

DEZVOLTAREA DE NANOSTRUCTURI PE BAZĂ DE CUPRU, ZINC, TITAN CU APLICABILITATE ÎN DIVERSE SISTEME ELECTROCHIMICE

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul de doctorat INGINERIE CHIMICĂ

autor

ing. Mina-Ionela POPESCU căs. MORARIU

conducător științific

Conf.univ.dr.ing. Narcis-Mihai DUȚEANU

Septembrie

2025

CUPRINS

SCOPUL, OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT	3
CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII TEORETICE ALE MATERIALELOR CU PROPRIETĂȚI DIRIJATE..	4
1.1. Scurt istoric al dezvoltării, utilizării și integrării materialelor cu proprietăți dirijate în procese electrochimice de îndepărtare a poluanților și aplicații de stocare a energiei	4
1.2. Dezvoltarea nanofirelor pe substrat metalic de Ti, Zn, sau Cu	5
1.3. Integrarea rGO în structurile metal- oxidice	6
1.4. Eliminarea doxorubicinei prin electrooxidare și foto electrooxidare.....	6
1.5. Condensatoarele și supercapacitoarele	6
CAPITOLUL 2. TEHNICI DE DEPURARE, METODE DE OBTINERE ȘI CARACTERIZARE A ELECTROZILOR PE BAZĂ DE CUPRU, ZINC ȘI TITAN	7
2.1. Generalități	7
2.2. Metode de obținere a materialelor sau a electrozilor care au în structură ZnO, CuO și TiO ₂	7
2.3. Metode de caracterizare a electrozilor pe bază de Ti, Zn, Cu	7
CAPITOLUL 3. Dezvoltarea de electrozi pentru aplicații de stocare a energiei	8
3.1. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de cupru cu nanofire pentru aplicații de stocare a energiei	8
3.2. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor hibridi pe bază de oxid de zinc cu nanofire funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru aplicații de stocare a energiei	11
CAPITOLUL 4. DEZVOLTAREA DE ELECTROZI PENTRU PROCESE DE ÎNDEPĂRTARE A POLUANȚILOR	13
4.1. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de titan cu nanofire funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru îndepărtarea doxorubicinei prin procese de electrooxidare și foto-electrooxidare .	14
4.2. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de titan cu structură mezoporoasă funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru detecția doxorubicinei	16
CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI TENDINȚE VIITOARE DE CERCETARE	19
5.1. Tendințele de cercetare pentru electrozii dedicați aplicațiilor pentru stocare de energie.....	19
5.2. Tendințele de cercetare pentru electrozii dedicați aplicațiilor electrochimice de îndepărtare a poluanților.....	19
Bibliografie selectivă.....	20

SCOPUL, OBIECTIVELE ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

În prezent, trăim într-o eră a tehnologiei moderne unde dezvoltarea și utilizarea dispozitivelor generează diferite beneficii în toate domeniile existente. Astfel, industria devine pilonul societății unde creșterea accelerată a serviciilor și a produselor pot fi acoperite prin dezvoltarea tehnologiilor.

"Actualitatea" în anul 2025, înseamnă dezvoltarea structurilor hibride care prezintă o simplitate aparte, utilizând cât mai puține resurse care stimulează procesele de îndepărtare a poluanților, având ca scop final o calitate mai bună a apei și implicit captarea capacității de stocare a materialelor. Deoarece tendința de utilizare a dispozitivelor electronice este tot mai mare în vederea dezvoltării actuale a societății prin creșterea nivelului de trai, electro-mobilitate, au fost necesare dezvoltarea unor sisteme capabile să stocheze, respectiv, să elibereze constant energia electrică.

Contribuții originale:

Primul obiectiv al tezei de doctorat s-a bazat pe producerea electrozilor specifici aplicațiilor de stocare a energiei, numite și materiale supercapacitoare (SC). Ca urmare, s-au dezvoltat doi electrozi care prezintă o structură cu nanofire, dintre care unul sub formă hibridizată, fiind funcționalizat cu oxid de grafen redus (rGO). **Obiectivele specifice** au fost de a evidenția următoarele avantaje, precum: reproductibilitatea, costurile reduse de producție, lipsa utilizării substanțelor cu adevărat periculoase, obținerea unei structuri nanocompozite care dezvoltă rata de potențial a proprietăților conductoare, dar mai ales, utilizarea unui substrat metalic de tipul sârmei de cupru, respectiv folie de zinc, care, pentru realizarea supercapacitoarelor este o abordare favorabilă atât din prisma îmbunătățirilor proprietăților electrice, cât și ca urmare a simplității proiectării materialelor. Alegerea substraturilor metalice oferă avantaje promițătoare mai ales pentru categoria pseudo-supercapacitoarelor, detaliate în Capitolul 3, al tezei de doctorat.

Al doilea obiectiv al tezei de doctorat presupune producerea electrozilor hibridi cu aplicații electrochimice. **Obiectivele specifice** au fost de a construi electrozi decorați cu nanofire de titan în vederea degradării unui poluant emergent, precum doxorubicină (DOX) dar și electrozi cu o structură mezoporoasă, pentru a îmbunătăți proprietățile absorbante ale materialului, în vederea detecției aceluiași poluant. Ambii electrozi au fost activați cu rGO, parcursul lor experimental fiind detaliat în Capitolul 4, al tezei de doctorat.

Teza de doctorat este structurată în 2 părți, 5 capitole, de-a lungul a 155 pagini și prezintă o orientare multidisciplinară, deoarece, cercetările abordează două direcții diferite de dezvoltare a nanofirelor pe diferite tipuri de suporturi metalice (folii sau plase) generate prin tranziții de fază ale oxizilor metalici.

În prima parte a tezei de doctorat sunt descrise noțiunile teoretice asupra materialelor cu proprietăți dirijate și mecanismele celor două domenii EO și SC. Totodată, cuprinde tehnicile de depunere, metodele de obținere a materialelor cât și de caracterizare fizico-chimică.

Partea a doua a tezei de doctorat este destinată prezentării rezultatelor obținute ca urmare desfășurării studiilor experimentale originale, prezentând, concomitent concluziile și viitoarele perspective de cercetare.

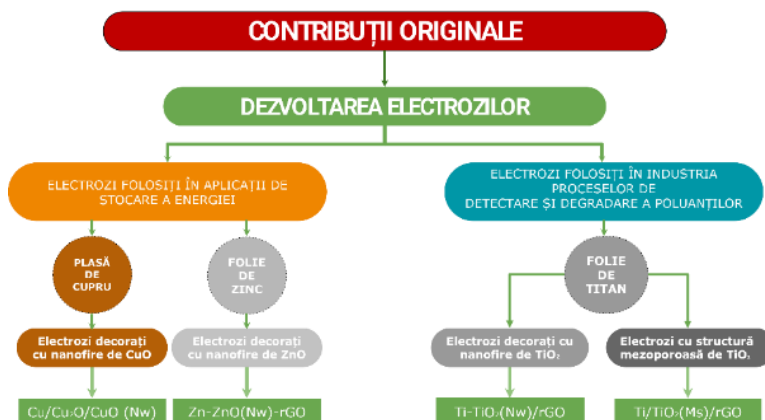


Figura 1. Prezentarea succintă a cercetărilor originale

Teza de doctorat, redactată în limba română cuprinde 18 tabele, 98 figuri și 373 referințe bibliografice și este structurată în 5 capitole, după cum urmează:

CAPITOLUL 1. CONSIDERAȚII TEORETICE ALE MATERIALELOR CU PROPRIETĂȚI DIRIJATE

Capitolul 1 prezintă: (i) scurt istoric al materialelor cu proprietăți dirijate; (ii) clasificarea nanomaterialelor (NM); (iii) metode utilizate pentru creșterea structurilor cu nanofire, respectiv dezvoltarea structurilor metal-oxidice prin integrarea rGO; (iv) mecanisme de funcționare ale electroxidării (EO) și foto-electrooxidării (FEO); (v) generalități despre poluantul doxorubicina (DOX)-medicament chimioterapic puternic, care face parte din clasa antraciclinelor; (vi) o scurtă clasificare a supercapacitoarelor (SC), materiale utilizate pentru construcția electrozilor și aplicații specifice ale SC.

