساختار مورفولوژیکی عالی و سطح، TNT‌های سنتز شده دارای ظرفیت بسیار اندک هستند. اکثراً ظرفیت ویژه‌ی TNT

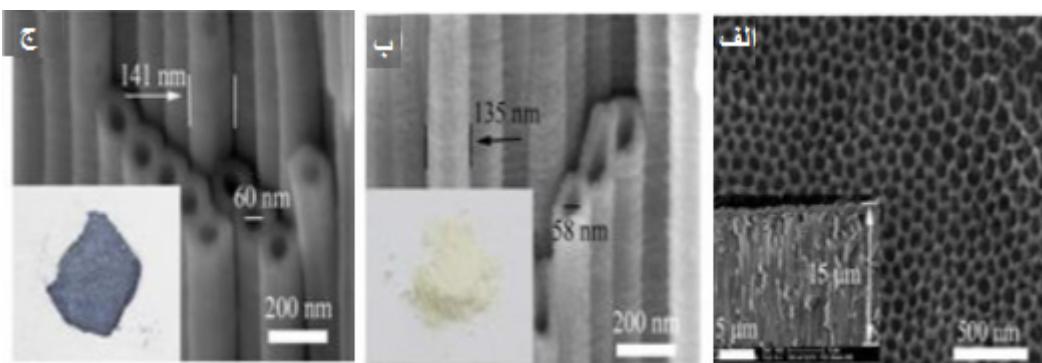
<sup>۱</sup> Box-Behnken

کمتر از  $1\text{ mF cm}^{-2}$  گزارش شده است که از این جهت فقط به خازن‌های دولایه الکتریکی متداول شباهت دارد [۱۸] که این به رسانایی ضعیف TNT 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 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 اولیه به این روش توسط ماکاک همکاران در سال ۲۰۰۷ انجام شد. کار آن‌ها دوب احیایی برای تشکیل لایه‌ای با رسانایی بالا در قسمت تحتانی لایه‌های TNT بود که در دمای محیط و با آماده سازی ساده صورت گرفت. در فرآیند دوب،  $\text{Ti}^{3+}$  به  $\text{Ti}^{4+}$  به احیا می‌شود که به عنوان قسمت دهنده عمل کرده و یک لایه مانع رسانا تشکیل می‌شود. آن‌ها اعلام کردند که تنها  $1\%$  در لایه‌های TNT می‌تواند به  $\text{Ti}^{3+}$  احیا شود و تاثیر دوب احیایی در تغییر رنگ فیلم از خاکستری روشن به سیاه دیده می‌شود. مطالعات بعدی توسط ژو و همکاران در سال ۲۰۱۳ صورت گرفت که فرآیند احیایی کاتدی برای شناسایی جاهای خالی اکسیژن در TNT بود [۱۸]. علاوه بر جاهای خالی اکسیژن، یک گروه هیدروکسیل بر روی سطح TNT تشکیل می‌شود که منجر به بهبود رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده می‌شود. به گزارش آن‌ها ظرفیت ویژه TNT اصلاح شده تا ۱۳ مرتبه بزرگتر از اصلاح نشده‌ی آن است. وو و همکارانش روش دوب الکتروشیمیایی را گسترش دادند تا عملکرد ظرفیتی الکترود TNT را بهبود بخشنند. هیدروژن زدایی انجام گرفته توسط آن‌ها، با روش‌های مطالعه شده توسط ماکاک و ژو مطابق بود و تایید کرد که جای خالی اکسیژن متعلق به احیای  $\text{Ti}^{4+}$  و یون‌های هیدروژن بین نشین می‌باشد. وو و همکاران همچنین اعلام کردند که اصلاح شده، افزایش اندازی در ابعاد لوله نشان می‌دهد اما مورفولوژی لوله را به طور چشمگیری تغییر نمی‌دهد که اثبات می‌کند اصلاح به روش الکتروشیمیایی آسیبی به ساختار وارد نمی‌کند. تغییر رنگ TNT با تغییر رنگ الکترود از خاکستری روشن (TNT) به سیاه (TNT اصلاح شده) در شکل ۴ آورده شده است.

