

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINIERIE CHIMICA
SPECIALIZAREA CHIMIE ANORGANICĂ**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Material de electrod pe bază de ZnO
cu caracteristici controlabile pentru
aplicații în supercapacitori**

**Conducător științific
Prof dr. Anca Silvestru**

*Absolvent
Ana Varadi*

Cuprins

Lista de abrevieri	1
1 Introducere	3
2 Materiale semiconductoare pe bază de oxizi metalici. Studiu de literatură	6
2.1 Generalități	6
2.2 Metode de sinteză a pulberilor folosite ca material de electrod în supercapacitori	7
2.2.1 Metoda hidrotermală	8
2.2.2 Metoda precipitării	10
2.2.3 Metoda sol-gel	10
2.2.4 Metoda microemulsiei	12
2.2.5 Dopajul nanostructurilor de ZnO	13
2.2.6 Decorarea structurilor de carbon cu oxid de zinc	15
2.3 Metode de caracterizare	15
2.3.1 Difrakția de raze X	15
2.3.2 Microscopie electronică	19
2.3.3 Analiza BET	20
2.3.4 Spectroscopia Raman	20
2.3.5 Spectroscopia UV-Vis	22
2.3.6 Fotoluminescență	22
2.3.7 Rezonanță electronică de spin	23
2.3.8 Proprietăți electrochimice	24
2.4 Aplicații	27
3 Contribuții originale	29
3.1 Nanoparticule de ZnO având diferite morfologii folosite ca material de electrod în SC	29
3.1.1 Introducere	29
3.1.2 Rezultate și discuții	30
3.1.3 Concluzii	49
3.2 Influența dopajului cu Ceriu asupra proprietăților supercapacitive ale ZnO-nanoflori	50
3.2.1 Introducere	50
3.2.2 Rezultate și discuții	51
3.2.3 Concluzii	71
3.3 Nanocompozite pe bază de g-C ₃ N ₄ -ZnO:Cu aplicate în supercapacitori	73
3.3.1 Introducere	73
3.3.2 Rezultate și discuții	74
3.3.3 Concluzii	91

4 Parte experimentală	93
4.1 Echipamente și precursori	93
4.2 Obținerea pulberilor pe bază de ZnO folosite în acest studiu	95
4.2.1 ZnO cu morfologie alungită (ZnO-NR)	95
4.2.2 ZnO cu morfologie hexagonală (ZnO-Hexa), piramidală (ZnO-NP) și conică (ZnO-NB)	96
4.2.3 ZnO cu morfologie de nanoflori (NF)	97
4.2.4 Dopajul ZnO-NF cu ioni de ceriu sau ioni de cupru	97
4.2.5 Adăugarea ZnO:Cu pe structura de carbon g-C ₃ N ₄	98
5 Concluzii generale	100
Bibliografie	102
A Apendice	128

Introducere

Odată cu progresul tehnologic, cererea de energie electrică a atins niveluri fără precedent. Această creștere continuă a consumului se confruntă, însă, cu disponibilitatea limitată a surselor tradiționale de energie. În prezent, majoritatea energiei electrice utilizate în societatea modernă provine din combustibili fosili, uleiuri sau gaze naturale, resurse care din păcate sunt epuizabile și finite. Un alt dezavantaj al utilizării excesive a combustibililor fosili e reprezentat de efectele adverse majore asupra mediului. Arderea cărbunelui, petrolului și gazelor naturale conduce la emisii mari de dioxid de carbon (CO_2) și alte gaze cu efect de seră, contribuind semnificativ la schimbările climatice. În plus, poluarea aerului și a apei, pierderea biodiversității și degradarea solurilor sunt consecințe directe ale extracției și utilizării combustibililor fosili. Pe de altă parte, există și resurse de energie electrică inepuizabile și în consecință infinite, dar care sunt insuficient explorate și utilizate. Fiind reprezentate de energia solară, eoliană, hidroelectrică, a mareelor, geotermală etc, acestea au dezavantajul de a fi intermitente și de a depinde de anumite condiții meteorologice sau zone geografice. Cu toate acestea, singura soluție de a suplini nevoia crescândă a energiei electrice este de a valorifica la maxim aceste surse de energie inepuizabile [1].

În acest sens, au fost dezvoltate o serie de tehnologii alternative de stocare a energiei, care să fie mai curate și mai sustenabile, reducând astfel impactul negativ asupra mediului. Printre acestea se numără bateriile electrochimice avansate, care includ bateriile pe bază de litiu, utilizate pe scară largă în electronice portabile și vehicule electrice datorită densității mari de energie și duratei lungi de viață. De asemenea, se studiază baterii emergente precum litiu-sulf [2] și litiu-oxigen [3], care pot oferi densități de energie mult mai mari, și baterii pe bază de sodiu, magneziu sau calciu, materiale mai abundente și mai ieftine decât litiul, cu un impact mai redus asupra mediului [4].

O altă categorie importantă o reprezintă supercapacitorii (ultracapacitorii), care stochează energia prin mecanisme electrostatice și/sau redox. Aceștia oferă o densitate de putere foarte mare, viteze mari de încărcare-descărcare și cicluri de viață extrem de lungi, fiind adesea combinați cu baterii pentru a crea sisteme hibride care echilibrează densitatea de energie și putere.

SC faradaici, sau pseudo-SC se aseamăna mai mult cu capacitorii decât cu bateriile. Electrozii folosiți în acest tip de SC sunt oxizi metalici, preponderent oxizi ai metalelor tranzitionale. Cei mai folosiți sunt TiO_2 [16], SnO_2 [17], MnO_2 [18], RuO_2 [19], NiO [20], ZnO [21].

Alegerea materialului de electrod este crucială pentru performanța supercapacitorilor. Oxidul de zinc (ZnO) s-a dovedit a fi un candidat excelent datorită proprietăților sale remarcabile: conductivitate electrică moderată, stabilitate chimică ridicată, suprafață specifică mare și posibilitatea de a fi sintetizat în diverse morfologii nanostructurate, cum ar fi nanofire, nanopiramide, nanoconuri sau nanobastonașe. Aceste structuri permit un acces facil al ionilor din electrolit, maximizând interacțiunea suprafață-volum și, implicit, capacitatea specifică a electrodului. În plus, ZnO prezintă o biocompatibilitate și o abundență naturală care îl fac atractiv și din perspectiva sustenabilității și costului redus de producție.

Performanța electrochimică a ZnO poate fi îmbunătățită prin mai multe strategii. Dopajul cu ioni metalici sau nemetalici modifică structura cristalină, densitatea defectelor și conductivitatea electrică a ZnO , ceea ce conduce la o creștere a capacității de stocare a sarcinii și la o cinetică mai rapidă a reacțiilor redox. Printre ionii cei mai studiați se numără Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sau Ag^+ , care pot determina nivele energetice suplimentare sau pot facilita transportul de electroni [23]. Pe lângă dopaj, combinarea ZnO cu materiale pe bază de carbon, cum ar fi grafena, nanotuburile de carbon sau aerogelurile carbonice, oferă avantaje semnificative. Structurile de carbon acționează ca un cadru conductiv cu suprafață specifică mare, care îmbunătățește transferul de electroni și stabilizează structura electrodului în timpul ciclurilor repetate de încărcare și descărcare. Această sinergie între ZnO și suportul de carbon poate crește considerabil densitatea de energie și stabilitatea ciclică a supercapacitorilor [24].

Astfel, scopul lucrării de față este dezvoltarea de SC pe bază de ZnO cu diferite morfologii, dopat selectiv și combinat cu materiale de carbon, reprezentând o direcție promițătoare pentru obținerea unor dispozitive de stocare a energiei cu performanțe superioare. Studiile recente indică faptul că optimizarea morfologiei, a compoziției chimice și a interacțiunilor cu suportul de carbon poate conduce la supercapacitori cu densitate de energie comparabilă cu bateriile, dar cu o durată de viață mult mai lungă și viteze de încărcare-descărcare mult mai mari, esențiale pentru aplicațiile moderne în dispozitive portabile, transport electric și stocarea energiei regenerabile [25].

3. Contribuții originale

3.1 Nanoparticule de ZnO având diferite morfologii folosite ca material de electrod în SC

Probele de ZnO au fost sintetizate folosind mai multe metode: hidrotermală (pentru morfologia longitudinală), solvotermală (pentru morfologiile de tip nano-piramidă, de formă conică și nanoparticule de tip trunchi de piramidă cu baza hexagonală), și metoda precipitării chimice (pentru morfologia de tip nano-flori), așa cum este prezentat în partea experimentală. Aceste morfologii diverse au fost evidențiate prin microscopia SEM și TEM.

Figura 3.1 prezintă imaginile obținute. Prima probă prezintă o morfologie în formă de piramidă (ZnO-NP), 3.1a, cu baza triunghiulară, bine dispersată și având formă omogenă. Înălțimea medie a piramidelor este de ~ 125 nm și lungimea bazei de ~ 125 nm. Figura 3.1b prezintă formarea unor particule alungite, cu morfologie longitudinală sau alungită, (nanofire, ZnO-NR), cu grosimea de 80 nm și lungimea variind între 500 nm și 1 μ m. Formarea unor particule bine definite, cu forma unor piramide trunchiate, având baza hexagonală (ZnO-Hexa) este ilustrată în Figura 3.1c, cu o înălțime de ~ 150 nm și latura bazei de ~ 150 nm.

O altă morfologie este cea de con (ZnO-NB) cum se observă în Figura 3.1d. Înălțimea conurilor variază între 90 și 160 nm, cu diametrul bazei între 57 și respectiv 30 nm. Nanoparticulele cu morfologie de tip nano-flori (ZnO-NF) se observă în Figura 3.1e și se formează prin aglomerarea mai multor particule ovale a căror lungime variază între 150 și 300 nm.

Spectrele Raman ale probelor de ZnO cu diferite morfologii prezintă 3 peak-uri, așa cum se observă în figura 3.6: E_2 (low) la 100 cm^{-1} , A_1 (TO) la 332 cm^{-1} și E_2 (high) la 438 cm^{-1} . Se mai observă un peak adițional la 130 cm^{-1} care corespunde cozii asimetrice din modul de vibrație E_2 (low) [137]. Modul de vibrație E_2 (low) a fost atribuit vibrațiilor de Zn în timp ce modul A_1 (TO) a fost atribuit interstițiilor de Zn [138].

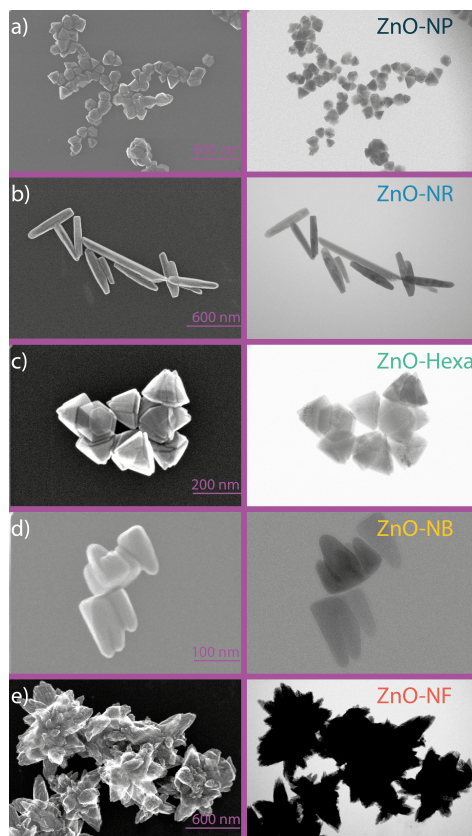


Figura 3.1 Imaginile STEM ale probelor de ZnO cu diferite morfologii: a) piramidală (ZnO-NP); b) alungită (ZnO-NR); c) hexagonală (ZnO-Hexa); d) conică (ZnO-NB); e) tip floare (ZnO-NF)

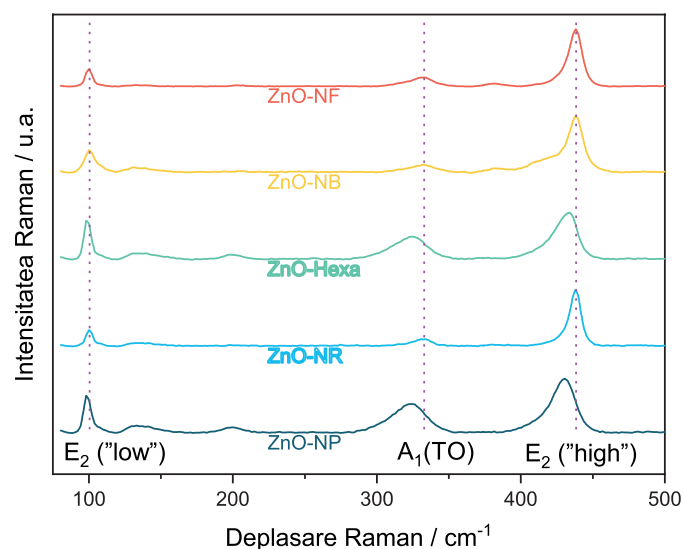


Figura 3.6: Spectrele Raman ale probelor de ZnO cu diferite morfologii

Natura cristalină a probelor a fost evaluată prin deconvoluția spectrului Raman folosind funcția Lorentziană. Parametrii derivați din această deconvoluție, în special valorile lățimii complete la jumătatea maximului (Full Width at Half Maximum - FWHM) (Tabelul 3.2), indică cristalinitatea probelor. Valori scăzute FWHM co-

respund unor structuri cu cristalinitate ridicată. După cum se arată în Tabelul 3.2, ZnO-Hexa și ZnO-NP prezintă cele mai mari valori FWHM, indicând stări mai dezordonate. Aceste rezultate sunt parțial în acord cu evaluările dimensiunii cristalitelor obținute din XRD. Discrepanța ar putea fi datorată acoperirii spațiale limitate a măsurătorilor Raman comparativ cu tehnicile de caracterizare în volum.

Tabelul 3.2: Parametrii benzii obținute din deconvoluția peak-ului la 438 cm^{-1}

Proba	Intensitate / u.a.	FHWM / cm^{-1}	Aria / a.u.
ZnO-NR	0,93	11,13	16,25
ZnO-NB	0,96	7,96	11,95
ZnO-NF	0,99	9,39	14,55
ZnO-NP	0,85	16,29	21,86
ZnO-Hexa	0,76	12,85	15,41

Rezultatele măsurătorilor RES efectuate asupra particulelor de ZnO cu diferite morfologii sunt prezentate în Figura 3.8. Toate probele prezintă 2 semnale RES distincte, în acord cu rezultatele din alte studii anterioare [151],[152]. Poziția primului semnal, cu $g \sim 2,005$ situat la câmpuri mici (320,07 mT) prezintă mici modificări la toate morfologiile, în timp ce al doilea, cu $g \sim 1,96$, care apare la aproximativ 360 mT, își modifică intensitatea și poziția (valoarea g).

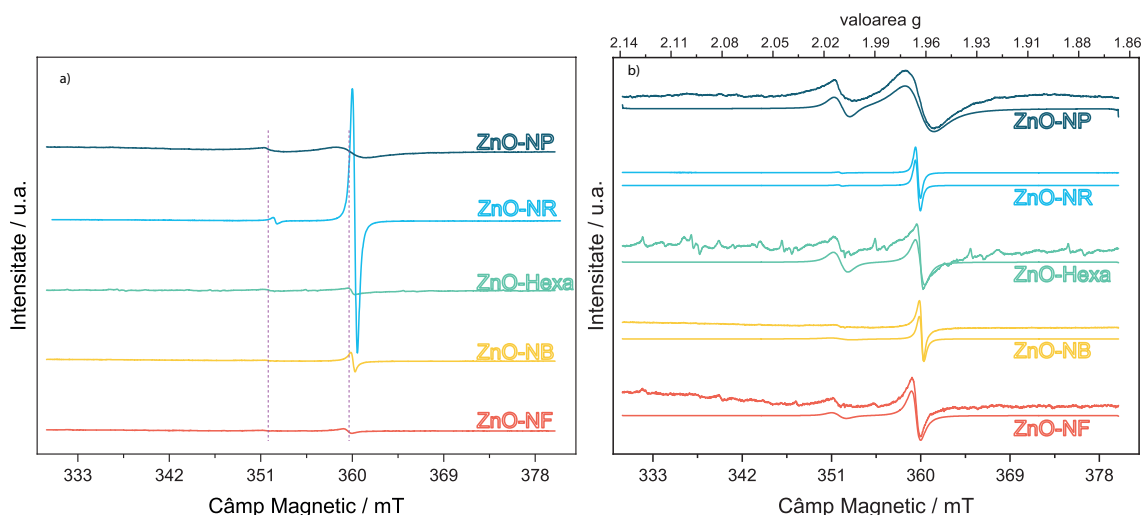


Figura 3.8: Spectrul RES, în banda X, al probelor de ZnO cu diferite morfologii. Liniile verticale indică poziția centrilor de defecte "core-shell": a) Simularea spectrului RES al probelor de ZnO cu diferite morfologii după normalizarea cu maximum de intensitate; b) Linia de deasupra reprezintă spectrul normalizat RES pentru fiecare probă iar linia de jos reprezintă simularea spectrului

Analiza CV, aplicată pentru investigarea proprietăților electrochimice ale SC, a permis identificarea modului de stocare a sarcinii, evaluarea comportamentului capacitiv și analiza cineticii proceselor electrochimice [156],[157]. Figura 3.9 prezintă

curbele CV ale SC măsurate la viteze de scanare de 1, 3, 5, 7, și 10 mV/s într-un domeniu de potențial de la 0 la 1 V. Conform Figurii 3.9, valorile curenți obținute sunt similare pentru toți SC, și cresc cu viteza scanării. Aceasta demonstrează că toate materialele pe bază de ZnO folosite în studiu au stabilitate electrochimică ridicată.