1.1. Scurt istoric al dezvoltării, utilizării și integrării materialelor cu proprietăți dirijate în procese electrochimice de îndepărtare a poluanților și aplicații de stocare a energiei

În ultimul deceniu, sinteza și fabricarea particulelor cu proprietăți dirijate au condus la dezvoltarea nanomaterialelor implicit a nanotehnologiilor, care au fost studiate la scară largă, pentru abundența precursorilor utilizați și a accesibilității elementelor de consum în diverse domenii.

Descoperirile cercetătorilor din toți acești ani au făcut ca nanomaterialele, NM, să dezvolte exponențial aplicații pentru tratarea apelor uzate. Materialele nanostructurate cu alcătuire metal-oxidică, precum TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , dar și materialele de tipul ionilor de Fe^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , sunt

adesea utilizate, în prezent, ca materiale pentru construcția electrozilor în vederea degradării compușilor emergenți.

Aceste NM fabricate artificial pot însuși proprietăți antibacteriene, optice și electronice interesante, selectivitate și capacitate mare de absorbție pentru îndepărtarea poluanților [1].

Mai mult decât atât, majoritatea studiilor s-au focusat și pe dezvoltarea spectaculoasă a nanomaterialelor de înaltă performanță din industria supercapacitoarelor (SC), respectiv, progrese în dezvoltarea nanotehnologiei pentru dispozitivele electronice pe substraturi metalice, de tipul oțelului inoxidabil [2], nichel [3], titan [4], cupru [5].

Pentru a îmbunătăți infrastructura energetică modernă din secolul XXI, stocarea energiei, joacă un rol important în satisfacerea economiei globale.

În prezent, dezvoltarea pieței de SC, a materialelor și a electrozilor pentru stocarea de energie este stimulată de dezvoltarea tuturor domeniilor, în special de autovehiculele hibride, telefoanele inteligente și energiile regenerabile.

1.2. Dezvoltarea nanofirelor pe substrat metalic de Ti, Zn, sau Cu

Comportamentul de creștere al nanofirelor este influențat de o serie de factori precum: temperatura, tipul de atmosferă, durata, compoziția chimică a materialului de bază, metodele de obținere și procesele adiacente implicate. Nanofirele pot oferi avantaje precum: mărirea suprafeței, creșterea zonelor de reacție, facilitând transportul sarcinilor, formarea canalelor conductive etc. și pot fi utilizate la dezvoltarea senzorilor.

a) Titan

Se cunoaște că cea mai stabilă formă a TiO_2 este structura rutil, Jian Shi și Xudong Wang [6], au sintetizat nanofire de rutil utilizând tehnica de depunere în strat (ALD), utilizând precursorii TiCl_4 și H_2O , la o temperatură de 650°C .

Cercetătorul Jyh-Ming Wu [7] a utilizat metoda de evaporare termică, utilizând temperaturi până la 1050°C pentru a crește NW. De asemenea, s-au obținut nanofire și prin tehnica PVD, la temperatura de 850°C , într-o atmosferă controlată cu flux de argon, timp de 3h [8].

b) Zinc

Colaboratorii lui Zhang-Wei Lu [9] au fabricat nanofilamente și nanofire, utilizând ca metodă oxidarea termică în atmosferă de Ar. Studiul s-a bazat pe influența temperaturii și pe creșterea aleatorie a NW, sugerând aplicabilitatea lor în fabricarea dispozitivelor laser și a detectoarelor UV.

În schimb, cercetătorul Miles alături de colaboratorii săi [10], au demonstrat pentru prima dată, creșterea nanofirelor prin anoxidare, utilizând diferite tipuri de bicarbonați. Demersul experimental ne comunică faptul că temperatura, timpul și concentrația electrolitului influențează rata de creștere a nanofirelor. Autorii ne sugerează faptul că implementarea structurilor se pretează pentru procesele fotovoltaice, fotocatalitice și de detectare.

c) Cupru

Mingji Chen [11] demonstrează faptul că, forța motrice depinde de tensiunea de compresiune, cauzate în urma formării straturilor de CuO prin creșterea temperaturii. O metodă diferită, dar care induce defecte în structură, este creșterea epitaxială, utilizând un jet cu plasmă la presiune atmosferică în procesul de oxidare termică. Tehnic, metoda de a obține NW este rapidă (5minute), dar prezintă destul de multe dezavantaje [12]. O abordare interesantă este încrețirea și creșterea NW, dezvoltată în studiul lui Fa-chun Lai și colaboratorii săi [13]. Studiul prezintă o influență de timp (0,5-10h), utilizând oxidarea termică asistată și descrie modul și direcția de creștere.

1.3. Integrarea rGO în structurile metal- oxidice

Metoda hidrotermală s-a dovedit a fi cea mai ușoară abordare în obținerea catalizatorului TiO_2/rGO . Astfel, Yan Liu [14] a dezvoltat nanocompozite pe bază de GO și TiCl_4 cu diferite raporturi, utilizând ca solvent o soluție compusă din etanol și apă. Studiul a demonstrat structura cristalină, de anatas, stratificată a TiO_2 și dispersată pe suprafața rGO proaspăt formată. Scopul final fiind dat de activitatea fotocatalitică a catalizatorului în vederea degradării metil-oranjului.

Metoda hidrotermală asistată cu microunde (MW) este cunoscută ca fiind una dintre cele mai eficiente metode în formarea materialelor hibride, astfel că, Aura S Merlano și colaboratorii săi [15], au obținut compozitul rGO/ZnO . Studiul a prezentat mai multe variații de timpi cu iradiere și influențe de concentrații ai precursorilor de Zn.

1.4. Eliminarea doxorubicinei prin electrooxidare și foto electrooxidare

Studiul Mireiei Sala și colaboratorilor [16] a demonstrat faptul că utilizarea procesului de foto-electrooxidare, FEO, în efluenții textili, a redus culoarea cu 85%, respectiv cu 58 % consumul chimic de oxigen (COD) prin generarea de radicali. Cercetările lor s-au mai concentrat și pe utilizarea ambelor procese (EO și FEO) pentru degradarea grupărilor RB5 (azotică) și RB7 (ftalocianină). Astfel, s-au demonstrat randamente foarte bune, de aproximativ 90% rata de decolorare, însă cu riscul formării haloformelor, dacă se utilizează electroxidarea, EO. Astfel, s-a utilizat foto-electrooxidarea, FEO, sistem care poate preveni generarea de chloroform.

