

خواص ابرخازنی نیتريد کربن گرافیتی لایه‌نشانی شده بر روی بستر نانوساختارهای متخلخل دی اکسید تیتانیوم احیا شده

سمیرا یوسفزاده*

دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده علوم پایه مهندسی، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۵/۲۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۷/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۹/۱۹

چکیده در این مطالعه، نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) با استفاده از چگالش گرمایی ملامین در دو دمای ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد ساخته شد. همچنین، الکتروود نانوساختارهای متخلخل دی اکسید تیتانیوم (TiO_2 NP) به عنوان بستر برای لایه‌نشانی $g-C_3N_4$ بر روی فویل تیتانیوم (Ti) با روش آندیزاسیون ساخته شد و سپس برای بهبود رسانندگی الکتریکی، به روش الکتروشیمیایی احیا گردید. لایه‌ی نیتريد کربن گرافیتی به روش الکتروفوریتیک بر روی الکتروود نانوساختارهای متخلخل احیا شده ($Re-TiO_2$ NP/Ti) لایه‌نشانی شد و الکتروود نانوساختارهای متخلخل دی اکسید تیتانیوم احیا شده/نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4/Re-TiO_2$ NP/Ti) حاصل به عنوان الکتروود ابرخازنی مورد استفاده قرار گرفت. مقایسه‌ی خواص ابرخازنی الکتروودهای ساخته شده نشان داد که بازده الکتروشیمیایی و ظرفیت ویژه الکتروود $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti نسبت به الکتروود $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti بیشتر است. این رفتار، به دلیل مقادیر نیتروژن بیشتر و در نتیجه، افزایش سایت‌های فعال، بهبود انتقال بار و آبدوستی در الکتروود $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti بود.

کلمات کلیدی: ابرخازن، الکتروود نانوساختارهای متخلخل دی اکسید تیتانیوم احیا شده، نیتريد کربن گرافیتی، ظرفیت ویژه.

Supercapacitive Properties of Graphitic-Carbon Nitride Deposited on Reduced Titanium Dioxide Porous Nanostructured Substrate

Samira Yousefzadeh*

Sahand University of Technology, Department of Physics, Tabriz, Iran.

Abstract In this study, graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) was made by thermal condensation of melamine at 450 and 550 °C. Moreover, the TiO_2 porous nanostructured electrode as a substrate for the $g-C_3N_4$ deposition was fabricated by anodization method on a titanium foil (Ti) and then, reduced by electrochemical method to improve electrical conductivity ($Re-TiO_2$ NP). The graphite carbon nitride layers were deposited on the porous nanostructured electrode ($Re-TiO_2$ NP/Ti) by electrophoretic technique and the $g-C_3N_4/Re-TiO_2$ NP/Ti electrodes were used as supercapacitor electrode. Comparison of the supercapacitive properties of the synthesized electrodes showed that the electrochemical efficiency and specific capacitance of the $g-C_3N_4$ (450)/ $Re-TiO_2$ NP/Ti electrode is higher than the $g-C_3N_4$ (550)/ $Re-TiO_2$ NP/Ti electrode. This behavior was resulted from the increased active sites, the enhanced charge transport and hydrophilicity due to higher nitrogen content of the $g-C_3N_4$ (450)/ $Re-TiO_2$ NP/Ti electrode.

Keywords: Supercapacitor, Reduced TiO_2 porous nanostructured electrode, Graphitic-carbon nitride, Specific capacitance.