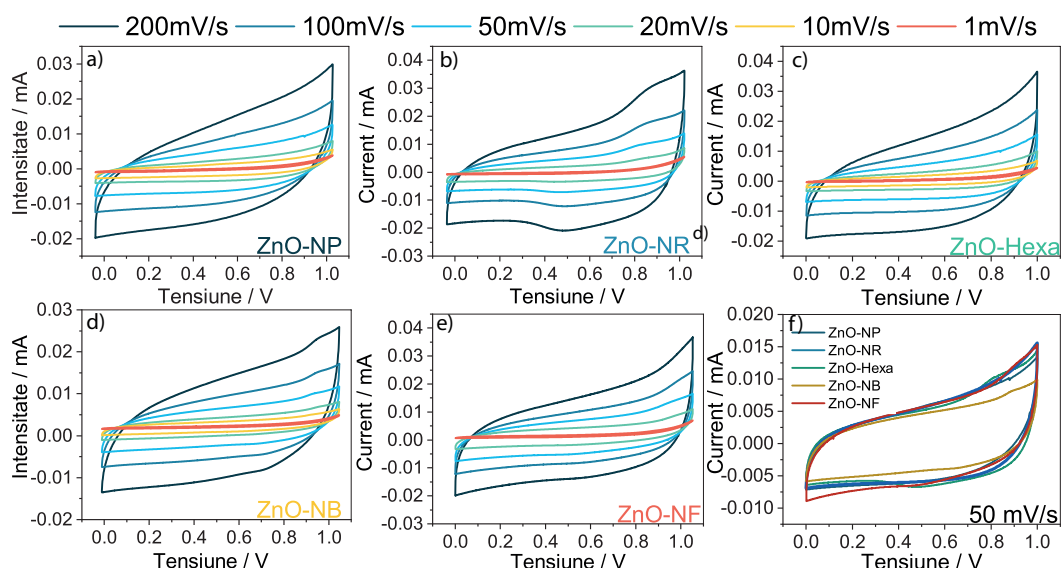


Figura 3.9: Profilurile voltametriei ciclice (CV) ale SC pe bază de: (a) ZnO-NP; (b) ZnO-NR; (c) ZnO-Hexa; (d) ZnO-NB; (e) ZnO-NF și (f) graficele CV pentru toți SC la 50 mV/s

Valorile capacității specifice (C_S) a SC pe bază de ZnO cu diferite morfologii au fost calculate variind vitezele de scanare, prin calcularea ariei curbei CV [163] și sunt prezentate în Figura 3.10. Vitezele de scanare influențează cinetica reacției electrochimice, capacitatea dublului strat și procesele de difuzie [164],[165],[166]. Difuzia ionică și reacțiile electrochimice sunt mai eficiente la viteze de scanare mai scăzute, ceea ce ajută la dispersarea mai uniformă a sarcinii în electrod și crește difuzia ionilor la suprafață, crescând valorile C_S prin creșterea cantității de material activ cu care pot să interacționeze ionii. C_S poate fi îmbunătățită prin controlul proceselor de încărcare și descărcare a suprafeței electrodului [167].

Figura 3.10 arată că valorile C_S cresc semnificativ pe măsură ce vitezele de scanare scad de la 200 la 1 mV/s. SC pe bază de ZnO-NR are cele mai bune valori ale C_S la cea mai lentă viteză de scanare, ~ 181 F/g, urmat de ZnO-Hexa cu ~ 140 F/g (vezi Tabelul 3.6).

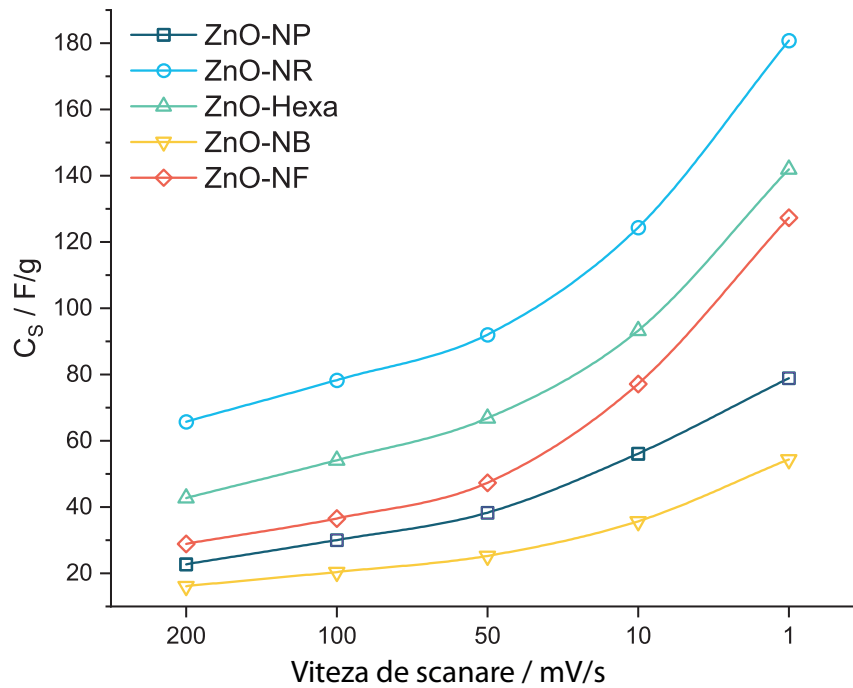


Figura 3.10: Valorile C_s ale SC pe bază de ZnO în funcție de viteza de scanare

Tabelul 3.6: Valorile pentru capacitatea specifică (C_s), densitatea de energie (E_D), densitatea de putere (P_D) pentru cele 5 materiale de electrod pe bază de ZnO testate în SC

Proba	C_s / F/g	E_D / Wh/kg	P_D / kW/kg
ZnO-NP	78,86	11	150
ZnO-NR	180,78	25	211
ZnO-Hexa	141,93	19	252
ZnO-NB	54,35	7	158
ZnO-NF	127,33	17	163

Figura 3.12a prezintă graficul timp-vs-tensiune al SC pe bază de ZnO cu diverse morfologii, folosite ca materiale pentru electrozi. În analiza GCPL, graficul „timp vs. tensiune” reprezintă schimbarea în timp a potențialului pe electrod [168]. Curbele din acest grafic ilustrează cum se schimbă potențialul pe electrod în timpul proceselor de încărcare și descărcare, arătând un comportament similar pentru toți SC, sugerând că morfologia materialului electrodului nu influențează procesul de încărcare/descărcare. Duratele lungi de încărcare/descărcare indică abilitatea electrodului de a stoca și elibera energie. Acest lucru ar putea sugera că electrodul are caracteristici favorabile, cum ar fi capacitate mare și rezistență internă scăzută.

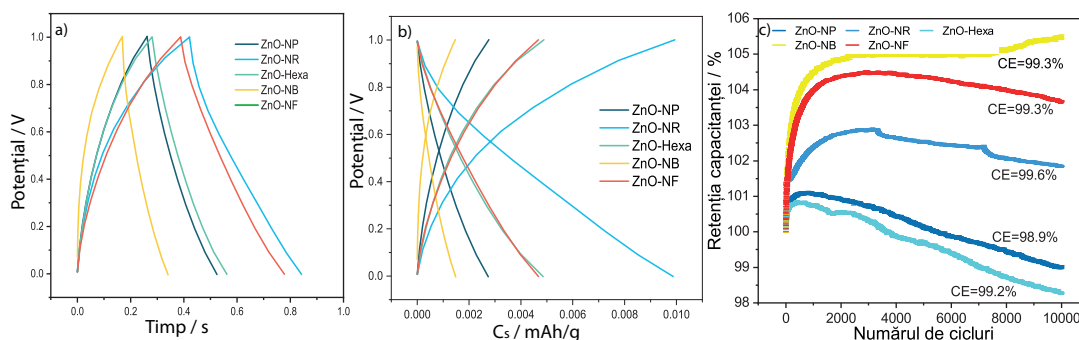


Figura 3.12: a) Timpul versus tensiune; b) capacitatea specifică versus tensiune; c) șretenția capacității pentru SC pe bază de ZnO cu diferite morfologii

Nanoparticulele ZnO-NR au prezentat cea mai mare valoare a capacității specifice, de aproximativ 181 F/g. Densitatea de energie și putere a ZnO-NR au fost 25 Wh/kg și respectiv 211 kW/kg. În consecință, modificarea morfologiei suprafeței materialului duce la schimbări în structura cristalină și calitatea acesteia, suprafața specifică, defectele paramagnetice, energia benzii interzise și proprietățile electrochimice. Comparativ cu alte materiale pe bază de ZnO cu morfologii diferite deja raportate în literatură, ZnO-NR se remarcă prin proprietățile sale electrice. Mai mult, valoarea retenției capacității de aproximativ 100% după 10.000 de cicluri indică proprietăți electrochimice excepționale, făcându-le ideale pentru utilizarea în domenii care necesită densitate mare de putere, cum ar fi centrele de calculatoare de înaltă performanță, stațiile de încărcare pentru vehiculele electrice și tehnologia spațială.

3.1.3 Concluzii

- Modificarea morfologiei suprafeței materialelor pe bază de ZnO determină schimbări ale structurii cristaline, suprafeței specifice, tipului de defecte paramagnetice, energiei benzii interzise și proprietăților electrochimice.
- Comparativ cu alte morfologii ZnO raportate în literatură, ZnO-NR prezintă proprietăți electrice superioare.
- Materialele analizate au demonstrat stabilitate electrochimică ridicată, ZnO-NR prezentând o retenție a capacității de aproximativ 100% după 10.000 cicluri.
- Nanoparticulele ZnO cu morfologii alungite, hexagonale și de tip nanofloare au prezentat performanțe electrochimice ridicate, cu valori ale capacității specifice de aproximativ 180, 142 și 127 F/g.

-
- Raportul dintre vacanțele de zinc și oxigen reprezintă un factor esențial în determinarea performanțelor de stocare a energiei în materialele pe bază de ZnO.
 - Proba ZnO-NR a prezentat cea mai mare intensitate a semnalului RES și cel mai ridicat raport între centrele de defecte interne și externe.
 - Probele ZnO-NR și ZnO-NF au evidențiat cea mai îngustă bandă interzisă, fapt ce conduce la îmbunătățirea conductivității și creșterea mobilității electronilor și ionilor, reducând consumul energetic.
 - Rezultatele obținute indică potențialul acestor materiale pentru aplicații ce necesită densitate mare de putere, precum centre de calcul de înaltă performanță, stații de încărcare pentru vehicule electrice și aplicații spațiale.

3.2 Influența dopajului cu Ceriu asupra proprietăților supercapacitive ale ZnO-NF

Așa cum era de așteptat pentru materialele mezoporoase, probele de ZnO nedopate și dopate cu Ce prezintă izoterme tipice de adsorbție a N_2 de tip IV, prezentate în Figura 3.16, împreună cu distribuția dimensiunilor porilor. Suprafețele specifice (S_{BET}) ale probelor de ZnO dopate cu Ce cresc ușor comparativ cu proba nedopată (vezi Tabelul 3.8). Astfel, în timp ce ZnO nedopat are un S_{BET} de doar $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$, dopajul cu Ce conduce la o valoare maximă pentru ZnO:Ce_{0,4}, cu $S_{BET} = 13,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Valorile S_{BET} scad odată cu creșterea concentrației dopantului, un trend observat și în cazul distribuției dimensiunilor porilor. Chiar dacă se înregistrează modificări mici atât în S_{BET} , cât și în distribuția porilor, morfologia și structura nanoflorilor de ZnO nu sunt afectate semnificativ de dopajul cu ioni de Ce.

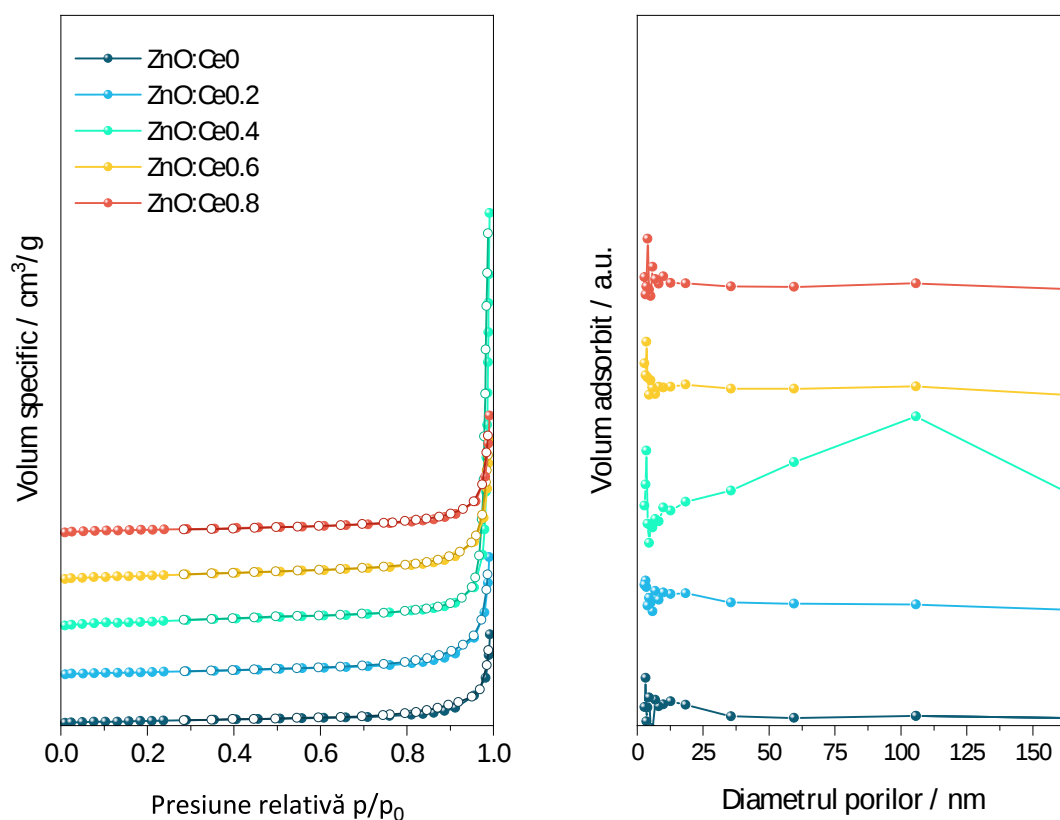


Figura 3.16: Izotermele de adsorbție N_2 și distribuția mărimii porilor pentru probele ZnO:Ce

Tabelul 3.8: Aria suprafeței specifice, volumul porilor obținut din măsurătorile BET precum și parametrii rețelei, volumul celulei din difracția cu raze X corespunzătoare probelor ZnO:Ce

Proba	$S_{\text{BET}}^a / \text{m}^2/\text{g}$	$V_p^b / \text{cm}^3/\text{g}$	$a=b / \text{\AA}$	$C / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
ZnO:Ce0	6,94	0,018	3,242	5,182	47,16733
ZnO:Ce0,2	9,10	0,025	3,242	5,190	47,24015
ZnO:Ce0,4	13,88	0,027	3,247	5,220	47,65988
ZnO:Ce0,6	11,79	0,026	3,248	5,219	47,68011
ZnO:Ce0,8	9,32	0,021	3,245	5,190	47,32762

^a Aria suprafeței specifice calculată în domeiul 0,05 – 0,25 p/p_0 .

^b Volumul total al porilor calculat la $p/p_0 = 0,95$.

Modelul de difracție al probelor de ZnO nedopate și dopate cu Ce, prezentat în Figura 3.17a, confirmă structura și cristalinitatea acestora iar Figura 3.17b prezintă valorile energiei benzii interzise calculate din ecuația lui Tauc pentru toate probele sintetizate. Probele prezintă o structură hexagonală de tip wurzit, aparținând grupului spațial $P6_3 \text{mc}$ (186), conform ICDD 01-070-8072. Nu au fost detectate peak-uri de difracție corespunzătoare unor faze secundare.

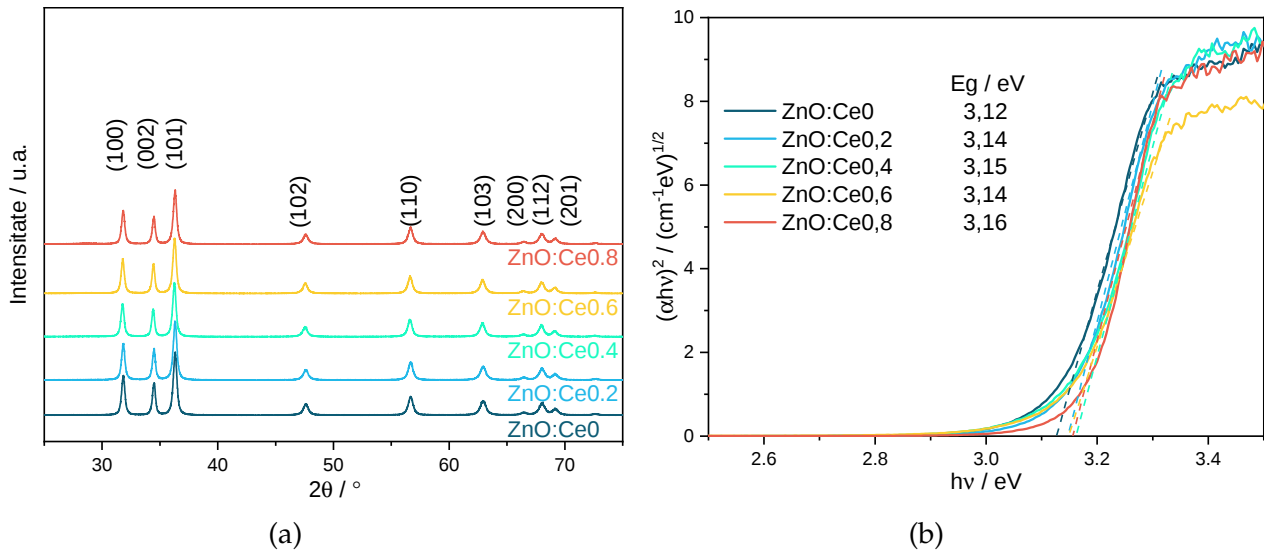


Figura 3.17: a) Graficele XRD pentru toate probele sintetizate; b) Ecuația lui Tauc pentru probele sintetizate, precum și valorile E_g , demonstrând influența morfologiei și a dopantului asupra proprietăților optice și structurale

Spectroscopia RES reprezintă o metodă importantă pentru investigarea centrilor paramagnetici din materiale. ZnO este un material bine cunoscut, caracterizat în detaliu prin RES. În cazul ZnO nedopat, de obicei se observă două semnale distincte, atribuite la două tipuri diferite de defecte, precum vacanțele de Zn (V_{Zn}) și vacanțele de oxigen (V_{O}), cu parametri g aproximativ 1,96 și respectiv 2,002 [151]. Originea acestor două semnale se poate explica prin modelul core-shell [153]. Mo-

delul sugerează că semnalul RES cu $g \sim 1,96$ provine din defectele din volum (core), reprezentând vacanțele de Zn cu sarcină negativă ($V_{Zn}^{1-/2-}$). În schimb, semnalul de rezonanță cu $g \sim 2,002$ provine din defectele de suprafață (shell), aceste defecte fiind atribuite vacanțelor de oxigen cu sarcină pozitivă ($V_O^{+/2+}$) (vezi Figura 3.23).