1.5. Condensatoarele și supercapacitoarele

În trecut, studiile privind condensatoarele convenționale s-au concentrat pe materialele clasice din ceramică, diferite tipuri de sticlă și polimeri dielectricsi [17]. Însă, odată cu evoluția tehnologiilor și a necesității utilizării acestora în diferite industrii, nevoia pentru dezvoltare a ținut către materiale cu capacitatea și energia specifică mai mare, astfel, s-au dezvoltat materialele pe bază de carbon, urmate de polimeri conductivi respectiv oxizi metalici de tranziție. Procesul dezbătut de către cercetători a derivat din proprietățile comportamentelor chimice, cât și din mecanismele de stocare ajungând la "ipoteza", că aceste materiale de electrozi funcționează aproape ca o baterie [18].

CAPITOLUL 2. TEHNICI DE DEpunERE, METODE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZARE A ELECTROZILOR PE BAZĂ DE CUPRU, ZINC ȘI TITAN

Capitolul 2 este dedicat tehnicilor experimentale de depunere în soluție și metodelor de obținere, respectiv de caracterizare fizico-chimică a materialelor obținute respectiv al electrozilor dezvoltati.

2.1. Generalități

Pentru prima dată metoda „spin-coated” a fost utilizată pentru acoperirea vopselelor. Această tehnică a fost des utilizată pentru a depune pelicule subțiri cu grosimi de ordinul micro respectiv nanometrilor. În prezent, ocupă printre primele locuri ca tehnologie funcțională, deoarece se utilizează la scară largă datorită proprietăților dezvoltate prin cost mic, economisire de energie, timp scurt de utilizare și reducerea poluării [19,20].

2.2. Metode de obținere a materialelor sau a electrozilor care au în structură ZnO, CuO și TiO₂

Pentru obținerea compozitului (rGO)-TiO₂ cu nanofire, Xinrui Cao și colaboratorii [21] au utilizat o metodă in-situ urmată de o calcinare. Cu ajutorul metodei hidrotermale ușor ajustată s-a format nanocompozitul cu nanofire TiO₂/rGO. Metoda s-a dovedit eficientă în ceea ce privește separarea sarcinii, dezvoltând performanțe fotocatalitice ridicate [22].

În demersul științific al lui Chengzhen Wei și colaboratorii săi [23], arhitecturile mezoporoase de oxid de zinc și nichel s-au obținut prin recoacere/calcinare, respectiv prin metoda hidrotermală. Proba prezintă capacitate specifică de 2498 F/g, la o densitate de curent de 2,6 A/g. Electrocul a prezentat o rata de pierdere de 3% în decursul a 2000 de cicluri, ceea ce-l face fezabil pentru SC.

2.3. Metode de caracterizare a electrozilor pe bază de Ti, Zn, Cu

a. metode morfo-structurale

Difracția de raze X este considerată o tehnică nedistructivă și indispensabilă pentru studiul nanomaterialelor cristaline. Este o metodă care oferă informații structurale despre cristalinitatea tuturor materialelor implicit oxizilor metalici (CuO, ZnO, TiO₂), structurilor (Zn-ZnO, Cu/Cu₂O/CuO), respectiv a electrozilor formați (Zn-ZnO-rGO, Ti-TiO₂(NW)/rGO)

Microscopia electronică de baleiaj este importantă pentru caracterizarea morfo-structurală a suprafațelor probelor, fiind obligatorie în domeniul științei materialelor. Aceasta, ilustrează cele mai frumoase structuri, texturi și morfologii a tuturor probelor solide obținute și detaliate în partea experimentală (electrozi hibridi decorați cu NW).

Microscopia de forță atomică este o metodă ce poate oferi investigația la scară atomică, fiind un instrument mecanic care măsoară topografiile, aderența structurilor tridimensionale ale

materialelor nanomertice (ex: folia simplă de titan și electrodul cu structură mezoporoasă dezvoltat).

Metoda Brunauer-Emmett-Teller este utilizată pentru a caracteriza materiale precum catalizatori, pudre sau materiale cu structură poroasă. Metoda a fost utilizată pentru compusul TiO_2 mezoporos, prin utilizarea aparatului

b. metode optice

Metoda UV-Vis-presupune obținerea unor spectre în UV sau Vis, formate în urma absorbirii luminii de substanțele chimice. Materialele (CuO , Zn-ZnO-rGO , $\text{Ti-TiO}_2(\text{NW})/\text{rGO}$) vor trece prin numeroase faze de excitație, astfel, au loc procesele de absorbție, reflexie, transmisie funcție de interacțiunea luminii cu proba utilizată.

În studiile experimentale *analiza Raman* s-a utilizat pentru structurile cu GO, respectiv cu rGO, unde sunt raportate și raporturile între benzi (I_D/I_G).

c. metode electrochimice

Voltametria ciclică a fost utilizată pentru a observa comportamentul materialelor dezvoltate pentru industria aplicațiilor de stocare SC.

Testele electrochimice de încărcare-descărcare galvanostatică s-au realizat pentru pentru a observa caracterul materialului și pentru a calcula capacitatea de stocare care este detaliată funcție de fiecare electrod ($\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO}(\text{NW})$, respectiv $\text{Zn-ZnO}(\text{NW})\text{-rGO}$).

Spectroscopia de impedanță s-a utilizat pentru calcularea, parametrilor specifici: transferul de sarcină (R_p), rezistența ohmică (R_s) și rezistența Warburg și sunt detaliați în capitolele care conțin contribuțiile originale.

CAPITOLUL 3. Dezvoltarea de electrozi pentru aplicații de stocare a energiei

Capitolul 3 este structurat în două subcapitole, care vizează dezvoltarea electrozilor pe suport metalic, utilizând ca metoda principală tratarea termică în atmosferă controlată de argon (Ar) și oxigen (O_2).

3.1. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de cupru cu nanofire pentru aplicații de stocare a energiei

Subcapitolul 3.1. prezintă dezvoltarea electrozilor pe bază de oxid de cupru (CuO) într-un domeniu larg de temperatură ($300\text{-}600^\circ\text{C}$). Studiul se concentrează pe creșterea nanofirelor (NW) în urma tranzițiilor de fază de la Cu -metalic la CuO . Plăcuțele au suferit un pre-tratament coroziv înainte de dezvoltarea finală. Acestea pot fi utilizate ulterior ca materiale de electrod pentru supercapacitori

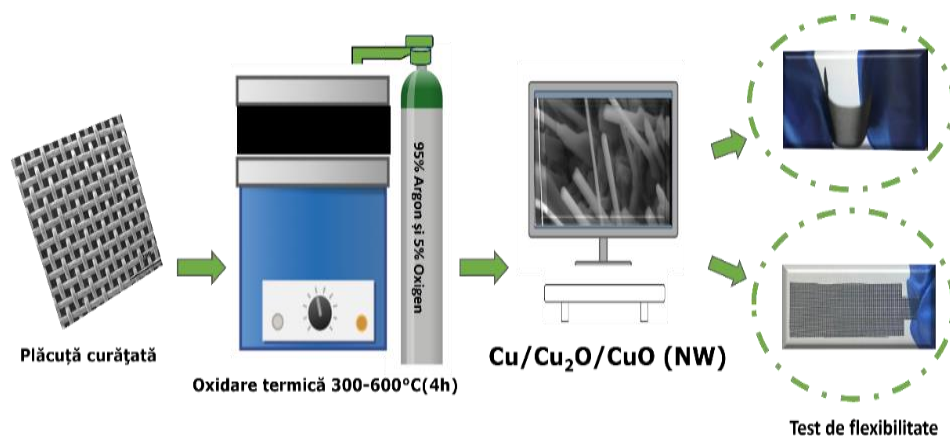


Figura 2. Reprezentarea schematică a protocolului de dezvoltare a electrodului Cu/Cu₂O/CuO(NW)

