



ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE CHIMICE
INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ „ILIE MURGULESCU”
Domeniul CHIMIE

***SINTEZA ȘI CHARACTERIZAREA UNOR NOI MATERIALE
DE ELECTROD DESTINATE SISTEMELOR DE CONVERSIE
ȘI STOCARE A ENERGIEI***

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Dr. Habil. SPĂTARU NICOLAE

Student-doctorand:

MIHAI MARIUS-ALEXANDRU

2025

CUPRINS

CUPRINS	1
ABREVIERI ȘI SIMBOLURI	3
1. INTRODUCERE	7
2. PARTEA TEORETICĂ	14
2.1. Reacții de electrod. Relația Nernst	15
2.1.1. Deducerea relației Nernst	16
2.2. Interfața electrod-soluție.....	17
2.2.1. Stratul dublu electric.....	17
2.2.2. Zona de sarcină spațială.....	22
2.3. Cinetică de electrod	28
2.3.1. Relația Butler-Volmer	30
2.3.2. Modelul cinetic Butler-Volmer	31
2.3.3. Transport de masă.....	39
2.3.4. Efectul stratului dublu asupra reacției de electrod.....	43
2.3.5. Mecanisme de reacție	44
2.3.6. Alte modele cinetice.	47
2.3.7. Procese fotoelectrochimice.....	51
3. PARTEA EXPERIMENTALĂ	53
3.1. Electrozi eficienți în reacția de degajare a oxigenului pe bază de oxizi mici de Co și Ni, obținuți prin interdifuzie termică [21]	53
3.1.1. Introducere.....	53
3.1.2. Materiale și metode	56
3.1.3. Rezultate și discuții.....	59
3.1.4. Concluzii și perspective.....	78

3.2. Îmbunătățirea activității fotoelectrocatalitice a filmelor WO ₃ -TiO ₂ prin tratament cu laser [53]	79
3.2.1. Introducere.....	79
3.2.2. Materiale și metode	80
3.2.3. Rezultate și discuții.....	82
3.2.4. Concluzii.....	95
3.3. Îmbunătățirea proprietăților capacitive ale WO ₃ depus pe substraturi de grafit nativ sau funcționalizat prin ajustarea regimului de electrodepunere [76]	96
3.3.1. Introducere.....	96
3.3.2. Materiale și metode	98
3.3.3. Rezultate și discuții.....	100
3.3.4. Concluzii.....	119
4. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	120
5. LUCRĂRI PUBLICE ȘI DISEMINĂRI	124
5.1. Lucrările incluse în teză.....	124
5.2. Alte lucrări publicate în timpul doctoratului	124
5.3. Diseminări	125
6. BIBLIOGRAFIE	127

Cuvinte-cheie: materiale de electrod; conversie de energie; stocare de energie; electroliză; fotoelectroliză; supercapacitori

1. INTRODUCERE

Exploatarea neîncetată a combustibililor fosili a cauzat o creștere abruptă a concentrației gazelor cu efect de seră precum CO₂, CH₄, N₂O sau vapori de apă [1], temperatura medie globală fiind mai mare cu aproximativ 1,1 °C față de perioada preindustrială [2]. Acest fenomen, cunoscut sub numele de *încălzire globală*, poate avea consecințele cele mai grave asupra mediului întrucât depășirea anumitor praguri de temperatură poate declanșa unele procese ireversibile și auto-susținute [3], punând în pericol capacitatea planetei de a întreține viața [1,3]. În acest context, *Acordul de la Paris* (2015) și-a propus menținerea temperaturii medii globale sub pragul de 1,5 °C (maxim 2 °C) [4]. Pentru atingerea acestui obiectiv, IEA (*en.* International Energy Agency), impune planul NZE (*en.* Net Zero Emissions by 2050) prin care emisiile de dioxid de carbon sa fie net nule până în anul 2050 [5]. Totodată, combustibilii fosili sunt resurse epuizabile, preconizându-se o perioadă de aproximativ 100 de ani pentru cărbuni și 50 de ani pentru gaze naturale și petrol până la consumarea totală a lor [6]. Este, deci, necesară găsirea unor alternative la combustibilii fosili. Acest obiectiv poate fi atins prin intermediul surselor de *energie regenerabilă*, însă caracterul intermitent al acestora impune utilizarea unor *sisteme de stocare a energiei* [7].

Dintre diferitele sistemele de stocare a energiei, ne vom restrânge la cele electrochimice, cu precădere la supercapacitori și celule de electroliză a apei întrucât prin intermediul acestora se poate obține hidrogen, un combustibil curat și foarte versatil [8–11]. Având cea mai înaltă densitate de energie [12], hidrogenul este considerat un factor-cheie în tranziția către surse regenerabile și combaterea încălzirii globale [13].

În funcție de metoda de obținere a hidrogenului, acesta are atribuită o *culoare* sau *aromă* (*curcubeul hidrogenului*), cel obținut prin electroliză din energie regenerabilă fiind denumit *hidrogen verde*.

În prezent, există mai multe tipuri de sisteme pentru electroliza apei, ele clasificându-se după temperatura de lucru, starea de agregare și pH-ul electrolitului *etc.* Cele mai

importante tipuri de sisteme sunt electrolizoarele alcaline (cu electrolit lichid soluție apoasă alcalină, precum KOH sau NaOH concentrat), cu electrolit solid membrană polimerică schimbătoare de protoni și cu electrolit oxid solid [11]. Fiecare dintre acestea prezintă avantaje și dezavantaje, în acord cu principiul lor de funcționare. Cu toate acestea, electrolizoarele alcaline sunt considerate foarte atractive datorită maturității tehnologice și costurilor reduse de fabricație [11,14].

Deși pragul termodinamic nu poate fi depășit, *i.e.*, tensiunea minimă aplicată celulei de electroliză (în condiții normale) trebuie să fie de minim 1,23 V, totuși, o parte din energia necesară procesului electrolitic poate fi suplinită de către lumina solară, proces denumit *electroliză fotoasistată* sau *fotoelectroliză* [15–17].

Eficiența totală a procesului electrolitic (convențional sau fotoasistat) este limitată de cinetica lentă a semireacției de oxidare a apei, depinzând astfel în mare măsură de abilitatea (foto)anozilor de a cataliza acest proces redox [15,17–20]. Prin urmare, lucrarea de față se concentrează în principal pe conceperea și studierea unor noi materiale anodice folosind metode inovative și moderne de confecționare, ținând cont totodată de practicabilitatea și potențialul acestor materiale de implementare la scară largă. Totodată, s-a urmărit o abordare mai cuprinzătoare, care să îmbine studierea unor elemente diferite, astfel încât rezultatele obținute să poată oferi o varietate mai mare de soluții pentru întregul sistem, din perspectiva electrochimiei. Astfel, această lucrare este structurată pe trei părți principale, fiecare abordând îmbunătățirea componentelor esențiale ale unui sistem de conversie a energiei regenerabile:

Partea I: Optimizarea Reacției de Evoluție a Oxigenului (OER) – *Electrozi eficienți în reacția de degajare a oxigenului, pe bază de oxizi micști de Co și Ni obținuți prin interdifuzie termică*. Se investighează o metodă nouă de obținere a unor anodi pe bază de Co și Ni. Prin tratament termic de interdifuzie atomică, se urmărește crearea unei configurații atomice unice, preconizată a fi robustă și activă din punct de vedere electrocatalitic.

Partea II: Creșterea performanței fotoanozilor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ – *Îmbunătățirea activității fotoelectrocatalitice a filmelor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ prin tratament cu laser*. Se aprofundează studiul proceselor anodice utilizând metoda fotoelectrolitică. Sunt utilizați fotoanodi hibridi din WO_3 depus pe substrat de TiO_2 (semiconductori de tip n), supuși unui tratament cu laser. Acest tratament vizează îmbunătățirea contactului electric la joncțiunile semiconductoare și

modificarea proprietăților relevante în fotoelectrocataliză (e.g., structura benzilor energetice, viteza de recombinare a purtătorilor de sarcină *etc.*).

Partea III: Dezvoltarea electrozilor pentru supercapacitori – *Îmbunătățirea proprietăților capacitive ale WO₃ depus pe substraturi de grafit nativ sau funcționalizat, prin ajustarea regimului de electrodepunere.* Întrucât un sistem integral necesită un modul capabil să preia fluctuațiile rapide de tensiune (pe care electrolizorul alcalin nu le tolerează bine [11]), iar supercapacitorii sunt ideali pentru această sarcină (datorită densității înalte de putere, duratei de viață îndelungate, eficienței ridicate și răspunsului rapid [7]), este studiată îmbunătățirea proprietăților capacitive ale electrozilor pe bază de WO₃ depus pe substraturi de grafit, prin ajustarea regimului de electrodepunere și funcționalizarea substraturilor.

3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

3.1. Electrozi eficienți în reacția de degajare a oxigenului pe bază de oxizi micști de Co și Ni, obținuți prin interdifuzie termică [21]

3.1.1. Introducere

Comparativ, reacția anodică este mult mai lentă decât cea catodică, determinând randamentul procesului global de electroliză [22–25]. Materialele de referință din care sunt confecționați electrozii pentru degajarea (sau *evoluția*) oxigenului (OER – *en.* Oxygen Evolution Reaction) sunt pe bază de metale nobile precum Ru, Ir și mai ales oxizii lor (RuO₂ și IrO₂) [24]. Deși aceste materiale prezintă o activitate electrocatalitică superioară în degajarea oxigenului atât în mediu acid cât și bazic, utilizarea lor este puternic limitată de costul ridicat, abundența foarte scăzută și o viteză mare de coroziune [25]. Aceste deficiențe pot fi depășite utilizând electrocatalizatori pe bază de metale comune care pot îndeplini cu succes funcția catalitică pentru degajarea oxigenului într-un mod eficient energetic. Foarte multe studii au fost publicate în acest sens, unde diverse materiale catalitice pe bază de metale comune precum aliaje cu entropie înaltă (HEA – *en.* High Entropy Alloy) [26], carburi metalice [27], MXene [28], perovskiți [29], oxizi *etc.* se dovedesc a avea activități catalitice destul de ridicate în degajarea oxigenului, deși majoritatea sunt limitate la medii alcaline. În orice caz, întrucât sunt ieftini, ușor de sintetizat și robuști, tradiționalii oxizi

[24,29–32], hidroxizi și oxihidroxizi [33,34] încă fac obiectul multor studii referitoare la electrocatalizatori pentru OER. În plus, o analiză scientometrică efectuată recent arată că din 2010 s-a înregistrat o creștere masivă în numărul de publicații privind electrocatalizatori OER pe bază de oxizi metalici [35]. Printre cei mai promițători oxizi și (oxi)hidroxizi activi electrocatalitic se regăsesc cei ai metalelor tranziționale de tip 3d, îndeosebi ai cobaltului [36] și ai nichelului [37]. Mai mult decât atât, prin alăturarea acestor două elemente se poate preconiza apariția unui efect sinergic cu efecte benefice asupra activității catalitice [29,30]. Conductivitatea electrică a oxizilor și (oxi)hidroxizilor este rareori una satisfăcătoare, căderea de potențial cauzată de aceasta conducând inevitabil la pierderi de energie. De obicei, pentru a înlătura acest inconvenient se folosesc materiale carbonice [31], însă acestea se pot coroda în procesul OER [24,30,38]. Prin urmare, se recomandă proiectarea unor electrocatalizatori care prezintă simultan atât activitate catalitică crescută cât și conductivitate electrică bună.

Având în vedere activitatea OER crescută a materialelor bazate pe Co și Ni dar și efectul lor sinergic demonstrat, aceste elemente au fost selectate pentru proiectarea unor electrocatalizatori eficienți și stabili. Totodată, abundența cobaltului în scoarța terestră este de cel puțin trei ori mai mică decât a nichelului [39]. Prin urmare, în acest studiu s-au realizat electrozi pentru degajarea oxigenului utilizând cantități infime (microcantități) de Co electrodepuse pe substraturi de Ni. Ulterior depunerii, probele au fost supuse unui tratament termic menit să întrepătrundă atomii metalici de la suprafață, rezultând un aliaj de dimensiuni nanometrice. Acesta a fost efectuat prin încălzirea probelor într-un mediu inert la temperaturi superioare temperaturii Tammann (T_m), care este aproximativ $\frac{1}{2}$ din temperatura absolută de topire a unui solid, prag peste care atomii dintr-o rețea cristalină devin mobili și pot difuza [40]:

$$x = 2\sqrt{D(T)\tau} \quad (3.1)$$

unde $D(T)$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) este coeficientul de difuziune în funcție de temperatura absolută, T (K), x (cm) este adâncimea de penetrare iar τ (s) este durata tratamentului. Această metodă de preparare ar trebui să producă electrozi robuști cu minimă cădere ohmică întrucât se preconizează o tranziție subțire și lină între substratul metalic (Ni) și suprafața catalitică (oxid mixt de Co și Ni). Prin urmare, pe lângă o utilizare mai eficientă a resurselor de Co, metoda ar putea ajuta și la reducerea pierderilor ohmice prin evitarea necesității utilizării unor straturi groase, slab conductive, de catalizator.