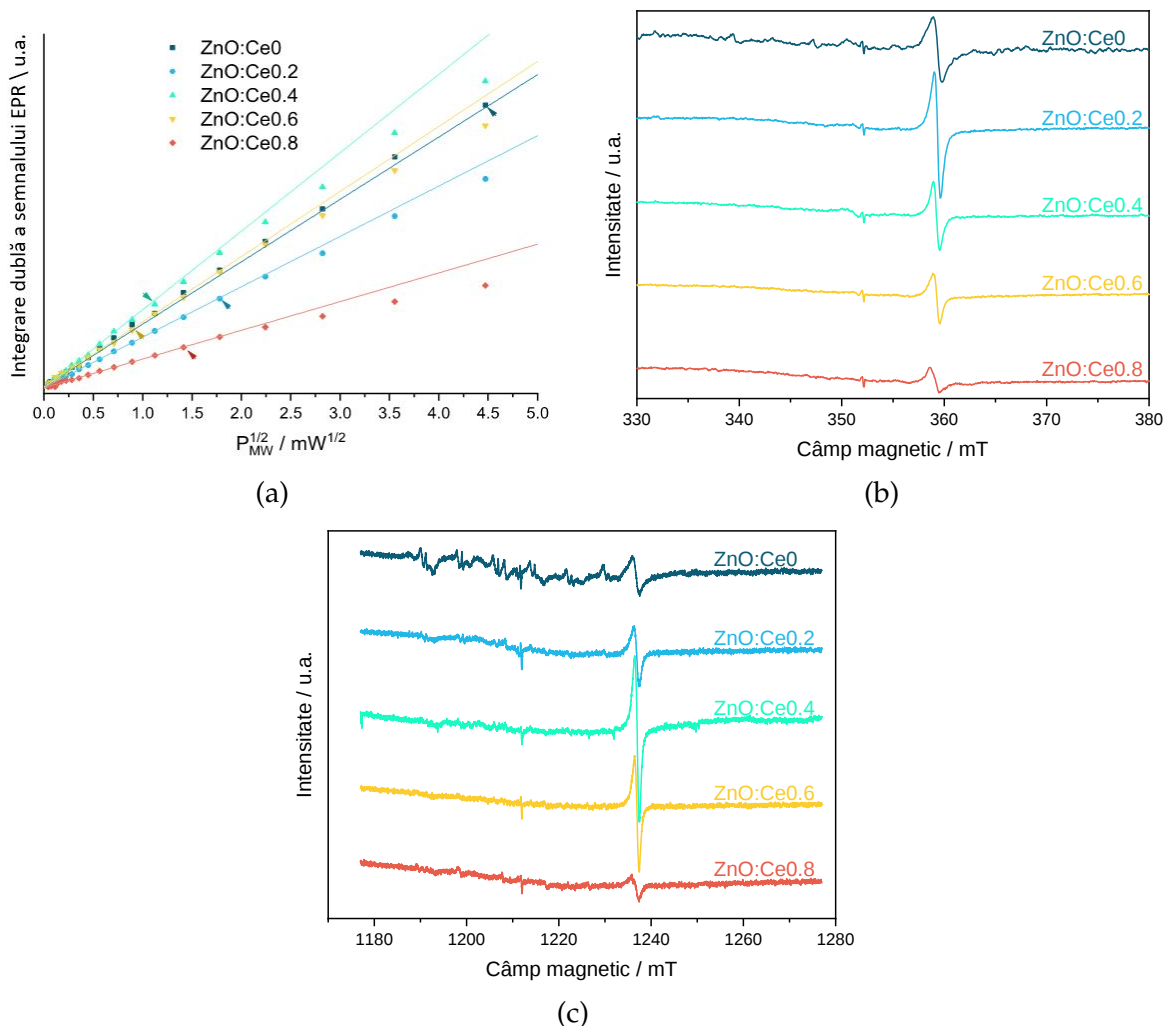


Figura 3.23: a) Profilele semnalului RES pentru $g = 1,96$; b) Spectrul RES în bandă X și c) Spectrul RES în bandă Q pentru probe de ZnO dopate cu Ce

Spectrele RES măsurate în banda X pentru probe de ZnO nedopat și dopat cu Ce sunt prezentate în Figura 3.23b, arătând două rezonanțe distincte: una foarte intensă, cu $g \sim 1,96$, și una mai puțin intensă, cu $g \sim 2,002$, pe care le atribuim centrilor de defecte din ZnO, așa cum a fost descris anterior. În același timp, având în vedere valorile g raportate în literatură pentru Ce^{3+} , primul semnal ar putea proveni și de la atomii de Ce. Astfel, au fost efectuate măsurători RES în banda Q pentru a separa semnalul RES al vacanțelor de Zn încărcate negativ de cel al Ce^{3+} . Rezultatele sunt prezentate în Figura 3.23c, unde doar o singură rezonanță este observabilă, sugerând că ionii Ce^{3+} nu sunt detectabili prin RES la temperatura camerei. Valoarea g a tranziției principale este independentă de concentrația dopantului. Pe

de altă parte, intensitatea maximului se modifică odată cu concentrația dopantului, atingând un maxim pentru ZnO:Ce0,6, indicând faptul că ionii de Ce sunt responsabili indirect de schimbările din semnalul RES.

Testarea impedanței este o metodă frecvent utilizată pentru evaluarea eficienței electrochimice a SC. Aceasta a permis observarea variației impedanței electrice în funcție de frecvență, pentru a analiza și înțelege caracteristicile sistemelor electrochimice [214]. În plus, interfețele electrochimice implică interacțiunile care au loc între electrozi și electrolit. Analiza impedanței a evaluat, de asemenea, caracteristicile acestor interfețe, oferind date esențiale pentru selecția materialelor și optimizarea designului [215]. Figurile 3.28 prezintă curbele Nyquist obținute în urma analizei de impedanță pentru ZnO dopat cu Ce. A fost esențială analizarea componentelor reală (Z_{re}) și imaginară ($-Z_{im}$), care au corespuns componentelor rezistive și reactive ale impedanței [216].

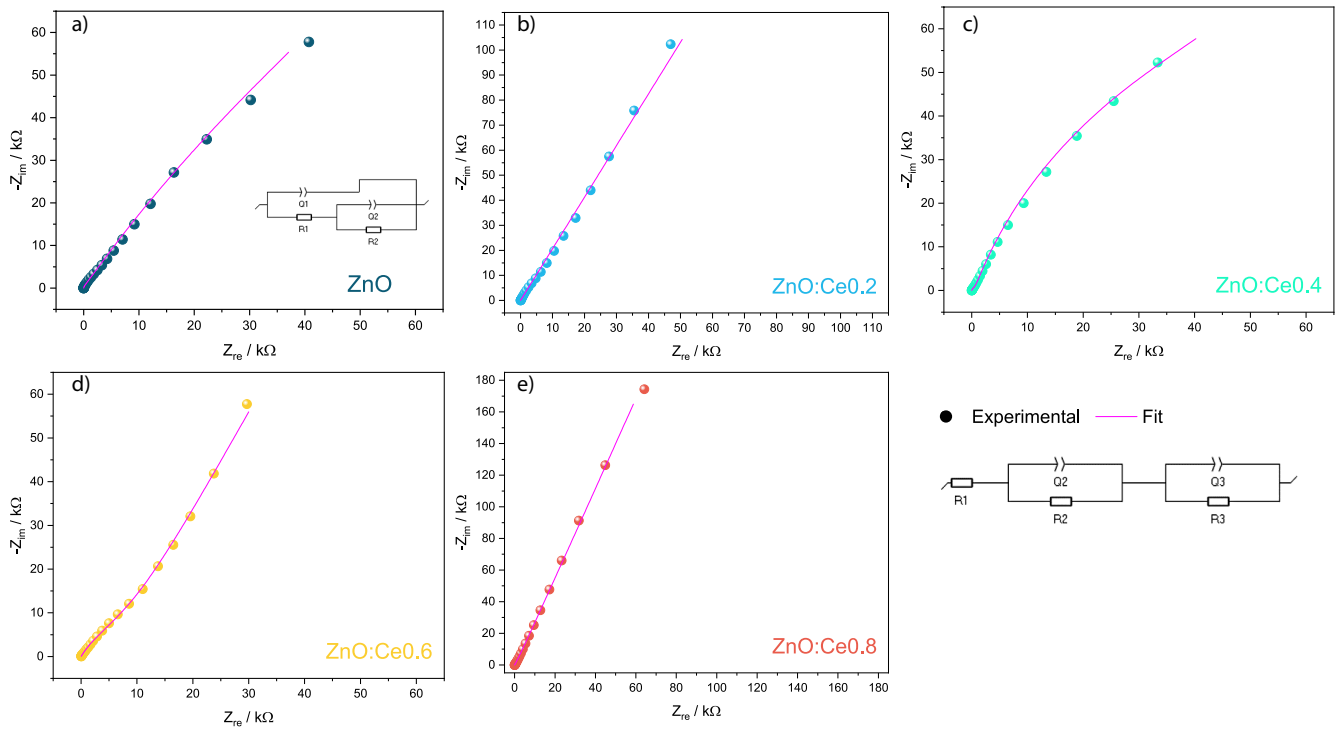


Figura 3.28: Reprezentările Nyquist pentru toate designurile de supercapacitori folosite pentru a evalua eficiența electrochimică. Prin fitare s-a demonstrat că dopajul cu Ce influențează proprietățile electrochimice ale materialului de electrod.

La examinarea componentei Z_{re} , corespunzătoare rezistenței impedanței, s-a observat că dopajul cu Ce (în cazul probei ZnO:Ce0,2) a condus la o creștere semnificativă a rezistenței. Totuși, pe măsură ce cantitatea de Ce a crescut, rezistența a scăzut. În cazul compozitului ZnO:Ce0,6, aceasta a prezentat o rezistență chiar mai mică decât ZnO pur. În ceea ce privește valorile $-Z_{im}$, care indică componentele reactive ale impedanței (inductanță și capacitanță), s-a observat un comportament similar componentei Z_{re} [216]. S-a putut concluziona că componenta

reactivă a dispozitivului care a utilizat compozitul ZnO:Ce_{0,6} a avut cea mai mică valoare. Creșterea cantității de Ce încorporate în ZnO a determinat o creștere concomitentă a rezistenței și inductanței. Datele indică de asemenea că, odată cu creșterea concentrației de Ce, pot apărea efecte adverse asupra performanței supercapacitorului, ca urmare a interacțiunilor care au loc fie la nivelul electrodului, fie la interfața electrod/electrolit. De asemenea, s-a remarcat faptul că curbele Nyquist ale dispozitivelor nu au prezentat o formă semicirculară în regiunea de frecvențe înalte, ci au manifestat caracteristici inductive [217]. O linie aproape liniară în regiunea de frecvențe joase a indicat caracteristicile capacitive ale dispozitivelor care au utilizat ZnO și ZnO:Ce ca electrozi [218].

Figura 3.29a ilustrează variația în timp a tensiunii aplicate în timpul procesului de încărcare și descărcare. ZnO nedopat prezintă o formă aproape triunghiulară și nu se observă căderi ale rezistenței interne. Cu toate acestea, introducerea Ce conduce la apariția căderilor rezistenței interne la valoarea maximă în timpul descărcării. Toate configurațiile prezintă o formă aproape triunghiulară, ceea ce indică prezența capacității de dublu strat [221].

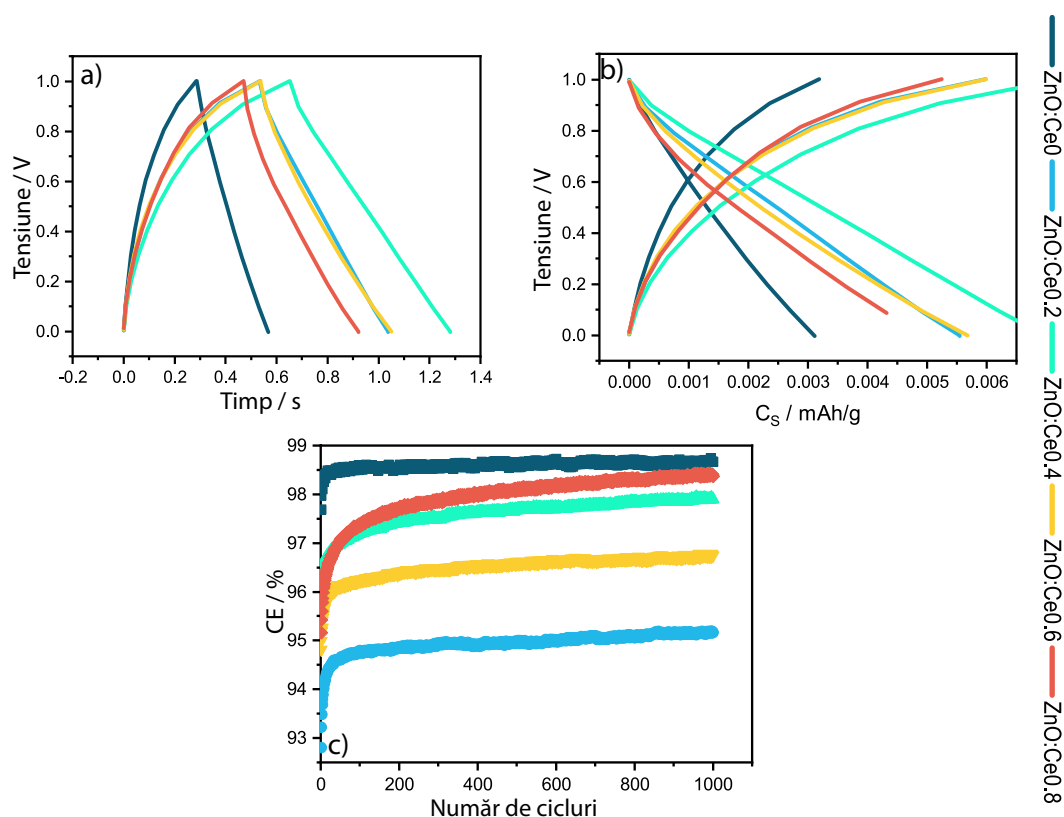


Figura 3.29: a) Curbele de încărcare-descărcare galvanostatică pentru SC testați, indicând prezența comportamentului capacitiv de tip dublu strat; b) potențialul versus capacitatea specifică a SC demonstrând o capacitate specifică crescută pentru probele ZnO:Ce_{0,4} și ZnO:Ce_{0,6}; c) retenția capacității după 1000 de cicluri prezentând o stabilitate bună pentru toate dispozitivele testate

Această observație este în concordanță cu rezultatele analizei CV, întrucât în analiza CV a fost observată, de asemenea, forma aproape dreptunghiulară care reprezintă comportamentul capacității asociate stratului electric dublu.

Analiza RES a evidențiat faptul că proba ZnO:Ce_{0,6} prezintă cea mai mare concentrație de centri paramagnetici și că ionii de Ce influențează direct centrii de defecte asociați Zn, prin modificarea timpului lor de relaxare. Analiza PL a evidențiat o variație clară a emisiilor corelată cu concentrația de dopaj cu Ce, acest echilibru fiind esențial pentru maximizarea performanței electrochimice a probei. Analiza impedanței a arătat că proba dopată cu 0,6% Ce prezintă o rezistență ohmică și o inductanță scăzute. În consecință, s-a determinat că proba ZnO:Ce_{0,6} prezintă performanțe favorabile ca material de electrod, iar cantitatea de Ce de 0,6% a fost identificată drept nivelul optim de dopaj, pe baza proprietăților electrochimice favorabile și a structurii defectelor.

3.2.3 Concluzii

- Dopajul ZnO cu un procent optim de Ce conduce la obținerea unor performanțe electrochimice competitive pentru aplicații în supercapacitori.
- Nanoparticulele sintetizate prezintă morfologie de tip nanoflori, confirmată prin analize SEM-TEM.
- Difrakția de raze X (XRD) a confirmat incorporarea ionilor de Ce în rețeaua cristalină a ZnO.
- Analiza XPS a evidențiat prezența ionilor Ce³⁺ și Ce⁴⁺, cu o concentrație mai ridicată a ionilor Ce³⁺ la suprafața nanoparticulelor.
- Spectroscopia RES a confirmat prezența defectelor asociate Zn și a vacanțelor de oxigen încărcate pozitiv, precum și influența dopării cu Ce asupra acestor centri de defect. Proba ZnO:Ce_{0,6} prezintă cea mai mare concentrație de centri paramagnetici.
- Măsurătorile PL au evidențiat modificarea concentrației defectelor intrinseci ale ZnO odată cu creșterea concentrației de Ce, indicând existența unui echilibru esențial pentru maximizarea performanței electrochimice.
- Performanța electrochimică a materialelor a fost evaluată prin teste CV, EIS și GCD, confirmând superioritatea probei ZnO:Ce_{0,6}.
- Proba ZnO:Ce_{0,6} a prezentat o retenție a capacității de aproximativ 95% după 1000 cicluri, indicând stabilitate electrochimică ridicată și reproductibilitate bună.

-
- Dopajul ZnO cu Ce îmbunătățește performanța electrochimică prin creșterea difuzivității ionice și optimizarea contribuțiilor capacitive ale materialului.