۱- مقدمه

آن شده است [۹]. $g-C_3N_4$ از چگالش گرمایی پیش‌ماده‌های مختلفی مانند اوره، ملامین، دی سیانید و غیره قابل حصول است اما در سال‌های اخیر، کاربرد ملامین به عنوان پیش ماده، به دلیل بازده زیاد تولید $g-C_3N_4$ ، مورد توجه فراوان بوده است. خواص شیمیایی، فیزیکی و الکتروشیمیایی $g-C_3N_4$ حاصل از چگالش گرمایی ملامین، به دمای پخت آن وابسته بوده و این مسئله از دید پژوهشگران پنهان مانده است [۱۰ و ۱۱]. بنابراین، به مطالعه‌ی اثر دمای چگالش گرمایی بر روی خواص ابرخازنی $g-C_3N_4$ نیاز مبرم وجود دارد. از سویی دیگر، انتخاب وجود بسترهای نانوساختار و غیرآلی برای لایه‌نشانی مواد فعال ابرخازنی نیز دارای اهمیت فراوانی است که باعث پایداری و ایجاد مساحت سطح زیاد برای لایه‌نشانی مواد فعال می‌شود. در این میان، نانوساختارهای متخلخل دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل قیمت پایین، سازگاری با محیط زیست، مساحت سطح زیاد، مسیر مناسب برای انتقال بار، پایداری شیمیایی بالا و همچنین روش ساخت ساده به عنوان بستر مناسب و نوظهور در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲ و ۱۳]. اما، به دلیل نیمه‌هادی بودن، رسانش الکتریکی TiO_2 ضعیف است. با توجه به تحقیقات گذشته، روش‌های احیای مختلفی مانند روش الکتروشیمیایی [۱۴]، عملیات حرارتی [۱۵]، اثر پلاسما [۱۶] و غیره برای ایجاد جاهای خالی اکسیژن و تبدیل Ti^{4+} به Ti^{3+} به کار می‌رود که سبب افزایش رسانندگی الکتریکی نانوساختارهای متخلخل TiO_2 می‌شود [۱۲]. در این پژوهش، $g-C_3N_4$ با چگالش گرمایی ملامین در دو دمای مختلف ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد حاصل گردید. همچنین، نانوساختارهای متخلخل TiO_2 به عنوان بستر لایه‌نشانی با روش آندیزاسیون الکتروشیمیایی ساخته شد و سپس احیا گردید. نمونه‌های $g-C_3N_4$ حاصل از چگالش گرمایی ملامین در دمای ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد بر روی نانوساختارهای متخلخل TiO_2 احیا شده لایه‌نشانی شد. الکترودهای حاصل، با آنالیزهای میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و اسپکتروسکوپی فوتوالکترون‌های اشعه‌ی ایکس (XPS) مشخصه‌یابی شد. رفتار خازنی الکترودهای ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروئوپتانسیومتری (تکنیک شارژ-دی شارژ) مورد مطالعه قرار گرفت.

در سال‌های اخیر، خازن‌های الکتروشیمیایی یا ابرخازن‌ها به عنوان سیستم‌های ذخیره‌ی انرژی معرفی شده‌اند. ابرخازن‌ها، به واسطه‌ی چگالی توان بیشتر، طول عمر زیاد، و همچنین ایمنی بالا در وسایل الکتریکی هیبریدی، سیستم‌های پشتیبانی حافظه، مدیریت انرژی و غیره مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند [۱-۳]. ابرخازن‌ها براساس مکانیزم ذخیره‌ی بار به دو گروه ابرخازن‌های دولایه‌ی الکتریکی و شبه خازن‌ها دسته‌بندی می‌شوند. ذخیره‌ی بار در ابرخازن‌های دولایه‌ی الکتریکی، از فرآیند جذب و واجذب در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت ناشی می‌شود و ذخیره‌ی بار در شبه خازن‌ها، براساس رخداد واکنش‌های فارادی در مواد الکتروودی انجام می‌پذیرد. ابرخازن‌های بر پایه‌ی ساختارهای ترکیبات کربنی با مساحت سطح زیاد و رسانندگی الکتریکی بالا مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی، در زیرگروه ابرخازن‌های دولایه‌ی الکتریکی قرار دارند، در حالی که اکسیدهای فلزی مانند NiO ، RuO_2 ، Co_3O_4 و MnO_2 به عنوان مواد فعال در شبه‌خازن‌ها معرفی شده‌اند. مواد کربنی مانند گرافن، کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و مواد کربنی متخلخل دیگر که در ابرخازن‌های دولایه‌ی الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، رسانش الکتریکی بالا و پایداری و برگشت پذیری خوبی هستند. حضور گروه‌های عاملی حاوی اتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن، سولفور و یا اتم بور در سطح مواد کربنی باعث افزایش بازده ذخیره‌ی بار و ظرفیت ویژه در ابرخازن‌ها می‌شود [۴]. در مقایسه با مواد کربنی آلاینده با نیتروژن، ماده‌ی نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد اتم نیتروژن، مساحت سطح بالا و پایداری الکتروشیمیایی زیاد، در کاربرد ابرخازنی از اهمیت خاصی برخوردار است. در سال‌های اخیر، $g-C_3N_4$ به صورت منفرد یا در ترکیب با مواد فعال دیگر در ساخت الکترودهای ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۵-۸]. به عنوان مثال، چانگ و همکارانش، ترکیب $MnO_2/g-C_3N_4$ را ساخته و به عنوان ماده‌ی فعال ابرخازنی به کار برده‌اند. براساس نتایج این تحقیق، حضور نیتروژن در $g-C_3N_4$ باعث افزایش آبدوستی این ترکیب در تماس با الکترولیت و بهبود خاصیت ابرخازنی

