



Electrochemical Plating of Selenium Nanoparticles on Titanium Oxide Nanotubes Modified with Tungsten by Simultaneous Anodizing Method for Application in Solar Supercapacitors

H. Mohammadzadeh Aydisheh^{1*}, R. Rostami², M. M. Momeni Hamaneh³

1- Researcher in Chemistry, Imam Hossein University

2- Ph. D. Student of Chemistry, Tarbiat Modares University

3- Associate Professor of Chemistry, Isfahan University of Technology

Email: hosseinmohammadzadeh@ch.iut.ac.ir

Abstract

Solar Supercapacitors are electric storage systems that can be charged simultaneously by sunlight and an external current source. In this work, Titanium dioxide Nanotubes doped with tungsten were synthesized using a simultaneous Anodizing method. To enhance the conductivity and photoelectrochemical behavior of the synthesized electrode, Selenium Nanoparticles were electrochemically plated onto the electrode using cyclic voltammetry through various cycles. The electrochemical behavior of the synthesized photoelectrodes was studied in the presence of light and darkness using Cyclic voltammetry and Chronopotentiometry. The results showed that 30 cycles of electroplating exhibited better performance compared to other electrodes, achieving capacitances of 600 and 400 mF.cm⁻² under light and dark conditions, respectively, while retaining 93% of its initial capacity after 4000 cycles. Finally, the surface morphology and structure of the electrodes were analyzed using Fe-SEM, XRD and Contact angle techniques.

Received: 14 August 2024
Accepted: 5 November 2024
Page Number: 77-88

Keywords:

Solar Supercapacitor,
Titanium Dioxide
Nanotubes,
Tungsten,
Selenium,
Electrochemical
Anodizing

Please Cite this Article Using:

Mohammadzadeh Aydisheh, H., Rostami, R., & Momeni Hamaneh M. M. (2025). Electrochemical Plating of Selenium Nanoparticles on Titanium Oxide Nanotubes Modified with Tungsten by Simultaneous Anodizing Method for Application in Solar Supercapacitors. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(141), 77-88, [In Persian].



آبکاری الکتریکی نانوذرات سلنیوم بر روی نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح‌شده با تنگستن به روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان برای کاربرد در ابرخازن‌های خورشیدی

حسین محمدزاده آیدیشه^{۱*}، رضوان رستمی^۲، محمدمحسن مؤمنی هامانه^۳

۱- پژوهشگر رشته شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

۲- دانشجوی دکتری رشته شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشیار رشته شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

پیام نگار: hosseinmohammadzadeh@ch.iut.ac.ir

چکیده

ابرخازن‌های خورشیدی، سامانه‌های ذخیره‌کننده الکتریکی هستند که می‌توانند به‌طور هم‌زمان با نور خورشید و منبع جریان خارجی شارژ شوند. در این کار، با استفاده از روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان، نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید آرایش‌شده با تنگستن سنتز شده و سپس، به‌منظور بهبود هدایت و رفتار فوتوایی الکتروکاتالیزور، نانوذرات سلنیوم با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای طی چرخه‌های مختلف بر روی الکتروکاتالیزور مورد نظر آبکاری شد. رفتار الکتروشیمیایی فوتوالکتروکاتالیزورهای سنتز شده در حضور نور و تاریکی، با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل سنجی زمانی (کروئوپتانسیومتری) بررسی شد و نتایج نشان داد که ۳۰ چرخه آبکاری الکتریکی رفتار بهتری را نسبت به بقیه الکتروکاتالیزورها از خود نشان داد؛ به‌طوری‌که الکتروکاتالیزور مورد نظر توانست ظرفیت 600 mF.cm^{-2} و 400 را به ترتیب در حضور نور و تاریکی از خود نشان دهد و نیز 93% از ظرفیت اولیه خود را بعد از 4000 چرخه حفظ کند. در نهایت، ریخت‌شناسی سطحی و ساختار الکتروکاتالیزورهای سنتز شده با استفاده از روش‌های آنالیز XRD ، $Fe-SEM$ و $angle \text{ Contact}$ بررسی شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۵

شماره صفحات: ۷۷ تا ۸۸

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن خورشیدی، نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید، تنگستن، سلنیوم، آبکاری الکتریکی

* تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده علوم پایه، مرکز شیمی

استناد به مقاله:

محمدزاده آیدیشه، حسین، رستمی، رضوان، و مؤمنی هامانه، محمدمحسن. (۱۴۰۴). آبکاری الکتریکی نانوذرات سلنیوم بر روی نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح‌شده با تنگستن به روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان برای کاربرد در ابرخازن‌های خورشیدی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۴۱)، ۷۷-۸۸.

۱. مقدمه

افزایش جمعیت جهانی و استفاده بی‌رویه و نادرست از سوخت‌های فسیلی، آلودگی‌های زیست‌محیطی و کاهش منابع تجدیدناپذیر را به دنبال دارد. از این رو، استفاده از منابع تجدیدپذیر اهمیت یافته و توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱-۳]. از منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر می‌توان انرژی زمین‌گرمایی، انرژی برق‌آبی، انرژی جذرومد، انرژی بادی و انرژی خورشیدی را نام برد که از میان این‌ها، انرژی خورشیدی به دلیل در دسترس بودن، ارزانی و پایداری می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای تولید جریان الکتریکی باشد که معمولاً در این سامانه‌ها برای تولید جریان الکتریکی از پنل‌های خورشیدی استفاده می‌شود، اما پنل‌های خورشیدی فقط در طول روز قابل استفاده‌اند؛ یعنی با تابش نور خورشید جریان الکتریکی را تولید می‌کنند اما در طول شب و در تاریکی کارایی ندارند [۳-۹]. هم‌چنین، ذخیره‌کردن جریان الکتریسیته تولیدی، یکی دیگر از مشکلات پنل‌های خورشیدی است. بنابراین، به منظور حل این مشکلات باید این سامانه‌ها را با ابزارهای ذخیره‌کننده انرژی مثل ابرخازن‌ها ادغام کرد تا جریان تولیدی در این سامانه‌ها در ابرخازن ذخیره شود. این نوع از سامانه‌ها در کنار برتری‌های فراوان، کاستی‌هایی نیز دارند که می‌توان به حجم بزرگ محصول نهایی، گران‌قیمت بودن و عدم تطابق ولتاژ سلول خورشیدی با منبع ذخیره‌کننده اشاره کرد. بنابراین، طراحی و ساخت ابرخازنی که بتواند به‌طور هم‌زمان جریان الکتریکی را در خود تولید و ذخیره کند، بسیار مهم است و می‌تواند این کاستی‌ها را برطرف کند. معمولاً موادی که در این نوع ابرخازن‌ها به کار می‌رود، علاوه بر این که باید رفتار خازنی مطلوبی داشته باشد، باید خاصیت فوتوئی نیز از خود نشان دهد که بدین منظور، معمولاً از نانو ساختارهای اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها و سولفیدهای فلزی استفاده می‌شود [۹-۱۲]. بنابراین، در این کار با استفاده از روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید آرایش شده با تنگستن سنتز شد و سپس، به منظور بهبود هدایت و رفتار فوتوئی الکترود سنتز شده، نانوذرات سلنیوم به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای طی چرخه‌های مختلف روی الکترود مورد نظر، آبکاری الکتریکی شد و در نهایت، رفتار خازنی فوتوالکترودهای سنتز شده با روش‌های پتانسیل سنجی زمانی و ولتامتری چرخه‌ای در حضور نور و تاریکی بررسی شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

ورق تیتانیوم خالص (۰.۹۹٪)، نمک آمونیوم فلورید NH_4F (۰.۹۸٪)، اتیلن گلیکول $C_2H_6O_2$ (۰.۹۹٪)، اسید فلوریک HF (۰.۴۰٪)، اسید نیتریک HNO_3 (۰.۶۵٪)، سدیم تنگستات دوآبه $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (۰.۹۹٪) و سدیم سلنیت Na_2SeO_3 (۰.۹۹٪) مواد استفاده‌شونده در این کار بود که از شرکت مرک فراهم شد.