3.3 Nanocompozite pe bază de g-C₃N₄-ZnO:Cu cu aplicații în supercapacitori

Rezultatele obținute prin analiza EDS sunt prezentate în Figura 3.32, care a evidențiat elementele Zn, O, Cu, C și N, confirmând formarea nanoparticulelor de Cu-ZnO depuse pe straturile subțiri de g-C₃N₄.

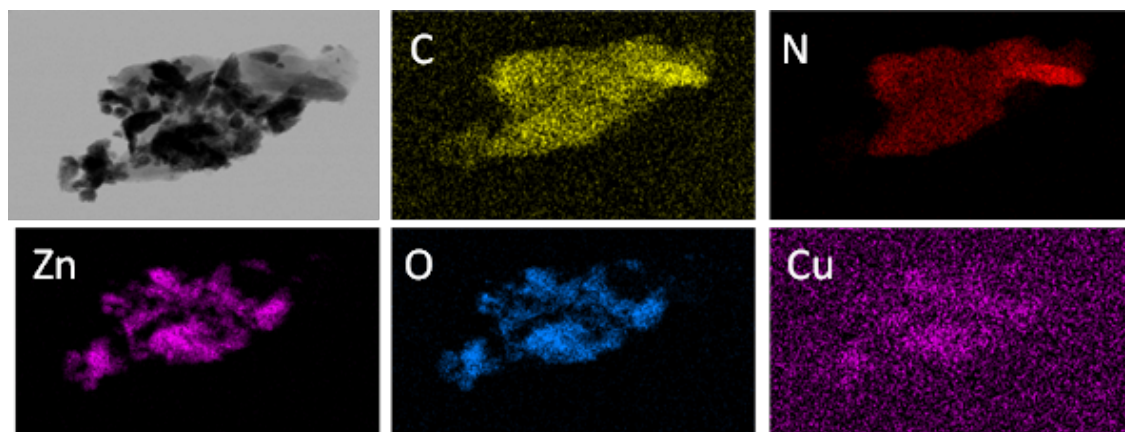


Figura 3.32: Prezența C, N, Zn, O și Cu în probele g-C₃N₄-ZnO:Cu evidențiată prin EDS

Studiul proprietăților optice ale nanoparticulelor g-C₃N₄-ZnO:Cu a fost realizat prin măsurători de absorbție optică utilizând spectroscopia UV-Vis. În Figura 3.34a sunt prezentate spectrele de absorbție pentru g-C₃N₄-ZnO dopat cu diferite concentrații de Cu, cu un maxim de absorbție situat în jur de 350 nm. S-a observat o ușoară deplasare a poziției maximului de absorbție odată cu creșterea concentrației de Cu în ZnO.

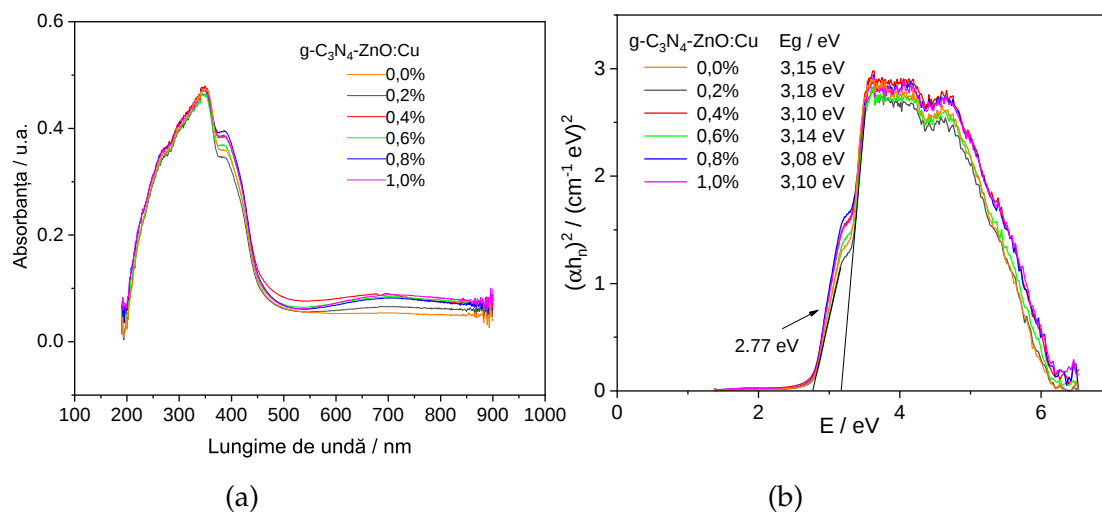


Figura 3.34: a) Spectrul UV-Vis al materialelor nanocompozite g-C₃N₄-ZnO:Cu; b) Reprezentare grafică a ecuației lui Tauc, precum și valorile E_g

Energia benzii interzise (E_g) a compozitelor g-C₃N₄-ZnO:Cu a fost estimată pe baza ecuației lui Tauc:

$$\sqrt[n]{\alpha h\nu} = A(h\nu - E_g)$$

În această ecuație α este coeficientul de absorbție, $h\nu$ este energia fotonului, A este o constantă, iar n este exponentul Tauc, care depinde de tipul tranziției electronice (de exemplu, $n = 2$ pentru tranziții indirecte permise și $n = \frac{1}{2}$ pentru tranziții directe permise). Pentru determinarea lui E_g , s-a reprezentat grafic $\sqrt[n]{\alpha h\nu}$ în funcție de $h\nu$, iar porțiunea liniară a graficului a fost extrapolată până la axa ox ; intersecția obținută corespunde energiei benzii interzise E_g .

Figura 3.34b prezintă diagramele Tauc corespunzătoare, împreună cu valorile energiei benzii interzise pentru toate probele, observându-se o ușoară scădere odată cu creșterea dopării cu cupru. Reducerea energiei benzii interzise este atribuită interacțiunii puternice de schimb sp-d dintre electronii de bandă ai ZnO și electronii d localizați ai ionilor de Cu²⁺ care înlocuiesc ionii de Zn²⁺, ceea ce determină deplasarea nivelului Fermi către banda de valență. În starea nedopată, nivelul Fermi este situat în centrul benzii interzise, iar poziția sa depinde de tipul semiconductorului [226]. Dopajul cu ioni de Cu modifică proprietățile electrice și optice ale semiconductorului prin introducerea unor nivele acceptoare în apropierea benzii de valență. Aceste nivele facilitează excitarea electronilor din banda de valență, crescând concentrația de goluri și îmbunătățind conductivitatea de tip p. Dopajul cu Cu duce adesea la o ușoară reducere a energiei benzii interzise, ca urmare a formării unor stări localizate și a intensificării interacțiunilor electron-vacanță de electron. Aceste rezultate sunt în concordanță cu alte studii din literatură, care au confirmat faptul că odată cu creșterea concentrației dopantului Cu, energia optică a benzii interzise a ZnO dopat cu Cu scade [236].

Peak-urile observate la $2\theta = 12.71^\circ$ și 27.47° sunt atribuite planelor (100) și respectiv (002) ale g-C₃N₄ (JCPDS XXX 79–0208), în timp ce toate celelalte peak-uri corespund structurii hexagonale de tip wurtzită a ZnO (P6_{3mc}, JCPDS 79–0208). Nu au fost identificate alte faze cristaline, ceea ce confirmă puritatea probelor. Prin diagramele Rietveld au fost calculați parametrii de celulă, prezentați în Tabelul 3.12. De asemenea, în acest tabel sunt incluse valorile dimensiunii medii ale cristalitelor determinate prin metoda Williamson–Hall. Prin dopajul cu ioni de Cu, volumul celulei unitare crește ușor până la 0,8%Cu, urmat de o scădere semnificativă la un conținut mai mare de Cu (1,0%). Creșterea volumului celulei unitare este surprinzătoare, deoarece ionii Cu²⁺ (0,73Å) au rază ionică similară cu cea a ionilor Zn²⁺ (0,74Å). Aceasta ar putea fi explicată prin faptul că o parte dintre ionii Cu²⁺ substituie parțial ionii Zn²⁺, iar alții preferă poziții interstițiale. Pozițiile interstițiale generează dife-

rite defecte de rețea, precum interstiții de Zn sau vacanțe de oxigen. La concentrația molară de 1,0% Cu se observă o reducere importantă a volumului celulei, probabil datorată segregării ionilor Cu^{2+} la suprafața ZnO și formării vacanțelor de zinc. Dimensiunea medie a cristalitelor variază foarte puțin, între 11 și 14 nm.

Tabelul 3.12: Parametrii celulei, volumul celulei și dimensiunea medie a cristalitelor pentru probele g- C_3N_4 -ZnO:Cu x%

Probe g- C_3N_4 -ZnO:	ZnO:Cu				g- C_3N_4		
	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D (nm)	$a = b = c$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Cu0,0	3,243	5,199	47,37	12	6,492	2,516	91,8
Cu0,2	3,243	5,202	47,39	11	6,492	2,516	91,8
Cu0,4	3,246	5,196	47,39	12	6,492	2,516	91,8
Cu0,6	3,247	5,196	47,40	14	6,492	2,516	91,8
Cu0,8	3,243	5,199	47,36	10	6,492	2,516	91,8
Cu1,0	3,241	5,195	47,26	13	6,492	2,516	91,8

Informații suplimentare privind structura și prezența defectelor sau impurităților în material au fost obținute prin fotoluminescență (PL). Spectrele de emisie PL au fost înregistrate la o lungime de undă de excitare de 325 nm. Toate probele prezintă spectre similare unde se observă o bandă largă de emisie în domeniul 400–750 nm. Pentru a evidenția mai clar benzile de emisie și pentru a permite o atribuire mai precisă, s-a realizat deconvoluția spectrelor experimentale obținute pentru probele compozite g- C_3N_4 -ZnO:Cu. Deoarece graficele prezintă un grad ridicat de similaritate, în Figura 3.36 sunt ilustrate atât nanocompozitul nedopat, cât și cel dopat cu 1% Cu.

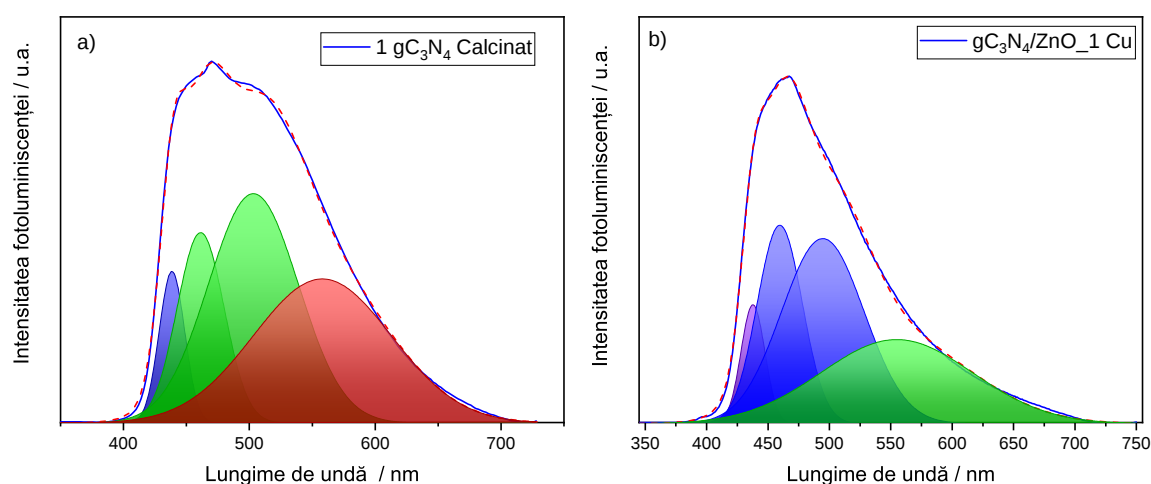


Figura 3.36: Deconvoluția spectrelor PL pentru: a) g- C_3N_4 -ZnO și b) g- C_3N_4 -ZnO:Cu1,0.

Analiza compoziției calitative și cantitative prin XPS a fost realizată pentru proba g-C₃N₄-ZnO:Cu_{0,8}, iar rezultatele sunt prezentate în Figurile 3.37a–d. Spectrele XPS ale dubletului nivelului de bază Zn 2p sunt afișate în Figura 3.37a. Dubletul poziționat la 1021,7 eV (2p_{3/2}) și 1044,8 eV (2p_{1/2}) este caracteristic energiei de legătură tipice pentru Zn²⁺. De asemenea, două peak-uri satelit la energii de legătură mai mari au fost incluse în procesul de deconvoluție.

Spectrul XPS al nivelului de bază Cu 2p_{3/2} este prezentat în Figura 3.37b. Peak-ul principal este localizat la 932,7 eV, iar raportul calculat Cu/Zn este de 0,008, indicând un randament bun al dopării și prezența ionilor Cu²⁺, așa cum era de așteptat, fără stări suplimentare de oxidare.

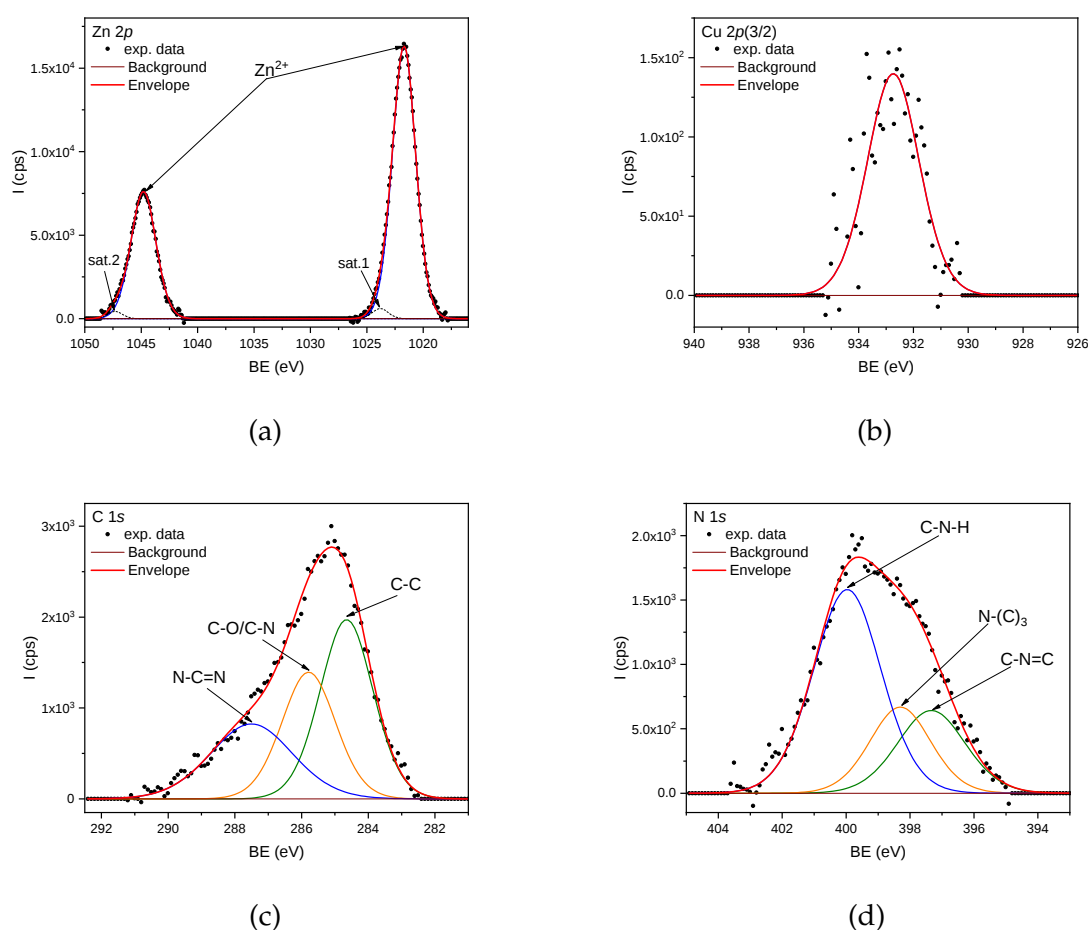


Figura 3.37: Analiza XPS a probei g-C₃N₄-ZnO:Cu_{0,8}%; a) dubletul nivelului de bază Zn 2p; b) nivelul de bază Cu 2p_{3/2}; c) nivelul de bază C 1s; d) nivelul de bază N 1s

Pentru a observa contribuția fenomenelor difuzive și capacitive în procesul de stocare a energiei a probei dopate cu Cu, s-a efectuat o analiză Dunn pentru dispozitivul cu cea mai bună performanță, g-C₃N₄-ZnO: Cu_{0,8} % (Figura 3.42) [250]. Ecuația utilizată pentru calcularea contribuțiilor este exprimată ca:

$$I(v) = k_1 v + k_2 \sqrt{v}$$

unde k_1 reprezintă curentul capacitiv, k_2 reprezintă curentul difuziv, iar v este viteza de scanare. Contribuțiile relative ale fiecărui mecanism pot fi cuantificate prin analizarea pantei și a interceptului graficului Dunn.