3.1.2. Materiale și metode

3.1.2.1. Prepararea electrozilor

Plăci de nichel pur ($5 \times 20 \text{ mm}^2$) au fost curățate și folosite ca substrat pentru electrodepunere catodică galvanostatică. Au fost aplicate trei metode distincte pentru a depune: o cantitate infimă de Co (μCoN), un aliaj Ni:Co $\approx 1:2$ (NiCoN), sau Co pur (CoN). Cu excepția unei probe μCoN , electrozii obținuți prin electrodepunere au fost supuși unui tratament termic de interdifuzie la 850°C , sub argon, pentru a forma configurații atomice unice (e.g., tm- μCoN). În final, toate probele (inclusiv un martor de Ni pur) au fost calcinate în aer la 400°C pentru oxidarea suprafeței, obținându-se astfel materialele finale (μCoNO , tm- μCoNO , tm-NiCoNO, tm-CoNO, NO) pentru caracterizarea electrochimică.

3.1.3. Rezultate și discuții

3.1.3.1. Depunerea Co în cantități infime și amestecarea termică a acestuia cu substratul de Ni

Electrodepunerea de Co în microcantități a generat nanoparticule de Co pe suprafața substratului de Ni (Figura 1). Conform distribuției particulelor (Figura 1d) diametrul mediu al nanoparticulelor este de aproximativ 145 nm . Prin urmare, durata tratamentului termic, *i.e.*, 200 s , a fost calculată (ec. (3.1)) utilizând această valoare ($D(T) = D_0 e^{(-\Delta H/RT)}$; $D_0 = 1.11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ și $\Delta H = 64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ [41]).

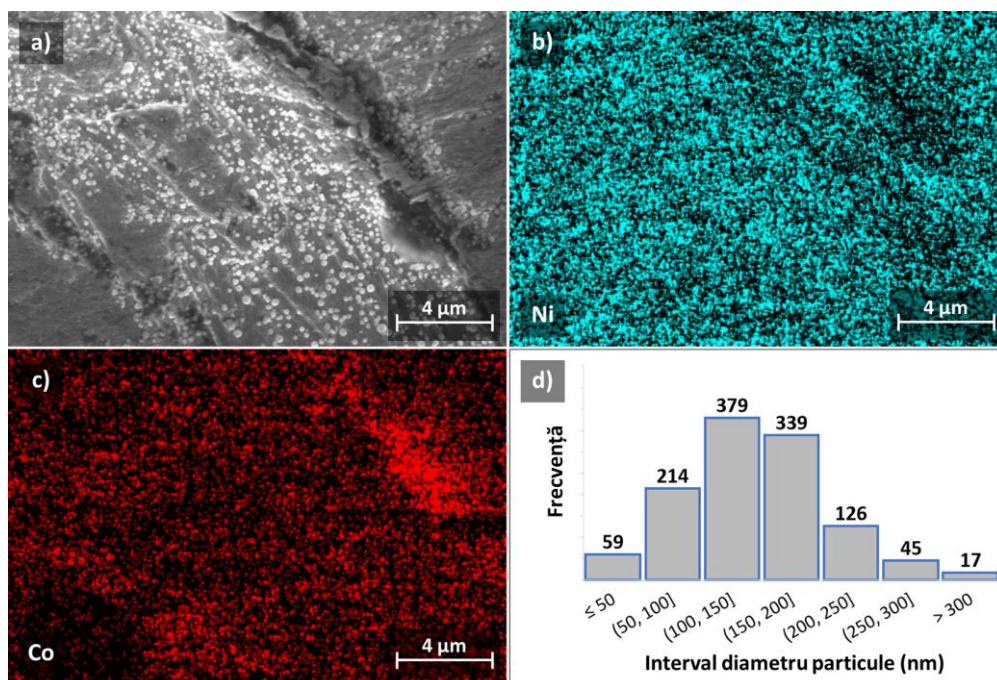


Figura 1. Imaginea SEM (a), maparea EDX a **elementelor** Ni (b) și Co (c) și distribuția dimensiunilor particulelor de Co (d) a electrodului μCoN netratat, imediat după depunere.

3.1.3.1. Caracterizarea electrochimică, morfologia suprafeței și evaluarea proprietăților electrocatalitice

Măsurătorile de voltametrie ciclică au confirmat că electrodul tm-NiCoNO prezintă un comportament caracteristic oxidului mixt NiCo_2O_4 [42,43]. Comportamentul electrochimic al probelor cu microcantități de Co (μCoNO și tm- μCoNO) a fost unul intermediar și unic, sugerând formarea de specii chimice de suprafață noi, care nu sunt simple suprapuneri ale oxizilor binari NiO și Co_3O_4 cu cel mixt, NiCo_2O_4 . Așa cum era așteptat, oxizii micști au demonstrat o activitate electrocatalitică superioară față de oxizii simpli de referință.

Analizele SEM și EDX au arătat diferențe clare între probele amestecate termic și cele neamestecate (Figura 2 și Tabel 3.1). Electrocul amestecat termic cu Co în microcantități (tm- μCoNO) a prezentat o morfologie uniformă și o distribuție omogenă a elementelor, indicând absorbția completă a Co în substratul de Ni și o rezistență sporită la oxidare (procent minim de O). În schimb, electrocul neamestecat termic (μCoNO) a avut o morfologie complexă/segregată, cu nanoparticule oxidate de Co vizibile pe suprafață. Aceste observații sunt susținute de datele EDX, care au arătat o distribuție neuniformă pentru proba neamestecată, iar procentul redus de Co la proba amestecată termic a confirmat migrația atomică în volumul Ni. Electrocul din aliaj Ni-Co amestecat termic a confirmat o morfologie omogenă, tipică unui aliaj oxidat.

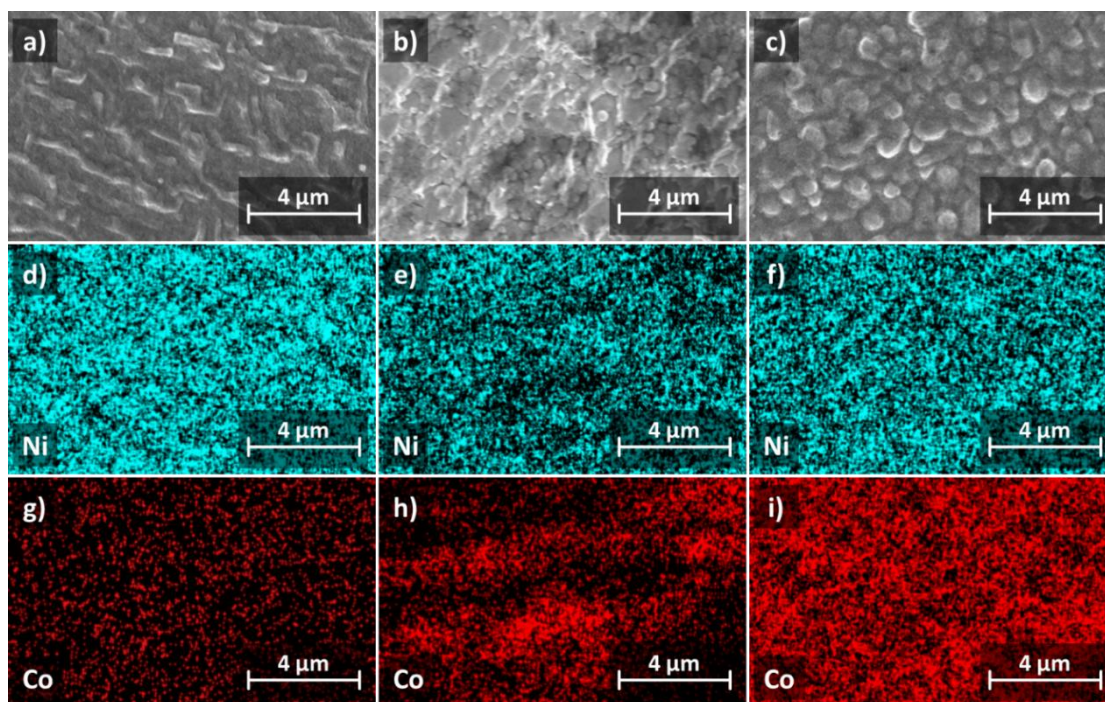


Figura 2. Imaginile SEM (a-c) și maparea EDX (d-i) pentru electrozii tm- μCoNO (a,d,g), μCoNO (b,e,h) și tm-NiCoNO (c,f,i).

Tabel 3.1. Analiza cantitativă EDX.

Electrod	Compoziție procentuală atomică		
	Ni	Co	O
tm- μ CoNO	91.68%	2.70%	5.62%
μ CoNO	72.84%	6.27%	20.89%
tm-NiCoNO	23.76%	56.28%	19.97%

Performanța electrocatalitică a electrozilor în Reacția de Evoluție a Oxigenului (OER) a fost evaluată prin voltametrie cu baleiaj liniar (Linear Sweep Voltammetry – LSV) și analiză Tafel (Figura 3). Dintre electrozii testați, tm- μ CoNO s-a dovedit a fi cel mai activ electrocatalizator, înregistrând cel mai mic potențial de inițiere a reacției (1,542 V) și cea mai mică pantă Tafel (36,47 mV dec⁻¹), fiind net superior electrozilor μ CoNO (1,577 V și 44,13 mV dec⁻¹) și tm-NiCoNO (1,590 V și 67,26 mV dec⁻¹).

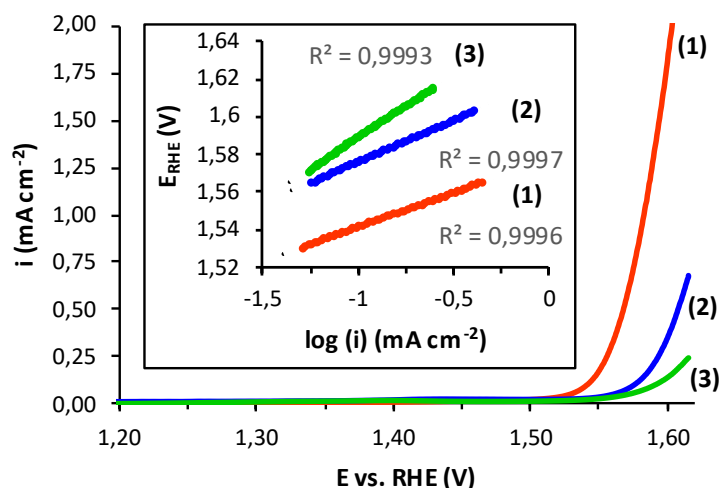


Figura 3. Graficele LSV (viteza de baleiaj 5 mV s⁻¹) ale experimentelor OER pentru tm- μ CoNO (curba roșie 1), μ CoNO (curba albastră 2) și tm-NiCoNO (curba verde 3), alături de reprezentările Tafel corespunzătoare (cadru inserat), în KOH 0,1 M.

Măsurătorile de impedanță electrochimică (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) la potențialul OER (1,57 V_{RHE}) au fost esențiale pentru estimarea corectă a suprafeței electrochimic active (Electrochemical Active Surface Area – ECSA) a electrozilor, această metodă fiind preferată voltametriei ciclice deoarece captează mai bine proprietățile reale de suprafață în timpul reacției [44]. Valorile rezultate sunt de 2,20 cm² pentru tm- μ CoNO, 2,25 cm² pentru μ CoNO și 8,09 cm² pentru tm-NiCoNO. Valoarea ECSA minimă a electrodului tm- μ CoNO evidențiază că performanța superioară rezultă din centrii electrocatalitici generați de tratamentul termic de amestecare, și nu dintr-o suprafață mai mare. În plus, din EIS a reieșit că valoarea asociată rezistenței soluției (R_s) a prezentat cea mai mică valoare

pentru electrodul tm- μ CoNO (10,9 Ω vs. 12,2 Ω pentru μ CoNO și 15,6 Ω pentru tm-NiCoNO), ceea ce confirmă rezistența la oxidare observată în EDX (R_s are în componența sa și rezistența filmului activ, deci depinde de grosimea acestuia).