۲-۲ سنتز فوتوالکترود $WTiO_2$

به منظور سنتز نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید آرایش شده با تنگستن، از روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان استفاده شد. مطابق این روش، ابتدا ورقه تیتانیوم با ضخامت ۱ میلی‌متر در ابعاد ۲ در ۴ سانتی‌متر مربع برش داده شد و سپس، با سنباده به صورت یک‌دست و صیقلی درآمد. سپس، به مدت ۳۵ ثانیه در محلول اچ‌کننده (محلول شامل $HF:HNO_3:H_2O$ ترتیباً با نسبت حجمی ۵:۴:۱) برای از بین بردن لایه‌های اکسیدی و فعال‌سازی سطح قرار داده شد تا تمیز شود، در نهایت، ورقه‌های تیتانیوم آماده شده با آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شد. سپس، الکترود مورد نظر به قطب مثبت و ورقه پلاتین (حدود ۲۰ سانتی‌متر مربع) به قطب منفی منبع تغذیه تحت پتانسیل ۴۰ میلی‌ولت به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق وصل شد. هم‌چنین، محلول آبکاری، شامل: ۹۷ میلی‌لیتر $DMSO$ ، ۲ میلی‌لیتر HF و ۲ گرم 0.13 گرم سدیم تنگستات، ۱ میلی‌لیتر H_2O قرار گرفت. پس از اتمام فرایند اکسایش الکتریکی، الکترود اکسایش الکتریکی شده با آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شد. در آخر، الکترودهای مورد نظر به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در کوره حرارت داده شد تا تیتانیوم دی‌اکسید مورد نظر به صورت فاز آنا تاژ سنتز شود [۱۰].

۲-۳ سنتز فوتوالکترود $Se@WTiO_2$

برای سنتز الکترود $Se@WTiO_2$ ، سلنیوم بر روی سطح الکترود $WTiO_2$ با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای، آبکاری الکتریکی شد. به منظور انجام فرایند آبکاری الکتریکی از یک سامانه سه الکترودی - که شامل الکترود کار ($W-TiO_2$)، الکترود مرجع (نقره/نقره کلرید) و الکترود کمکی (ورقه پلاتین) بود - استفاده شد. هم‌چنین، محلول

دی‌اکسید آلایش شده با تنگستن را که سلنیوم روی آن آبکاری شده است (Se@W-TiO_2) نشان می‌دهد. شکل (۲-a) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به ورقه تیتانیوم خالی است؛ مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که ورقه تیتانیوم دارای سطحی صاف و بدون تخلخل است که مطابق شکل (۲-b)، تحت فرایند اکسایش الکتریکی به صورت ساختاری نانولوله‌ای با دهانه باز به صورت عمودی بر روی تیتانیوم با قطری حدود ۹۰-۱۲۰ نانومتر رشد کرده است. شکل (۲-c) تصاویر مربوط به W-TiO_2 را نشان می‌دهد که سلنیوم طی ۳۰ چرخه بر روی نانولوله‌های سنتز شده آبکاری شده است (الکترودهیینه)، مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که نانولوله‌ها در طی چرخه‌های مختلف آبکاری ساختار نانولوله‌ای خود را حفظ کرده و از بین نرفته‌اند و لایه‌ای از نانوذرات سلنیوم روی سطح آن‌ها نشسته است. همچنین، شکل (۲-d) تصاویر مربوط به ۵۰ چرخه آبکاری سلنیوم را روی نانولوله‌ها نشان می‌دهد. از شکل پیدا است که با افزایش زمان آبکاری ضخامت دیواره نانولوله‌ها، به دلیل رسوب بیشتر سلنیوم افزایش یافته است که این افزایش ضخامت روی نانولوله‌ها موجب اشغال دهانه آن‌ها می‌شود و در نهایت، موجب مسدود شدن آن‌ها و کاهش نفوذ یون‌ها به قسمت‌های داخلی نانولوله‌ها می‌شود.

آبکاری شامل ۰/۱۲ مولار سدیم سلنیت حل شده در ۳۰ میلی‌لیتر محلول اسید سولفریک یک مولار بود. آبکاری الکتریکی به کمک روش ولتاژمتری چرخه‌ای در سرعت روبش ۳۰ mV/s در محدوده ولتاژ ۰/۳ - تا ۰/۵ ولت در طی چرخه‌های مختلف آبکاری ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ انجام شد و در نهایت، بعد از اتمام آبکاری الکتریکی، فیلم‌های سنتز شده با آب مقطر شست‌وشو و در دمای محیط خشک شد (شکل (۱)).

۳. بحث و نتایج

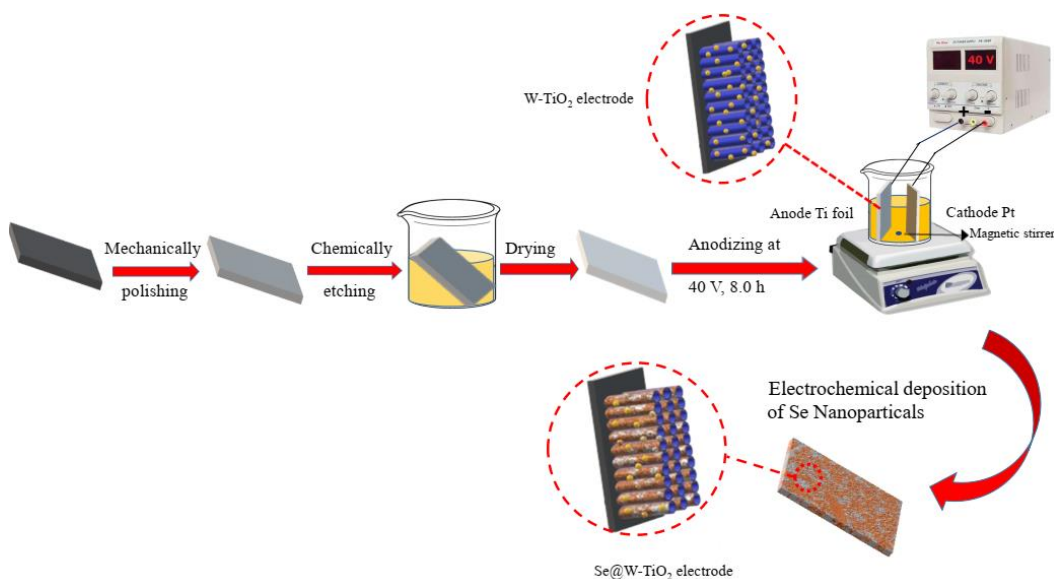
۳-۱-۳ آزمون‌های شناسایی

روش‌های میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) و الگوی پراش (XRD) برای بررسی ریخت‌شناسی سطحی، ساختار و فاز بلوری و همچنین، ترکیب عناصر موجود در نانوساختارهای سنتز شده استفاده شد.