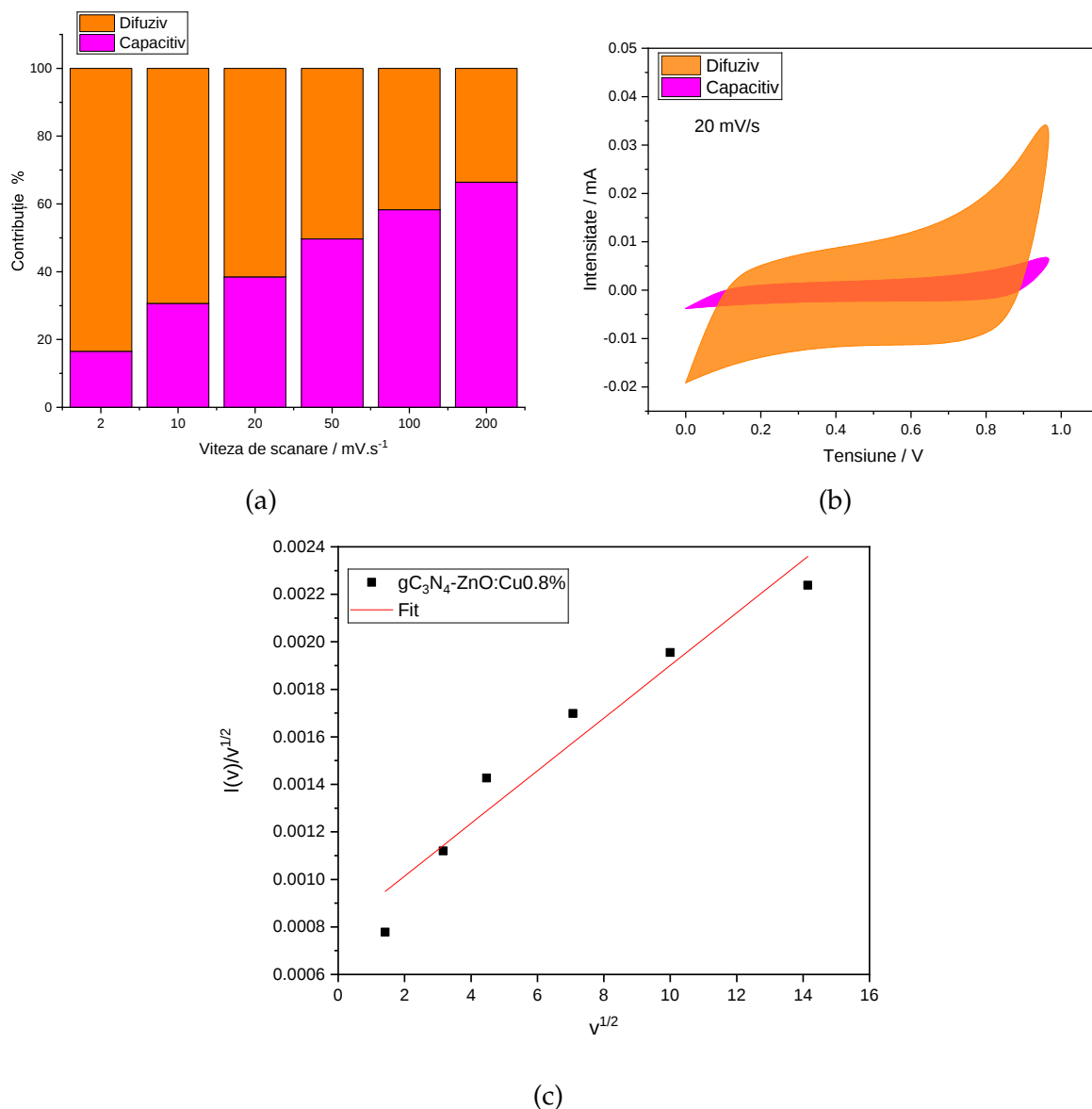


Figura 3.42: Metoda Dunn pentru proba g-C₃N₄-ZnO:Cu0,8 pentru a ilustra a) Procentul contribuțiilor capacitive și difuzive la diferite viteza de scanare; b) Reprezentarea CV a contribuțiile proceselor capacitive și difuzive; c) fitarea liniară pentru a obține valorile pantei și a interceptului

Figura 3.42a arată procentajul contribuției fenomenelor capacitive și difuzive la diferite viteze de scanare, Figura 3.42b prezintă reprezentarea CV a contribuțiilor difuzive și capacitive la viteza de scanare 20 mV/s, iar Figura 3.42c arată ajustarea liniară utilizată pentru a obține valorile pantei și a interceptului pe axa Ox din care s-au calculat contribuțiile capacitivă și difuzivă. Analiza Dunn completează foarte bine observația rezultatelor CV, deoarece aceasta indică de asemenea că stocarea sarcinii implică atât fenomene capacitive, cât și difuzive la fiecare viteză de scanare. Rezultatul sugerează că fenomenul de stocare a sarcinii trece de la dominația EDLC pentru viteze de scanare mari, la o creștere a pseudocapacității pentru viteze de scanare mici. Pe măsură ce viteza de scanare scade, contribuția difuzivă extrasă din analiza Dunn devine mai semnificativă, indicând faptul că transportul ionilor în interiorul porilor și către situsurile faradaice active contribuie tot mai mult la stocarea sarcinii. În consecință, profilele CV devin mai dreptunghiulare la viteze de scanare reduse, deoarece ionii au suficient timp să pătrundă în pori și să acceseze situsurile redox-active. Această accesibilitate ionică îmbunătățită permite desfășurarea mai completă și reversibilă a reacțiilor faradaice, rezultând un comportament capacitiv mai uniform și mai apropiat de cel ideal, demonstrând că procesele de tip pseudo-capacitiv predomină în mecanismul global de stocare a sarcinii la viteze de scanare mici [246],[247].

3.3.3 Concluzii

- Nanocompozitele g-C₃N₄-ZnO:Cu au fost investigate ca material de electrod pentru supercapacitori.
- Analizele SEM și TEM au evidențiat distribuția uniformă a ZnO:Cu NF în straturile de g-C₃N₄.
- Spectroscopia XPS și RES au confirmat incorporarea cuprului și starea sa de oxidare 2+ în structura materialului.
- Dopajul cu Cu introduce defecte suplimentare în rețeaua ZnO, prin substituție sau incorporare interstițială, influențând proprietățile structurale și optice ale materialului.
- Nanocompozitele obținute prezintă structură cristalină, cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 11 și 14 nm.
- Dopajul cu Cu determină reducerea valorii benzii interzise de la 3,15 eV la 3,08 eV.

-
- Analiza electrochimică a evidențiat un mecanism de stocare a sarcinii rezultat din contribuția sinergică a comportamentului de tip EDLC și a celui de tip pseudocapacitiv.
 - Dopajul cu Cu îmbunătățește conductivitatea electrică și crește numărul pozițiilor active disponibile pentru reacțiile electrochimice.
 - Dispozitivul pe bază de g-C₃N₄-ZnO:Cu_{0,8} a prezentat cele mai bune performanțe electrochimice: capacitatea specifică maximă obținută a fost de 181,8 F/g, densitatea de energie a atins valoarea de 25,24 Wh/kg, densitatea de putere a fost de 917,81 W/kg.
 - Materialul a demonstrat o stabilitate electrochimică excelentă, prezentând o capacitate de 110% după 10.000 cicluri.
 - Raportul dintre centrele de defecte pe bază de carbon din g-C₃N₄ și concentrația ionilor Cu²⁺ din ZnO joacă un rol esențial în performanța electrochimică.
 - Ingineria defectelor a fost evidențiată ca factor cheie în optimizarea materialelor de electrod pentru supercapacitori.
 - Rezultatele obținute demonstrează potențialul ridicat al ZnO dopat cu Cu, adăugat la materiale pe bază de carbon, precum g-C₃N₄, pentru dezvoltarea viitoarelor dispozitive de stocare a energiei.

5. Concluzii generale

- Supercapacitorii reprezintă o direcție promițătoare în domeniul stocării energiei, deoarece se încarcă rapid, au o durată de viață mult mai mare decât bateriile clasice și pot livra energie instantaneu.
- Utilizarea materialelor pe bază de oxid de zinc (ZnO) pentru electrozii supercapacitorilor reprezintă o soluție promițătoare datorită proprietăților sale electrochimice favorabile, precum conductivitatea bună, stabilitatea chimică și costul redus. Structurile nanometrice de ZnO (nanofire, nanoparticule, nanostraturi) pot crește suprafața activă a electrodului, îmbunătățind capacitatea de stocare și performanța generală a supercapacitorilor, ceea ce susține dezvoltarea unor sisteme de stocare mai eficiente și accesibile.
- Metodele hidrotermală, solvotermală și precipitarea chimică au permis obținerea materialelor ZnO cu morfologii variate, morfologia influențând direct proprietățile structurale, optice și electrochimice. În funcție de metoda de sinteză folosită, s-au obținut 5 morfologii distincte pentru structura de ZnO: alungită, piramidală, hexagonală, conică și sub formă de nano-flori.
- Analiza structurală și morfologică a fost realizată prin: difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de scanare (SEM), spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS). Spectroscopia de rezonanță paramagnetică electronică (RES) și spectroscopia de fotoluminescență (PL) au fost utilizate pentru a observa modificările în structura defectelor induse de dopant iar măsurătorile electrochimice au fost realizate prin fabricarea de dispozitive SC simetrice „all-in-one” pentru fiecare probă.
- Morfologia de tip nanoflori s-a dovedit optimă pentru procesele de dopaj și adăugare pe structuri de carbon, favorizând performanțe electrochimice superioare.
- Raportul dintre vacanțele de zinc și oxigen reprezintă un parametru esențial în determinarea performanței de stocare a energiei în materialele pe bază de ZnO.

-
- Dopajul ZnO cu Ce conduce la modificarea structurii defectelor și la optimizarea proprietăților electrochimice, proba ZnO:Ce_{0,6} prezentând cele mai bune performanțe.
 - Nanocompozitele g-C₃N₄-ZnO:Cu prezintă distribuție uniformă a nanoparticulelor și o conductivitate electrică îmbunătățită datorită dopării cu Cu. g-C₃N₄ a fost obținut prin descompunerea termică a ureei, iar adăugarea ZnO:Cu pe structura de carbon g-C₃N₄ s-a realizat prin intermediul polimerului de legătură clorhidrat de polialilamină (PAH).
 - Dispozitivul supercapacitor bazat pe g-C₃N₄-ZnO:Cu_{0,8} a prezentat performanțe electrochimice ridicate, cu capacitate specifică de 181,8 F/g, densitate de energie de 25,24 Wh/kg și densitate de putere de 917,81 W/kg.
 - Materialele dezvoltate au demonstrat stabilitate electrochimică excelentă, cu o creștere a capacității de stocare a energiei de până la 110% după 10.000 cicluri.
 - Ingineria defectelor și controlul morfologiei reprezintă factori cheie în optimizarea materialelor de electrod pentru aplicații în supercapacitori și sisteme moderne de stocare a energiei.

Bibliografie

- [1] D. Maradin, “Advantages and disadvantages of renewable energy sources utilization,” *International Journal of Energy Economics and Policy*, 11, (3), 176–183, 2021.
- [2] Q. Zhu, W. Sun, H. Zhou, and D. Mao, “A review of lithium–sulfur batteries based on metal–organic frameworks: Progress and prospects,” *Batteries*, 11, (3), 89, 2025.
- [3] J. Li, P. Sanglier, H. Qu, Z. Miao, Y. Li, and B.-L. Su, “Photo-assisted lithium–oxygen batteries: Mechanisms, materials, and perspectives,” *Advanced Materials*, e18355, 2025.
- [4] Z. Li, S. Cui, J. H acker, M. Nojabaei, M. Fichtner, G. Cui, and Z. Zhao-Karger, “Calcium chemistry as a new member of post-lithium battery family: What can we learn from sodium and magnesium systems,” *Angewandte Chemie International Edition*, 64, (5), e202415942, 2025.
- [5] M. Eltaweel, N. A. Mostafa, C. Kalyvas, Y. Chen, and M. R. Herfatmanesh, “Optimising flywheel energy storage systems for enhanced windage loss reduction and heat transfer: A computational fluid dynamics and anova-based approach,” *Energy Reports*, 13, 834–855, 2025.
- [6] A. F. Kilicaslan and I. Dincer, “Design and performance assessment of an integrated energy system with compressed air and pumped hydro storage,” *Journal of Energy Storage*, 116, 116039, 2025.
- [7] S. Ahn, A. Yun, D. Ko, V. Singh, J. M. Joo, and H. R. Byon, “Organic redox flow batteries in non-aqueous electrolyte solutions,” *Chemical Society Reviews*, 2025.
- [8] H. Xu, X. Han, W. Hua, D. Friedrich, G. Santori, E. Bevan, K. Vafai, F. Wang, X. Zhang, G. Yu, et al., “Progress on thermal storage technologies with high heat density in renewables and low carbon applications: Latent and thermochemical energy storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 215, 115587, 2025.

-
- [9] M. Hahn, R. Kötzt, R. Gallay, and A. Siggel, "Pressure evolution in propylene carbonate based electrochemical double layer capacitors," *Electrochimica Acta*, 52, (4), 1709–1712, 2006.
- [10] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlaříková, "Supercapacitors: Properties and applications," *Journal of energy storage*, 17, 224–227, 2018.
- [11] N. Nadiah, F. S. Omar, A. Numan, Y. Mahipal, S. Ramesh, and K. Ramesh, "Influence of acrylic acid on ethylene carbonate/dimethyl carbonate based liquid electrolyte and its supercapacitor application," *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, (52), 30683–30690, 2017.
- [12] S. Samantaray, D. Mohanty, I.-M. Hung, M. Moniruzzaman, and S. K. Satpathy, "Unleashing recent electrolyte materials for next-generation supercapacitor applications: a comprehensive review," *Journal of Energy Storage*, 72, 108352, 2023.
- [13] A. Shukla, S. Sampath, and K. Vijayamohanan, "Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries," *Current science*, 79, (12), 1656–1661, 2000.
- [14] N. I. Jalal, R. I. Ibrahim, and M. K. Oudah, "A review on supercapacitors: Types and components," *Journal of physics: conference series*, 1973, 012015, IOP Publishing, 2021.
- [15] J. Kang, J. Wen, S. H. Jayaram, A. Yu, and X. Wang, "Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (edlcs) with distinct electrolytes," *Electrochimica Acta*, 115, 587–598, 2014.
- [16] J. Wang, J. Polleux, T. Brezesinski, S. Tolbert, and B. Dunn, "The pseudocapacitance behaviors of TiO₂ (anatase) nanoparticles," *ECS Transactions*, 11, (31), 101, 2008.
- [17] B. Saravanakumar, S. Ramachandran, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, P. Muthu Mareeswaran, and R. Yuvakkumar, "Enhanced pseudocapacitive performance of SnO₂, Zn-SnO₂, and Ag-SnO₂ nanoparticles," *Ionics*, 24, 4081–4092, 2018.
- [18] M. Xu, L. Kong, W. Zhou, and H. Li, "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins," *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, (51), 19141–19147, 2007.
- [19] S. Wen, J.-W. Lee, I.-H. Yeo, J. Park, and S.-i. Mho, "The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂
-

-
- and RuO_2 ,” *Electrochimica Acta*, 50, (2-3), 849–855, 2004.
- [20] M. Liu, J. Chang, J. Sun, and L. Gao, “A facile preparation of NiO/Ni composites as high-performance pseudocapacitor materials,” *RSC advances*, 3, (21), 8003–8008, 2013.
- [21] C. T. Altaf, O. Coskun, A. Kumtepe, A. M. Rostas, I. Iatsunskyi, E. Coy, E. Erdem, M. Sankir, and N. D. Sankir, “Photo-supercapacitors based on nanoscaled ZnO ,” *Scientific reports*, 12, (1), 11487, 2022.
- [22] D. P. Chatterjee and A. K. Nandi, “A review on the recent advances in hybrid supercapacitors,” *Journal of Materials Chemistry A*, 9, (29), 15880–15918, 2021.
- [23] H. Li, U. Naeem, P.-J. Li, L.-J. Wu, H.-W. Yue, A. Alshoaibi, D. Wang, B. De ghfel, S. Kheawhom, and A. A. Mohamad, “Structural analysis by x-ray diffraction technique of transition metal doped zinc oxide and its applications in energy storage systems: A critical review,” *International Journal of Energy Research*, 2025, (1), 2587682, 2025.
- [24] R. Yadav, S. Sharma, H. Borkar, and K. Kumari, “Zinc oxide-enhanced porous activated carbon from waste walnut shells for supercapacitor electrodes,” *Energy Storage*, 7, (3), e70154, 2025.
- [25] E. Ercay, S. Ersoy, M. Ozcan, F. B. Misirlioglu, A. Gungor, A. Ozarowski, F. Kaya, A. M. Rostas, C. Kaya, and E. Erdem, “Enhancing ZnO -based supercapacitors through carbon-induced defect centers,” *MRS Bulletin*, 50, (5), 572–584, 2025.
- [26] M. S. Whittingham, “History, evolution, and future status of energy storage,” *Proceedings of the IEEE*, 100, (Special Centennial Issue), 1518–1534, 2012.
- [27] S.-x. Yan, S.-h. Luo, J. Feng, L. Yang, P.-w. Li, Q. Wang, Y.-h. Zhang, X. Liu, and L.-j. Chang, “Asymmetric, flexible supercapacitor based on Fe-Co alloy@sulfide with high energy and power density,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, (42), 49952–49963, 2021.
- [28] M. E. Sahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, “A comprehensive review on supercapacitor applications and developments,” *Energies*, 15, (3), 674, 2022.
- [29] S.-x. Yan, S.-h. Luo, H. Liu, L. Yang, Q. Wang, Y.-h. Zhang, and X. Liu, “In-situ partial reduction-sulfurized Fe_3O_4 @FeS based on pickling iron red as a versatile electrode for high-performance lithium ion batteries and supercapacitor devices,” *Surface and Coatings Technology*, 429, 127980, 2022.
- [30] G. M. Di Mari, G. Mineo, G. Franz’o, S. Mirabella, E. Bruno, and V. Strano,
-

“Low-cost, high-yield ZnO nanostars synthesis for pseudocapacitor applications,” *Nanomaterials*, 12, (15), 2588, 2022.