3.1.3.2. *Chimia de suprafață și corelația acesteia cu proprietățile electrocatalitice*

Analizele XPS (spectroscopie fotoelectronică de raze X) au fost esențiale pentru a corela chimia de suprafață cu performanța electrocatalitică a electrozilor, evidențiind stări de oxidare și compoziții diferite pentru tm- μ CoNO, μ CoNO și tm-NiCoNO. În cazul electrodului amestecat termic, tm- μ CoNO (cel mai activ), s-a constatat în mod surprinzător că suprafața sa prezentat elemente metalice maxim în starea de oxidare +2. Spectrele Co 2p_{3/2} (781.0 eV) și Ni 2p_{3/2} (deconvoluție) au indicat prezența dominantă a Co(OH)₂ și NiO. Spectrele O 1s au confirmat prezența oxigenului reticular al NiO și al Co(OH)₂. Această configurație, rezistentă la oxidare (observată anterior și prin EDX), este considerată motivul principal al activității electrocatalitice crescute. În cazul electrodului μ CoNO (neamestecat termic), chimia de suprafață este complexă, multifazică, cu multiple stări de oxidare, inclusiv specii de Co³⁺ și Ni³⁺ (cel mai probabil dintr-o structură de tip spinel NiCo₂O₄), pe lângă NiO și Co₃O₄. Acest rezultat este în concordanță cu morfologia segregată observată prin SEM (insule de oxizi de Co sau micști pe substratul de oxizi de Ni). Electrocul tm-NiCoNO (aliaj amestecat termic) a prezentat spectre tipice unei structuri NiCo₂O₄ de tip spinel, confirmând prezența dominantă a speciilor Co³⁺ și Ni²⁺/Ni³⁺, validând rezultatele obținute în voltametria ciclică. În concluzie, tratamentul de interdifuzie termică a conferit electrodului tm- μ CoNO rezistență la oxidare, prevenind formarea fazei spinelice și conducând la o activitate catalitică intrinsecă superioară în OER, asociată prezenței Co(OH)₂/NiO.

3.1.3.3. *Discuții*

Performanța catalitică superioară a electrodului tm- μ CoNO este atribuită în principal rezistenței puternice la oxidare (confirmată de EDX și XPS), care menține stabilitatea speciilor atomice la suprafață. Analiza XPS a arătat că atomii de Co de la suprafață nu depășesc starea de oxidare +2 (Co(OH)₂). Această stabilizare a Co²⁺ este facilitată de abundența NiO înconjurător [45,46], fenomen care favorizează formarea speciilor Co²⁺ chiar la 400 °C (vs. 1000 °C). Această stare de oxidare a Co este crucială, fiind considerată specia activă principală în reacția de degajare a oxigenului (OER). Studiile teoretice DFT [47] indică faptul că implicarea cuplului Co²⁺/Co³⁺ conduce la supratensiuni mai mici, ipoteză confirmată experimental [48–51]. Din altă perspectivă, se poate presupune că tratamentul

termic de amestecare conduce la formarea de specii monomoleculare izolate de Co_1O_x , care intensifică activitatea OER [52].

3.2. Îmbunătățirea activității fotoelectrocatalitice a filmelor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ prin tratament cu laser [53]

3.2.1. Introducere

Începând cu studiul revoluționar al lui Fujishima și Honda [54], dioxidul de titan (TiO_2) a fost recunoscut pentru stabilitatea și costul său scăzut în fotoelectrocataliză [55,56], deși eficiența sa este limitată de banda interzisă mare ($\sim 3,0 - 3,2$ eV) și recombinația rapidă a purtătorilor de sarcină [57]. Pentru a depăși aceste limitări, au fost propuse diverse metode, precum doparea acestuia cu diferite nemetale [58–62], aplicarea unor tratamente termice pentru a crea vacanțe de oxigen (formând Ti^{3+}) [63,64] sau modificarea suprafeței cu nanoparticule de Au sau Pt [65,66]. O metodă promițătoare de sporire a eficienței fotocatalizatorilor pe bază de TiO_2 este cuplarea acestuia cu semiconductori precum WO_3 (netoxic, robust, cu bandă interzisă mai mică [67]), poziția benzilor sale asigurând o mai bună separare a purtătorilor de sarcină [68]. Deși majoritatea studiilor au vizat catalizatorii sub formă de pulbere [69–71], interesul se îndreaptă către sistemele imobilizate, în dublu strat, iar electrodepunerea WO_3 pe TiO_2 nativ este considerată o metodă eficientă de obținere a acestor straturi [72]. De asemenea, un studiu recent arată că viteza de recombinație a purtătorilor de sarcină poate fi redusă semnificativ prin aplicarea unui tratament blând cu laser [73].

Scopul acestui studiu este de a obține și evalua eficiența sistemelor hibride $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (formate prin electrodepunerea WO_3 pe TiO_2 nativ), precum și modificarea suprafețelor acestora prin aplicarea unui tratament blând cu laser, menit să sporească performanțele fotoelectrocatalitice ale acestor sisteme.

3.2.2. Materiale și metode

Substraturile de TiO_2/Ti sunt preparate prin decaparea probelor de Ti (1 cm^2) în soluție de acid oxalic la 80°C [74,75], urmată de formarea spontană a filmului de TiO_2 prin expunere la aer timp de 24 h. Pe acest substrat, WO_3 este apoi electrodepus potențiostatic,

în regim pulsatoriu (impulsuri de 1s, de la 0,1 V la -0,6 V), dintr-o soluție acidă de Na_2WO_4 [76]. În final, o parte din probele $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ sunt supuse unui tratament blând cu laser (1058 nm, 8 W, $0,78 \text{ J cm}^{-2}$ [73]), folosind o viteză liniară mare (1 m s^{-1}) pentru a evita oxidarea titanului [77], completând astfel obținerea electrozilor hibridi L- $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{Ti}$.

3.2.3. Rezultate și discuții

Măsurătorile potențiodinamice sub iradiere intermitentă cu lumină UV au demonstrat că toate sistemele hibride $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ prezintă un fotocurent semnificativ mai ridicat comparativ cu TiO_2 pur, evidențiind un comportament fotoanodic caracteristic semiconductorilor de tip n. Această îmbunătățire se datorează formării joncțiunilor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$; curentul de întuneric fiind neschimbat, o creștere a suprafeței active poate fi exclusă. Eficiența fotoelectrocatalitică depinde de cantitatea de WO_3 depus, atingând un maxim pentru o densitate de sarcină de $\sim 70 \text{ mC cm}^{-2}$. O cantitate excesivă de WO_3 scade activitatea, posibil prin sporirea numărului de centri de recombinare a purtătorilor de sarcină [78].

Analiza morfologică (SEM) a electrodului cel mai activ ($\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ la 40 mC cm^{-2}) a evidențiat o suprafață neregulată, cu aglomerări de WO_3 în jurul marginilor ascuțite ale substratului (Figura 4a). Totodată, analiza distribuției dimensiunilor particulelor de WO_3 a dezvăluit că diametrul mediu este de 110 nm, majoritatea fiind sub 150 nm ($\sim 70\%$).

Tratamentul cu laser aplicat filmului hibrid $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ a indus modificări microscopice esențiale, vizibile prin imaginile SEM (Figura 4b vs. Figura 4a). Fluența aplicată ($0,78 \text{ J cm}^{-2}$), depășind pragul de ablație, a inițiat un proces de topire–solidificare, rezultând în netezirea și rotunjirea suprafeței substratului, direcția de scanare a fasciculului fiind clar vizibilă (insert Figura 4b). Un aspect crucial este reorganizarea morfologică: grupările inițiale de particule de WO_3 (cercurile roșii, Figura 4a) au fost segregate și parțial înglobate în matricea de TiO_2 (Figura 4b). Această înglobare este benefică deoarece mărește suprafața de contact între cei doi oxizi, esențială pentru transportul de sarcină. Maparea speciilor chimice prin EDX confirmă o omogenitate crescută a distribuției WO_3 pe suprafața tratată cu laser comparativ cu cea netratată (Figura 4e vs. Figura 4c). Prelucrarea datelor EDX a estimat o creștere de aproximativ 20% a ariei de acoperire a WO_3 (de la 52,46% la 63,16%) (Figura 4f vs. Figura 4d). Aceste îmbunătățiri ale distribuției și ale interfeței dintre cei doi oxizi sunt considerate a avea un efect pozitiv direct asupra activității fotoelectrocatalitice a sistemului hibrid.

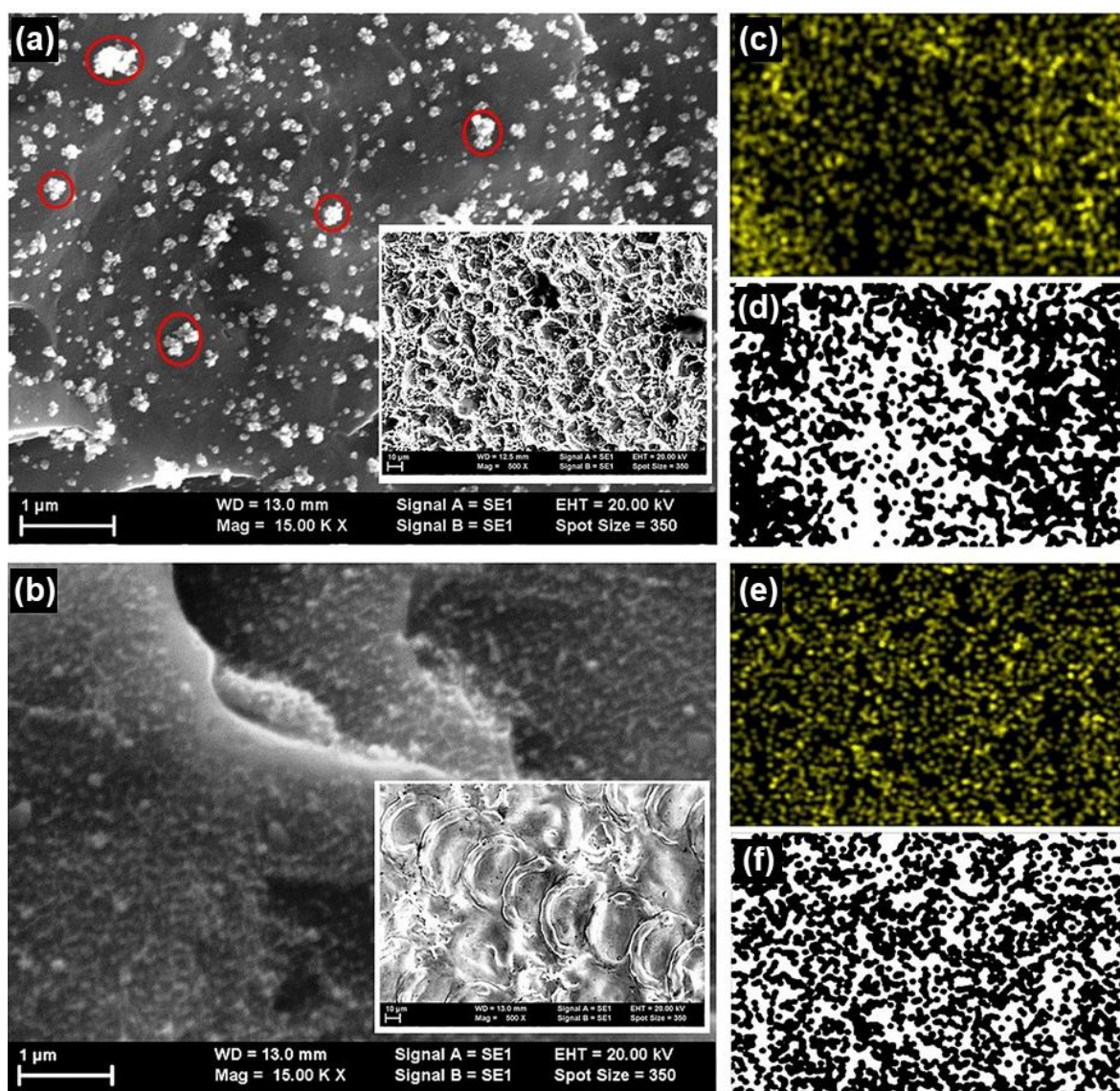


Figura 4. Imaginile SEM ale electrozilor acoperiți cu WO_3 înainte (a) și după (b) tratamentul cu laser. Cadrele inserate: Imaginile la microscop cu putere de mărire redusă. Maparea EDX a wolframului și imaginile monocrome obținute prin selectarea unui prag de intensitate a pixelilor pentru $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (c și d) și pentru $\text{L-WO}_3\text{-TiO}_2$ (e și f).