۳-۱-۳ بررسی ریخت‌شناسی سطحی الکترودهی سنتز شده با

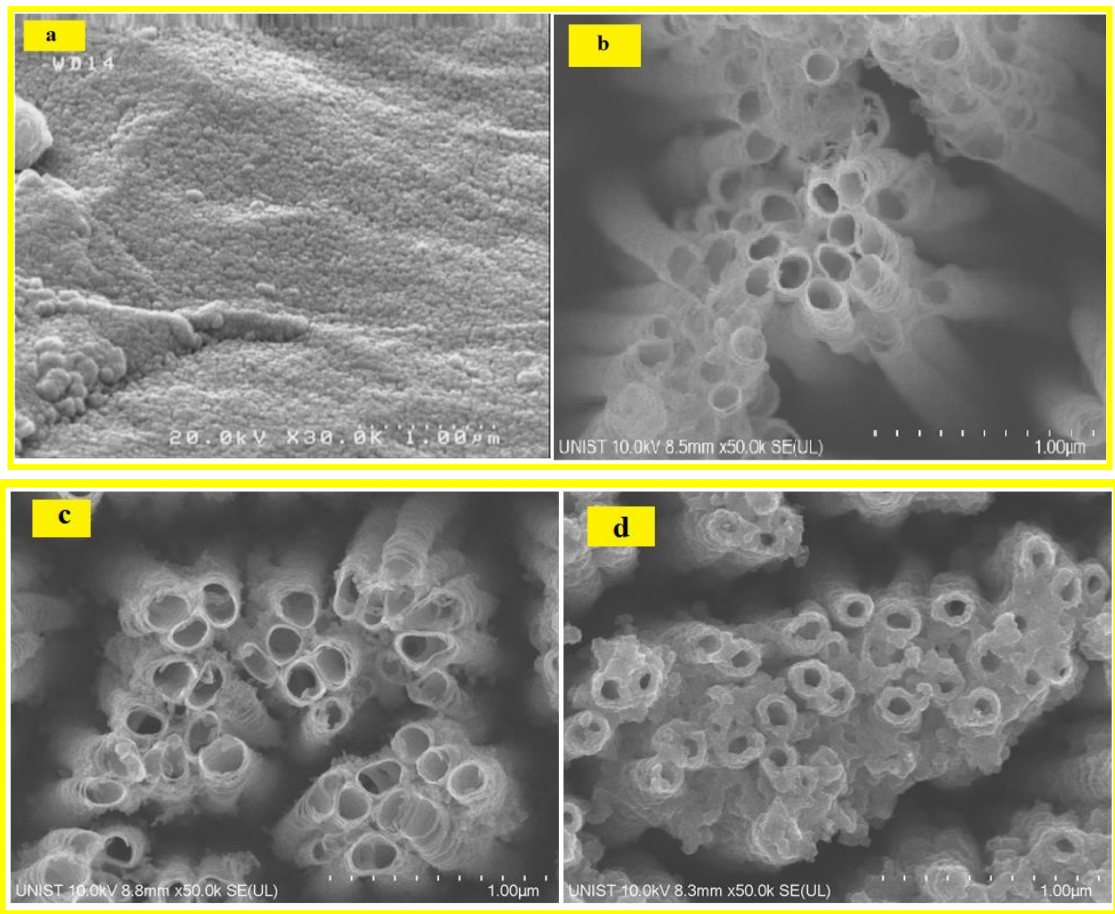
میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به الکترودهی ورقه تیتانیوم اکسایش الکتریکی نشده (Ti)، نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید اکسایش الکتریکی شده (TiO_2) و نانولوله‌های تیتانیوم



شکل ۱. شمای مربوط به سنتز فوتوالکترودهی Se@W-TiO_2 .

Figure 1. Schematic of Se@W-TiO_2 photoelectrode synthesis.



شکل ۲. تصاویر FE-SEM مربوط به (a) ورقه تیتانیوم اکسایش الکتریکی نشده (b) ورقه اکسایش الکتریکی شده (c) نمونه بهینه با ۳۰ چرخه آبکاری (d) نمونه بهینه با ۵۰ چرخه آبکاری.

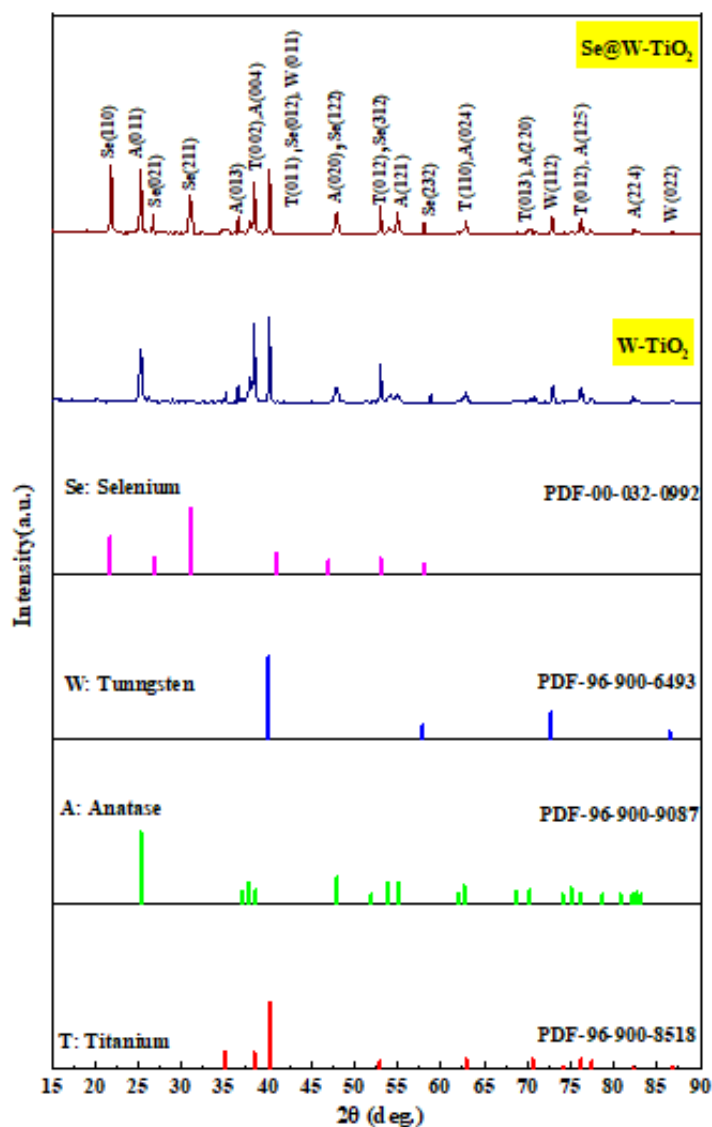
Figure 2. FE-SEM images of (a) Unanodized Titanium sheet (b) Anodized Titanium sheet (c) Optimal sample with 30 plating cycles (d) Optimal sample with 50 plating cycles.