عملکرد ظرفیتی الکترود TNT اصلاح شده، نتایج خوبی را نشان می‌دهد به طوری که ظرفیت خازنی به  $20/80\text{ mF cm}^{-2}$  و  $9/0.7\text{ mF cm}^{-2}$  در  $4/00\text{ mA cm}^{-2}$  و  $0/50\text{ mA cm}^{-2}$  و در  $2\text{ مولار LiSO}_4$  می‌رسد. وو و همکاران همچنین در مورد سوپر خازن خود تشکیل شده<sup>۱</sup> که بر پایه‌ی الکترود TNT اصلاح شده بود، اعلام کردند که ظرفیت آن به  $5/42\text{ mF cm}^{-2}$  با چگالی توان  $27/66\text{ mW cm}^{-2}$  در چگالی جریان  $0/050\text{ mA cm}^{-2}$  می‌رسد. این دستگاه خود تشکیل شده قابلیت نرخ ظرفیتی چشمگیری را از خود نشان می‌دهد به طوری که  $60\%$  ظرفیت ویژه را زمانی که چگالی جریان از  $4\text{ mA cm}^{-2}$  تا  $0/05\text{ mA cm}^{-2}$  افزایش می‌باید، نگه می‌دارد.

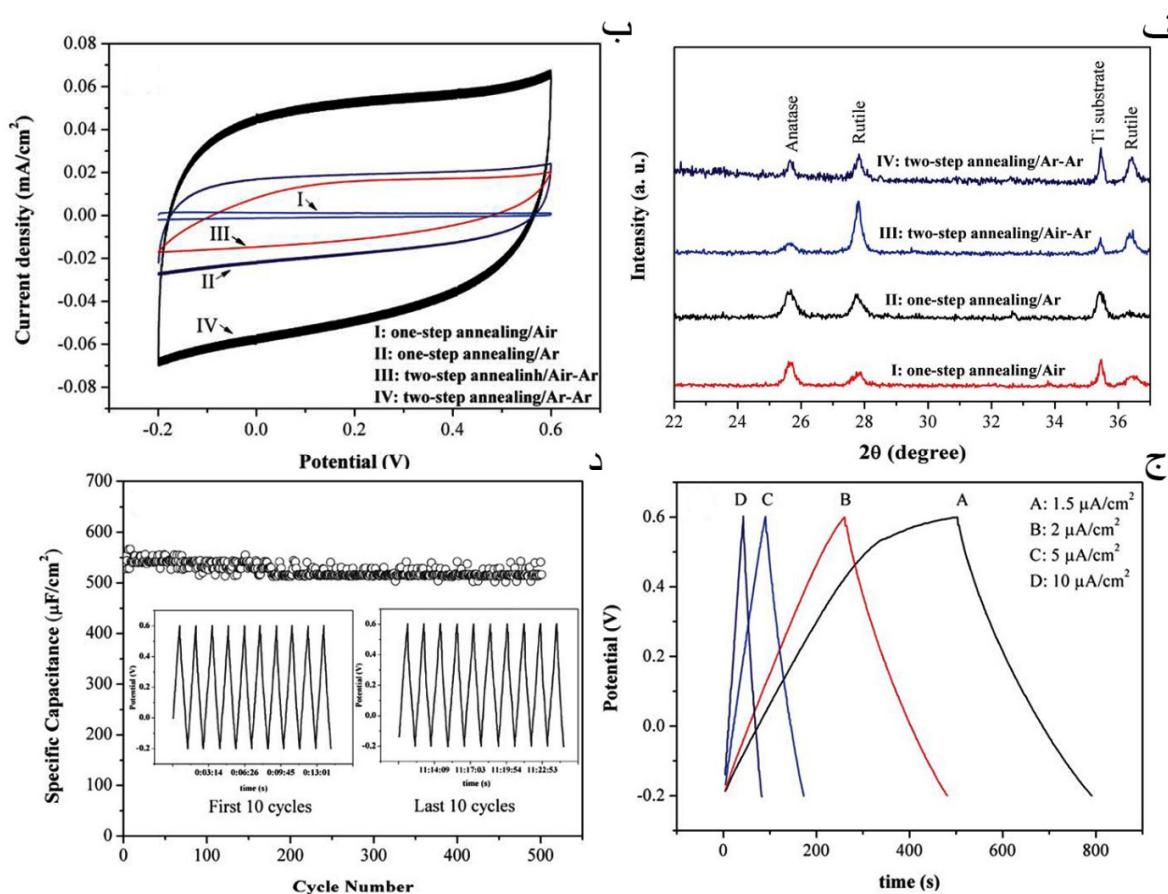


شکل ۴ - FESEM (الف) نمای بالای TNT (ب) مقطع عرضی TNT و (ج) مقطع عرضی TNT اصلاح شده. الحاقی‌ها در شکل (الف) طول ب) رنگ پودر TNT و (ج) رنگ پودر TNT اصلاح شده را نشان می‌دهد [۱۰].

علاوه بر روش الکتروشیمیایی، روش حرارتی نیز به عنوان یکی از روش‌های اصلاح TNT برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی محاسب می‌شود. سالاری و دوستان به احیای  $\text{Ti}^{3+}$  به  $\text{Ti}^{4+}$  پرداختند که با تهی سازی ساختار اکسیژن، استحاله آناتاز به روتاپل TNT ترغیب شده و منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکترود می‌شود. [۱۵]. جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده درون ساختار TNT