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) a confirmat modificările chimice de la suprafața electrodului induse de tratamentul cu laser. Analiza spectrelor W 4f a arătat o creștere semnificativă a concentrației relative totale de W (de la 6,2% la 10,6%) la suprafața electrodului $\text{L-WO}_3\text{-TiO}_2$, rezultat al remodelării și dispersiei îmbunătățite a particulelor de WO_3 observate și prin SEM-EDX. Cea mai importantă observație este creșterea cantității relative a speciei W^{5+} (de la 37% la 48% din W total). Prezența W^{5+} este un indicator direct al vacanțelor de oxigen la suprafață [79,80], a căror concentrație sporită contribuie la îmbunătățirea activității fotoelectrocatalitice. În concordanță, spectrele O 1s au arătat o

scădere a concentrației speciei O^{2-} din rețea (de la 63,0% la 52,2%), susținând formarea acestor vacanțe. Totodată, s-a observat o creștere a speciilor adsorbite (OH^- și H_2O), indicând o adsorbție mai eficientă pe suprafața tratată cu laser.

Măsurătorile fotoelectrochimice (voltametrie liniară sub iluminare UV, Figura 5) arată că tratamentul cu laser crește fotocurentul cu ~30% pentru electrozii de TiO_2 neacoperiți ($L-TiO_2$ vs. TiO_2 , Figura 5), probabil prin creșterea suprafeței specifice [73]. Acoperirea cu WO_3 îmbunătățește semnificativ performanța datorită absorbției de lumină sporite (bandă interzisă mai mică) și transferului direcționat de sarcină la joncțiunea WO_3-TiO_2 , care previne recombinarea [81]. În plus, vacanțele de oxigen (confirmate prin XPS) contribuie la separarea eficientă a purtătorilor, captând și transferând electronii [82]. Tratamentul cu laser aplicat electrodului WO_3-TiO_2 ($L-WO_3-TiO_2$) a intensificat și mai mult activitatea fotoelectrocatalitică. Efectul laserului este cel mai pronunțat la potențiale mici (sub 0 V), unde este puternic favorizată reacția de evoluție a oxigenului (insert Figura 5). La potențiale mai mari, efectul tratamentului scade, raportul fotocurenților atingând un platou de circa 1,35 (peste 0,45 V). Măsurătorile Tafel au confirmat o schimbare semnificativă a mecanismului de evoluție a oxigenului în jurul potențialului de 0 V, evidențiată printr-o creștere bruscă a pantei Tafel pentru ambele probe (*i.e.*, de la 40 la 428 $mV\ dec^{-1}$ $L-WO_3-TiO_2$ și de la 135 la 630 $mV\ dec^{-1}$ pentru WO_3-TiO_2). Deși mecanismul nu poate fi clar definit, tratamentul cu laser accelerează semnificativ cinetica evoluției oxigenului (panta Tafel de trei ori mai mică sub 0 V) prin creșterea concentrației vacanțelor de oxigen la suprafață, care facilitează adsorbția OH^- [83] și descompunerea apei [79].

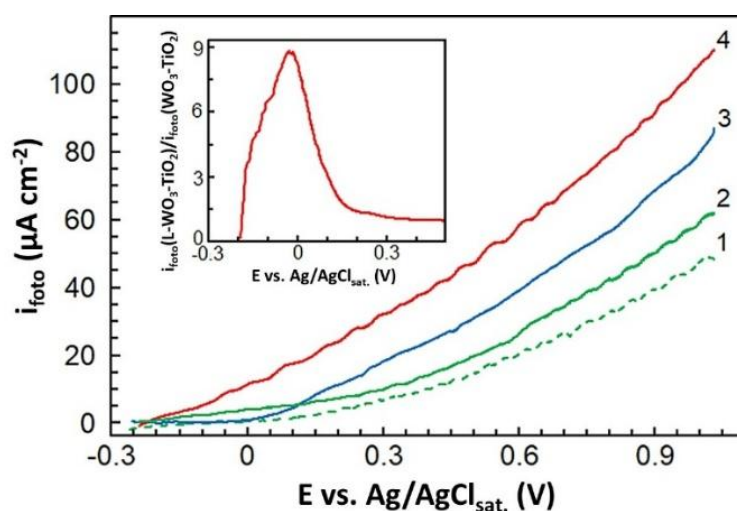


Figura 5. Voltamogramele cu baleiaj liniar ($10\ mV\ s^{-1}$) sub iradiere UV, în 0,1 M KNO_3 + 0,01 M $HClO_4$, pentru: TiO_2 (1), $L-TiO_2$ (2), WO_3-TiO_2 (3) și $L-WO_3-TiO_2$ (4). Cadrul inserat: raportul dintre fotocurenții electrozilor $L-WO_3-TiO_2$ și WO_3-TiO_2 .

Măsurătorile de capacitate diferențială (Mott-Schottky) au confirmat comportamentul de semiconductor de tip n pentru electrozii hibridi. Tratatul cu laser a deplasat anodic potențialul de bandă plată (E_{BP}) cu ~ 130 mV al electrodului L-WO₃-TiO₂ (de la -0,359 V la -0,231 V). Totodată, admitând că tratamentul cu laser nu modifică semnificativ constanta dielectrică, s-a estimat o creștere de $\sim 10\%$ a concentrației de donori (N_D) pentru L-WO₃-TiO₂, care contribuie la creșterea fotocurentului. Deși deplasarea anodică a E_{BP} este teoretic nefavorabilă, separarea mult mai eficientă a purtătorilor de sarcină în electrodul tratat cu laser compensează acest efect, rezultând un fotocurent superior [84].

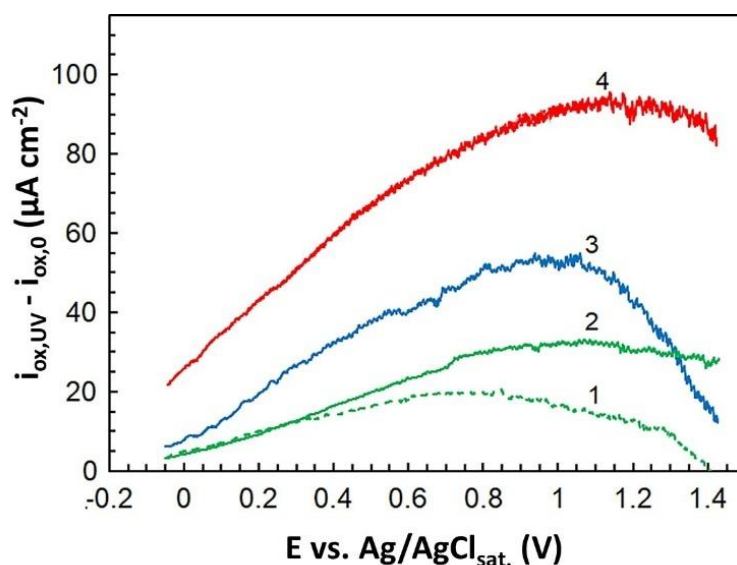


Figura 6. Efectul potențialului aplicat asupra diferenței dintre curentul de oxidare anodică a metanolului sub iradiere UV ($i_{ox,UV}$) și curentul în lipsa iradierii ($i_{ox,0}$), pentru electrozii: TiO₂ (1), L-TiO₂ (2), WO₃-TiO₂ (3) și L-WO₃-TiO₂ (4). Electrolit: 0,5 M H₂SO₄ + 2,25 M CH₃OH.

Atât oxidul de wolfram (WO₃), cât și hibridii WO₃-TiO₂, au fost propuși ca fotoanodi adecvați în descompunerea fotoelectrochimică a unei mari varietăți de poluanți organici ai apelor [85,86]. Utilizarea tratamentului cu laser pentru a îmbunătăți proprietățile fotoelectrocatalitice ale electrozilor de TiO₂ acoperit cu WO₃ a fost evaluată prin reacția de oxidare fotoelectrochimică a metanolului. S-au efectuat măsurători de voltametrie cu baleiaj liniar sub iradiere UV și la întuneric, în Figura 6 fiind reprezentat curentul de oxidare fotoasistată ($i_{ox,UV} - i_{ox,0}$). În cazul electrozilor de TiO₂ neacoperiți, tratamentul cu laser a avut un efect minor, îmbunătățirea fiind vizibilă doar la potențiale mai mari de 0,3 V, sugerând o creștere a eficienței separării purtătorilor de sarcină. Electrocul WO₃-TiO₂ netratat (curba 3) prezintă o creștere a oxidării metanolului sub UV până la $\sim 0,8$ V, după care scade, indicând

că la potențiale anodice mari, procesul este controlat de sursa externă. În schimb, electrodul tratat cu laser (L-WO₃-TiO₂) arată o influență mult mai însemnată a luminii UV (curba 4). Îmbunătățirea accentuată a activității fotoanodice nu poate fi explicată doar prin creșterea de circa 10% a concentrației de donori, ci este atribuită în principal eficienței mult crescute a separării purtătorilor de sarcină induse de tratamentul laser. Un factor secundar important este concentrația ridicată de specii OH⁻ (XPS), care contribuie la creșterea eficienței prin facilitarea desorbției produșilor de oxidare și menținerea activității centrilor catalitici [87].

3.3. Îmbunătățirea proprietăților capacitive ale WO₃ depus pe substraturi de grafit nativ sau funcționalizat prin ajustarea regimului de electrodepunere [76]

3.3.1. Introducere

Pentru a răspunde cerințelor energetice actuale, supercapacitorii sunt tot mai des utilizați ca sisteme de stocare, datorită densității mari de putere și vitezelor ridicate de încărcare–descărcare [88,89]. Aceștia se clasifică în capacitatori electrochimici cu strat dublu (EDLC), care stochează energia electrostatic, și pseudocapacitori, care stochează energia chimic prin reacții faradaice rapide și reversibile, obținând astfel capacități mai mari [89,90]. În acest context, oxizii metalelor tranziționale, precum ZnO, VO₂ și MnO₂, sunt cercetați intens ca materiale avansate de electrod și integrați în diverse compozite [91–93]. O abordare foarte promițătoare pentru dezvoltarea supercapacitorilor de înaltă performanță implică utilizarea trioxidului de wolfram (WO₃) pentru fabricarea electrozilor, datorită stabilității sale structurale și bunei conductivități electrice [94], precum și a capacității de a acomoda transformări structurale și tranziții de fază substoechiometrice [95].

Obținerea electrozilor de supercapacitori pe bază de WO₃ cu capacitate sporită necesită utilizarea unor platforme eficiente. Printre acestea, nanomaterialele carbonice (*e.g.*, grafenă, CNT) constituie substraturi excelente datorită costului redus, suprafeței specifice mari și conductivității electrice ridicate [96,97]. Acestea formează compozite sinergice, precum WO₃-rGO (*oxid de grafenă redus*) pe hârtie de carbon, care îmbunătățesc performanța capacitivă [88,98,99]. Pe lângă substrat, metoda de obținere a WO₃ este crucială. Dintre diversele tehnici (*e.g.*, sputtering [100], sinteză hidrotermală [101,102], CVD [103] *etc.*), electrodepunerea se remarcă prin cost redus și control asupra stratului de oxid depus [104,105]. Morfologia și dimensiunea particulelor de WO₃ (*e.g.*, mai mici la

electrodepunerea în regim pulsatoriu) variază semnificativ în funcție de regimul de electrodepunere, influențând direct proprietățile capacitive ale materialului [106,107].

Pe baza aspectelor menționate, în această lucrare este investigată influența metodei de electrodepunere a WO_3 (regim pulsatoriu și continuu) asupra comportamentului capacitiv al acestuia depus pe un substrat de grafit (G). Pentru a îmbunătăți performanțele, cercetarea se extinde și asupra WO_3 depus pe substraturi de grafit modificate prin funcționalizare cu oxid de grafenă redus (rGO) sau cu nanopereți de carbon (CNW). Totodată, sunt realizate investigații amănunțite asupra structurii și chimiei de suprafață. Scopul principal al acestei cercetări este obținerea de materiale de electrod cu performanțe capacitive superioare, având totodată și rolul de a oferi o mai bună înțelegere a unor factori-cheie care influențează comportamentul acestor sisteme hibride.