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، الکترودهای ابرخازنی طبق مراحل زیر

ساخته شد:

۱-۲ آندیزاسیون فویل تیتانیوم و تشکیل لایه‌ی نانو ساختارهای متخلخل TiO_2 احیا شده بر روی آن (Re- TiO_2/Ti)

برای ساخت نانو ساختارهای متخلخل TiO_2 ، از فویل Ti (به ضخامت ۰/۶ mm و با خلوص ۹۹/۶٪)، اتیلن گلیکول، آب دیونیزه و پودر NH_4F استفاده گردید. به منظور ساخت نانو ساختار متخلخل TiO_2 ، فویل تیتانیوم (Ti) آندایز شد. نخست، فویل Ti بعد از سمباده کشیدن، با آب و ماده شوینده شسته شده و سپس در مخلوط آب مقطر، استون و اتانول به مدت ده دقیقه سونیکیت شد. فویل Ti تمیز شده به عنوان آند و فویل Ti تمیز شده دیگر به عنوان کاتد در الکترولیتی شامل اتیلن گلیکول، آب دیونیزه (۲ درصد وزنی) و NH_4F (۰/۳ درصد وزنی) قرار داده شد و برای انجام آندیزاسیون، ولتاژ ۵۰ ولت به مدت ۵ ساعت بین دو فویل Ti اعمال گردید. لایه‌ی ساخته شده، با چسب از روی فویل Ti کنده شد. پس از آن، در مرحله‌ی دوم به همان روش مرحله‌ی اول، آندیزاسیون به مدت ۲ ساعت انجام شد و دوباره، لایه‌ی ساخته شده بر روی فویل Ti با چسب کنده شد. در مرحله‌ی سوم، فویل Ti حاصل از دو مرحله‌ی قبل، به مدت ۲ ساعت آندایز شد. لایه‌ی حاصل (TiO_2 NP/Ti)، به منظور بهبود خواص کریستالی و افزایش پایداری، به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد در هوا پخت گردید. برای احیای TiO_2 NP/Ti، از یک سیستم سه الکترودی استفاده شد که در آن، TiO_2 NP/Ti، پلاتین و Ag/AgCl به ترتیب به عنوان الکتروود کار، الکتروود کمکی و الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. الکتروود TiO_2 NP/Ti در محلول ۰/۵ مولار Na_2SO_4 تحت اعمال پتانسیل ۱/۵- ولت به مدت یک دقیقه احیا و الکتروود Re- TiO_2 NP/Ti حاصل شد.

۲-۲ ساخت $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و لایه‌نشانی آن بر روی بستر Re- TiO_2 NP/Ti

برای تهیه‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، پیش‌ماده‌ی ملامین مورد استفاده قرار گرفت. مقداری از ملامین، در داخل بوتله‌ی سر بسته در کوره و تحت دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد با آهنگ $10^\circ\text{C}/\text{min}$

گرما داده شد و به مدت ۲ ساعت در همان دما باقی ماند. عملیات حرارت‌دهی یکسان تحت دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد نیز تکرار شد. برای بهره‌مندی از مساحت سطح زیاد، بالک $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در ایزوپروپانول برای ورقه‌ای شدن به مدت ۲ ساعت سونیکیت شد. با استفاده از روش الکتروفوریتیک و با اعمال ولتاژ ۱۶۰ ولت به مدت ۱ دقیقه بین الکتروود Re- TiO_2 NP/Ti به عنوان کاتد و پلاتین به عنوان آند در محلول سونیکیت شده‌ی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ بر روی Re- TiO_2 NP/Ti لایه‌نشانی شد تا الکترودهای $\text{g-C}_3\text{N}_4(450)/\text{Re-TiO}_2$ NP/Ti و $\text{g-C}_3\text{N}_4(550)/\text{Re-TiO}_2$ NP/Ti حاصل گردد.