- Am realizat obținerea nanofirelor oxidice pe un suport metalic, utilizând un material cu un cost relativ mic de producție și anume o plasă de cupru.
- Am dezvoltat electrozii printr-o metodă foarte simplă, prin oxidare termică, într-o singură etapă. Este o metodă inovatoare în vederea obținerii oxizilor metalici la scară largă.
- Acest proces l-am adaptat în funcție de datele experimentale, utilizând un domeniu de temperatură cuprins între 300 și 600°C, într-o atmosferă controlată. Tranzițiile între fazele metalice ale cuprului și oxid (Cu-Cu₂O-CuO) s-au putut realiza în prezența argonului (95%) și oxigenului (5%).
- Tratamentul termic aplicat a influențat cristalinitatea fazelor. Astfel că, am demonstrat prezența a două structuri cristaline cubice și a uneia monoclinice, din difracția de raze X, DRX, date, ce au fost comparate cu studiile de specialitate și implicit cu bazele de date ale programelor.
- Am observat că temperatura de 300°C limitează creșterea cristalitelor, asta denotă că Cu₂O cu structură cubică prezintă un nr. restrâns de nanofire.
- Prin intermediul softului X-Pert HighScore am definit cantitatea de Cu₂O respectiv de CuO aproximativă, utilizând funcția Profile Fitting.
- Datele obținute în urma calculului dimensiunii cristalitelor cu ajutorul ecuației lui Debye-Scherrer, arată că, pentru compusul Cu₂O sunt mult mai mari (23-110nm) comparativ cu CuO (13-62 nm). Această diferență se datorează procesul tranzitoriu între faze.
- Am optimizat procesul prin ajutarea temperaturiilor și a timpilor pentru a îmbunătăți aspectul nanofirelor respectiv pentru a avea un control al aglomerării lor.
- Am demonstrat că pentru fiecare temperatură, materialul nostru are o altă morfologie. Într-un studiu suplimentar descris în subcapitolul 3.1. am detaliat morfologia la temperaturi și timpi diferiți, datele nefiind comunicate în articolul ISI.
- Din imaginile SEM am calculat lățimea medie a nanofirelor pentru faza CuO, unde a oscilat între 29nm (300°C) până la 437nm (600°C). Metoda de oxidare a avut ca scop mărirea densității de nanofire. Din microscopia electronică de scanning, SEM a rezultat o creștere de 15x mai mare în special a grosimii nanofirelor.
- În urma voltametriei ciclice am demonstrat că electrozii sunt favorabili domeniului pozitiv și sunt stabili. Curbele nenuniforme și dreptunghiulare au scos în evidență pseudo-capacitanța electrozilor Cu/Cu₂O/CuO (NW).

- Din voltametria ciclică, VC am dovedit faptul că electrodul format la cea mai mică temperatură (300 °C) are cea mai mare capacitate de stocare și anume 26,158 mF/cm², înregistrată pentru cea mai mică viteză de scanare (5mV/s).
- Din altă analiză electrochimică CDG am calculat capacitatea specifică și am observat că pentru același electrod, a fost de 21,198 mF/cm², consemnată tot la cea mai mică densitate de curent (0,5 mA/cm²). Ceea ce înseamnă că capacitatea de stocare este mult mai mare le electrozii care nu prezintă o aglomerație de nanofire.
- De asemenea am arătat că maximul atins privind rata de retenție după 400 de cicluri a fost pentru electrodul obținut la 400 °C, unde acesta a prezentat un procent de 156, 52%. Numărul maxim de ciclări prezentate în studiu fiind de 500, aceasta reprezentând și durata de viață a electrodului. Electrodul obținut la 600°C a prezentat cea mai scăzută rată de retenție (96,98%).
- Din încărcarea-descărcarea galvanostatică, CDG am observat că creșterea densității de curent induce reducerea reacțiilor redox în sistem, astfel că electrodul obținut la 300° C se pretează cel mai bine ca material pentru supercapacitori.
- Din spectroscopia de impedanță electrochimică, EIS am dovedit că electrozii obținuți între temperaturile 300-600°C au un caracter capacitiv favorabil, obținând cea mai bună conductivitate pentru electrodul 300°C Cu/Cu₂O/CuO (NW).
- Totodată am demonstrat flexibilitatea electrozilor, fiind un parametru important în vederea aplicabilității în domeniul supercapacitoarelor și am observat că aria suprafețelor a crescut direct proporțional cu unghiurile de îndoire pentru electrodul testat 300°C Cu/Cu₂O/CuO (NW).

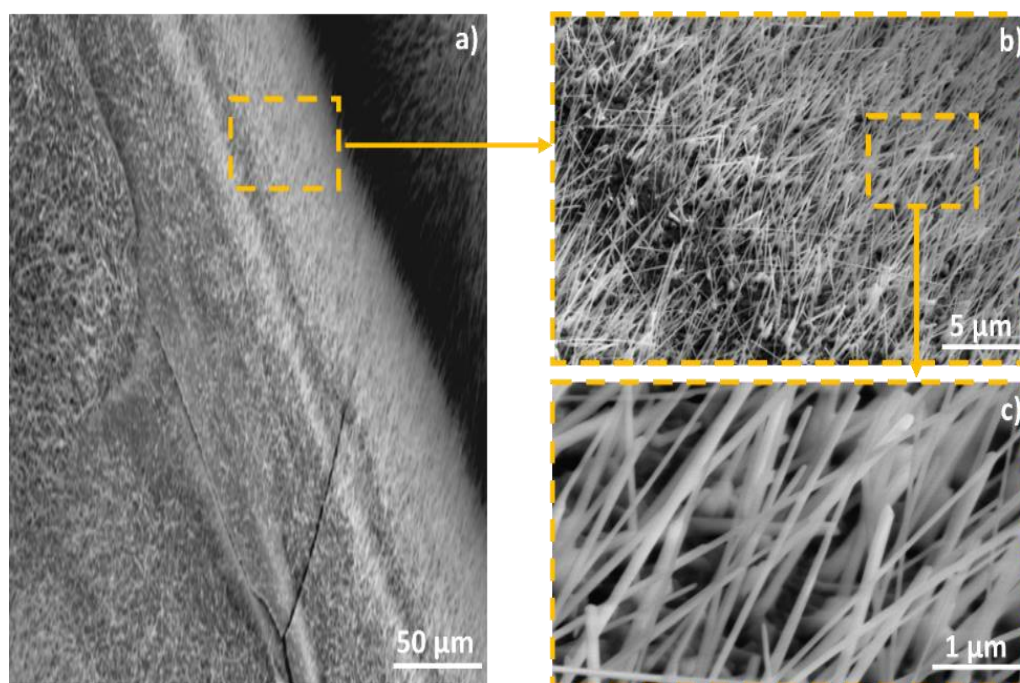


Figura 3. Morfologiile SEM pentru electrodul Cu/Cu₂O/CuO(NW) obținut la temperatura de 400°C a) 50μm, b) 5μm, c) 1μm