9087). نشان می‌دهد که نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم قبل از عملیات حرارتی بی‌شکل هستند، که بر اثر حرارت‌دهی در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به صورت فاز بلوری آناتاز تبدیل شده‌اند. همچنین، پیک‌های ظاهر شده در ۲θ های ۴۰، ۵۷ و ۷۲ درجه مربوط به صفحات (۰۱۱)، (۰۲۲) و (۱۱۲) ساختار تنگستن است (Card No.96-900-6493 JCPDS) و در نهایت، در طیف مربوط به سلنیوم پیک‌های اصلی ظاهر شده در ۲۳، ۲۶ و ۳۱° مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۰۲۱) و (۲۱۱) است. علاوه بر این، پیک‌های کم‌شدت در مقادیر ۲θ های ۴۱/۴، ۴۷، ۵۳ و ۵۸° ظاهر شده که مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۱۲)، (۱۲۲)، (۳۱۲) و (۲۳۲) فاز هگزاگونال سلنیوم است (JCPDS Card No.00-083-2437).

۳-۱-۲ تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس^۱

به منظور بررسی ساختار بلوری و فازی مواد سنتز شده از طیف‌سنجی پرتو ایکس استفاده شد. شکل (۳) طیف مربوط به الکتروده‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل، پیک‌های مربوط به Ti، TiO₂، تنگستن و سلنیوم در ساختار نمونه قابل مشاهده است. پیک‌های شاخص ظاهر شده در ۲θ های ۳۵، ۳۶ و ۴۰ درجه مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۱۱) و (۰۱۲) فلز تیتانیوم- که به عنوان بستر استفاده شده- قابل مشاهده است (JCPDS Card No.96-900-8518). همچنین، پیک‌های غالب ظاهر شده در ۲θ های ۲۵، ۳۶/۹، ۴۸، ۵۳ و ۵۵ درجه که مربوط به صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۰۴)، (۰۲۰)، (۰۱۵) و (۱۲۱) فاز آناتاز TiO₂ است (JCPDS Card No.96-900-)

1. X-Ray Diffraction (XRD)



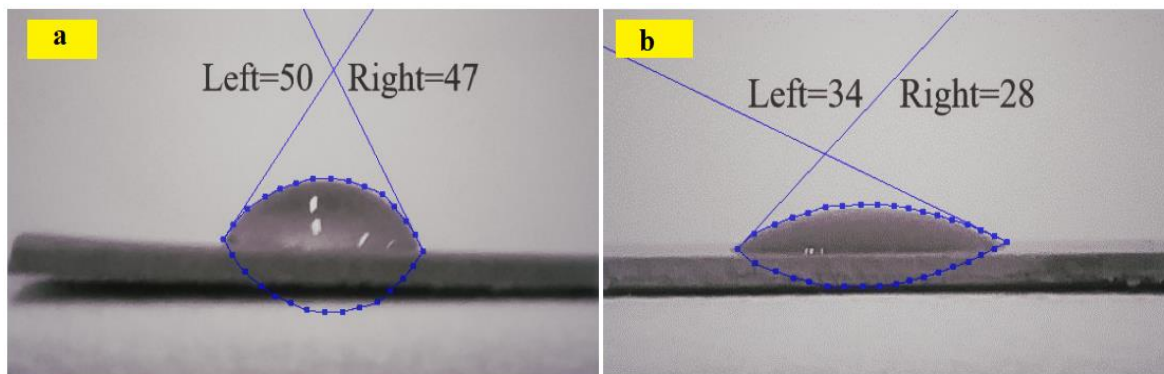
شکل ۳. نتایج طیف‌سنجی XRD مربوط به الکترودهای $W\text{TiO}_2$ و $\text{Se}@W\text{TiO}_2$.
 Figure 3. XRD spectroscopy results of $W\text{TiO}_2$ and $\text{Se}@W\text{TiO}_2$ electrodes.

۴. ترشوندگی یا زاویه تماس^۱

شرایطی هرچه زاویه تماس کمتر باشد، نمونه تخلخل و مساحت سطح بیشتری دارد و در نتیجه، دارای ظرفیت بیشتری است. شکل (۴) زاویه تماس مربوط به ورقه تیتانیوم اکسایش الکتریکی نشده با تیتانیوم دی‌اکسید اکسایش الکتریکی شده را نشان می‌دهد. از شکل پیدا است که زاویه تماس الکترود اکسایش الکتریکی شده ۳۶/۵ و برای ورقه تیتانیوم خالی ۷۰ است که نشان می‌دهد تحت فرایند اکسایش الکتریکی و سنتز نانولوله‌ها، مساحت سطح به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است.

تخلخل و مساحت سطح بالای مواد استفاده‌شونده در ساختار ابرخازن‌ها تأثیر مهمی در افزایش ظرفیت و بهبود رفتار آن‌ها دارد؛ به‌طوری‌که هر چقدر تخلخل و مساحت سطح بیشتر باشد، میزان ترشوندگی و آب‌دوستی الکترود افزایش می‌یابد و یون‌های بیشتری در سطح الکترود ذخیره می‌شود. در نتیجه، بر تبادل یون بین الکترود و الکترولیت افزوده و در نتیجه، ظرفیت ابرخازنی بیشتر می‌شود. معمولاً به‌منظور بررسی رفتار آب‌دوستی الکترودها از زاویه تماس یک قطره آب با سطح الکترود استفاده می‌شود که تحت چنین

1. Contact Angle



شکل ۴. زاویه تماس مربوط به (a) ورقه تیتانیوم اکسایش الکتریکی نشده (b) ورقه تیتانیوم اکسایش الکتریکی شده.

Figure 4. Contact angle corresponding to (a) Unanodized Titanium sheet (b) Anodized Titanium sheet.