<sup>۱</sup> Self assembled

منجر به بهبود ظرفیت TNT می شود. سالاری و همکاران هم چنان گزارش کردند که بهبود ظرفیت ویژه در طول روش حرارتی، مربوط به مکان های والانس است که به صورت جزئی کاهش یافته اند و بر روی سطح ایجاد شده اند و هم چنین به عیوب دیگر می شود که در حین عملیات حرارتی وجود دارند، مربوط می شود [۱۸]. ولتاوی چرخه ای TNT اصلاح شده در شکل ۵ (ب)، منحنی تقریباً مستطیل شکل را نشان می دهد که دارای مناطق بین نشین بزرگتری نسبت به TNT اصلاح نشده است. ظرفیت ۱ M KCl ۹۱  $\mu\text{F cm}^{-2}$  TNT اصلاح شده است در حالی که این عدد برای TNT اصلاح نشده  $30 \mu\text{F cm}^{-2}$  در شکل ۵ (ب) با نرخ  $1 \text{ mV s}^{-1}$  گزارش شده است. یک رابطه خطی بین ولتاژ و زمان شارژ و تخلیه در چگالی جریان بالا در شکل ۵ (ب) دیده می شود که از خازن دو لایه الکترونی القا نشده انتظار می رود. اما منحنی اندکی غیر خطی، در چگالی جریان زیاد مشاهده می شود که نشانگر واکنش در طول فرآیند شارژینگ می باشد. 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 چرخه ای مناسبی از خود نشان می دهد بطوری که پایداری ظرفیت خوب با  $98\%$  نگهداری ظرفیت حتی بعد از ۵۰۰ چرخه در آن مشاهده می شود (شکل ۵) [۱۵]

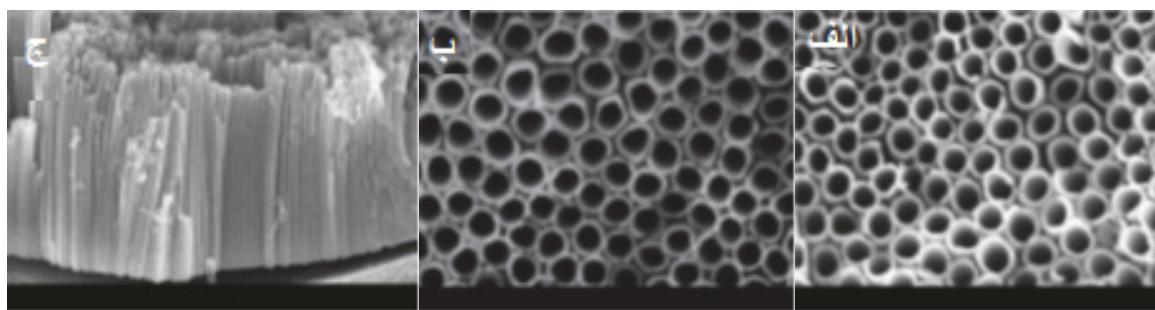


شکل ۵- الگوی XRD (الف)، TNT اصلاح شده و TNT اصلاح نشده (ب) ولتاوی چرخه ای همه نمونه ها در ۱ M KCl طرح گالوانو استاتیک شارژ و تخلیه TNT اصلاح شده در چگالی جریان های مختلف و (د) پروفایل پایداری چرخه ای TNT اصلاح شده [۱۵]