3.3.2. *Materiale și metode*

3.3.2.1. *Prepararea substraturilor rGO/G și CNW/G*

În vederea obținerii electrozilor pentru supercapacitori de înaltă performanță, substraturile de grafit (G) au fost modificate cu rGO sau CNW. Filmele de rGO au fost aplicate prin metoda depunerii prin picurare (*en.* drop-cast), după un pretratament cu plasmă al grafitului pentru creșterea caracterului hidrofil și asigurarea unei distribuții uniforme a suspensiei [108]. În schimb, stratul de CNW a fost crescut prin tehnica RFPECVD (Depunere Chimică în fază de Vaporii Asistată de Plasmă de Radiofrecvență), utilizând un amestec de $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$, menținând substratul la 700 °C. Procesul de 50 minute a rezultat în filme de ~2 μm grosime [109–111].

3.3.2.2. *Electrodepunerea și caracterizarea electrochimică a WO_3 pe grafit nativ sau funcționalizat*

Modificarea substraturilor cu WO_3 s-a realizat prin electrodepunere din soluție apoasă de Na_2WO_4 în prezență de HClO_4 și H_2O_2 [107]. S-au utilizat două tehnici, ambele la un potențial de -0,7 V: electrodepunere în regim continuu (CE) și electrodepunere în regim pulsatoriu (PE) (impulsuri de 0,5 s urmate de repaus de 1,5 s, la circuit deschis). Substraturile au inclus plăci de grafit (G), fie native (WO_3/G), fie funcționalizate cu rGO ($\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$) sau cu CNW ($\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$). Notațiile rezultate reflectă metoda (e.g., WO_3/G pentru CE și WO_3/G -PE pentru PE pe grafit nativ), permițând evaluarea comparativă a influenței regimului de depunere și a funcționalizării substratului.

3.3.3. Rezultate și discuții

Măsurătorile de voltametrie ciclică (CV), efectuate pentru evaluarea proprietăților electrochimice și stabilitatea electrozilor WO_3/G (depunere continuă) și $\text{WO}_3/\text{G-PE}$ (depunere pulsatorie) în H_2SO_4 0,5 M, au arătat că ambele materiale prezintă un profil voltametric similar, indicând prezența a două cupluri redox. Aceste cupluri, absente pe electrodul de grafit nativ neacoperit, demonstrează că fenomenele sunt rezultatul transferului de electroni la nivelul WO_3 , asociat cu procesele de intercalare/dezintercalare și inserție/dezinserție a ionilor H^+ hidratați în structura oxidului [106,107,112]. Evaluarea capacității specifice, calculată prin integrarea voltamogramelor, a relevat o creștere considerabilă prin modificarea cu WO_3 : de la $0,16 \text{ mF cm}^{-2}$ pentru grafitul nativ, la $8,5 \text{ mF cm}^{-2}$ pentru WO_3/G și $1,25 \text{ mF cm}^{-2}$ pentru $\text{WO}_3/\text{G-PE}$. În concluzie, electrodul obținut prin depunere în regim continuu (WO_3/G) prezintă performanțe capacitive superioare, având o capacitate specifică de șapte ori mai mare decât cea a electrodului depus în regim pulsatoriu. Deși capacitatea specifică gravimetrică nu a putut fi calculată din cauza incertitudinii privind masa exactă de WO_3 depusă, superioritatea metodei continue este evidentă.

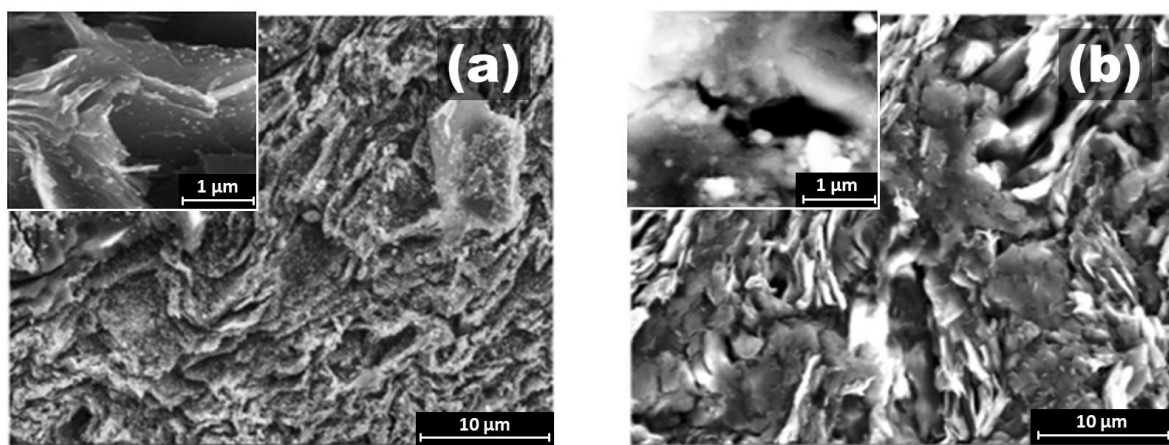


Figura 7. Imaginile SEM ale electrozilor $\text{WO}_3/\text{G-PE}$ (a) și WO_3/G (b).

Analiza morfologiei de suprafață prin SEM a fost crucială pentru a înțelege diferența de performanță capacitivă dintre electrozi (Figura 7). În cazul electrodepunerii pulsatorii ($\text{WO}_3/\text{G-PE}$), alternarea potențialului de depunere cu cel de repaus (circuit deschis) a permis îndepărtarea stratului de difuzie, rezultând nanoparticule de WO_3 uniforme și de mici dimensiuni. În schimb, aplicarea neîntreruptă a potențialului în cazul electrodepunerii continue (WO_3/G) a favorizat nucleația preferențială pe zonele mai conductive ale grafitului, ducând la formarea de conglomerate mari și o distribuție neuniformă. Deși morfologia

obținută prin metoda pulsatorie este considerată optimă (nanoparticule uniforme), capacitatea specifică superioară a electrodului WO_3/G sugerează că factorul dominant a fost masa mai mare de WO_3 depusă în regim continuu, care a compensat neuniformitatea. Deși distribuția uniformă a nanoparticulelor de WO_3 obținute prin depunerea pulsatorie ($\text{WO}_3/\text{G-PE}$) ar trebui să ofere mai mulți centri activi, rezultatele capacitive superioare ale electrodului depus continuu (WO_3/G) sugerează că masa (cantitatea) mai mare de oxid depusă, indicată de formarea conglomeratelor mai mari observate la SEM, este factorul dominant care explică îmbunătățirea performanței. Această concluzie este susținută de analiza XPS (survey), care arată o concentrație relativă de W mai mare pe suprafața WO_3/G (0,8%) comparativ cu $\text{WO}_3/\text{G-PE}$ (0,5%), fiind în acord cu observațiile morfologice.

Analiza XPS de înaltă rezoluție (W 4f) a dezvăluit diferențele chimice de suprafață dintre electrozi. Pe suprafața probei $\text{WO}_3/\text{G-PE}$ (regim pulsatoriu), s-a identificat exclusiv specia W^{6+} (WO_3), indicând formarea unui oxid nedopat [107,113–116]. În schimb, proba WO_3/G (regim continuu) a dezvăluit prezența majoritară a W^{6+} (90,3%), dar și a unei cantități mici de W cu valență mai mică (9,7%), atribuită W^{5+} [113,114]. Prezența W^{5+} sugerează că, în timpul depunerii catodice continue, ionii H^+ sunt inserați în rețeaua WO_3 , dilatând-o și crescând semnificativ conductivitatea electrică [113,117,118]. În concluzie, metoda de depunere continuă (WO_3/G) este preferată celei pulsatorii, deoarece, pe lângă faptul că asigură depunerea unei cantități mai mari de oxid, favorizează și intercalarea ionilor H^+ în rețeaua oxidului (formarea W^{5+}). Aceasta conduce la o structură a WO_3 mai puțin rigidă și o conductivitate electrică superioară, fiind direct responsabilă pentru performanțele capacitive îmbunătățite ale electrodului.

Deși electrozii WO_3/G prezintă proprietăți capacitive rezonabile, performanțele pot fi îmbunătățite semnificativ prin utilizarea substraturilor de grafit funcționalizate cu rGO (oxid de grafenă redus) sau CNW (nanopereți de carbon), ambele materiale fiind recunoscute pentru suprafața specifică mare și conductivitatea excelentă [97,119,120].

Voltamogramele ciclice ale electrozilor $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ și $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ scot în evidență diferențe semnificative în procesele faradaice (Figura 8). Electrocul $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ prezintă două cupluri redox clare, confirmând apariția ambelor procese de intercalare/dezintercalare a ionilor H^+ hidratați (cei de la suprafață/pori, I, și cei din soluție, II) [106,107,121]. În schimb, în cazul electrodului $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$, procesul de intercalare a H^+ din volumul soluției (II) nu este clar definit. Aceste observații și forma cvasirectangulară sugerează că

mecanismul de stocare a sarcinii a acestor electrozi provine atât din acumularea de ioni în stratul dublu electrochimic cât și din procese redox (pseudocapacitive) [89,90,122,123].

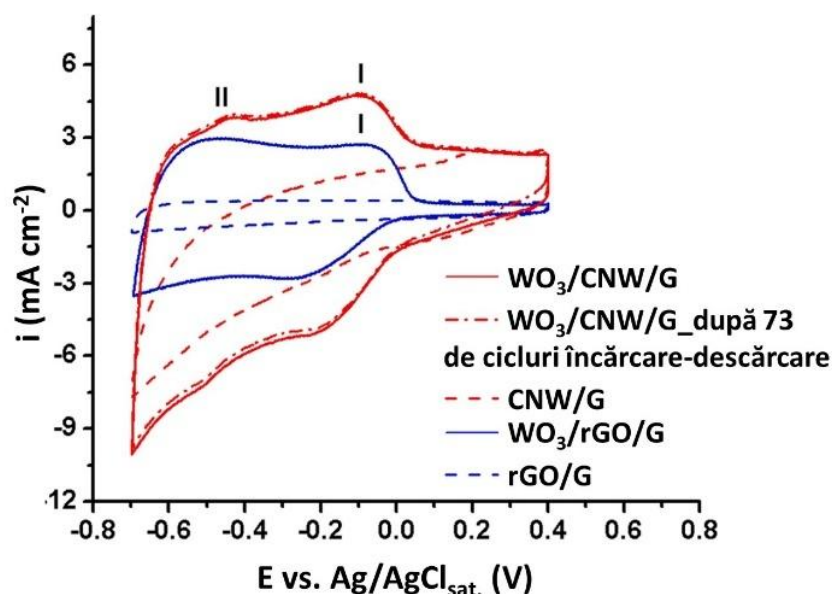


Figura 8. Voltamogramele ciclice ale electrozilor $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ (linia roșie continuă), $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ după 73 de cicluri încărcare-descărcare (linia roșie punctată, linie-punct), CNW/G (linia roșie punctată), $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ (linia albastră continuă) și rGO/G (linia albastră punctată), la 50 mV s^{-1} , în H_2SO_4 0,5 M.

Estimarea capacității specifice din voltamogramele ciclice indică faptul că electrodul $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ atinge o valoare de $\sim 78 \text{ mF cm}^{-2}$, de aproape 9 ori mai mare decât WO_3/G . Totodată, electrodul $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ înregistrează o capacitate de $\sim 35 \text{ mF cm}^{-2}$, de circa 4 ori mai mare decât WO_3/G , demonstrând astfel că rGO și CNW îmbunătățesc semnificativ performanțele capacitive prin modificarea chimiei și morfologiei suprafeței.

Voltamogramele ciclice la diferite viteze de baleiaj au arătat că electrodul $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ își păstrează forma cvasirectangulară chiar la viteze mari, spre deosebire de $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$, unde voltamogramele devin distorsionate, ceea ce indică o rezistență internă mai mică și performanțe capacitive superioare pentru electrodul modificat cu CNW. Estimările densității de sarcină au confirmat că $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ stochează constant mai multă sarcină decât $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ (188 mC cm^{-2} vs. 104 mC cm^{-2}). Aceste rezultate demonstrează că utilizarea substratului modificat cu CNW crește accesibilitatea WO_3 pentru electrolit, favorizând procesele redox și adsorbția ionilor, ceea ce conduce la o capacitate de stocare semnificativ îmbunătățită.