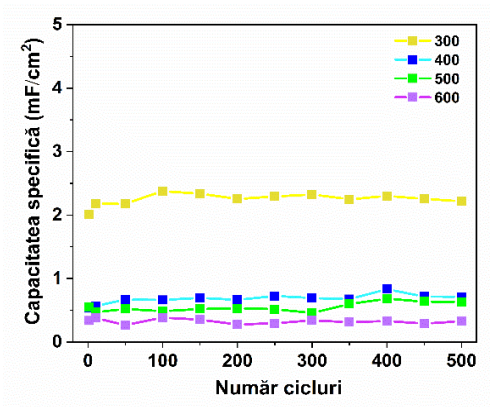


Figura 4. Capacitatea specifică a electrozilor Cu/Cu₂O/CuO (NW) într-un interval de 500 de cicluri la o densitate de curent de 8 mA/cm² [24]

3.2. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor hibridi pe bază de oxid de zinc cu nanofire funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru aplicații de stocare a energiei

În subcapitolul 3.2 se prezintă dezvoltarea electrodului cu nanofire de oxid de zinc (proces similar cu studiul plasei de Cu), dar activat cu rGO, prin metoda hidrotermală în câmp de microunde, structura evoluând spre un sistem hibrid. Tehnica de reducere și depunere a oxidului de grafen prin metoda hidrotermală asistată în câmp de microunde (MW) pe suporturi de ZnO(NW) reprezintă noutatea lucrării, care are ca scop formarea electrozilor „in-situ”.

În timpul tratamentului hidrotermal au avut loc două procese importante și anume de a se reduce oxidul de grafen (rGO) și de a se depune pe suportul de Zn-ZnO(NW). Metoda se dovedește a fi o tehnică promițătoare pentru producerea de materiale pentru diferite tipuri de electrozi destinate aplicațiilor cu supercapacitoare

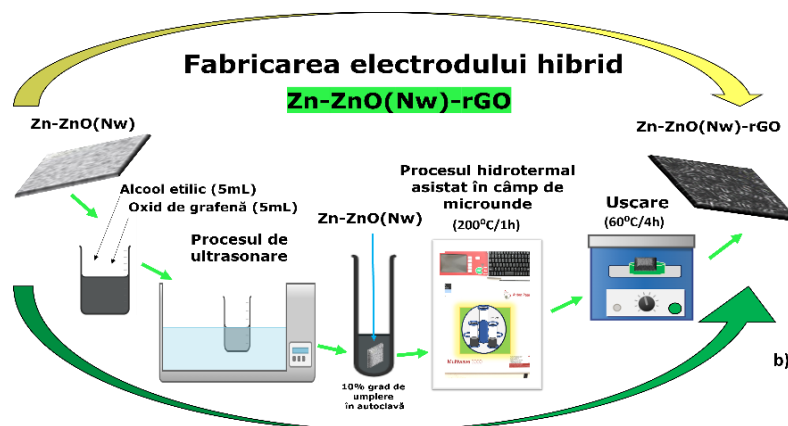


Figura 5. Reprezentarea schematică a dezvoltării electrodului hibrid prin metoda hidrotermală asistată în câmp de microunde (b)

- Nanofirele oxidice de Zn s-au realizat cu ajutorul unor suporturilor ieftine numite folii/placuțe de zinc, ce prezintă anumite proprietăți de manevrare ușoară, flexibilitate și conductivitate termică.
- Dezvoltarea structurii electrodului s-a bazat pe același principiu de oxidare termică (400°C) ca și studiul menționat mai sus. Diferența este că s-a ales un timp de calcinare mai mare (6h), în prezența Ar și O₂, pentru obținerea conformației dorite.
- Electrocul final a fost "funcționalizat" cu oxid de grafen redus prin metoda hidrotermală în câmp de microunde (in-situ). Am observat că această metodă este cea mai eficientă în ceea ce privește depunerea și totodată reducerea oxidului de grafen, concomitent.
- Am observat din difracția de raze X, DRX că suportul cu nanofire Zn-ZnO(NW) prezintă o structură hexagonală. De asemenea am arătat că rGO s-a integrat în stuctura finală a electrodului format.
- Din imaginile SEM am concluzionat că rGO a produs modificări în structură și totodată a avut loc creșterea aleatorie a nanofirelor de zinc. Lățimea medie a oxizilor de Zn pentru suport și electrod a fost asemănătoare în secțiunile transversale (1,61-1,75μm).
- Din spectrele UV-Vis am demonstrat intensificarea spectrului pentru electrodul hibrid Zn-ZnO(NW)-rGO, totodată și creșterea benzii interzise cu 0,8eV, datorită prezenței carbonului prin oxidul de grafen.
- De asemenea, din spectroscopia Raman, în urma raportului I_D/I_G am arătat că electrodul final în formă redusă are o valoare mai mare de 1,34x comparativ cu structura nanofiroasă funcționalizată cu GO, ceea ce explică defectele sau modificările de structură din analiza SEM.
- Din testările voltametrice am demonstrat faptul că electrodul este favorabil domeniului negativ. Forma neideală cu aspect dreptunghiular ne-a confirmat că electrodul Zn-ZnO(NW)-rGO funcționează ca un pseudo-capacitor.
- Din voltametria ciclică, VC am arătat că, capacitatea de stocare cea mai mare este de 395,79 mF/cm² înregistrată la cea mai mică viteză de scanare (5 mV/s).
- În schimb, din încărcarea-descărcarea galvanostatică, CDG a rezultat faptul că, capacitatea specifică maximă 145,59 mF/cm² a fost atinsă la o densitate de 2 mA/cm². Ceea ce înseamnă că grafena în contact cu electrolitul soluției a jucat un rol important.
- Durata de viața a electrodului cu nanofire de Zn a fost testată la un nr. de 250 cicluri, utilizând voltametria ciclică, VC, demonstrând un comportament neliniar și o capacitate de retenție de 107,36%. Maximul atins fiind de 118,28% după 120 de cicluri.
- Din încărcarea-descărcarea galvanostatică, CDG am demonstrat faptul că rata de retenție după 250 de ciclări a fost de 120,86%.
- Din spectroscopia de impedanță electrochimică, EIS putem concluziona faptul că există o interfața eficientă electrochimic datorită valorii mici a rezistenței ohmice R_s= 3,77Ω, dar cu o conductivitate electrică slabă a transferului de sarcină ce prezintă o valoare mare, R_p=95 Ω. Totodată panta la 45° ne sugerează un comportament capacitiv bun. Aceste caracteristici sunt favorabile aplicațiilor de stocare a energiei de tipul bateriilor sau supercapacitoarelor.