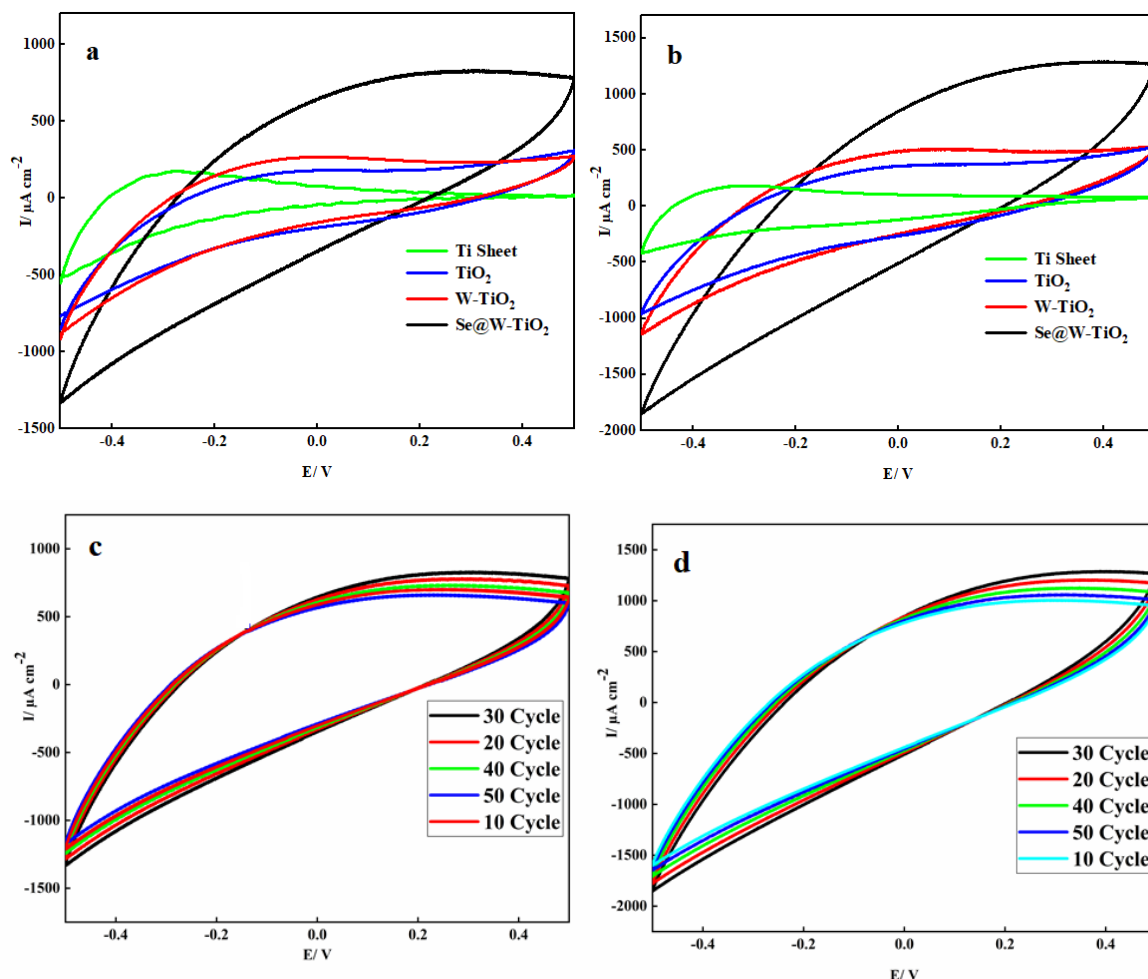
دی‌اکسید آلایش شده با تنگستن را در محلول الکترولیت ۶ مولار لیتیم کلراید در سرعت اسکن 100 mV/s و با محدوده پتانسیل ۱ ولت در تاریکی و زیر تابش نور نشان می‌دهد. طبق شکل می‌توان مشاهده کرد که مساحت سطح زیر نمودار و به تبع آن ظرفیت فوتوالکترود WTiO_2 مطابق رابطه ۱ نسبت به فوتوالکترودهای ورقه تیتانیوم و نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید در حضور نور و تاریکی مقداری بیشتری است. هم‌چنین، براساس شکل می‌توان گفت که نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده دارای مساحت سطح زیر منحنی و ظرفیت بیشتری نسبت به ورقه تیتانیوم خالی هستند که نشان می‌دهد وجود ساختار نانولوله‌ای موجب افزایش تخلل در سطح الکتروود و در نتیجه، باعث می‌شود که یون‌های بیشتری در سطح الکتروود انباشته شود که این انباشتگی یون‌ها موجب افزایش ظرفیت الکتروود مورد نظر می‌شود. هم‌چنین، شکل‌های (c,d- Δ) نیز منحنی مربوط به الکتروود WTiO_2 را نشان می‌دهند که نانوذرات سلنیوم در چرخه‌های مختلف روی آن آبکاری شده است. چنان‌که از شکل پیدا است در ۳۰ چرخه آبکاری الکتروود مورد نظر دارای مساحت سطح و ظرفیت بیشتری نسبت به بقیه الکتروودها است؛ به طوری که، در تعداد چرخه‌های کم مقدار ماده فعال کمتری روی الکتروود می‌نشیند و در تعداد چرخه‌های بالا مقدار ماده فعال بیشتری روی نانولوله‌ها می‌نشیند و در نتیجه، نانولوله‌ها با ماده فعال پر می‌شوند و میزان تخلل و سطح تماس الکتروود با الکترولیت کاهش می‌یابد. هم‌چنین، مطابق شکل می‌توان گفت که ظرفیت ویژه الکتروودهای Se@WTiO_2 نسبت به WTiO_2 بیشتر است که نشان می‌دهد اثر هم‌افزایی نانوذرات تنگستن به همراه سلنیوم، موجب

۵. بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای سنتز شده

به منظور بررسی عملکرد فوتوالکترودهای سنتز شده، خواص الکتروشیمیایی الکتروودهای مورد نظر با استفاده از روش‌های پتانسیل‌سنجی زمانی و ولتامتری چرخه‌ای در یک سامانه سه‌الکترودی متشکل از الکتروود کار (الکتروودهای سنتز شده)، الکتروود کمکی (ورقه پلاتین) و الکتروود مرجع (نقره/نقره کلرید) مطالعه شد. هم‌چنین، از منبع نور زنون ۳۵ وات به عنوان شبیه‌ساز نور خورشید برای مطالعه رفتار فوتووی الکتروودها استفاده شده است. در واقع، در روش پتانسیومتری، برای انجام واکنش الکتروودی از شدت جریان ثابت استفاده می‌شود و با عبور جریان الکتریکی از الکتروود کار و انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح الکتروود، مقدار غلظت گونه‌های الکتروولیز شونده کم می‌شود و غلظت محصولات افزایش می‌یابد و چون پتانسیل الکتروود وابسته به غلظت گونه‌ها است، بنابراین، با گذر زمان مقدار پتانسیل الکتروود نیز تغییر می‌کند. از این رو، در روش‌های پتانسیوستاتی، برای بررسی فرایندهایی که در سطح الکتروود رخ می‌دهد، تغییرات پتانسیل الکتروود را نسبت به زمان بررسی می‌کنند. هم‌چنین، روش ولتامتری چرخه‌ای، شامل روبش خطی پتانسیل الکتروود کار است که در طول روبش پتانسیل، پتانسیومتر جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه می‌گیرد و نمودار به دست آمده، حاصل شدت جریان بر حسب پتانسیل است.

۵-۱ بررسی نتایج ولتامتری چرخه‌ای الکتروودهای سنتز شده

شکل (a,b- Δ) نمودار ولتامتری چرخه‌ای فوتوالکترودهای ورقه تیتانیوم، نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید و نانولوله‌های تیتانیوم



شکل ۵. منحنی ولتامتری مربوط به (a) الکترودهای سنتز شده در تاریکی (b) الکترودهای سنتز شده در روشنایی. (c) زمان‌های مختلف آبکاری در تاریکی (d) زمان‌های مختلف آبکاری در حضور نور.

Figure 5. Voltametric curve related to (a) Electrodes synthesized in the dark (b) Electrodes synthesized in the light (c) Different plating times in the dark (d) Different plating times in the light.

20 mV.s^{-1} در محدوده پتانسیل بین -0.5 تا 0.5 در حضور نور و تاریکی به ترتیب ظرفیت 230 و 140 را از خود نشان دهد که نشان از عملکرد مطلوب الکترود سنتز شده در حضور نور است.

۲-۵ بررسی نتایج پتانسیل سنجی زمانی الکترودهای

سنتز شده

شکل (۶-a,b) منحنی پتانسیل سنجی زمانی فوتوالکترودهای ورقه تیتانیوم، نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید و نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید آرایش شده با تنگستن را در سامانه سه‌الکترودی در تاریکی و در حضور نور نشان می‌دهد. از شکل می‌توان مشاهده کرد که نمودار مربوط به فوتوالکترود WTiO_2 در حضور نور و تاریکی دارای