- [31] A. Falamas, I. Marica, A. Popa, D. Toloman, S. Pruneanu, F. Pogacean, F. Nekevapil, T. D. Silipas, and M. Stefan, “Size-dependent spectroscopic insight into the steady-state and time-resolved optical properties of ZnO photocatalysts,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, 145, 106644, 2022.
- [32] A. Popa, D. Toloman, M. Stan, M. Stefan, T. Radu, G. Vlad, S. Ulinici, G. Baisan, S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, et al., “Tailoring the RhB removal rate by modifying the pvdf membrane surface through ZnO particles deposition,” *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31, 1642–1652, 2021.
- [33] T. D. T. Ung, T. K. C. Tran, T. N. Pham, D. N. Nguyen, D. K. Dinh, and Q. L. Nguyen, “Cdte and cdse quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 3, (4), 043001, 2012.
- [34] S.-H. Feng and G.-H. Li, “Hydrothermal and solvothermal syntheses,” in *Modern inorganic synthetic chemistry*, 73–104, *Elsevier*, 2017.
- [35] A. Rabenau, “The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24, (12), 1026–1040, 1985.
- [36] M. Yoshimura and K. Byrappa, “Hydrothermal processing of materials: past, present and future,” *Journal of Materials Science*, 43, 2085–2103, 2008.
- [37] V. Teske, E. Vogel, and E. Bich, “Viscosity measurements on water vapor and their evaluation,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, (6), 2082–2087, 2005.
- [38] K. Heger, M. Uematsu, and E. Franck, “The static dielectric constant of water at high pressures and temperatures to 500 mpa and 550 c,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 84, (8), 758–762, 1980.
- [39] E. Araujo-Lopez, J. S. Lopez-Echeverry, and S. Reif-Acherman, “The Antoine equation of state: Rediscovering the potential of an almost forgotten expression for calculating volumetric properties of pure compounds,” *Chemical Engineering Science*, 177, 89–109, 2018.
- [40] J. Xie, H. Wang, M. Duan, and L. Zhang, “Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method,” *Applied surface science*, 257, (15), 6358–6363, 2011.

-
- [41] A. N. P. Madathil, K. Vanaja, and M. Jayaraj, "Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method," *Nanophotonic materials IV*, 6639, 47–55, SPIE, 2007.
- [42] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires," *Journal of Nanomaterials*, 2012, (1), 624520, 2012.
- [43] Y. Dahman, *Nanotechnology and functional materials for engineers*. Elsevier, 2017.
- [44] Z. Sun and R. Sköld, "A multi-parameter titration method for the determination of formation ph for metal hydroxides," *Minerals engineering*, 14, (11), 1429–1443, 2001.
- [45] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev, and E. Kianfar, "Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application," *Advances in materials science and engineering*, 2021, (1), 5102014, 2021.
- [46] J. Ansari, W. Suksatan, I. Shewael, D. Bokov, E. Kianfar, S. Chupradit, G. Valiev, et al., "Nanomaterial by sol-gel method: Synthesis and application,"
- [47] R. Verma, B. Mantri, A. K. Srivastava, et al., "Shape control synthesis, characterizations, mechanisms and optical properties of large scaled metal oxide nanostructures of ZnO and TiO₂," *Advanced Materials Letters*, 6, (4), 324–333, 2015.
- [48] R. Vijayalakshmi and V. Rajendran, "Synthesis and characterization of nano TiO₂ via different methods," *Archives of Applied Science Research*, 4, (2), 1183–1190, 2012.
- [49] J. Hasnidawani, H.N.Azlina, H.Norita, N.Bonnia, S.Ratim, and E.Ali, "Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method," *Procedia chemistry*, 19, 211–216, 2016.
- [50] Ö. A. Yıldırım and C. Durucan, "Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method," *Journal of Alloys and Compounds*, 506, (2), 944–949, 2010.
- [51] A. M. Pineda-Reyes and M. d. l. L. Olvera, "Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions," *Materials chemistry and physics*, 203, 141–147, 2018.
- [52] X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, and M. Wang, "Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions," *Journal of Colloid and Interface*
-

Science, 333, (2), 465–473, 2009.

- [53] Y. Wang, X. Zhang, A. Wang, X. Li, G. Wang, and L. Zhao, “Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor,” *Chemical Engineering Journal*, 235, 191–197, 2014.
- [54] D. P. Norton, Y. Heo, M. Ivill, K. Ip, S. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, “ZnO: growth, doping & processing,” *Materials today*, 7, (6), 34–40, 2004.
- [55] A. U. Ammar, M. Stefan, S. G. Macavei, S. Tripon, O. Pana, C. Leostean, I. D. Vlaicu, A. M. Rostas, and E. Erdem, “Characterization of defect structures in nanoscaled W-doped TiO₂ tested as supercapacitor electrode materials,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34, (2), 98, 2023.
- [56] A. Sulciute, K. Nishimura, E. Gilshtein, F. Cesano, G. Viscardi, A. G. Nasibulin, Y. Ohno, and S. Rackauskas, “ZnO nanostructures application in electrochemistry: influence of morphology,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 125, (2), 1472–1482, 2021.
- [57] A. B. G. Trabelsi, R. Nasser, F. H. Alkallas, A. F. B. Saqr, B. El-Gammal, J. M. Song, and H. Elhouichet, “Tuning the electrochemical properties of ZnO through chromium doping and its suitability for supercapacitor application,” *Journal of Energy Storage*, 87, 111487, 2024.
- [58] Y. Wu and C. Cao, “The way to improve the energy density of supercapacitors: Progress and perspective,” *Science China Materials*, 61, (12), 1517–1526, 2018.
- [59] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nature materials*, 7, (11), 845–854, 2008.
- [60] L. Wang, H. Ji, S. Wang, L. Kong, X. Jiang, and G. Yang, “Preparation of Fe₃O₄ with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor,” *Nanoscale*, 5, (9), 3793–3799, 2013.
- [61] A. U. Ammar, I. D. Yildirim, F. Bakan, and E. Erdem, “ZnO and mxenes as electrode materials for supercapacitor devices,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 12, (1), 49–57, 2021.
- [62] M. D. Angelin, S. Rajkumar, J. P. Merlin, A. R. Xavier, M. Franklin, and A. Ravichandran, “Electrochemical investigation of Zr-doped ZnO nanostructured electrode material for high-performance supercapacitor,” *Ionics*, 26, 5757–5772, 2020.
- [63] I. N. Reddy, C. V. Reddy, A. Sreedhar, J. Shim, M. Cho, K. Yoo, and D. Kim, “Structural, optical, and bifunctional applications: Supercapacitor and photo-

-
- electrochemical water splitting of Ni-doped ZnO nanostructures," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 828, 124–136, 2018.
- [64] I. Shaheen, I. Hussain, T. Zahra, M. S. Javed, S. S. A. Shah, K. Khan, M. B. Hanif, M. A. Assiri, Z. Said, W. U. Arifeen, et al., "Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: design, classification, and electrodes configuration of supercapacitor," *Journal of Energy Storage*, 72, 108719, 2023.
- [65] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, and Y. Cui, "Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors," *Nano Energy*, 2, (2), 213–234, 2013.
- [66] Y. Wang, Y. Liu, and J. Zhang, "Colloid electrostatic self-assembly synthesis of SnO₂/graphene nanocomposite for supercapacitors," *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1–10, 2015.
- [67] M. Ramezani, M. Fathi, and F. Mahboubi, "Facile synthesis of ternary MnO₂/graphene nanosheets/ carbon nanotubes composites with high rate capability for supercapacitor applications," *Electrochimica Acta*, 174, 345–355, 2015.
- [68] C. Xiang, M. Li, M. Zhi, A. Manivannan, and N. Wu, "A reduced graphene oxide/Co₃O₄ composite for supercapacitor electrode," *Journal of Power Sources*, 226, 65–70, 2013.
- [69] Z. J. Han, S. Pineda, A. T. Murdock, D. H. Seo, K. K. Ostrikov, and A. Benda vid, "RuO₂-coated vertical graphene hybrid electrodes for high-performance solid-state supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, 5, (33), 17293–17301, 2017.
- [70] A. Alaghmand and K. Ghandi, "A comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing," *Nanomaterials*, 12, (2), 294, 2022.
- [71] E. Ameh, "A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications," *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105, (7), 3289–3302, 2019.
- [72] B. E. Warren, X-ray Diffraction. Courier Corporation, 1990.
- [73] E. Zolotoyabko, Basic concepts of X-ray diffraction. John Wiley & Sons, 2014.
- [74] J. Clay, "The nature of cosmic rays," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 151, (872), 202–210, 1935.
- [75] J. Epp, "X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization," in
-

Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods, 81–124, *Elsevier*, 2016.

- [76] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-ray diffraction: instrumentation and applications,” *Critical reviews in analytical chemistry*, 45, (4), 289–299, 2015.
- [77] V. Pop, I. Chicinaș, and N. Jumate, *Fizica materialelor: metode experimentale*. Presa Universitară Clujeană, 2001.
- [78] <https://database.iem.ac.ru/s-carta.php?ZINCITE+5364>. Accesat: 03.2026.
- [79] R. Kužel, and S. Daniš, “Structural databases of inorganic materials,” *Materials Structure*, 14, (2), 1, 2007.
- [80] D. Toloman, A. Gungor, A. Popa, M. Stefan, S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, A. Varadi, I. D. Yildirim, R. Suci, I. Nesterovschi, et al., “Morphological impact on the supercapacitive performance of nanostructured ZnO electrodes,” *Ceramics International*, 51, (1), 353–365, 2025.
- [81] I. I. Ekanem, A. E. Ikpe, and V. E. Udoh, “Principles of crystal structures for bravais lattice: A study on symmetry within lattice and diffraction lines in crystallography,” *Biocompounds*, 1, (1), 1–23, 2024.
- [82] I. Chicinas, *Materiale nanocristaline obtinute prin mecano-sinteza*. PhD thesis, Faculty of Physics, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2005.
- [83] A. K. Tripathy, L. Hockaday, J. Clout, and J. Eksteen, “The preparation and characterisation of hydroxycancrinite-type zeolite from the effluent produced from the hydrometallurgical upgrade of iron ore,” *Results in Engineering*, 109044, 2026.
- [84] B. Hidayat, N. U. W. Sebayang, J. Jamilah, and A. Mahardika, “Brunauer emmett-teller, fourier-transform infrared, and scanning-electron-microscope analysis of biochar from marine organic waste,” *SAINS TANAH-Journal of Soil Science and Agroclimatology*, 22, (1), 127–134.
- [85] <https://www.rruff.net/odr/rruff/sample/odr/view/641212/2010/eyJkdF9pZCI6NzMDY5IjoiUjA1MDQxOSIsInNvcnRfYnkiOlt7InNvcnRfZGZfaWQiOiI3MDY5Iiwic29ydF9kaXliOiJhc2MifV19>. Accesat: 03.2026.
- [86] A. C. Sparavigna et al., “Raman broad scans of rare earth oxide (reo) glasses from rruff database, compared to the raman spectra of re oxides from raman open database,” *International Journal of Sciences*, 13, (07), 52–64, 2024.

-
- [87] G. Verma and M. Mishra, "Development and optimization of uv-vis spectroscopy-a review," *World Journal of Pharmaceutical Research*, 7, (11), 1170–1180, 2018.
- [88] T. H. Gfroerer et al., "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces," *Encyclopedia of analytical chemistry*, 67, 3810, 2000.
- [89] L. S. Vlasenko, "Point defects in ZnO: Electron paramagnetic resonance study," *Physica B: Condensed Matter*, 404, (23-24), 4774–4778, 2009.
- [90] S. Evans, N. Giles, L. Halliburton, and L. Kappers, "Further characterization of oxygen vacancies and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO," *Journal of Applied Physics*, 103, (4), 2008.
- [91] S. Parashar, B. Murty, S. Repp, S. Weber, and E. Erdem, "Investigation of intrinsic defects in core-shell structured ZnO nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, 111, (11), 113712, 2012.
- [92] H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, "EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 86, (1), 014113, 2012.
- [93] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, and M. E. Orazem, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, 1, (1), 41, 2021.
- [94] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *Journal of chemical education*, 60, (9), 702, 1983.
- [95] F. Marken, A. Neudeck, and A. M. Bond, "Cyclic voltammetry," *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*, 57–106, 2010.
- [96] S. Chevion, M. A. Roberts, and M. Chevion, "The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity," *Free radical biology and medicine*, 28, (6), 860–870, 2000.
- [97] P. Chooto and P. Chooto, "Cyclic voltammetry and its applications," *Voltammetry*. IntechOpen, 1, 2019.
- [98] J.-M. Saveant, "Molecular catalysis of electrochemical reactions. cyclic voltammetry of systems approaching reversibility," *ACS Catalysis*, 8, (8), 7608–7611, 2018.
- [99] P. Ghasemianhangarani, G. Farhan, D. del Mundo, and T. Schoetz, "Charge storage mechanisms in batteries and capacitors: a perspective of the electro-
-

-
- chemical interface," *Advanced Energy Materials*, 15, (12), 2404704, 2025.
- [100] T. Pajkossy and R. Jurczakowski, "Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies," *Current Opinion in Electrochemistry*, 1, (1), 53–58, 2017.
- [101] B.-Y. Chang and S.-M. Park, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, (1), 207–229, 2010.
- [102] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, "Physical interpretations of nyquist plots for edlc electrodes and devices," *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, (1), 194–206, 2018.
- [103] A. Fernandez, E. P´erigo, and R. Faria, "Simulation of galvanostatic charge discharge curves of carbon-based symmetrical electrochemical supercapacitor with organic electrolyte employing potential dependent capacitance and time domain analytical expressions," *Journal of Energy Storage*, 51, 104471, 2022.
- [104] M.Z.Iqbal, M.M.Faisal, M.Sulman,S.R.Ali, A.M.Afzal, M.A.Kamran, and T. Alharbi, "Capacitive and diffusive contribution in strontium phosphide polyaniline based supercapattery," *Journal of Energy Storage*, 29, 101324, 2020.
- [105] D. Sharma, J. Rajput, B. Kaith, M. Kaur, and S. Sharma, "Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties," *Thin solid films*, 519, (3), 1224–1229, 2010.
- [106] K. Kairyte, A. Kadys, and Z. Luksiene, "Antibacterial and antifungal activity of photoactivated ZnO nanoparticles in suspension," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 128, 78–84, 2013.
- [107] N. Bhalla, N. Ingle, A. Jayaprakash, H. Patel, S. V. Patri, and D. Haranath, "Green approach to synthesize nano zinc oxide via moringa oleifera leaves for enhanced anti-oxidant, anti-acne and anti-bacterial properties for health & wellness applications," *Arabian Journal of Chemistry*, 16, (3), 104506, 2023.
- [108] X. Huang, X. Zheng, Z. Xu, and C. Yi, "ZnO-based nanocarriers for drug delivery application: From passive to smart strategies," *International journal of pharmaceutics*, 534, (1-2), 190–194, 2017.
- [109] K. Senthilkumar, O. Senthilkumar, K. Yamauchi, M. Sato, S. Morito, T. Ohba, M. Nakamura, and Y. Fujita, "Preparation of ZnO nanoparticles for bio imaging applications," *Physica status solidi (b)*, 246, (4), 885–888, 2009.
- [110] Z. Khabir, A. M. Holmes, Y.-J. Lai, L. Liang, A. Deva, M. A. Polikarpov, M. S. Roberts, and A. V. Zvyagin, "Human epidermal zinc concentrations after topical application of ZnO nanoparticles in sunscreens," *International Journal of*
-

- [111] N. Kiomarsipour, R. S. Razavi, K. Ghani, and M. Kioumarsipour, "Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment," *Applied Surface Science*, 270, 33–38, 2013.
- [112] P. V. Gayathri, M. P. Rayaroth, C. Aravindakumar, D. Pillai, and S. Joseph, "Sunlight-induced decontamination of water from emerging pharmaceutical pollutants using ZnO nanoparticles," *Chemosphere*, 343, 140265, 2023.
- [113] N. Moussa, F. Ebrahim, K. Adly, and M. Hassaan, "Chromium doped ZnO nanoparticles for energy storage, gas and humidity sensing and spin based electronic devices applications," *Optical and Quantum Electronics*, 54, (11), 683, 2022.
- [114] K. K. Wong, A. Ng, X. Y. Chen, Y. H. Ng, Y. H. Leung, K. H. Ho, A. B. Djurisic, A. M. C. Ng, W. K. Chan, L. Yu, et al., "Effect of ZnO nanoparticle properties on dye-sensitized solar cell performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, (3), 1254–1261, 2012.
- [115] J. E. Eixenberger, C. B. Anders, K. Wada, K. M. Reddy, R. J. Brown, J. Moreno Ramirez, A. E. Weltner, C. Karthik, D. A. Tenne, D. Fologea, et al., "Defect engineering of ZnO nanoparticles for bioimaging applications," *ACS applied materials & interfaces*, 11, (28), 24933–24944, 2019.
- [116] R. Hong, T. Pan, J. Qian, and H. Li, "Synthesis and surface modification of ZnOnanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, 119, (2-3), 71–81, 2006.
- [117] T. Xia, Y. Wang, C. Mai, G. Pan, L. Zhang, W. Zhao, and J. Zhang, "Facile in situ growth of ZnO nanosheets standing on Ni foam as binder-free anodes for lithium ion batteries," *RSC advances*, 9, (34), 19253–19260, 2019.
- [118] L. Huang, X. Wang, F. Yin, Y. Zhang, J. Gao, J. Liu, G. Zhou, and Z. Bakenov, "ZnO nanorods grown directly on copper foil substrate as a binder-free anode for high performance lithium-ion batteries," *International Journal of Electrochemical Science*, 11, (10), 8439–8446, 2016.
- [119] H.-S. Kim, H. Seo, K. Kim, J. Lee, and J.-H. Kim, "Facile synthesis and electrochemical properties of carbon-coated ZnO nanotubes for high-rate lithium storage," *Ceramics international*, 44, (15), 18222–18226, 2018.
- [120] X. He, J. E. Yoo, M. H. Lee, and J. Bae, "Morphology engineering of ZnO nanostructures for high performance supercapacitors: enhanced electrochemistry of ZnO nanocones compared to ZnO nanowires," *Nanotechnology*, 28, (24),

245402, 2017.