۳-۲ مشخصه‌یابی الکترودها

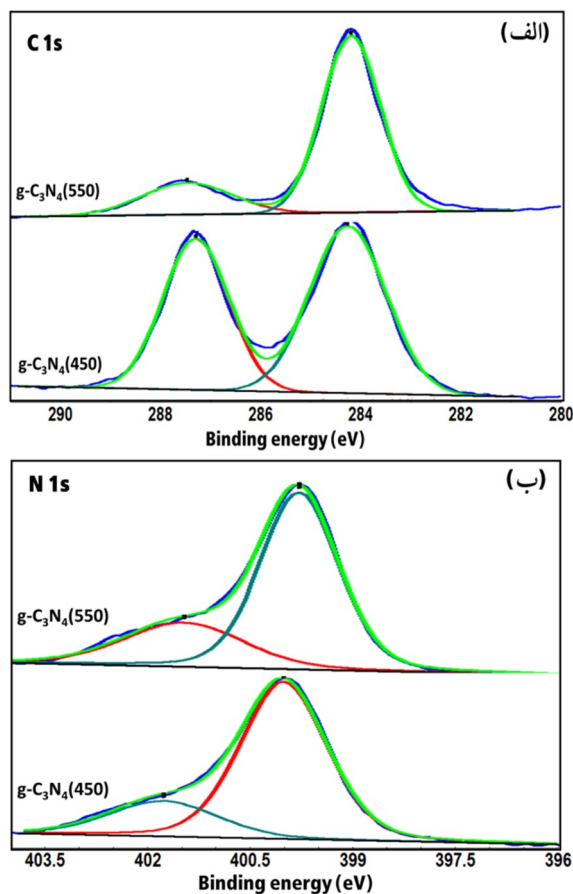
مورفولوژی و ریخت‌شناسی الکترودهای ساخته شده با دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) (JEOL, JSM7001) مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی الکترودها با استفاده از آنالیز اسپکتروسکوپی فوتوالکترون‌های اشعه‌ی ایکس (XPS) مجهز به منبع اشعه‌ی ایکس Al-K_α با انرژی ۱۴۸۶/۶ eV بررسی شد و برای تحلیل داده‌های حاصل، از نرم افزار SDP4.1 با در نظر گرفتن پیک کربن (C 1s) در انرژی پیوندی ۲۸۴/۲ eV استفاده گردید. بررسی خواص ابرخازنی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Autolab PGSTAT 302N انجام پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

۱-۳ مطالعه‌ی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی الکترودهای ابرخازنی

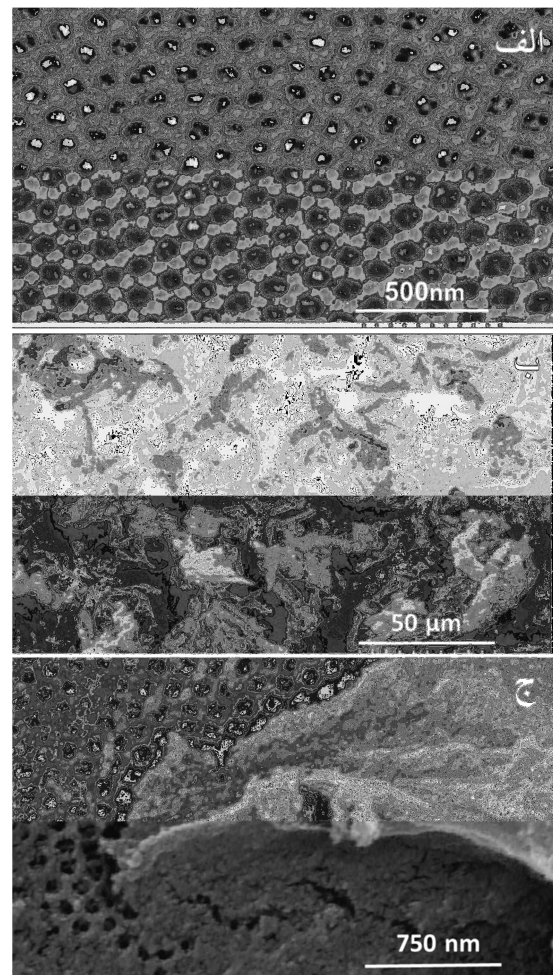
به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی نانو ساختارهای متخلخل TiO_2 احیا شده و الکتروود $\text{g-C}_3\text{N}_4(550)/\text{Re-TiO}_2$ NP/Ti آنالیز SEM (شکل ۱) مورد استفاده قرار گرفت. براساس شکل ۱- (الف)، نانو ساختارهای متخلخل TiO_2 ، به طور یکنواخت بر روی فویل Ti تشکیل شده است که دارای قطر و طول متوسط به ترتیب در حدود ۱۰۰ نانومتر و ۳ میکرومتر هستند. براساس این تصویر، این نانو ساختارها به دلیل متخلخل بودن، بستر مناسبی برای پوشش مواد ابرخازنی فراهم می‌کند. بر همین اساس، مساحت سطح الکتروود، به مراتب بیشتر از سطح