بهبود رفتار خازنی و خاصیت فوتویی الکترود Se@WTiO_2 نسبت به بقیه الکترودها در حضور نور و تاریکی می‌شود. ظرفیت خازنی محاسبه شده از ولتامتری چرخه‌ای که وابسته به مساحت سطح زیر منحنی است، از رابطه (۱) به دست می‌آید [۱۲، ۱۳]:

$$C_s = \frac{\int I dV}{A \nu \Delta V} \quad (1)$$

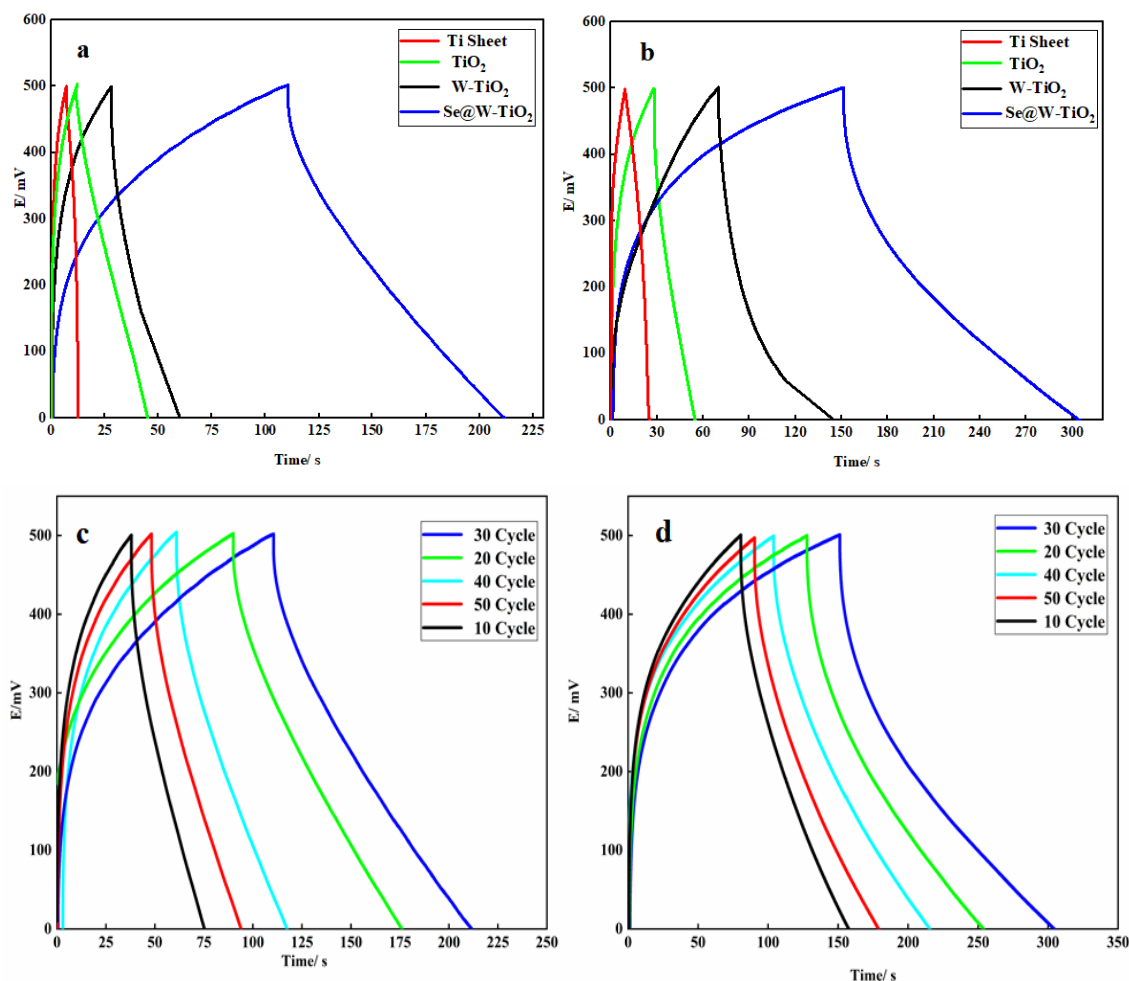
که در آن C_s ظرفیت ویژه فیلم بر حسب (mF.cm^{-2}) ، A مساحت فیلم بر حسب (cm^2) ، ν سرعت روبش بر حسب (mV s^{-1}) ، I جریان بر حسب (A) ، ΔV پنجره پتانسیل منحنی CV بر حسب (V) است. به طوری که الکترود Se@WTiO_2 توانست در سرعت روبش ثابت

فوتوالکترود بهینه Se@WTiO_2 در تاریکی 400 mF.cm^{-2} که در حضور نور این مقدار ظرفیت به 600 mF.cm^{-2} می‌رسد که این افزایش $1/5$ برابری نشان‌دهنده حساسیت به نور بیشتر این فوتوالکترود سنتز شده است. ظرفیت ویژه از روی منحنی پتانسیل سنجی زمانی طبق رابطه (۲) حساب می‌شود [۱۶-۱۴]:

$$C_{sp} = \frac{I \cdot \Delta t}{A \cdot \Delta V} \quad (2)$$

که I جریان ثابت دشارژ برحسب (mA)، Δt زمان دشارژ برحسب (s)، ΔV اختلاف ولتاژ بین بالاترین و پایین‌ترین پتانسیل برحسب (V) و A مساحت الکترود برحسب (cm^2) است.

ظرفیت بیشتری نسبت به ورقه تیتانیوم و نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید است که این افزایش - چنان که در قسمت مربوطه منحنی ولتامتری چرخه‌ای نیز مطرح شد - ناشی از افزایش مساحت سطح الکترود ناشی از فرایند اکسایش الکتریکی ورق تیتانیوم دی‌اکسید و همچنین، آلیش تنگستن است؛ به طوری که، طبق رابطه (۲) در حضور نور و تاریکی دارای ظرفیت بیشتری است. هم‌چنین، شکل‌های (c,d-۶) نیز منحنی مربوطه چرخه‌های مختلف آباری سلنیوم را نشان می‌دهند که مطابق شکل و با محاسبه ظرفیت‌ها می‌توان مشاهده کرد که در ۳۰ چرخه آباری سلنیوم، ظرفیت آن به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. هم‌چنین، با قرار گرفتن در معرض نور نیز خاصیت فوتویی و ظرفیت بیشتری نسبت به بقیه چرخه‌ها نشان می‌دهد. طبق رابطه ۲ مقدار ظرفیت به دست آمده برای

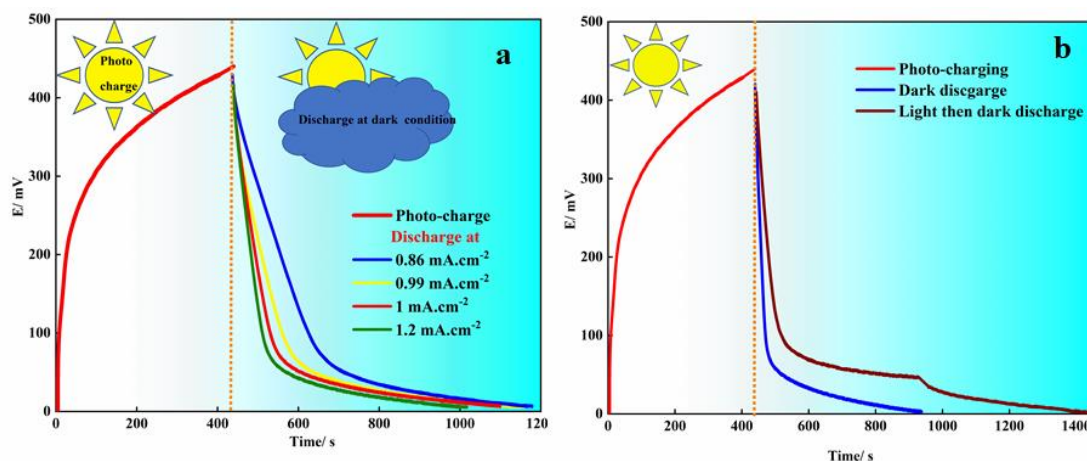


شکل ۶. منحنی پتانسیل‌سنجی زمانی مربوط به (a) الکترودهای سنتز شده در تاریکی (b) الکترودهای سنتز شده در روشنایی (c) زمان‌های مختلف آباری در تاریکی (d) زمان‌های مختلف آباری در حضور نور.