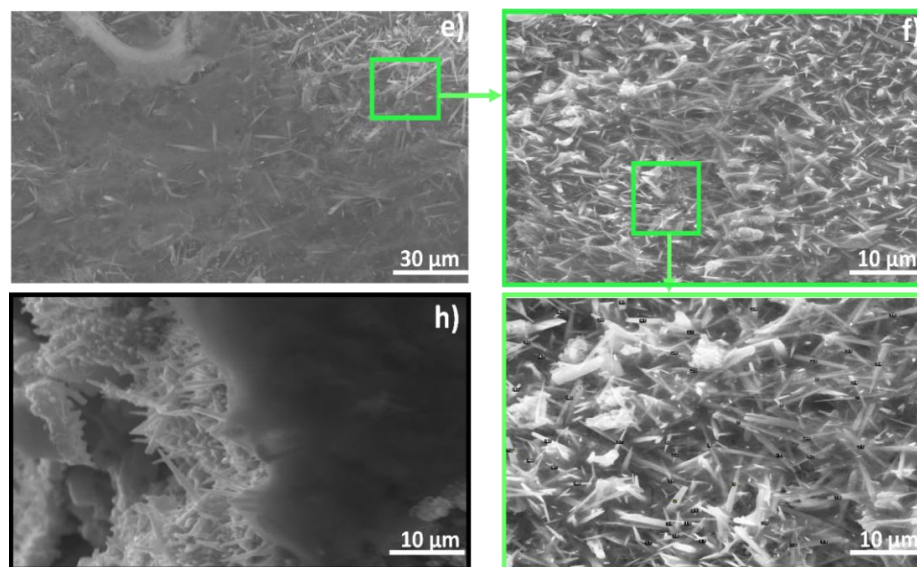


Figura 6. Morfologiile SEM pentru e) electrodul Zn-ZnO(NW)-rGO la 30 μm , f) electrodul Zn-ZnO(NW)-rGO la 10 μm , g) punctele de referință pentru calculul lățimii medii a nanofirelor de oxid de Zn pentru electrod, h) secțiunea transversală pentru Zn-ZnO(NW)-rGO

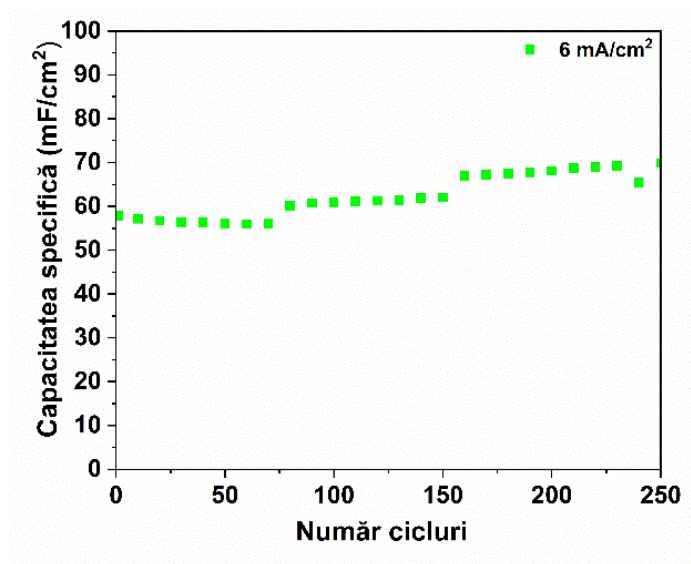


Figura 7. Capacitatea specifică a electrodului la o densitate de curent de 6 mA/cm^2 [25]

CAPITOLUL 4. DEZVOLTAREA DE ELECTROZI PENTRU PROCESE DE ÎNDEPĂRTARE A POLUANȚILOR

Capitolul 4 este de asemenea structurat în două subcapitole și cuprinde o complexitate mai mare a etapelor de obținere. Ambii electrozi hibridi sunt dezvoltati pe baza suportului de susținere

TiO₂, utilizând totodată același mediu controlat oxidativ de N₂ la o temperatură de 500° C pentru structura cu NW, respectiv 350° C pentru compoziția mezoporoasă sintetizată.

Așadar în subcapitolul 4.1., se prezintă degradarea doxorubicinei, utilizând două procese: electrooxidarea (EO) și foto-electrooxidarea (FEO). Studiul experimental s-a bazat pe utilizarea unei structuri metalice similară celorlalți doi electrozi studiați în capitolul anterior, care prezintă o formațiune cu nanofire. Prin urmare, s-au aplicat mai multe etape primare ale proceselor, printre care tratamentul hidrotermal clasic corelat cu un timp mare de desfășurare (72h), depunerea prin centrifugare (spin-coating), oxidarea termică în atmosferă controlată și multe alte procese secundare cum ar fi, corodarea foliilor în acizi, pentru dezvoltarea conformației dorite. S-a utilizat totodată un element nou comparative cu ceilalți electrozi și anume "template-ul" de melamină care a ajutat la formarea structurii cu fire la scară nanometrică.

În subcapitolul 4.2., accentul este dat de structura mezoporoasă care are capacitatea de a crește suprafața specifică a conformației finale. Prin urmare, s-au aplicat mai multe sinteze de obținere a pudrei mezoporoase, utilizând metoda hidrotermală în câmp de microunde, formarea unei paste care cuprinde rGO și de asemenea, utilizarea metodelor similare de dezvoltare a electrodului final prin aplicarea depunerilor straturilor pe structura dezvoltată și implicit tratamentele termice în atmosferă controlată.

4.1. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de titan cu nanofire funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru îndepărtarea doxorubicinei prin procese de electrooxidare și foto-electrooxidare

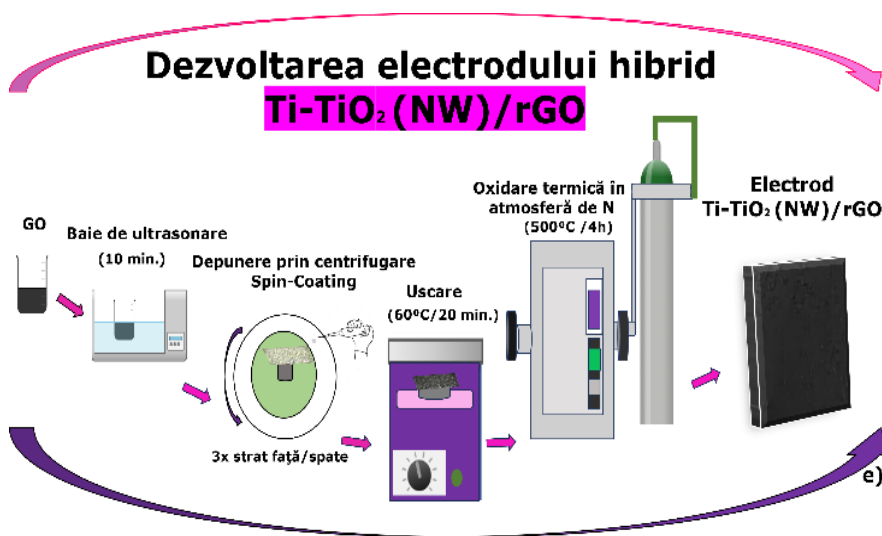


Figura 8. Dezvoltarea electrodului hibrid Ti-TiO₂(NW)/rGO pe substrat de titan (e)

Obținerea electrodului hibrid cu nanofire Ti-TiO₂(NW)/rGO a fost dezvoltat prin mai multe etape: tratament hidro-termic, urmat de o depunere „spin-coating” și o oxidare termică în

atmosferă controlată cu azot (N). Principiul de obținere al nanofirelor (NW) se bazează pe aplicarea coroziunii foliei de titan, utilizând un mix de acizi și implicit utilizarea unui "template" de melamină. Am ales tehnica de acoperire „spin-coating”, deoarece, depunerea stratului se realizează uniform, există un control asupra grosimii stratului și totodată manevrarea densității stratului se poate realiza prin numărul de rotații într-un interval de timp.