Analiza morfologiei (SEM) și a compoziției (EDX) justifică performanța superioară a substratului CNW/G (Figura 9). Acesta prezintă nanopereteți grafenici interconectați, orientați perpendicular pe grafit, o arhitectură benefică pentru transportul de sarcină și care oferă o suprafață aparentă mare cu accesibilitate excelentă a electrolitului [91]. Depunerea WO_3 pe acest substrat nu modifică dramatic morfologia (Figura 9c vs. Figura 9a) și este distribuită uniform (EDX), creând un efect sinergic care explică performanțele remarcabile ale electrodului $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$. În schimb, rGO/G formează un strat neomogen de foi de grafenă (Figura 9b), ducând la o rezistență internă crescută și o suprafață aparentă mai mică din cauza distribuției aleatorii. Depunerea de WO_3 pe rGO/G formează un film compact, crăpat (Figura 9d), care nu favorizează accesul electrolitului la suprafața activă, rezultând o capacitate mai mică și o rezistență electrică crescută, în acord cu rezultatele din voltametria ciclică. În concluzie, funcționalizarea substratului de grafit cu CNW asigură o distribuție mai bună a WO_3 și o suprafață aparentă mai mare, îmbunătățind semnificativ proprietățile capacitive.

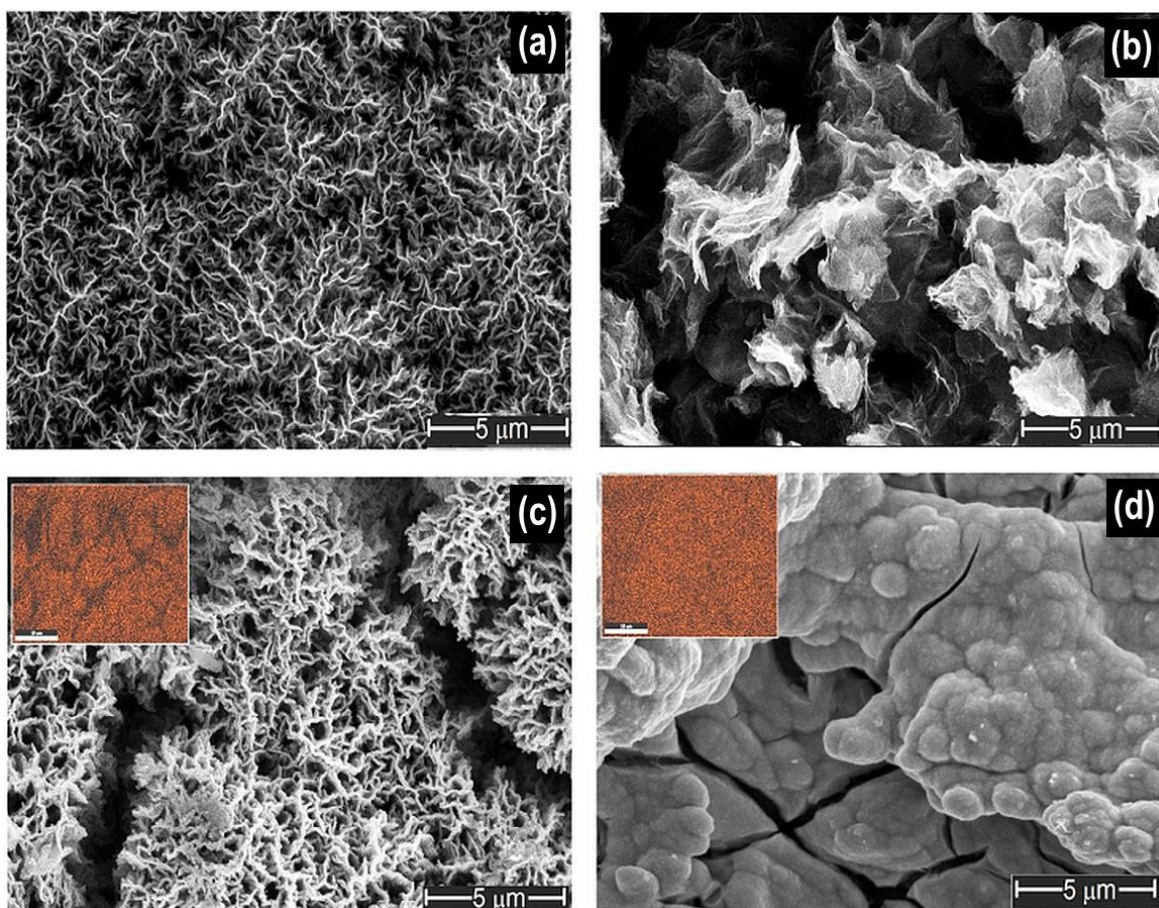


Figura 9. Imaginile SEM ale substraturilor CNW/G (a) și rGO/G (b) și ale electrozilor $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ (c) și $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ (d); Cadrele inserate: maparea EDX a suprafețelor electrozilor $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ (c) și $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ (d)

Analiza XPS (W 4f) a confirmat că toți electrozii obținuți prin electrodepunere în regim continuu (WO_3/G , $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ și $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$) conțin ambele stări de oxidare, W^{6+} și W^{5+} , într-un raport de $\sim 9/1$. Acest lucru indică faptul că inserția ionilor H^+ în rețeaua WO_3 nu este determinată de natura substratului carbonic, ci de regimul de electrodepunere. În plus, prin analiza tranziției C 1s se poate determina gradul de dezordine al materialului carbonic, responsabil, într-o anumită măsură, de performanțele electrozilor. Astfel, procentul de $\sim 1,8$ ori mai mare al speciilor Csp^3 pentru electrodul $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ comparativ cu $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ (27,3% vs. 14,7%), indică un grad de dezordine mai pronunțat, care poate reduce conductivitatea electrică a materialului [124,125]. Totodată, $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$ are o cantitate mai mare de specii carbon-oxigen (28,8% vs. 20,7%), care pot bloca suprafața și încetini transferul de electroni și inserția H^+ , reducând astfel componenta pseudocapacitivă și, implicit, capacitatea totală.

Măsurătorile de încărcare-descărcare galvanostatică (2 mA cm^{-2}) au confirmat performanța superioară a electrodului $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$. Rezultatele măsurătorilor au indicat un comportament predominant electrostatic, evidențiat de aspectul liniar al curbelor. Totuși, în cazul electrodului $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ s-a observat o deviație de la liniaritate care confirmă aportul pseudocapacitiv observat în voltametria ciclică [126,127]. Capacitatea specifică calculată din măsurătorile de încărcare-descărcare a fost de $66,3 \text{ mF cm}^{-2}$ pentru $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ și de $50,5 \text{ mF cm}^{-2}$ pentru $\text{WO}_3/\text{rGO}/\text{G}$. Performanțele îmbunătățite ale electrodului $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ se datorează structurii interconectate WO_3 -CNW-grafit, care asigură o suprafață accesibilă mare, rezistență internă redusă și o contribuție pseudocapacitivă importantă, favorizată de electrodepunerea în regim continuu. Totodată, electrozii $\text{WO}_3/\text{CNW}/\text{G}$ au prezentat o bună stabilitate, cu doar $\sim 6\%$ pierdere a capacității după 73 de cicluri de încărcare-descărcare (Figura 8).

4. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Nevoia stringentă de soluții durabile pentru criza energetică globală a direcționat această lucrare către dezvoltarea de **materiale avansate de electrod pentru conversia și stocarea energiei regenerabile**. Abordarea a vizat **optimizarea sistemelor electrochimice**,

concentrându-se pe eficientizarea electrolizei apei și pe dezvoltarea de electrozi performanți pentru supercapacitori:

1. Optimizarea reacției de evoluție a oxigenului (OER)

- S-a dezvoltat o metodă inovatoare pentru obținerea de **anozi Co-Ni** foarte performanți, prin **interdifuzia termică a metalelor**, urmată de calcinare.
- Electrozii rezultați au demonstrat o **activitate electrocatalitică superioară** (cele mai mici pante Tafel și potențial minim de inițiere a reacției) și o **bună stabilitate**.
- Eficiența se datorează în principal remarcabilei **rezistențe la oxidare, rezistenței electrice scăzute** a filmului de fază activă și **hidrofiliei crescute a suprafeței**.

2. Îmbunătățirea fotoanozilor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$

- S-a confirmat **rolul benefic** al **joncțiunilor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$** în sporirea eficienței proceselor de oxidare fotoanodică.
- Aplicarea unui **tratament cu laser** electrozilor $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ cu compoziție optimă a **îmbunătățit considerabil performanțele**, evidențiate prin fotocurenți superiori și potențial de inițiere minim.
- Îmbunătățirea a fost atribuită **segregării uniforme a WO_3 , creșterii vacanțelor de oxigen, separării mai bune a purtătorilor de sarcină** fotogenerați și **creșterii concentrației donatorilor**, rezultând o **eficacitate crescută** în procesele de oxidare fotoasistată a apei și a metanolului.

3. Dezvoltarea electrozilor pentru supercapacitori

- S-a stabilit că **electrodepunerea în regim continuu a WO_3 este superioară** celei pulsatorii, datorită obținerii unei **cantități mai mari de oxid** și **intercalării ionilor H^+** în rețeaua oxidului, care îmbunătățește conductivitatea electrică și contribuția pseudocapacitivă.
- Utilizarea substraturilor de grafit **funcționalizate** a crescut semnificativ performanțele: capacitatea specifică a $\text{WO}_3\text{/CNW/G}$ a fost de **aproximativ nouă ori mai mare** (și de patru ori mai mare pentru $\text{WO}_3\text{/rGO/G}$) comparativ cu substratul nativ.

- Performanța excepțională a electrodului **WO₃/CNW/G** își are originea în **structura interconectată WO₃-CNW-grafit**, care asigură o **conductivitate electrică ridicată**, o **capacitate mare a stratului dublu** (suprafață mare expusă electrolitului) și o **contribuție faradaică superioară**.

În concluzie, aceste studii aduc contribuții importante în domeniul materialelor de electrod, oferind soluții performante și durabile pentru sistemele de conversie și stocare a energiei regenerabile.

5. LUCRĂRI PUBLICATE ȘI DISEMINĂRI

5.1. Lucrările incluse în teză

1. **Mihai MA**, Preda L, Negrila C, Somacescu S, Becherescu ND, Velea A, Zaki MY, Spataru N. Thermally Interpenetrated Co–Ni Mixed Oxide as Efficient Oxygen Evolution Electrodes. *Electrocatalysis*. iulie 2025;16(4):758-71. **IF: 2,8**
<https://doi.org/10.1007/s12678-025-00956-4>
2. Spătaru T, **Mihai MA**, Preda L, Marcu M, Radu MM, Becherescu ND, Velea A, Zaki MY, Udrea R, Satulu V, Spătaru N. Enhanced photoelectrochemical activity of WO₃-decorated native titania films by mild laser treatment. *Applied Surface Science*. 2022;596:153682. **IF: 7,4**
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153682>
3. Marcu M, Preda L, Vizireanu S, Bită B, **Mihai MA**, Spataru T, Acsente T, Dinescu G, Spataru N. Enhancement of the capacitive features of WO₃ supported on pristine and functionalized graphite by appropriate adjustment of the electrodeposition regime. *Materials Science and Engineering: B*. martie 2022;277:115585. **IF: 3,4**
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115585>

6. BIBLIOGRAFIE

1. Al-Ghussain L. Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 1 ianuarie 2019;38(1):13-21.
2. McKay DIA, Staal A, Abrams JF, Winkelmann R, Sakschewski B, Loriani S, et al. Exceeding 1.5°C global warming could trigger multiple climate tipping points. *Science*. 2022;377(6611):eabn7950.
3. Riebeek H. Global Warming [Internet]. NASA. Disponibil la: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/GlobalWarming>
4. United Nations Framework Convention on Climate Change. The Paris Agreement [Internet]. Disponibil la: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>
5. IEA (2021). Net Zero by 2050. IEA [Internet]. 2021; Disponibil la: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>, License: CC BY 4.0
6. Ritchie H, Rosado P. Fossil fuels. *Our World in Data* [Internet]. 2017; Disponibil la: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>
7. Zhang Z, Ding T, Zhou Q, Sun Y, Qu M, Zeng Z, et al. A review of technologies and applications on versatile energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;148:111263.
8. Ishaq H, Dincer I, Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(62):26238-64.
9. Aminudin MA, Kamarudin SK, Lim BH, Majilan EH, Masdar MS, Shaari N. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023;48(11):4371-88.
10. Mahajan D, Tan K, Venkatesh T, Kileti P, Clayton CR. Hydrogen Blending in Gas Pipeline Networks—A Review. *Energies*. 13 mai 2022;15(10):3582.
11. Franco A, Giovannini C. Recent and Future Advances in Water Electrolysis for Green Hydrogen Generation: Critical Analysis and Perspectives. *Sustainability*. 2023;15(24).
12. Stefanizzi M, Capurso T, Filomeno G, Torresi M, Pascazio G. Recent Combustion Strategies in Gas Turbines for Propulsion and Power Generation toward a Zero-Emissions Future: Fuels, Burners, and Combustion Techniques. *Energies* [Internet]. 2021;14(20). Disponibil la: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/20/6694>
13. Capurso T, Stefanizzi M, Torresi M, Camporeale SM. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Conversion and Management*. 2022;251:114898.