Figure 6. Chronopotentiometric curve related to (a) electrodes synthesized in the dark (b) electrodes synthesized in the light (c) different plating times in the dark (d) different plating times in the light.

جریان 0.86 mA.cm^{-2} برابر 716 mF.cm^{-2} و وقتی چگالی جریان به $1/2 \text{ mA.cm}^{-2}$ افزایش می‌یابد مقدار ظرفیت به 666 mF.cm^{-2} می‌رسد. شکل (۷-ب) تأثیر تابش نور بر زمان دشارژ را نشان می‌دهد، به طوری که، نمونه یکبار در تاریکی دشارژ شده و بار دیگر، ابتدا در حضور نور و بعد در تاریکی دشارژ شده‌است که مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که وقتی الکتروود در حضور نور دشارژ می‌شود مدت زمان دشارژ از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ ثانیه افزایش می‌یابد که نشان از عملکرد بهتر الکتروود سنتز شده‌است.

همچنین، به منظور نشان دادن عملکرد نوری فوتوالکتروود بهینه Se@WTiO_2 ، الکتروود مورد نظر را تنها در حضور نور و بدون اعمال جریان خارجی شارژ کردیم و سپس، در تاریکی و چگالی جریان‌های مختلف تخلیه کردیم. شکل (۷-ا) منحنی‌های شارژ نوری مربوط به فوتوالکتروود Se@WTiO_2 را نشان می‌دهد که در مدت زمان ۴۳۰ ثانیه تنها در حضور نور شارژ شده و ولتاژ آن به ۴۵۰ میلی‌ولت رسیده و سپس، فرایندهای دشارژ آن در تاریکی و در چگالی جریان‌های مختلف از محدوده 0.86 mA.cm^{-2} تا $1/2$ انجام گرفته‌است. مطابق شکل، مقدار ظرفیت الکتروود در چگالی



شکل ۷. منحنی پتانسیل‌سنجی زمانی (a) فوتوشارژ در حضور نور و دشارژی در تاریکی (b) فوتوشارژ در حضور نور و دشارژی در حضور نور و تاریکی.

Figure 7. Chronopotentiometric curve (a) photo charge in the presence of light and discharge in the dark (b) photo charge in the presence of light and discharge in the presence of light and darkness.

جدول ۱. مقایسه نتایج الکتروشیمیایی این کار با سایر کارهای انجام شده.

Table 1. The electrochemical performance comparison of our results with other works.

Material	Electrolyte	Specific capacitance	Stability (cycle)	Reference
TiO ₂ nanotubes	1.2 M LiPF ₆	5.12 mF/cm ² at 100 $\mu\text{A/cm}^2$	88% (250)	17
TiO ₂ -activated carbon	0.1 N Na ₂ SO ₄	92 F/g at 5 mV/s	89% (5000)	18
TiO ₂ NFs	1.0 M Li ₂ S ₂ O ₄	75 F/g at 1 mA/g	95% (5000)	19
BCG-TiO ₂	1.0 M H ₂ SO ₄	250.8 F/g at 2 A/g	84.4% (100)	20
TiO ₂ nanorod/MnO ₂	1.0 M Na ₂ SO ₄	34.79 mF/cm ² at 5.0 mV/s	91% (1000)	21
TiO ₂ -V ₂ O ₅	0.1 M HClO ₄	220 F/g	70% (500)	22
WO ₃ /TiO ₂	1.0 M H ₂ SO ₄	625 F/g at 1.0 A/g	97.98% (2000)	23
TiO ₂ /C ₃ N ₄	2.0 M KOH	125.1 F/g at 1.0 A/g	100% (1000)	24
Se@ W-TiO ₂	6.0 M LiCl	600 mF/cm ² at 3.0 mA.cm ⁻²	93% (4000)	This work

WTiO₂ عملکرد بهتری را از خود نشان می‌دهد. هم‌چنین، در طی چرخه‌های مختلف آبکاری سلنیوم از ۱۰ چرخه تا ۵۰ چرخه آبکاری، الکتروود سنتز شده در ۳۰ چرخه آبکاری دارای عملکرد و ظرفیت بیشتری در حضور نور و تاریکی است؛ به طوری که در تعداد چرخه‌های آبکاری کم (۲۰-۱۰)، مقدار سلنیوم کمتری روی الکتروود WTiO₂ نشست است و الکترودهای مورد نظر دارای ظرفیت و عملکرد خازنی کمتری است و در تعداد چرخه‌های بیشتر هم، مقدار ماده ترسیب شده روی نانولوله‌ها بیشتر شده؛ در نتیجه میزان تخلخل سطح الکتروود کمتر شده و ظرفیت دوباره کم شده است. بنابراین، الکتروود Se@WTiO₂ (۳۰ چرخه آبکاری) توانست ظرفیت ۶۰۰ و ۴۰۰ میلی‌فاراد بر سانتی‌متر مربع را به ترتیب در حضور نور و تاریکی از خود نشان دهد و ۹۳٪ از ظرفیت اولیه‌اش را بعد از ۴۰۰۰ چرخه حفظ کند.

مراجع

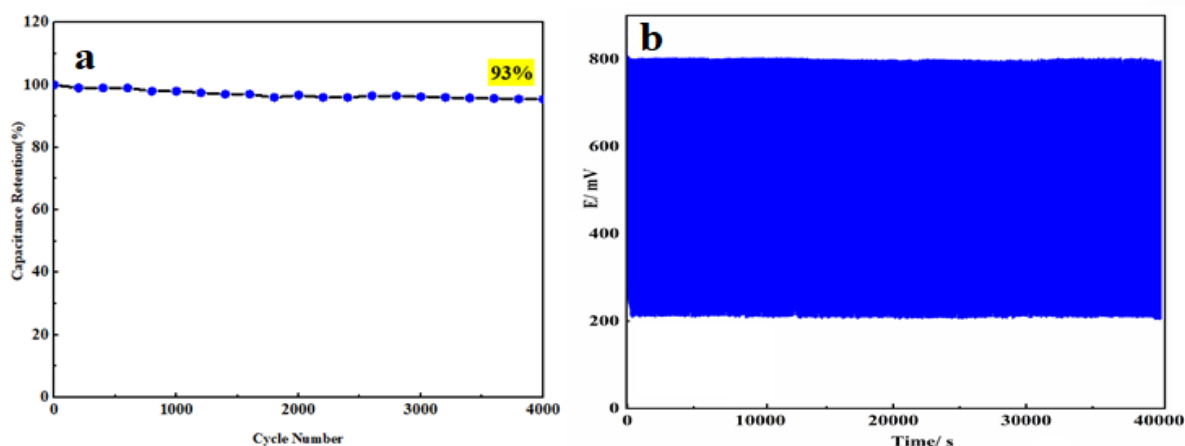
- [1] Hosenuzzaman, M., Rahim, N. A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A. A., & Nahar, A. (2015). Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renewable and sustainable energy reviews*, 41, 284-297.
- [2] Kannan, N., & Vakeesan, D. (2016). Solar energy for future world:-A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 62, 1092-1105.
- [3] Yaldagard, M. (2023). Factors Affecting the Electrochemical Activity of Catalyst Layer and Performance of Polymer Fuel Cell.