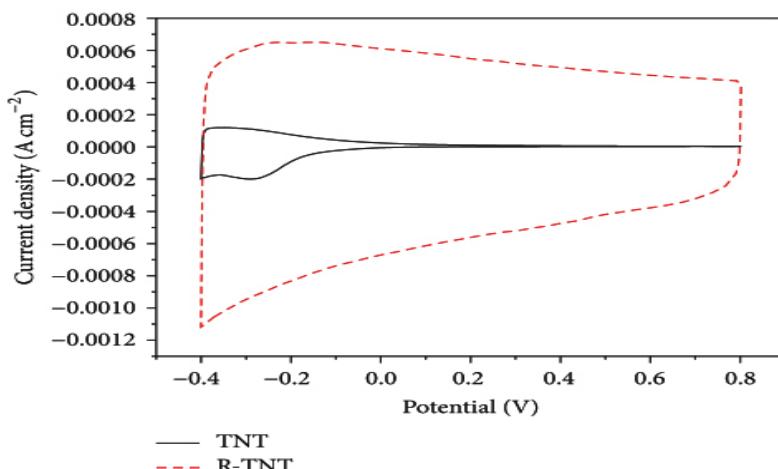
نورول و همکاران [۱۹] هم چنین به اصلاح  $\text{TiO}_2$  به روش احیای الکتروشیمیایی پرداختند. آنها ابتدا TNT را در سلول الکتروشیمیایی دو الکتروده با غلظت گرافیت بالا به عنوان کاتد و فوبل تیتانیومی به عنوان آند در الکتروولیت پایه اتیلن گیلیکون، سنتز کردند. در مرحله بعدی TNT آندایز شده به عنوان کاتد و گرافیت غلظت بالا، به عنوان آند در همان سلول الکتروشیمیایی در الکتروولیت حاوی  $5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  میرک، احیا الکتروشیمیایی انجام دادند. در شکل ۶ تصویر FESEM نانولوله ای احیا شده و نشده را نشان می دهد. سایز هندسی نانولوله ها بعد احیا الکتروشیمیایی کاهش یافته اما ساختار نانولوله ها کماکان بدون تغییر می باشد. نانولوله ها دارای نظم بالا بوده و به صورت عمودی در یک ردیف قرار گرفته اند و منطقه ای بزرگی از زیر لایه تیتانیوم را

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 ولتاگرام چرخه‌ای TNT و R-TNT در پیکربندی ۳ الکتروودی را با نرخ اسکن  $200\text{ mVs}^{-1}$  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، تقریباً ۳ مرتبه بزرگتر از نمونه‌ی TNT است که منجر به بهبود عملکرد خازنی در آن می‌شود. همچنین شکل تقریباً مستطیلی نمودار ولتاگرام چرخه‌ای نمونه‌ی TNT، برای یک خازن ایده‌آل، قابل انتظار است. داده‌ها نشان می‌دهند که نمونه‌ی R-TNT، به ظرفیت ویژه‌ی  $2/81\text{ mFcm}^{-2}$  با نرخ اسکن  $200\text{ mVs}^{-1}$  دست یافته است که ۱۸ مرتبه بزرگتر از نمونه‌ی اصلاح نشده است ( $0.016\text{ mFcm}^{-2}$ ). 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  $200\text{ mV}$ . در نرخ اسکن  $200\text{ mVs}^{-1}$

## ۵- نتیجه‌گیری

- TNT ها به علت ولتاژ کاری بالا، رفتار شبیه خازنی خوب و رسانایی الکترونیکی بالا، از بهترین‌ها برای مواد شبیه 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 الکتروود 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. اکثراً ظرفیت ویژه‌ی آن‌ها کمتر از  $1\text{ mF cm}^{-2}$  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.

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

## مراجع

- [1] Tyagi A., Singh N., Sharma Y., Gupta RK. Improved supercapacitive performance in electrospun TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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