- Pentru realizarea acestui electrod am introdus în structură, șablonul de melamină, în asociere cu tratamentul hidrotermal. Acesta ajută la formarea structurii cu nanofire prin obținerea a 3 faze cristaline: anatas, brookit, rutil obținute la 500°C. O noutate este faza brookit care comparativ cu un alt studiu ce a folosit un template de melamina și un protocol experimental asemănător a divulgat doar obținerea a două faze la temperatura mai mare (650°C).
- Am calculat dimensiunea cristalitelor și a rezultat că faza rutil prezintă cele mai mari nanocristalite (24,2 nm). În urma difracției de raze X, DRX am arătat că a avut loc reducerea rGO.
- În decursul experimentelor am observat că timpul de corodare este un factor important. Astfel că timpul de 10 minute a fost considerat optim în ceea ce privește acest proces. De menționat este faptul că, corodarea este ușor preferențială, adică nu există un control absolut pe suprafața suportului. Am remarcat că timpul de corodare influențează grosimea stratului. Un timp mare de corodare implică un strat gros la depunere.
- Am realizat depunerea straturilor prin centrifugare („Spin-Coated”) și am observat că adăugarea unui nr. mare de straturi are dezavantajul exfolierii electrodului.
- Din microscopia electronică de scanare, SEM am arătat faptul că structura poate avea mici canale cauzate de corodarea în acizi (HF și HNO₃) dar care ajută la depunerea straturilor în structură. Am observat faptul că, creșterea agomerărilor de nanofirelor sub forma unor insule s-a realizat aleatoriu în jurul acestor fisuri.
- De asemenea, avantajul a constat în stratul de rGO care a ascuns toate imperfecțiunile, rezultând o acoperire uniformă pe toată suprafața electrodului. Media nanofirelor din imaginile SEM pt structura simplă nefuncționalizată Ti-TiO₂(NW) a fost de 0,0548μm.
- Din spectroscopia Raman am demonstrat faptul că raportul între benzi pentru electrodul Ti-TiO₂(NW)/rGO este asemănător ($I_D/I_G = 1,15$) cu studiile anterioare (Zn-ZnO(NW)-rGO $I_D/I_G = 1,18$)
- Am folosit două metode de degradare electrochimică și am observat că cea mai eficientă a fost foto-oxidarea electrochimică, FEO.
- În urma spectrelor de absorbție am observat că procesele sub iradiere UV au prezentat o eficiență de degradare de 80% într-un timp de 90 minute utilizând concentrația cea mai mică din curba de calibrare de 2,5 mg DOX /L. Această concentrație a fost aleasă datorită dimensiunii mici a electrodului 0,5x0,8 cm în soluția de electrolit.

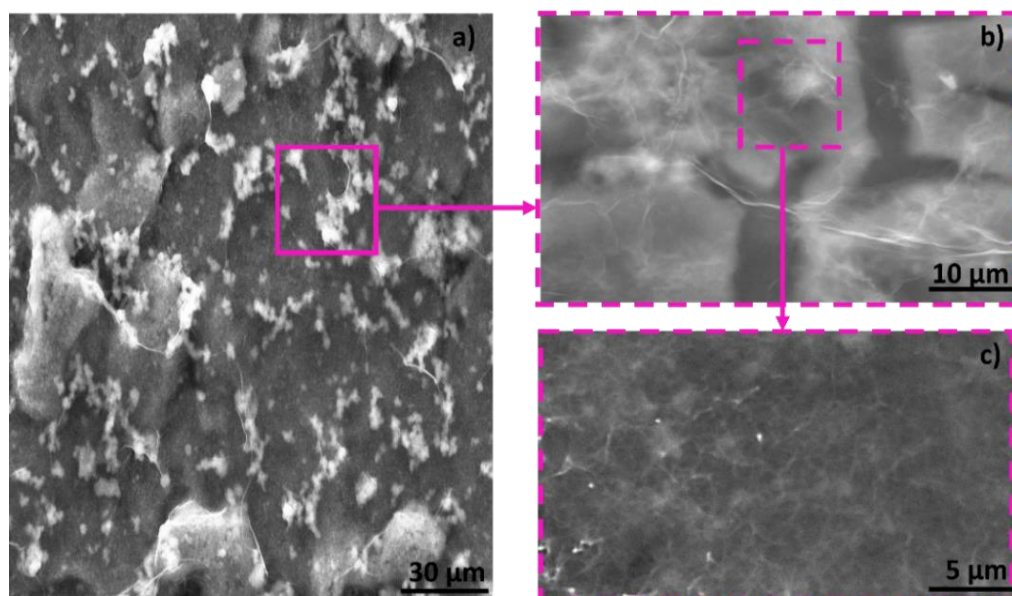


Figura 9. Imaginile SEM pentru electrodul Ti-TiO₂(NW)/rGO la a) 30 μm, b) 10 μm, c) 5 μm

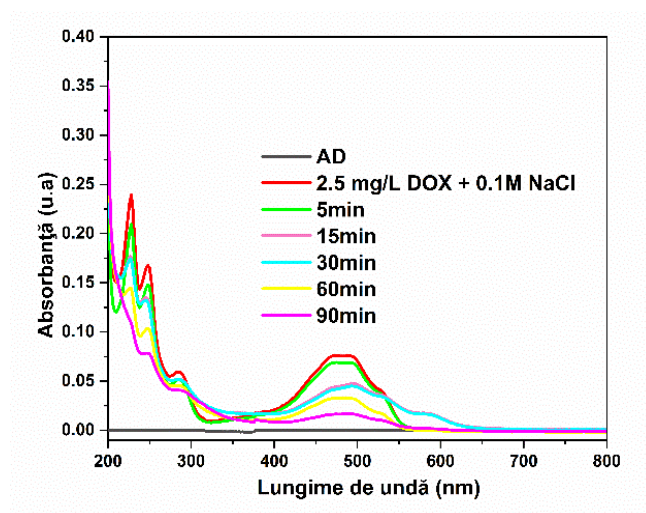


Figura 10. Spectrul de absorbție după procesul de foto-electrooxidare al Ti-TiO₂(NW)/rGO [26]

4.2. Dezvoltarea și caracterizarea electrozilor pe bază de oxid de titan cu structură mezoporoasă funcționalizați cu oxid de grafen redus pentru detecția doxorubicinei

În cercetarea actuală, s-a ales TiO₂ mezoporos datorită suprafeței specifice mari ce poate îmbunătăți stabilitatea materialului compozit depus pe folia de Ti, alături de rGO. Mixul de dioxid de titan mezoporos și oxid de grafen redus s-a depus pe o folie de titan (Ti), care în prealabil a fost

corodată chimic, determinând astfel o reacție mai mare și un transfer de electroni mai rapid al sistemului redox. În plus, prin oxidare termică se produce un strat de oxid metalic pe suprafața electrodului, proces ce elimină pași importanți cum ar fi pierderea de materiale, consumul de energie și timp. De asemenea, corodarea chimică aduce un avantaj major în ceea ce privește varietatea de morfologii a suprafețelor foliilor de Ti.