۶. پایداری چرخه‌ای فوتوالکتروود Se@WTiO₂

یکی از مهم‌ترین مشخصه‌ها برای یک ابرخازن، پایداری چرخه‌ای و طول عمر آن‌ها است، به طوری که ابرخازن‌هایی که طول عمر بیشتری دارند از نظر اقتصادی به صرفه و قابل تجاری‌سازی‌اند و در سامانه‌هایی که نیاز به یک سامانه ذخیره‌کننده انرژی با طول عمر بالا است، به کار می‌روند. معمولاً به منظور بررسی پایداری چرخه‌ای سامانه‌های ابرخازنی از روش پتانسیل‌سنجی زمانی استفاده می‌شود. شکل (۹) منحنی پایداری چرخه‌ای فوتوالکتروود Se@WTiO₂ چگالی جریان ۲/۸ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع را در دمای اتاق نشان می‌دهد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که فوتوالکتروود توانسته است بعد از ۴۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ ۹۳٪ از ظرفیت اولیه خود را حفظ کند.

۷. نتیجه‌گیری

به منظور سنتز فوتوالکتروود Se@WTiO₂ ابتدا با استفاده از روش اکسایش الکتریکی هم‌زمان الکتروود WTiO₂ سنتز شد و سپس، با آبکاری الکتریکی نانوذرات سلنیوم روی الکتروود WTiO₂ طی چرخه‌های مختلف با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای با در نظر گرفتن رفتار الکتروشیمیایی و خاصیت فوتوئیدی، الکتروود Se@WTiO₂ تهیه شد. رفتار فوتوالکتروشیمیایی الکتروودهای سنتز شده با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل‌سنجی زمانی در حضور نور و تاریکی مطالعه شد. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که الکتروود Se@WTiO₂ نسبت به الکتروودهای TiO₂



شکل ۸. (a) منحنی پایداری چرخه‌ای مربوط به فوتوالکتروود بعد از ۴۰۰۰ چرخه (b) شکل واقعی تعداد چرخه‌ها.

Figure 8. (a) Cyclic stability curve of the photoelectrode after 4000 cycles (b) the actual number of cycles.

- [4] Kalantari, K., & Asgari, E. (2023). Synthesis of ZnO-ZnS Nanocomposite and its Application in Photocatalytic Degradation of Direct Red 80 Dye. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 98-109, [In Persian].
- [5] Rahman, M. M. (2024). A Comprehensive Review on Perovskite Solar Cells Integrated Photo-supercapacitors and Perovskites-Based Electrochemical Supercapacitors. *The Chemical Record*, 24(1), e202300183.
- [6] Kumar, B. A., Ran, F., Maram, P. S., & Sangaraju, S. (2024). Progressive horizons of energy generation and storage: Nook and cranny of photo-supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 97, 112876.
- [7] Zohdi, S. H., & Mansouri, S. (2023). Modeling and Optimization of Selectivity and Activity of Co/Al₂O₃ Catalyst in the Fischer Tropsch Synthesis. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 26-38, [In Persian].
- [8] Kumar, B. A., Ran, F., Maram, P. S., & Sangaraju, S. (2024). Progressive horizons of energy generation and storage: Nook and cranny of photo-supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 97, 112876.
- [9] Aydisheh, H. M., & Momeni, M. M. (2023). Photoelectrodes based on selenium-polypyrrole-vanadium pentoxide nanowire films for high-performance lightweight symmetric photo-supercapacitors: A flexible photo-rechargeable electrical energy storage device. *Electrochimica Acta*, 467, 143066.
- [10] Altaf, C. T., Colak, T. O., Rostas, A. M., Mihet, M., Lazar, M. D., Iatsunskyi, I., ... & Sankir, N. D. (2023). GO/ZnO-based all-solid-state photo-supercapacitors: Effect of GO: ZnO ratio on composite properties and device performance. *Journal of Energy Storage*, 68, 107694.
- [11] Bagheri, N., Aghaei, A., Ghotbi, M. Y., Marzbanrad, E., Vlachopoulos, N., Häggman, L., ... & Kulesza, P. J. (2014). Combination of asymmetric supercapacitor utilizing activated carbon and nickel oxide with cobalt polypyridyl-based dye-sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 143, 390-397.
- [12] Popoola, I. K., Gondal, M. A., Popoola, A., Oloore, L. E., & Younas, M. (2023). Inorganic perovskite photo-assisted supercapacitor for single device energy harvesting and storage applications. *Journal of Energy Storage*, 73, 108828.
- [13] Momeni, M. M., Aydisheh, H. M., & Lee, B. K. (2022). Effectiveness of MnO₂ and V₂O₅ deposition on light fostered supercapacitor performance of WTiO₂ nanotube: novel electrodes for photo-assisted supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 450, 137941.
- [14] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- [15] Ramirez, F. C. R., Ramakrishnan, P., Flores-Payag, Z. P., Shanmugam, S., & Binag, C. A. (2017). Polyaniline and carbon nanotube coated pineapple-polyester blended fabric composites as electrodes for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 230, 65-72.
- [16] Isacfranklin, M., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Velauthapillai, D., Pannipara, M., & Al-Sehemi, A. G. (2021). Superior supercapacitive performance of Cu₂MnSn₄ asymmetric devices. *Nanoscale Advances*, 3(2), 486-498.
- [17] Ahmed, F., Pervez, S. A., Aljaafari, A., Alshoaibi, A., Abuhimd, H., Oh, J., & Koo, B. H. (2019). Fabrication of TiO₂-nanotube-array-based supercapacitors. *Micromachines*, 10(11), 742.
- [18] Selvakumar, M., & Bhat, D. K. (2012). Microwave synthesized nanostructured TiO₂-activated carbon composite electrodes for supercapacitor. *Applied Surface Science*, 263, 236-241.
- [19] Kuchi, C., Narayana, A. L., Hussain, O. M., & Reddy, P. S. (2020). Electrospun TiO₂ nanofiber electrodes for high performance supercapacitors. *Materials Research Express*, 7(1), 015098.
- [20] Jiang, L., Ren, Z., Chen, S., Zhang, Q., Lu, X., Zhang, H., & Wan, G. (2018). Bio-derived three-dimensional hierarchical carbon-graphene-TiO₂ as electrode for supercapacitors. *Scientific reports*, 8(1), 4412.
- [21] Zhang, L., Song, Q., Wang, C., Liu, X., Jiang, X., & Gong, J. (2020). The electrode materials of supercapacitor based on TiO₂ nanorod/MnO₂ ultrathin nanosheet core/shell arrays. *Journal of Nanomaterials*, 2020(1), 6642236.
- [22] Yang, Y., Kim, D., Yang, M., & Schmuki, P. (2011). Vertically aligned mixed V₂O₅-TiO₂ nanotube arrays for supercapacitor applications. *Chemical Communications*, 47(27), 7746-7748.
- [23] Hai, Z., Akbari, M. K., Xue, C., Xu, H., Solano, E., Detavernier, C., ... & Zhuiykov, S. (2017). Atomically-thin WO₃/TiO₂ heterojunction for supercapacitor electrodes developed by atomic layer deposition. *Composites Communications*, 5, 31-35.
- [24] Zhao, Y., Xu, L., Huang, S., Bao, J., Qiu, J., Lian, J., ... & Li, H. (2017). Facile preparation of TiO₂/C₃N₄ hybrid materials with enhanced capacitive properties for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 178-185.