در محدوده انرژی 287.5 eV ، با کربن در پیوند N-C=N ارتباط دارد. همچنین، طیف XPS در محدوده انرژی اتم نیتروژن ($\text{N}(1s)$) (شکل ۲-ب) در هر دو نمونه، به دو پیک تفکیک می‌شود. پیک اصلی در محدوده انرژی 398.0 eV ناشی از نیتروژن با هیبریداسیون sp^2 در حلقه‌ی تری آزین (C=N-C) و پیک موجود در حدود 400.0 eV ناشی از نیتروژن گروه N-C_3 است. مقایسه‌ی نسبت شدت دو پیک فوق برای نمونه‌های حاصل در دمای 450°C و 550°C درجه‌ی سانتیگراد، نشان می‌دهد که با افزایش دما، تعداد گروه‌های N-C_3 نسبت به C=N-C افزایش می‌یابد. این امر، نشان دهنده‌ی افزایش تعداد واحدهای tri-s-triazine و اتصال آنها در گروه‌های N-C_3 و گسترش شبکه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ است. با بررسی نتایج تحلیلی، نسبت C/N برای $\text{g-C}_3\text{N}_4(450)$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4(550)$ به ترتیب در حدود $1/0.2$ و 0.62 محاسبه گردید که این نتیجه، از کاهش مقدار نیتروژن با افزایش دمای چگالش ملامین ناشی می‌شود [۱۰].



شکل ۲. طیف XPS در محدوده انرژی (الف) $\text{C}(1s)$ و (ب) $\text{N}(1s)$ برای نمونه‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ حاصل از چگالش گرمایی ملامین در دمای 450°C و 550°C درجه‌ی سانتیگراد.

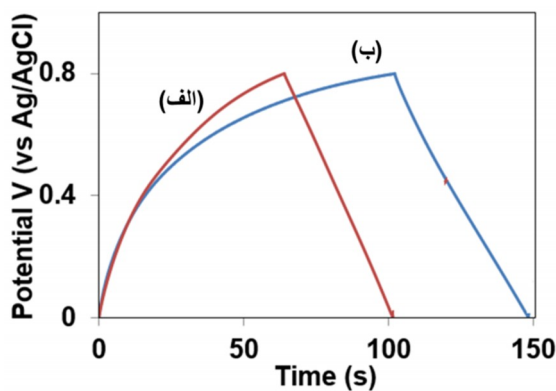
ظاهری آن است. همچنین، شکل‌های ۱- (ب و ج) نشان می‌دهند که با لایه نشانی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ حاصل از چگالش گرمایی ملامین در دمای 550°C درجه‌ی سانتیگراد، سطح Re-TiO_2 NP/Ti با صفحات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ پوشیده شده است.



شکل ۱. تصاویر SEM برای سطح الکترود (الف) نانوساختار متخلخل Re-TiO_2 NP/Ti و (ب) و (ج) $\text{g-C}_3\text{N}_4(550)/\text{Re-TiO}_2$ NP/Ti.

آنالیز XPS، برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ حاصل از چگالش گرمایی ملامین در دمای 450°C و 550°C درجه‌ی سانتیگراد به کار گرفته شد. براساس نتایج حاصل از این آنالیز، وجود عناصر نیتروژن، کربن و مقداری اکسیژن در هر دو نمونه اثبات گردید. شکل ۲، طیف XPS حاصل در محدوده انرژی پیوندی کربن ($\text{C}(1s)$) و نیتروژن ($\text{N}(1s)$) را برای هر دو نمونه نشان می‌دهد. طیف حاصل در محدوده انرژی پیک $\text{C}(1s)$ (شکل ۲-الف) برای هر دو نمونه به دو پیک قابل تفکیک است. پیک موجود در حدود انرژی 284.5 eV ، مربوط به پیوند کربن-کربن با حالت هیبریدی sp^2 و هیدروکربن‌های جذب شده بر روی نمونه بوده و پیک موجود

الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti و $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti در حدود ۵۲ و ۴۶ فاراد بر متر مربع محاسبه شد. ظرفیت ویژه بیشتر برای الکترودهای $g-C_3N_4(450)/TiO_2$ NP/Ti، به دلیل بیشتر بودن مقدار نیتروژن در آن نسبت به الکترودهای $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti است که سبب افزایش سایت‌های فعال، بهبود انتقال بار و آبدوستی الکترودهای می‌شود. این تحقیق، دمای مناسب برای تهیه $g-C_3N_4$ از چگالش گرمایی ملامین را در کاربردهای ابرخازنی ارائه می‌دهد. با تعیین دمای مناسب، می‌توان به طور کارآمد از حضور $g-C_3N_4$ در ساخت مواد فعال ابرخازنی بهره جست.



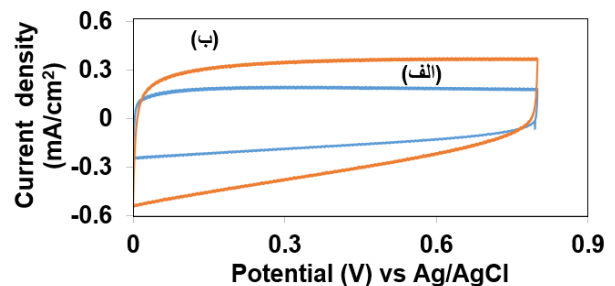
شکل ۴. نمودار شارژ-دی شارژ برای الکترودهای (الف) $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti و (ب) $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti تحت چگالی جریان 0.1 mA/cm^2 .

۴ - نتیجه گیری

مطالعه رفتار ابرخازنی الکترودهای $g-C_3N_4/Re-TiO_2$ NP/Ti در دو دمای مختلف نشان داد که بیشتر بودن مقدار نیتروژن در الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti سبب افزایش سایت‌های فعال، بهبود انتقال بار و آبدوستی الکترودهای و در نتیجه، بهبود خاصیت ابرخازنی آن نسبت به الکترودهای $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti می‌شود. بررسی خواص ابرخازنی، حاکی از آن است که ظرفیت ویژه الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti در چگالی جریان 0.1 mA/cm^2 دارای ظرفیت ویژه ۵۲ فاراد بر متر مربع بوده که نسبت به $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti (۴۶ فاراد بر متر مربع) دارای ظرفیت ابرخازنی بیشتری است. نتایج این تحقیق، دمای مناسب برای حصول $g-C_3N_4$ از چگالش گرمایی ملامین با بازدهی بالا در کاربردهای ابرخازنی ارائه می‌کند.

۲-۳ مطالعه رفتار ابرخازنی الکترودهای $g-C_3N_4/Re-TiO_2$ NP/Ti

الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti و $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti به عنوان الکترودهای ابرخازنی در یک سیستم سه الکترودی به کار رفتند که پلاتین و $Ag/AgCl$ به عنوان الکترودهای کمکی و الکترودهای مرجع بودند. همچنین، از محلول $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ به عنوان الکترولیت استفاده گردید. شکل ۳، نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) الکترودهای مذکور در محدوده پتانسیل 0.8 V نسبت به الکترودهای مرجع $Ag/AgCl$ با سرعت روبش 0.2 V/s را نشان می‌دهد. براساس این نمودارها، شکل نمودارهای CV برای هر دو الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti و $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti مشابه است ولی چگالی جریان الکترودهای $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti بیشتر است. بهبود در چگالی جریان موجود در الکترودهای مذکور به دلیل مقادیر بیشتر نیتروژن در آن نسبت به $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti است که آبدوستی و انتقال بار و قابلیت دهنده‌گی الکترون را افزایش می‌دهد و در نتیجه رفتار ابرخازنی را بهبود می‌بخشد.