- [121] Q. Abbas, M. S. Javed, A. Ahmad, S. H. Siyal, I. Asim, R. Luque, M. D. Albqami, and A. M. Tighezza, "ZnO nano-flowers assembled on carbon fiber textile for high-performance supercapacitor's electrode," *Coatings*, 11, (11), 1337, 2021.
- [122] S. Nadupalli, S. Repp, S. Weber, and E. Erdem, "About defect phenomena in ZnO nanocrystals," *Nanoscale*, 13, (20), 9160–9171, 2021.
- [123] L. Vlasenko and G. Watkins, "Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-mev electron irradiation in situ at 4.2 k," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 72, (3), 035203, 2005.
- [124] S. Kasap, I. I. Kaya, S. Repp, and E. Erdem, "Superbat: battery-like supercapacitor utilized by graphene foam and zinc oxide (ZnO) electrodes induced by structural defects," *Nanoscale Advances*, 1, (7), 2586–2597, 2019.
- [125] S. Najib, F. Bakan, N. Abdullayeva, R. Bahariqushchi, S. Kasap, G. Franz'o, M. Sankir, N. D. Sankir, S. Mirabella, and E. Erdem, "Tailoring morphology to control defect structures in ZnO electrodes for high-performance supercapacitor devices," *Nanoscale*, 12, (30), 16162–16172, 2020.
- [126] A. Janotti and C. G. Van deWalle, "Oxygen vacancies in ZnO," *Applied Physics Letters*, 87, (12), 2005.
- [127] D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, E. Sanaia, N. Makhatadze, and A. Jishiashvili, "Morphological changes in ZnO nano- and microstructures synthesized by pyrolytic technology," in *Materials Science Forum*, 1166, 71–81, *Trans Tech Publications*, 2025.
- [128] S. Vennila, C. Leelavathi, V. Balaprakash, K. Thangavel, S. A. Kumar, J. K. Sundar, and R. Ramesh, "Plant mediated-green synthesis of ZnO nanoparticles as a high capacitance electrode for supercapacitor applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 36, (8), 489, 2025.
- [129] N. A. Mala, A. Singh, S. Bashir, A. Ghosh, A. Padder, S. Arya, N. Thakur, L. Guganathan, R. N. Ali, et al., "Improved electrochemical and photocatalytic performance of the surfactant assisted zinc oxide nanoparticles for supercapacitor and wastewater treatment applications," *Inorganic Chemistry Communications*, 174, 113969, 2025.
- [130] P. P. Das, S. Samanta, L. Wang, J. Kim, T. Vogt, P. S. Devi, and Y. Lee, "Redistri

-
- bution of native defects and photoconductivity in ZnO under pressure," *RSC advances*, 9, (8), 4303–4313, 2019.
- [131] S. Mustapha, M. Ndamitso, A. Abdulkareem, J. Tijani, D. Shuaib, A. Mohammed, and A. Sumaila, "Comparative study of crystallite size using williamson-hall and debye-scherrer plots for ZnO nanoparticles," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10, (4), 045013, 2019.
- [132] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, "Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the tauc method," *Journal of solid state chemistry*, 240, 43–48, 2016.
- [133] F. Chen, Y. Chi, H. Zhang, F. Ma, and F. Qin, "Band-gap shrinked NiO@Co₃O₄ nanotubes as high-performance supercapacitor electrodes," *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161463, 2021.
- [134] R. Senger and K. Bajaj, "Optical properties of confined polaronic excitons in spherical ionic quantum dots," *Physical Review B*, 68, (4), 045313, 2003.
- [135] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, and H. Rathnayake, "Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth," *RSC advances*, 9, (26), 14638–14648, 2019.
- [136] J. Wang, R. Chen, Y. Xia, G. Wang, H. Zhao, L. Xiang, and S. Komarneni, "Cost-effective large-scale synthesis of oxygen-defective ZnO photocatalyst with superior activities under uv and visible light," *Ceramics International*, 43, (2), 1870–1879, 2017.
- [137] S. Knust, L. Ruhm, A. Kuhlmann, D. Meinderink, J. Buurger, J. K. Lindner, M. T. de los Arcos de Pedro, and G. Grundmeier, "In situ backside raman spectroscopy of zinc oxide nanorods in an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge plasma," *Journal of Raman Spectroscopy*, 52, (7), 1237–1245, 2021.
- [138] C. Kumari, A. Pandey, and A. Dixit, "Zn interstitial defects and their contribution as efficient light blue emitters in Zn rich ZnO thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2318–2323, 2018.
- [139] F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, "Point defects in ZnO: an approach from first principles," *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, (3), 034302, 2011.
- [140] D. Fischer, D. Zagorac, and J. C. Schon, "Fundamental insight into the formation of the zinc oxide crystal structure," *Thin Solid Films*, 782, 140017, 2023.
-

-
- [141] H. Fukushima, T. Kozu, H. Shima, H. Funakubo, H. Uchida, T. Katoda, and K. Nishida, "Evaluation of oxygen vacancy in ZnO using raman spectroscopy," in 2015 Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM), 28–31, IEEE, 2015.
- [142] S. S. Kanakillam, B. Krishnan, S. S. Guzman, J. A. A. Martinez, D. A. Avellaneda, and S. Shaji, "Defects rich nanostructured black zinc oxide formed by nanosecond pulsed laser irradiation in liquid," *Applied Surface Science*, 567, 150858, 2021.
- [143] J. Thyr, L. Österlund, and T. Edvinsson, "Polarized and non-polarized raman spectroscopy of ZnO crystals: Method for determination of crystal growth and crystal plane orientation for nanomaterials," *Journal of Raman Spectroscopy*, 52, (8), 1395–1405, 2021.
- [144] W. Feng, P. Huang, B. Wang, C. Wang, W. Wang, T. Wang, S. Chen, R. Lv, Y. Qin, and J. Ma, "Solvothermal synthesis of ZnO with different morphologies in dimethylacetamide media," *Ceramics International*, 42, (2), 2250–2256, 2016.
- [145] Y. Song, S. Zhang, C. Zhang, Y. Yang, and K. Lv, "Raman spectra and microstructure of zinc oxide irradiated with swift heavy ion," *Crystals*, 9, (8), 395, 2019.
- [146] L. K. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar, and K. Awasthi, "Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors," *Materials Chemistry Frontiers*, 1, (7), 1413–1421, 2017.
- [147] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, and W. Cai, "Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls," *Advanced functional materials*, 20, (4), 561–572, 2010.
- [148] B. Debnath, G. Halder, and S. Bhattacharyya, "One-step synthesis, structural and optical characterization of self-assembled ZnO nanoparticle clusters with quench-induced defects," *Science of Advanced Materials*, 6, (6), 1160–1169, 2014.
- [149] Y. Gong, T. Andelman, G. F. Neumark, S. O'Brien, and I. L. Kuskovsky, "Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification," *Nanoscale Research Letters*, 2, 297–302, 2007.
- [150] A. Djurisic, Y. Leung, K. Tam, L. Ding, W. Ge, H. Chen, and S. Gwo, "Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Applied Physics Letters*, 88, (10), 103107, 2006.
-

-
- [151] A. U. Ammar, I. D. Yildirim, M. H. Aleinawi, M. Buldu-Akturk, N. S. Turhan, S. Nadupalli, A. M. Rostas, and E. Erdem, "Multifrequency EPR spectroscopy study of Mn, Fe, and Cu doped nanocrystalline ZnO," *Materials Research Bulletin*, 160, 112117, 2023.
- [152] E. Erdem, "Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in ZnO nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (epr) spectroscopy," *Journal of alloys and compounds*, 605, 34–44, 2014.
- [153] E. Erdem, "Defect induced p-type conductivity in zinc oxide at high temperature: Electron paramagnetic resonance spectroscopy," *Nanoscale*, 9, (31), 10983–10986, 2017.
- [154] P. Jakes and E. Erdem, "Finite size effects in ZnO nanoparticles: An electron paramagnetic resonance (epr) analysis," *Physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 5, (2), 56–58, 2011.
- [155] S. Stoll and A. Schweiger, "Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR," *Journal of magnetic resonance*, 178, (1), 42–55, 2006.
- [156] J. Wang and H. Zeng, "Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals," *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, 102346, 2021.
- [157] A. M. Afzal, N. Muzaffar, M. W. Iqbal, G. Dastgeer, A. Manzoor, M. Razaq, S. M. Wabaidur, E. A. Al-Ammar, and S. M. Eldin, "Exploring the charge storage mechanism in high-performance Co@MnO₂-based hybrid supercapacitors using Randles–Ševčík and Dunn's models," *Journal of Applied Electrochemistry*, 54, (1), 65–76, 2024.
- [158] K. Pradeeswari, A. Venkatesan, P. Pandi, K. Karthik, K. H. Krishna, and R. M. Kumar, "Study on the electrochemical performance of ZnO nanoparticles synthesized via non-aqueous sol-gel route for supercapacitor applications," *Materials Research Express*, 6, (10), 105525, 2019.
- [159] A. Eftekhari and M. Mohamedi, "Tailoring pseudocapacitive materials from a mechanistic perspective," *Materials today energy*, 6, 211–229, 2017.
- [160] W. Qian, J. Zhu, Y. Zhang, X. Wu, and F. Yan, "Condiment-derived 3d architecture porous carbon for electrochemical supercapacitors," *Small*, 11, (37), 4959–4969, 2015.
-

-
- [161] X. Du, P. Guo, H. Song, and X. Chen, "Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors," *Electrochimica Acta*, 55, (16), 4812–4819, 2010.
- [162] D. Wang, G. Fang, T. Xue, J. Ma, and G. Geng, "A melt route for the synthesis of activated carbon derived from carton box for high performance symmetric supercapacitor applications," *Journal of Power Sources*, 307, 401–409, 2016.
- [163] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, and S. Wang, "Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid," *Journal of Power Sources*, 190, (2), 578–586, 2009.
- [164] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, and C. Zhao, "Scanning electrochemical microscopy for direct imaging of reaction rates," *Angewandte Chemie International Edition*, 46, (10), 1584–1617, 2007.
- [165] J. M. Soon and K. P. Loh, "Electrochemical double-layer capacitance of MoS₂ nanowall films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10, (11), A250, 2007.
- [166] Q. Cao, Z. Shao, D. K. Hensley, N. V. Lavrik, and B. J. Venton, "Influence of geometry on thin layer and diffusion processes at carbon electrodes," *Langmuir*, 37, (8), 2667–2676, 2021.
- [167] J. Chen, W. Li, D. Wang, S. Yang, J. Wen, and Z. Ren, "Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors," *Carbon*, 40, (8), 1193–1197, 2002.
- [168] A. Güngör, F. Bakan-Misirlioglu, R. G. Alturk, and E. Erdem, "Elevating supercapacitor performance: Enhancing electrochemical efficiency with transition metal-doped polyaniline electrode," *Journal of Energy Storage*, 76, 110143, 2024.
- [169] K. Darowicki, "Differential analysis of impedance data," *Electrochimica acta*, 43, (16-17), 2281–2285, 1998.
- [170] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, "Fundamentals of impedance spectroscopy," *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 1–20, 2018.
- [171] G. Zeng, Y. Wang, X. Lou, H. Chen, S. Jiang, and W. Zhou, "Vanadium oxide/carbonized chestnut needle composites as cathode materials for advanced aqueous zinc-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, 77, 109859, 2024.
- [172] M. Mirzaeian, Q. Abbas, A. Ogwu, P. Hall, M. Goldin, M. Mirzaeian, and H. F. Jirandehi, "Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors," *International journal of hydrogen energy*, 42, (40), 25565–25587, 2017.
-

-
- [173] Y. Liu, K. Xiang, W. Zhou, W. Deng, H. Zhu, and H. Chen, "Investigations on tunnel-structure MnO_2 for utilization as a high-voltage and long-life cathode material in aqueous ammonium-ion and hybrid-ion batteries," *Small*, 2308741, 2023.
- [174] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, and P. Simon, "Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors," *Nature Energy*, 1, (6), 1–10, 2016.
- [175] S. G. Avsar, S. Repp, L. Dietel, A. Güngör, S. Weber, K. Ocakoglu, S. Nadupalli, and E. Erdem, "Competition between charge transfer and energy transfer: Influence of intrinsic defects in ZnO nanocrystals on rhodamine-b dye color signals," *Physical Review B*, 108, (24), L241401, 2023.
- [176] K. Kaczmarek, "Esr bottleneck effect in diluted $(\text{Gd}-\text{Y})\text{Cu}_2\text{Si}_2$ system," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 140, 911–912, 1995.
- [177] R. Rakhmatullin, V. Semashko, S. Korableva, A. Kiiamov, A. A. Rodionov, R. Tschaggelar, J. A. van Bokhoven, and C. Paun, "EPR study of ceria nano particles containing different concentration of Ce^{3+} ions," *Materials Chemistry and Physics*, 219, 251–257, 2018.
- [178] A. Shengelaya, G.-m. Zhao, H. Keller, K. Müller, and B. Kochelaev, "EPR in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Relaxation and bottleneck," *Physical Review B*, 61, (9), 5888, 2000.
- [179] C. T. Altaf, T. O. Colak, A. M. Rostas, M. Mihet, M. D. Lazar, I. Iatsunskyi, E. Coy, I. D. Yildirim, F. B. Misirlioglu, E. Erdem, et al., "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, 2023.
- [180] D. Malavekar, V. Magdum, S. Khot, J. Kim, and C. Lokhande, "Doping of rare earth elements: Towards enhancing the electrochemical performance of pseudocapacitive materials," *Journal of Alloys and Compounds*, 170601, 2023.
- [181] P. Asen, S. Shahrokhian, and A. I. Zad, "Transition metal ions-doped polyaniline/graphene oxide nanostructure as high performance electrode for supercapacitor applications," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22, 983–996, 2018.
- [182] F. Ali, N. R. Khalid, G. Nabi, A. Ul-Hamid, and M. Ikram, "Hydrothermal synthesis of cerium-doped Co_3O_4 nanoflakes as electrode for supercapacitor application," *International Journal of Energy Research*, 45, (2), 1999–2010, 2021.
-

-
- [183] S. R. Gawali, D. P. Dubal, V. G. Deonikar, S. S. Patil, S. D. Patil, P. Gomez Romero, D.R.Patil, and J. Pant, "Asymmetric supercapacitor based on nanostructured ce-doped NiO (Ce: NiO) as positive and reduced graphene oxide (rGO) as negative electrode," *Chemistry Select*, 1, (13), 3471–3478, 2016.
- [184] J. Sahu, S. Kumar, F. Ahmed, P. Alvi, B. Dalela, D. Phase, M. Gupta, and S. Dalela, "Electrochemical and electronic structure properties of high-performance supercapacitor based on Nd-doped ZnO nanoparticles," *Journal of Energy Storage*, 59, 106499, 2023.
- [185] M. Priyanka, Y. Vidya, H. Manjunatha, G. S. Reddy, T. R. K. Reddy, R. Muni rathnam, E. Krishnakanth, M. Shivanna, and S. Kumar, "Synthesis of yttrium doped zinc oxide nanorods for display, forensic and supercapacitor applications," *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111555, 2023.
- [186] M. Karthikeyan, S. Rajkumar, and M. Priyadharshan, "Green synthesis of Ce doped ZnO nanoparticles using phyllanthus emblica seed extract for the efficient high-performance supercapacitor application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 147, 608–618, 2025.
- [187] T. K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H.Swart, C.Swart, and R.Kroon, "Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications," *Materials Science and Engineering: B*, 261, 114780, 2020.
- [188] A. Mesaros, D. Toloman, M. Nasui, R. Mos, T. Petrisor, B. Vasile, V. Surdu, I. Perhaita, A. Biris, and O. Pana, "A valence states approach for luminescence enhancement by low dopant concentration in Eu-doped ZnO nanoparticles," *Journal of materials science*, 50, 6075–6086, 2015.
- [189] R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, M. Akhtar, Y. Wang, and S. Kim, "Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye," *Ceramics International*, 41, (6), 7773–7782, 2015.
- [190] K. Saw, N. Aznan, F. Yam, S. Ng, and S. Pung, "New insights on the Burstein-Moss shift and band gap narrowing in indium-doped zinc oxide thin films," *PloS one*, 10, (10), e0141180, 2015.
- [191] A. T. T. Pham, O. K. T. Le, D. Van Hoang, T. H. Nguyen, K.-H. Chen, S. Park, T. B. Phan, and V. C. Tran, "Coupling modification of fermi level, band flattening and lattice defects to approach outstanding thermoelectric performance of ZnO films via tuning In and Ga incorporation," *Acta Materialia*, 241, 118415, 2022.
-

-
- [192] N. Radutoiu and C. Teodorescu, "Satellites in Ce 3d x-ray photoelectron spectroscopy of ceria.," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, 8, (4), 1535–1549, 2013.
- [193] B. Choudhury and A. Choudhury, "Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles," *Materials Chemistry and Physics*, 131, (3), 666–671, 2012.
- [194] P. Dutta, S. Pal, M. Seehra, Y. Shi, E. Eyring, and R. Ernst, "Concentration of Ce³⁺ and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles," *Chemistry of Materials*, 18, (21), 5144–5146, 2006.
- [195] S. Yuk, D. W. Lee, K.-Y. Song, S. Choi, D.-H. Lee, G. Doo, J. Hyun, J. Kwen, J. Y. Kim, and H.-T. Kim, "Detrimental effect of Ce⁴⁺ ion on the Pt/c catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, 448, 227447, 2020.
- [196] Y. G. Zhang, G. B. Zhang, and Y. Xu Wang, "First-principles study of the electronic structure and optical properties of Ce-doped ZnO," *Journal of Applied Physics*, 109, (6), 2011.
- [197] S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, and S. Seal, "Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide," *Applied Physics Letters*, 87, (13), 133113, 2005.
- [198] M. N. Siddique, A. Ahmed, S. Riyajuddin, M. Faizan, K. Ghosh, and P. Tripathi, "Exploring the Ce³⁺ ions doping effect on optical and magnetic properties of NiO nanostructures," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 500, 166323, 2020.
- [199] L. Pidol, O. Guillot-Noël, A. Kahn-Harari, B. Viana, D. Pelenc, and D. Gourier, "EPR study of Ce³⁺ ions in lutetium silicate scintillators Lu₂Si₂O₇ and Lu₂SiO₅," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, (4), 643–650, 2006.
- [200] M. Figaj and K. Becker, "An electron paramagnetic resonance study of impurities in ceria, CeO₂," *Solid State Ionics*, 141, 507–512, 2001.
- [201] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. OUP Oxford, 2012.
- [202] L. Arda, "The effects of Tb doped ZnO nanorod: An EPR study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 475, 493–501, 2019.
- [203] M. Cabrera-Baez, E. Padrón-Hernández, J. M. Soares, F. Santos, Y. Guerra, and R. Peña-García, "Effect of yttrium substitution in Fe-doped ZnO nanopar-
-