14. Millet P, Grigoriev S. Chapter 2 - Water Electrolysis Technologies. În: Gandía LM, Arzamendi G, Diéguez PM, editori. Renewable Hydrogen Technologies [Internet]. Amsterdam: Elsevier; 2013. p. 19-41. Disponibil la: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563521000027>
15. Dong G, Yan L, Bi Y. Advanced oxygen evolution reaction catalysts for solar-driven photoelectrochemical water splitting. *J Mater Chem A*. 2023;11(8):3888-903.
16. Lin YC, Wyżga P, Macyk J, Macyk W, Guzik MN. Solar-driven (photo)electrochemical devices for green hydrogen production and storage: Working principles and design. *Journal of Energy Storage*. 30 martie 2024;82:110484.
17. Exeler J, Jüstel T. Advances in Functional Ceramics for Water Splitting: A Comprehensive Review. *Photochem*. 2024;4(2):271-84.
18. Chatenet M, Pollet BG, Dekel DR, Dionigi F, Deseure J, Millet P, et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem Soc Rev*. 2022;51(11):4583-762.
19. Yanzhao Zhang, Dazhi Yao, Jinzhe Liu, Zhiliang Wang, Lianzhou Wang. Advancing strategies on green H₂ production via water electrocatalysis: bridging the benchtop research with industrial scale-up. *Microstructures*. 2024;4(2):2024020.
20. Shih AJ, Monteiro MCO, Dattila F, Pavesi D, Philips M, da Silva AHM, et al. Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers*. 27 octombrie 2022;2(1):84.
21. Mihai MA, Preda L, Negri C, Somacescu S, Becherescu ND, Velea A, et al. Thermally Interpenetrated Co–Ni Mixed Oxide as Efficient Oxygen Evolution Electrodes. *Electrocatalysis*. iulie 2025;16(4):758-71.
22. Han N, Zhang W, Guo W, Pan H, Jiang B, Xing L, et al. Designing Oxide Catalysts for Oxygen Electrocatalysis: Insights from Mechanism to Application. *Nano-Micro Lett*. decembrie 2023;15(1):185.
23. Han N, Zhang X, Zhang C, Feng S, Zhang W, Guo W, et al. Lowering the kinetic barrier via enhancing electrophilicity of surface oxygen to boost acidic oxygen evolution reaction. *Matter*. martie 2024;7(3):1330-43.
24. Fabbri E, Haberer A, Waltar K, Kötz R, Schmidt TJ. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal Sci Technol*. 2014;4(11):3800-21.
25. Cherevko S, Geiger S, Kasian O, Kulyk N, Grote JP, Savan A, et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catalysis Today*. 15 martie 2016;262:170-80.
26. Huo X, Yu H, Xing B, Zuo X, Zhang N. Review of High Entropy Alloys Electrocatalysts for Hydrogen Evolution, Oxygen Evolution, and Oxygen Reduction Reaction. *The Chemical Record*. decembrie 2022;22(12):e202200175.

27. Wang H, Zhu S, Deng J, Zhang W, Feng Y, Ma J. Transition metal carbides in electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Chinese Chemical Letters*. ianuarie 2021;32(1):291-8.
28. Zubair M, Ul Hassan MM, Mehran MT, Baig MM, Hussain S, Shahzad F. 2D MXenes and their heterostructures for HER, OER and overall water splitting: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. ianuarie 2022;47(5):2794-818.
29. Kim JS, Kim B, Kim H, Kang K. Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*. aprilie 2018;8(11):1702774.
30. Yu M, Budiyo E, Tüysüz H. Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. *Angew Chem Int Ed*. 3 ianuarie 2022;61(1):e202103824.
31. Song F, Bai L, Moysiadou A, Lee S, Hu C, Liardet L, et al. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J Am Chem Soc*. 27 iunie 2018;140(25):7748-59.
32. Yu N, Ma Y, Ren JK, Zhang ZJ, Liu HJ, Nan J, et al. High negative voltage activating perovskite oxide with bi-vacancy synergistic regulation for water oxidation. *Chemical Engineering Journal*. decembrie 2023;478:147415.
33. Burke MS, Enman LJ, Batchellor AS, Zou S, Boettcher SW. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis on Transition Metal Oxides and (Oxy)hydroxides: Activity Trends and Design Principles. *Chem Mater*. 24 noiembrie 2015;27(22):7549-58.
34. Subbaraman R, Tripkovic D, Chang KC, Strmcnik D, Paulikas AP, Hirunsit P, et al. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Mater*. iunie 2012;11(6):550-7.
35. Han N, Race M, Zhang W, Marotta R, Zhang C, Bokhari A, et al. Perovskite and related oxide based electrodes for water splitting. *Journal of Cleaner Production*. octombrie 2021;318:128544.
36. Badruzzaman A, Yuda A, Ashok A, Kumar A. Recent advances in cobalt based heterogeneous catalysts for oxygen evolution reaction. *Inorganica Chimica Acta*. octombrie 2020;511:119854.
37. Chen Y, Rui K, Zhu J, Dou SX, Sun W. Recent Progress on Nickel-Based Oxide/(Oxy)Hydroxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Chemistry A European J*. 14 ianuarie 2019;25(3):703-13.
38. Filimonenkov IS, Bouillet C, Kéranguéven G, Simonov PA, Tsirlina GA, Savinova ER. Carbon materials as additives to the OER catalysts: RRDE study of carbon corrosion at high anodic potentials. *Electrochimica Acta*. octombrie 2019;321:134657.
39. Haynes WM, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. În: 97-lea ed. CRC Press; 2016 [citat 25 august 2025]. p. 14-7. Disponibil la: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781498754293>

40. Knözinger H, Taglauer E. Spreading and Wetting. În: Ertl G, Knözinger H, Weitkamp J, editori. Preparation of Solid Catalysts [Internet]. 1 ed. Wiley; 1999 [citat 25 august 2025]. p. 501-26. Disponibil la: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527619528.ch4h>
41. Million B, Kučera J. Concentration dependence of diffusion of cobalt in nickel-cobalt alloys. *Acta Metallurgica*. martie 1969;17(3):339-44.
42. Chi B, Lin H, Li J, Wang N, Yang J. Comparison of three preparation methods of $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. august 2006;31(9):1210-4.
43. Chi B. Effect of temperature on the preparation and electrocatalytic properties of a spinel $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*. mai 2004;29(6):605-10.
44. Li G, Anderson L, Chen Y, Pan M, Abel Chuang PY. New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media. *Sustainable Energy Fuels*. 2018;2(1):237-51.
45. Kuboon S, Hu YH. Study of $\text{NiO}-\text{CoO}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Ni}_3\text{O}_4$ Solid Solutions in Multiphase Ni-Co-O Systems. *Ind Eng Chem Res*. 16 februarie 2011;50(4):2015-20.
46. Roginskaya YuE, Morozova OV, Lubnin EN, Ulitina YuE, Lopukhova GV, Trasatti S. Characterization of Bulk and Surface Composition of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$ Mixed Oxides for Electrocatalysis. *Langmuir*. 1 august 1997;13(17):4621-7.
47. Bajdich M, García-Mota M, Vojvodic A, Nørskov JK, Bell AT. Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water. *J Am Chem Soc*. 11 septembrie 2013;135(36):13521-30.
48. Wang HY, Hung SF, Chen HY, Chan TS, Chen HM, Liu B. In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co_3O_4 . *J Am Chem Soc*. 13 ianuarie 2016;138(1):36-9.
49. Mondal R, Ratnawat H, Kumar S, Kumar A, Singh P. Ni stabilized rock-salt structured CoO ; $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$: tuning of e_g electrons to develop a novel OER catalyst. *RSC Adv*. 2020;10(30):17845-53.
50. Jin Y, Li Z, Wang J, Li R, Li Z, Liu H, et al. Tuning Spin State of Rock-Salt-Based Oxides by Manipulation of Crystallinity for Efficient Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*. august 2018;8(22):1703469.
51. He Y, Han XP, Rao DW, Zhang YD, Zhao J, Zhong C, et al. Charge redistribution of Co on cobalt (II) oxide surface for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. *Nano Energy*. iulie 2019;61:267-74.
52. Jin Z, Bard AJ. Atom-by-atom electrodeposition of single isolated cobalt oxide molecules and clusters for studying the oxygen evolution reaction. *Proc Natl Acad Sci USA*. 9 iunie 2020;117(23):12651-6.

53. Spătaru T, Mihai MA, Preda L, Marcu M, Radu MM, Becherescu ND, et al. Enhanced photoelectrochemical activity of WO₃-decorated native titania films by mild laser treatment. *Applied Surface Science*. 2022;596:153682.
54. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-8.
55. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys*. 2005;44(12):8269-85.
56. Bakbolat B, Daulbayev C, Sultanov F, Beissenov R, Umirzakov A, Mereke A, et al. Recent developments of TiO₂-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: A review. *Nanomaterials*. 2020;10(9).
57. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*. 2007;107:2891-959.
58. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion and cation doping of titanium dioxide of second-generation photocatalysts? *J Phys Chem B*. 2006;110:24287-93.
59. Padmanabhan SC, Pillai SC, Colreavy J, Balakrishna J, McCormak DE, Perova TS, et al. A simple sol-gel processing for the development of high temperature stable photoactive anatase titania. *Chem Mater*. 2007;19:4474-81.
60. Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Carbon doped anatase TiO₂ powders as visible light sensitive photocatalyst. *Chem Lett*. 2003;32:772-3.
61. Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angew. Chem Int Ed*. 2003;42(40):4908-11.
62. Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Appl Phys Lett*. 2002;81(3):454-6.
63. Likodimos V, Stergiopoulos T, Falaras P, Kuntze J, Schmuki P. Phase composition, size, orientation and antenna effects on self-assembled anodized titania nanotube arrays. A polarized micro-Raman investigation. *J Phys Chem C*. 2008;112:12687-96.
64. Chen X, Liu L, Yu PY, Mao SS. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide monocrystals. *Science*. 2011;331:746-50.
65. Dozzi MV, Prati L, Canton P, Selli E. Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light. *Phys Chem Chem Phys*. 2009;11(33):7171.
66. Dozzi MV, Saccomanni A, Altomare M, Selli E. Photocatalytic activity of NH₄F-doped TiO₂ modified by noble metal nanoparticle deposition. *Photochem Photobiol Sci*. 2013;12(4):595-601.
67. Mashtalir O, Kurtoglu M, Pogulay S, Gogotsi A, Naguib M, Gogotsi Y. Photocatalytic WO₃ and TiO₂ films on brass. *Int J Appl Ceram Tech*. 2013;10(1):26-32.

68. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev.* 1995;95:735-58.
69. Paramasivam I, Nah YC, Das C, Shrestha N, Schmuki P. WO₃/TiO₂ nanotubes with strongly enhanced photocatalytic activity. *Chem Eur J.* 2010;16(30):8993-7.
70. Anandan S, Sivasankar T, Lana-Villarreal T. Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination, *Ultrason. Sonochem.* 2014;21(6):1964-8.
71. Luo X, Deng F, Min L, Luo S, Guo B, Zeng G, et al. Facile one-step synthesis of inorganic-framework molecularly imprinted TiO₂/WO₃ nanocomposite and its molecular recognitive photocatalytic degradation of target contaminant, *Environ. Sci Technol.* 2013;47(13):7404-12.
72. Nakata K, Kagawa T, Sakai M, Liu S, Ochiai T, Sakai H, et al. Preparation and photocatalytic activity of robust titania monoliths for water remediation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2013;5(3):500-4.
73. Radu MM, Becherescu N, Spataru T, Osiceanu P, Mihai MA, Calderon-Moreno JM, et al. Improved suitability as catalyst support and more efficient charge carrier separation of native air-formed TiO₂ films by mild laser treatment. *J Power Sources.* 2019;437:226921.
74. Battisti AD, Lodi G, Cappadonia M, Battaglin G, Kotz R. Influence of the valve metal oxide on the properties of ruthenium based mixed oxide electrodes: II. RuO₂/TiO₂ coatings. *J Electrochem Soc.* 1989;136:2596-8.
75. Kim KW, Lee EH, Kim JS, Shin KH, Kim KH. Effect of an etching Ti substrate on a catalytic oxide electrode. *J Electrochem Soc.* 2001;148(3):111.
76. Marcu M, Preda L, Vizireanu S, Bită B, Mihai MA, Spataru T, et al. Enhancement of the capacitive features of WO₃ supported on pristine and functionalized graphite by appropriate adjustment of the electrodeposition regime. *Materials Science and Engineering: B.* 2022;277:115585.
77. Antonczak AJ, Skowronski L, Trzcinski M, Kinzhybalov VV, Lazarek LK, Abramski KM. Laser-induced oxidation of titanium substrate: analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers. *Appl Surf Sci.* 2015;325:217-26.
78. Vasilaki E, Vernardou D, Kenanakis G, Vamvakaki M, Katsarakis N. TiO₂/WO₃ photoactive bilayers in the UV–Vis light region. *Appl Phys A.* 2017;123:231.
79. Chew YH, Tang JY, Tan LJ, Choi BWJ, Tan LL, Chai SP. Engineering surface oxygen defects on tungsten oxide to boost photocatalytic oxygen evolution from water splitting. *Chem Commun.* 2019;55(44):6265-8.
80. Wei Z, Wang W, Li W, Bai X, Zhao J, Tse ECM, et al. Steering electron–hole migration pathways using oxygen vacancies in tungsten oxides to enhance their photocatalytic oxygen evolution performance, *Angew. Chem Int Ed.* 2021;60(15):8236-42.

81. Sojjad AKL, Shamaila S, Tian B, Chen F, Zhang J. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Appl Catal B: Environ.* 2009;91:397-405.
82. Kong M, Li Y, Chen X, Tian T, Fang P, Zheng F, et al. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO₂ nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *J Am Chem Soc.* 2011;133(41):16414-7.
83. Li X, Liu H, Sun Y, Zhu L, Yin X, Sun S, et al. High oxygen evolution activity of tungsten bronze oxides boosted by anchoring of Co²⁺ at Nb⁵⁺ sites accompanied by substantial oxygen vacancy. *Adv Sci.* 2020;7:2002242.
84. Iandolo B, Zhang H, Wickman I, Zorić I, Conibeer G, Hellman A. Correlating flat band and onset potentials for solar water splitting on model hematite photoanodes. *RSC Adv.* 2015;5(75):61021-30.
85. Reichert R, Zambrzycki C, Jusys Z, Behm RJ. Photo-electrochemical oxidation of organic C1 molecules over WO₃ films in aqueous electrolyte: Competition between water oxidation and C1 oxidation. *ChemSusChem.* 2015;8:3677-87.
86. Zeng Q, Bai J, Li J, Li L, Xia L, Zhou B, et al. Highly-stable and efficient photocatalytic fuel cell based on the epitaxial TiO₂/WO₃/W nanothorn photoanode and enhanced radical reactions for simultaneous electricity production and wastewater treatment. *Appl Energy.* 2018;220:127-37.
87. Yuda A, Ashok A, Kumar A. A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction. *Catal Rev.* 2022;64(1):126-228.
88. Qiu M, Sun P, Shen L, Wang K, Song S, Yu X, et al. WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis. *J Mater Chem A.* 2016;4(19):7266-73.
89. Simon P, Gogotsi Y, Dunn B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science.* 14 martie 2014;343(6176):1210-1.
90. Brousse T, Bélanger D, Long JW. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J Electrochem Soc.* 2015;162(5):A5185-9.
91. Guerra A, Achour A, Vizireanu S, Dinescu G, Messaci S, Hadjersi T, et al. ZnO/Carbon nanowalls shell/core nanostructures as electrodes for supercapacitors. *Applied Surface Science.* iulie 2019;481:926-32.
92. Zarshad N, Wu J, Rahman AU, Tariq M, Ali A, Ni H. MnO₂ nanospheres electrode composed of low crystalline ultra-thin nanosheets for high performance and high rate supercapacitors. *Materials Science and Engineering: B.* septembrie 2020;259:114610.
93. Xiao X, Li S, Wei H, Sun D, Wu Y, Jin G, et al. Synthesis and characterization of VO₂(B)/graphene nanocomposite for supercapacitors. *J Mater Sci: Mater Electron.* iunie 2015;26(6):4226-33.

94. Stoica SD, Vizireanu S, Acsente T, Dinescu G. Hybrid Nanomaterial Architectures: Combining Layers of Carbon Nanowalls, Nanotubes, and Particles. *Plasma Chem Plasma Process.* iulie 2018;38(4):695-706.
95. Kaipannan S, Marappan S. Fabrication of 9.6 V High-performance Asymmetric Supercapacitors Stack Based on Nickel Hexacyanoferrate-derived Ni(OH)₂ Nanosheets and Bio-derived Activated Carbon. *Sci Rep.* 31 ianuarie 2019;9(1):1104.
96. Li M, Liu D, Wei D, Song X, Wei D, Wee ATS. Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications. *Advanced Science.* noiembrie 2016;3(11):1600003.
97. González Z, Vizireanu S, Dinescu G, Blanco C, Santamaría R. Carbon nanowalls thin films as nanostructured electrode materials in vanadium redox flow batteries. *Nano Energy.* noiembrie 2012;1(6):833-9.
98. Yan J, Liu J, Fan Z, Wei T, Zhang L. High-performance supercapacitor electrodes based on highly corrugated graphene sheets. *Carbon.* mai 2012;50(6):2179-88.
99. Sun P, Deng Z, Yang P, Yu X, Chen Y, Liang Z, et al. Freestanding CNT–WO₃ hybrid electrodes for flexible asymmetric supercapacitors. *J Mater Chem A.* 2015;3(22):12076-80.
100. Shen Y, Yamazaki T, Liu Z, Meng D, Kikuta T, Nakatani N. Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO₃ sputtered thin films. *Thin Solid Films.* ianuarie 2009;517(6):2069-72.
101. Baeck S -H., Choi K -S., Jaramillo TF, Stucky GD, McFarland EW. Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films. *Advanced Materials.* 5 august 2003;15(15):1269-73.
102. Chu J, Lu D, Wang X, Wang X, Xiong S. WO₃ nanoflower coated with graphene nanosheet: Synergetic energy storage composite electrode for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds.* aprilie 2017;702:568-72.
103. White CM, Gillaspie DT, Whitney E, Lee SH, Dillon AC. Flexible electrochromic devices based on crystalline WO₃ nanostructures produced with hot-wire chemical vapor deposition. *Thin Solid Films.* aprilie 2009;517(12):3596-9.
104. Spătaru T, Preda L, Osiceanu P, Munteanu C, Anastasescu M, Marcu M, et al. Role of surfactant-mediated electrodeposited titanium oxide substrate in improving electrocatalytic features of supported platinum particles. *Applied Surface Science.* ianuarie 2014;288:660-5.
105. Spătaru T, Osiceanu P, Munteanu C, Spătaru N, Fujishima A. Electrochemical preparation and characterization of a cobalt oxide–platinum composite with promising capacitive and electrocatalytic features. *J Solid State Electrochem.* decembrie 2012;16(12):3897-905.
106. Vijayakumar E, Yun YH, Quy VHV, Lee YH, Kang SH, Ahn KS, et al. Development of Tungsten Trioxide Using Pulse and Continuous Electrodeposition and Its Properties in Electrochromic Devices. *J Electrochem Soc.* 2019;166(4):D86-92.

107. Cai G, Cui M, Kumar V, Darmawan P, Wang J, Wang X, et al. Ultra-large optical modulation of electrochromic porous WO₃ film and the local monitoring of redox activity. *Chem Sci*. 2016;7(2):1373-82.
108. Mihai S, Cursaru D, Matei D, Dinescu A, Stoica SD, Sorin V, et al. Carbon nanowalls decorated with gold nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 1 iulie 2018;13:743-9.
109. Stoica SD, Vizireanu S, Luculescu CR, Mitu B, Dinescu G. Metastable growth regime for carbon nanowalls and carbon nanofibers in an Ar/H₂/C₂H₂ radiofrequency plasma jet. *Plasma Sources Sci Technol*. 1 octombrie 2020;29(10):105007.
110. Vizireanu S, Mitu B, Luculescu CR, Nistor LC, Dinescu G. PECVD synthesis of 2D nanostructured carbon material. *Surface and Coatings Technology*. octombrie 2012;211:2-8.
111. Vizireanu S, Stoica SD, Luculescu C, Nistor LC, Mitu B, Dinescu G. Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma. *Plasma Sources Sci Technol*. 1 iunie 2010;19(3):034016.
112. Pauporté T. A Simplified Method for WO₃ Electrodeposition. *J Electrochem Soc*. 2002;149(11):C539.
113. Vasilopoulou M, Soultati A, Georgiadou DG, Stergiopoulos T, Palilis LC, Kennou S, et al. Hydrogenated under-stoichiometric tungsten oxide anode interlayers for efficient and stable organic photovoltaics. *J Mater Chem A*. 2014;2(6):1738-49.
114. Ion R, Vizireanu S, Stancu CE, Luculescu C, Cimpean A, Dinescu G. Surface plasma functionalization influences macrophage behavior on carbon nanowalls. *Materials Science and Engineering: C*. martie 2015;48:118-25.
115. Dias P, Lopes T, Andrade L, Mendes A. Temperature effect on water splitting using a Si-doped hematite photoanode. *Journal of Power Sources*. decembrie 2014;272:567-80.
116. Hu G, Li J, Liu P, Zhu X, Li X, Ali RN, et al. Enhanced electrocatalytic activity of WO₃@NPRGO composite in a hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*. ianuarie 2019;463:275-82.
117. Zheng JP, Jow TR. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1 ianuarie 1995;142(1):L6-8.
118. Spătaru N, Zhang X, Spătaru T, Tryk DA, Fujishima A. Anodic Deposition of RuO_x·nH₂O at Conductive Diamond Films and Conductive Diamond Powder for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 2008;155(1):D73.
119. Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett*. 8 octombrie 2008;8(10):3498-502.

120. Hung TC, Chen CF, Whang WT. Deposition of Carbon Nanowall Flowers on Two-Dimensional Sheet for Electrochemical Capacitor Application. *Electrochem Solid-State Lett.* 2009;12(6):K41.
121. Yamanaka K, Oakamoto H, Kidou H, Kudo T. Peroxotungstic Acid Coated Films for Electrochromic Display Devices. *Jpn J Appl Phys.* 1 septembrie 1986;25(9R):1420.
122. Vatamanu J, Borodin O, Olguin M, Yushin G, Bedrov D. Charge storage at the nanoscale: understanding the trends from the molecular scale perspective. *J Mater Chem A.* 2017;5(40):21049-76.
123. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* Ediția a II-a. New York, SUA: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.
124. Marcu M, Spataru T, Calderon-Moreno JM, Osiceanu P, Preda L, Spataru N. Anodic Voltammetry of Epinephrine at Graphene-Modified Conductive Diamond Electrodes and Its Analytical Application. *J Electrochem Soc.* 2018;165(11):B523-9.
125. Vizireanu S, Ionita MD, Ionita RE, Stoica SD, Teodorescu CM, Husanu MA, et al. Aging phenomena and wettability control of plasma deposited carbon nanowall layers. *Plasma Process Polym.* noiembrie 2017;14(11):1700023.
126. Wang PH, Wang TL, Lin WC, Lin HY, Lee MH, Yang CH. Enhanced Supercapacitor Performance Using Electropolymerization of Self-Doped Polyaniline on Carbon Film. *Nanomaterials.* 31 martie 2018;8(4):214.
127. Amatucci GG, Badway F, Du Pasquier A, Zheng T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *J Electrochem Soc.* 2001;148(8):A930.