شکل ۳. نمودار CV مربوط به الکترودهای (الف) $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti و (ب) $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti

شکل ۴، نمودارهای شارژ-دی شارژ الکترودهای $g-C_3N_4(550)/Re-TiO_2$ NP/Ti و $g-C_3N_4(450)/Re-TiO_2$ NP/Ti را در بازه پتانسیل 0.8 V و تحت چگالی جریان 0.1 mA/cm^2 نشان می‌دهد. ظرفیت ویژه از نمودارهای شارژ-دی شارژ و با استفاده از رابطه زیر (معادله ۱)) محاسبه می‌شود:

$$C_{ps} = J \Delta t / (\Delta V) \quad (1)$$

که در آن، C_{sp} ، J ، Δt و ΔV به ترتیب، ظرفیت ویژه، چگالی جریان شارژ-دی شارژ، زمان دی شارژ و بازه پتانسیل است. با استفاده از رابطه فوق، ظرفیت ویژه برای

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری

دانشگاه صنعتی سهند تبریز و از محل اعتبار طرح پژوهشی

برنامه محور (به شماره ۳۰/۲۲۴۴۳) انجام پذیرفته است.

مراجع

14. Kim, C., Kim, S., Hong, S.P., Lee, J., Yoon, J., Effect of doping level of colored TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical self-doping on electrochemical properties, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 14370-14375.
15. Liu, N., Schneider, C., Freitag, D., Hartmann, M., Venkatesan, U., Muller, J., Spiecker, E., Schmuki, P., Black TiO₂ nanotubes: cocatalyst-free open-circuit hydrogen generation, *Nano Letters*, 14 (2014) 3309-3313.
16. Kim, H.J., Kim, J., Hong, B., Effect of hydrogen plasma treatment on nano-structured TiO₂ films for the enhanced performance of dye-sensitized solar cell, *Applied Surface Science*, 274 (2013) 171-175.
1. Bae, J., Song, M.K., Park, Y.J., Kim, J.M., Liu, M., Wang, Z. L., Fiber supercapacitors made of nanowire-fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 1683-1687.
2. Kotz, R., Carlen, M., Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica. Acta*, 45 (2000) 2483-2498.
3. Miller, J.R., Simon, P., Electrochemical capacitors for energy management, *Science*, 321 (2008) 651-652.
4. Wang, Y., Song, Y., Xia, Y., Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 5925-5950.
5. Zhao, Y., Xu, L., Huang, Sh., Bao, J., Qiu, J., Lian, J., Xu, L., Huang, Y., Xu, Y. and Li, H., Facile preparation of TiO₂/C₃N₄ hybrid materials with enhanced capacitive properties for high performance supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 702 (2017) 178-185.
6. Dong, B., Li, M., Chen, Sh., Ding, D., Wei, W., Gao, G., Ding, Sh., Formation of g-C₃N₄@Ni(OH)₂ honeycomb nanostructure and asymmetric supercapacitor with high energy and power density, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (2017) 17890-17896.
7. Li, Q., Xu, D., Guo, J., Ou, X., Yan, F., Protonated g-C₃N₄@polypyrrole derived N-doped porous carbon for supercapacitors and oxygen electrocatalysis, *Carbon*, 124 (2017) 599-610.
8. Tahir, M., Cao, C., Mahmood, N., Butt, F.K., Mahmood, A., Idrees, F., Hussain, S., Tanveer, M., Ali, Z., Aslam, I., Multifunctional g-C₃N₄ nanofibers: a template-free fabrication and enhanced optical, electrochemical, and photocatalyst properties, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (2014) 1258-1265.
9. Chang, X., Zhai, X., Sun, S., Gu, D., Dong, L., Yin, Y., Zhu, Y., MnO₂/g-C₃N₄ nanocomposite with highly enhanced supercapacitor performance, *Nanotechnology*, 28 (2017) 135705.
10. Praus, P., Svoboda, L., Ritz, M., Troppova, I., Sihor, M., Koci, K., Graphitic carbon nitride: synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 193 (2017) 438-446.
11. Lu, L., Wang, G., Zou, M., Wang, J. and Li, J., Effects of calcining temperature on formation of hierarchical TiO₂/g-C₃N₄ hybrids as an effective Z-scheme heterojunction photocatalyst, *Applied Surface Science*, 441 (2018) 1012-1023.
12. Faraji, M., Three-dimensional nanostructures of multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide/TiO₂ nanotubes for supercapacitor applications, *Applied Physics A*, 122 (2016) 697.
13. Liu, J., Li, J., Dai, M., Hu, Y., Cui, J., Wang, Y., Tan, H. H., Wu, Y., Photo-assisted synthesis of coaxial-structured polypyrrole/electrochemically hydrogenated