-
- titles: An EPR study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538, 168317, 2021.
- [204] F. Quaranta, A. Valentini, F. R. Rizzi, and G. Casamassima, "Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films," *Journal of Applied Physics*, 74, (1), 244–248, 1993.
- [205] B. Guo, Z. Qiu, and K. Wong, "Intensity dependence and transient dynamics of donor–acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon," *Applied physics letters*, 82, (14), 2290–2292, 2003.
- [206] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, and H.K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods," *Journal of Applied Physics*, 105, (1), 013502, 2009.
- [207] B. Cao, W. Cai, and H. Zeng, "Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays," *Applied physics letters*, 88, (16), 161101, 2006.
- [208] N. Shakti, C. Devi, A. Patra, P. Gupta, and S. Kumar, "Lithium doping and photoluminescence properties of ZnO nanorods," *AIP Advances*, 8, (1), 015306, 2018.
- [209] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, and M. Ferid, "Mg doping induced high structural quality of sol–gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis," *Applied Surface Science*, 349, 855–863, 2015.
- [210] G. He, H. Fan, L. Ma, K. Wang, C. Liu, D. Ding, and L. Chen, "Dumbbell like ZnO nanoparticles-CeO₂ nanorods composite by one-pot hydrothermal route and their electrochemical charge storage," *Applied Surface Science*, 366, 129–138, 2016.
- [211] W. Liu, C. Lu, H. Li, R. Y. Tay, L. Sun, X. Wang, W. L. Chow, X. Wang, B. K. Tay, Z. Chen, et al., "Paper-based all-solid-state flexible micro-supercapacitors with ultra-high rate and rapid frequency response capabilities," *Journal of materials chemistry A*, 4, (10), 3754–3764, 2016.
- [212] R. S. Nicholson, "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics," *Analytical chemistry*, 37, (11), 1351–1355, 1965.
- [213] T. Schoetz, L. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. Messinger, "Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: a tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid sys-
-

-
- tems," *Electrochimica Acta*, 412, 140072, 2022.
- [214] M. Y. Perdana, B. A. Johan, M. Abdallah, M. E. Hossain, M. A. Aziz, T. N. Baroud, and Q. A. Drmosh, "Understanding the behavior of supercapacitor materials via electrochemical impedance- spectroscopy: A review," *The Chemical Record*, e202400007, 2024.
- [215] V. Vivier and M.E.Orazem, "Impedance analysis of electrochemical systems," *Chemical Reviews*, 122, (12), 11131–11168, 2022.
- [216] H. Morgan, T. Sun, D. Holmes, S. Gawad, and N. G. Green, "Single cell dielectric spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, (1), 61, 2006.
- [217] J.-M. You, D. Kim, and S. Jeon, "Electrocatalytic reduction of H₂O₂ on thiolate graphene oxide covalently to bonded palladium nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, (5), 3943–3949, 2012.
- [218] R. Ramachandran, W. Xuan, C. Zhao, X. Leng, D. Sun, D. Luo, and F. Wang, "Enhanced electrochemical properties of cerium metal–organic framework based composite electrodes for high-performance supercapacitor application," *RSC advances*, 8, (7), 3462–3469, 2018.
- [219] L. Zhao, H. Dai, F. Pei, P. Ming, X. Wei, and J. Zhou, "A comparative study of equivalent circuit models for electro-chemical impedance spectroscopy analysis of proton exchange membrane fuel cells," *Energies*, 15, (1), 386, 2022.
- [220] S. Rodrigues, N. Munichandraiah, and A. K. Shukla, "AC impedance and state-of-charge analysis of a sealed lithium-ion rechargeable battery," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3, 397–405, 1999.
- [221] W. G. Nunes, A. M. Pascon, B. Freitas, L. G. De Sousa, D. V. Franco, H. Zanin, and L. M. Da Silva, "Electrochemical behavior of symmetric electrical double-layer capacitors and pseudocapacitors and identification of transport anomalies in the interconnected ionic and electronic phases using the impedance technique," *Nanomaterials*, 12, (4), 676, 2022.
- [222] A. J. Khan, L. Gao, M. Sajjad, S. Khan, A. Mateen, A. Ghaffar, I. A. Malik, X. Liao, and G. Zhao, "Synthesis of heterostructured ZnO-CeO₂ nanocomposite for supercapacitor applications," *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111794, 2024.
- [223] A. Tornheim and D. C. O'Hanlon, "What do coulombic efficiency and capacity retention truly measure? a deep dive into cyclable lithium inventory, limitation type, and redox side reactions," *Journal of The Electrochemical Society*, 167,
-

-
- (11), 110520, 2020.
- [224] A. Ali, M. Ammar, M. Ali, Z. Yahya, M. Y. Javaid, S. ul Hassan, and T. Ahmed, "Mo-doped ZnO nanoflakes on Ni-foam for asymmetric supercapacitor applications," *RSC advances*, 9, (47), 27432–27438, 2019.
- [225] A. Mohan, V. Manikandan, S. Devanesan, M. S. AlSalhi, C. Rajeevgandhi, S. Guo, and L. Guganathan, "Nanostructured nickel doped zinc oxide material suitable for magnetic, supercapacitor applications and theoretical investigation," *Chemosphere*, 299, 134366, 2022.
- [226] M. Stefan, A. M. Rostas, A. U. Ammar, A. Gungor, E. Saritas, D. Toloman, A. Varadi, S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, C. Leostean, et al., "Cerium enhanced supercapacitive properties of zinc oxide nanoflowers," *Energy & Fuels*, 38, (19), 19088–19099, 2024.
- [227] M. Saranya, R. Ramachandran, and F. Wang, "Graphene-zinc oxide (g-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1, (4), 454–460, 2016.
- [228] J. Dong, Y. Zhang, M. I. Hussain, W. Zhou, Y. Chen, and L.-N. Wang, "g-C₃N₄: properties, pore modifications, and photocatalytic applications," *Nanomaterials*, 12, (1), 121, 2021.
- [229] S. Khasim, A. Pasha, M. Lakshmi, C. Panneerselvam, M. F. Ullah, A. Darwish, T. A. Hamdalla, S. Alfadhli, and S. Al-Ghamdi, "Synthesis of g-C₃N₄/CuO nanocomposite as a supercapacitor with improved electrochemical performance for energy storage applications," *International Journal of Electrochemical Science*, 17, (8), 220838, 2022.
- [230] S. Tamang, S. Rai, R. Bhujel, N. K. Bhattacharyya, B. P. Swain, and J. Biswas, "A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites: Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications," *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169588, 2023.
- [231] S. Savarimuthu, M. Selvaraj, and H. Chuang, "Electrochemical performance enhancement of ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites using urea and thiourea precursors for supercapacitor applications," *Inorganic Chemistry Communications*, 178, (Part 2), 2025.
- [232] M. Ghorbani, M. R. Golobostanfard, and H. Abdizadeh, "Flexible free standing sandwich type ZnO/rGO/ZnO electrode for wearable supercapacitor," *Applied Surface Science*, 419, 277–285, 2017.
-

-
- [233] K.Shahid, W.Muhammad, A.Khan, M.Humayun, N.Shah, A.F.Alanazi, and M. Bououdina, "TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposite as a dual-functional platform for photocatalytic and electrochemical applications," *Nanocomposites*, 11, (1), 245–270, 2025.
- [234] M. Sayed, B. Zhu, P. Kuang, X. Liu, B. Cheng, A. A. A. Ghamdi, S. Wa geh, L. Zhang, and J. Yu, "EPR investigation on electron transfer of 2d/3d g C₃N₄/ZnO s-scheme heterojunction for enhanced CO₂ photoreduction," *Advanced Sustainable Systems*, 6, (1), 2100264, 2022.
- [235] D. Dvoranová, M. Mazúr, I. Papailias, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, and V. Brezová, "EPR investigations of g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites," *Catalysts*, 8, (2), 47, 2018.
- [236] Z.Ma, F.Ren,X.Ming, Y.Long,and A.A.Volinsky,"Cu-doped ZnO electronic structure and optical properties studied by first-principles calculations and experiments," *Materials*, 12, (1), 196, 2019.
- [237] M. Sakkaki and S. M. Arab, "Non-catalytic applications of g-C₃N₄: a brief review," *Synthesis and Sintering*, 2, (4), 176–180, 2022.
- [238] T. Suter, V. Brázdová, K. McColl, T. S. Miller, H. Nagashima, E. Salvadori, A. Sella, C. A. Howard, C. W. Kay, F. Corà, et al., "Synthesis, structure and electronic properties of graphitic carbon nitride films," *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, (44), 25183–25194, 2018.
- [239] D. S. Patrick, A. Govind, P. Bharathi, M. K. Mohan, S. Harish, J. Archana, and M. Navaneethan, "Hierarchical ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced NO₂ gas sensing applications," *Applied Surface Science*, 609, 155337, 2023.
- [240] D. Toloman, A. Popa, M. Stan, M. Stefan, G. Vlad, S. Ulinici, G. Baisan, T. D. Silipas, S. Macavei, C. Leostean, et al., "Visible-light-driven photocatalytic degradation of different organic pollutants using Cu doped ZnO-mwcnt nanocomposites," *Journal of Alloys and Compounds*, 866, 159010, 2021.
- [241] P. Xia, B. Cheng, J. Jiang, and H. Tang, "Localized -conjugated structure and EPR investigation of g-C₃N₄ photocatalyst," *Applied Surface Science*, 487, 335–342, 2019.
- [242] B. Babu, T. Aswani, G. T. Rao, R. J. Stella, B. Jayaraja, and R. Ravikumar, "Room temperature ferromagnetism and optical properties of Cu²⁺ doped ZnO nanopowder by ultrasound assisted solid state reaction technique," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 355, 76–80, 2014.
-

-
- [243] D. R. Lorenz, J. R. Wasson, P. R. Johnson, and D. A. Thornton, "Esr studies of alkylamine complexes of copper (ii) imides: the CuN_{42} - chromophore," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37, (11), 2297–2302, 1975.
- [244] J. P. A. dos Santos, F. C. Rufino, J. I. Y. Ota, R. C. Fernandes, R. Vicentini, C. J. Pagan, L. M. Da Silva, and H. Zanin, "Best practices for electrochemical characterization of supercapacitors," *Journal of Energy Chemistry*, 80, 265–283, 2023.
- [245] W. K. Chee, H. N. Lim, I. Harrison, K. F. Chong, Z. Zainal, C. H. Ng, and N. M. Huang, "Performance of flexible and binderless polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide supercapacitor electrode in a symmetrical two-electrode configuration," *Electrochimica Acta*, 157, 88–94, 2015.
- [246] N. G. Hörmann K.Reuter, "Thermodynamic cyclic voltammograms: peak positions and shapes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33, (26), 264004, 2021.
- [247] H. Zhu, Y. Li, Y. Song, G. Zhao, W. Wu, S. Zhou, D. Wang, and W. Xiao, "Effects of cyclic voltammetric scan rates, scan time, temperatures and carbon addition on sulphation of Pb disc electrodes in aqueous H_2SO_4 ," *Materials technology*, 35, (3), 135–140, 2020.
- [248] D. A. Bograchev, Y. M. Volfkovich, and S. Martemianov, "Diagnostics of supercapacitors using cyclic voltammetry: Modeling and experimental applications," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 935, 117322, 2023.
- [249] M. Alexandreli, C. B. Brocchi, D. M. Soares, W. G. Nunes, B. G. Freitas, F. E. de Oliveira, L. E. C. A. Schiavo, A. C. Peterlevitz, L. M. da Silva, and H. Zanin, "Pseudocapacitive behaviour of iron oxides supported on carbon nanofibers as a composite electrode material for aqueous-based supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, 42, 103052, 2021.
- [250] W. Pholauyphon, P. Charoen-Amornkitt, T. Suzuki, and S. Tsushima, "Perspectives on accurately analyzing cyclic voltammograms for surface-and diffusion-controlled contributions," *Electrochemistry Communications*, 159, 107-654, 2024.
- [251] P. Widiatmoko, N. Nugraha, H. Devianto, I. Nurdin, and T. Prakoso, "Upscaled synthesis of carbon nanotube from palm oil mill effluent using pyrolysis for supercapacitor application," in IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 823, 012040, IOP Publishing, 2020.
- [252] A. C. Lazanas and M. I. Prodromidis, "Electrochemical impedance spectro-
-

-
- scopy a tutorial," *ACS measurement science au*, 3, (3), 162–193, 2023.
- [253] Y. Gogotsi and R. M. Penner, "Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?," *ACS nano*, 12, (3), 2081–2083, 2018.
- [254] I. Shaheen, K. S. Ahmad, C. Zequine, R. K. Gupta, A. G. Thomas, and M. Azad Malik, "Sustainable synthesis of organic framework-derived ZnO nanoparticles for fabrication of supercapacitor electrode," *Environmental Technology*, 43, (4), 605–616, 2022.
- [255] A. U. Ammar, M. Stan, A. Popa, D. Toloman, S. Macavei, C. Leostean, A. Ciorita, E. Erdem, and A. M. Rostas, "All-in-one supercapacitor devices based on nanosized Mn⁴⁺-doped WO₃," *Journal of Energy Storage*, 72, 108599, 2023.
- [256] S. Surender, M. Kavipriyah, and S. Balakumar, "Synergistic effect in g C₃N₄/CuO nanohybrid structures as efficient electrode material for supercapacitor applications," *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110557, 2023.
- [257] S. Ahlawat and S. Lata, "Immaculate composite of g-C₃N₄/TiO₂/polypyrrole as a facile super-capacitive electrode material for energy accumulation," *Materials Research Bulletin*, 165, 112328, 2023.
- [258] L. M. Jose, N. S. George, S. A. Kadam, D. Nayana, and A. Aravind, "NiO/-C₃N₄ nanocomposites: Dual-function materials for sunlight responsive photocatalysis and symmetric supercapacitors," *Inorganic Chemistry Communications*, 178, 114527, 2025.
- [259] A. Kumar, H. Mittal, and M. Khanuja, "Facile synthesis of 2d acid-etched g C₃N₄ nanosheets with 1d ZnO nanorods as a promising electrode material for supercapacitor," *Journal of Energy Storage*, 67, 107496, 2023.
- [260] C. Harak, V. Kadam, R. Gavhane, S. Balgude, A. Rakshe, N. Brahmankar, S. Uke, D. Satpute, H. Pawar, and S. Mardikar, "Enhanced supercapacitor performance of a Cu-Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite material: synthesis, characterization, and electrochemical analysis," *RSC advances*, 14, (7), 4917–4929, 2024.
- [261] L. G. Ghanem, M. A. Hamza, M. M. Taha, and N. K. Allam, "Symmetric supercapacitor devices based on pristine g-C₃N₄ mesoporous nanosheets with exceptional stability and wide operating voltage window," *Journal of Energy Storage*, 52, 104850, 2022.
- [262] A. Varadi, A. Silvestru, A. Popa, D. Toloman, A. Rostas, A. U. Ammar, I. Nestorovschi, M. Mihet, S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, et al., "Optimizing the Cu²⁺ ions and carbon-related defect centers ratio in g-C₃N₄-ZnO:Cu nanocomposi-
-

tes for supercapacitor applications," *Journal of Materials Chemistry C*, 14, 3256–3270, 2026.

Anexa A

Apendice

Articolele pe care se bazează teza

Morphological impact on the supercapacitive performance of nanostructured ZnO electrodes

Dana Toloman, Ahmet Gungor, Adriana Popa, Maria Stefan, Sergiu Macavei, Lucian Barbu-Tudoran, **Ana Varadi**, Ipek Deniz Yildirim, Ramona Suciu, Ion Nesterovschi, Maria Mihet, Emre Erdem, Arpad Mihai Rostas

Revista: Ceramics International

Quartila: Q1 in Materials Science

Impact Factor = 5.6

Cerium Enhanced Supercapacitive Properties of Zinc Oxide Nanoflowers

Maria Stefan, Arpad Mihai Rostas, Ameen Uddin Ammar, Ahmet Güngör, Eminenur Saritas, Dana Toloman, **Ana Varadi**, Sergiu Macavei, Lucian Barbu-Tudoran, Cristian Leostean, Ovidiu Pana, Angela Kasza, Emre Erdem, Adriana Popa

Revista: Energy & Fuels

Quartila: Q1

Impact Factor = 5.3

Optimizing the Cu^{2+} ion and carbon-related defect center ratio in g- C_3N_4 - $\text{ZnO}:\text{Cu}$ nanocomposites for supercapacitor applications

Ana Varadi, Anca Silvestru Adriana Popa, Dana Toloman, Arpad Mihai Rostas, Ameen Uddin Ammar, Ion Nesterovschi, Maria Mihet, Sergiu Macavei, Lucian Barbu-Tudoran, Cristian Leostean, Maria Stefan

Revista: Journal of Materials Chemistry C

Quartila: Q2

Impact Factor = 5.2

Articole fără legătură directă cu teza

Enhancing the supercapacitive properties of SnO_2 through $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ redox pairs

Karlo Maskaric, Ana Varadi, Ameen Uddin Ammara, Adriana Popa, Dana Toloman, Sergiu Macavei, Lucian Barbu Tudoran, Cristian Leostean, Emre Erdem, Maria Stefan, Arpad Mihai Rostas

Revista: Electrochimica Acta

Quartila: Q1

Impact Factor = 5.6

Impact of Vanadium ions on the supercapacitive properties of SnO_2 nanoparticles

Ana Varadi, Ion Nesterovschi, Ameen Uddin Ammar, Dana Toloman, Maria Stefan, Cristian Leostean, Sergiu Macavei, Lucian Barbu Tudoran, Feray Bakan Misirlioglu, Marin Senila, Emre Erdem, Arpad Mihai

Rostas, Adriana Popa

Revista: Journal of Electroanalytical Chemistry

Quartila: Q1

Impact Factor = 4.1