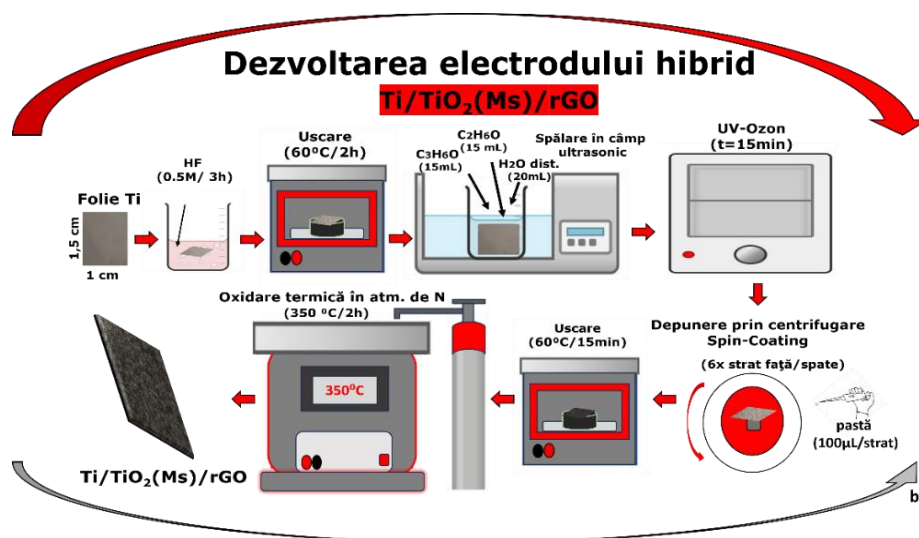


Figura 11. Dezvoltarea electrodului cu structură mezoporoasă Ti/TiO₂(Ms)/rGO pe substrat de titan funcționalizat cu pastă de GO (b)

- Ca și în studiul anterior dezvoltarea electrodului Ti/TiO₂(Ms)/rGO s-a realizat pe un suport de titan, tip folie, având o dimensiune ușor mai mare de 1,1x1,5 cm.
- Totodată, pentru a obține forma finală a electrodului au fost necesare următoarele etape: sinteza pudrei de TiO₂ amorf, obținerea TiO₂ cristalin, producerea pastei de TiO₂(Ms) cu GO și construcția electrodului prin depunerea a 6 straturi de GO, care ulterior au fost transformate în rGO.
- Folia de titan a fost supusă procesului de corodare ca și în celelalte studii dar de data aceasta utilizând 0,5M HF, pentru a destabiliza, totodată de a crește aderența straturilor la depunere și a se mări transferul de electroni în sistemul redox.
- Am folosit o structură mezoporoasă cu o suprafață specifică mare 140m²/g pentru a crește suprafața electroactivă. Astfel, în acest studiu a rezultat o suprafață semnificativ mai mare (2,3x) decât suprafața geometrică menționată mai sus.
- Din micrografiile AFM am arătat că depunerea straturilor s-a realizat regulat pe toată suprafața electrodului. Din analiza SEM am arătat forma globulară a pudrei de TiO₂(Ms). În urma EDAX-ului am confirmat puritatea materialelor.
- Ulterior, am calculat dimensiunea cristalitelor pudrei mezoporoase și au fost destul de mari având o valoare de 8,43 nm.
- În această lucrare, am ales tratamentul termic de obținere a rGO controlat într-o atmosferă diferită de N, comparativ cu studiile anterioare unde s-a folosit Ar.

- Din spectroscopia UV-Vis am arătat că banda interzisă a avut o scădere considerabilă (1,75 eV) comparativ cu folia de titan (3.0 eV).
- Spectroscopia Raman a fost corespunzătoare și conform studiilor anterioare.
- Am demonstrat că proprietățile sinergice ale rGO îmbunătățesc structura electrodului prin mai multe analize.
- Fiind un electrod cu o suprafață electroactivă mare, deschide noi perspective în detecția poluanților emergenți.
- Din testările voltametrice am demonstrat că electrodul are capacitatea de a detecta DOX într-un domeniu de concentrație de 1-7mg/L.

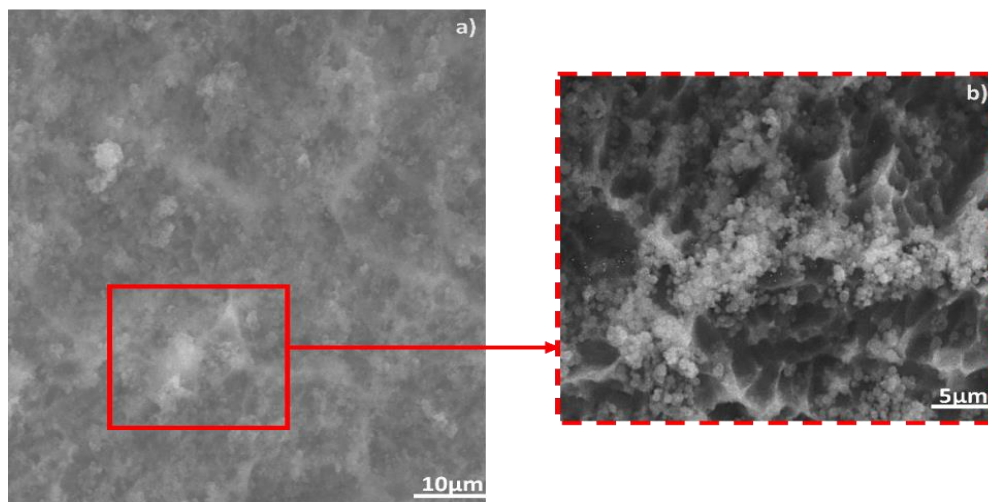


Figura 12. Morfologiile SEM pentru suportul corodat la a) 10μm, b) 5μm

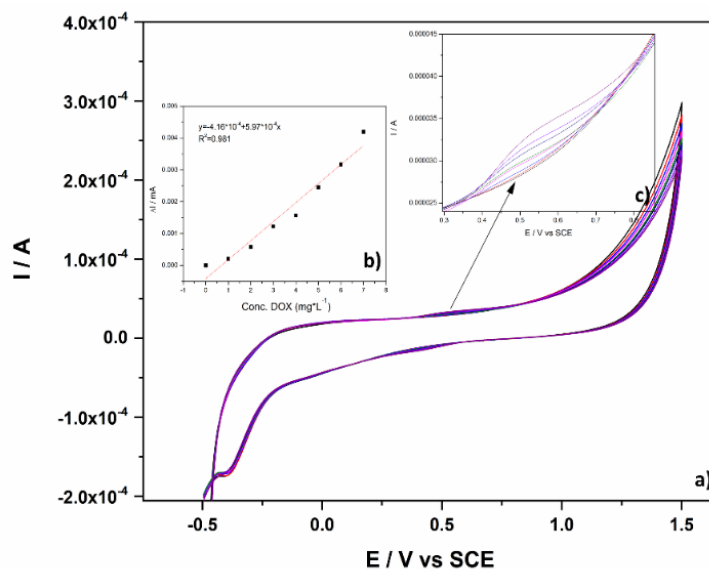


Figura 13. Voltamogramele ciclice înregistrate a) în prezența 1-7 mg DOX/L, la o viteză de scanare de 50 mV/s pentru electrodul tridimensional, b) relația liniară între concentrațiile de DOX și vârful curentului anodic, c) detalierea vârfurilor anodice [27]

CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI TENDINȚE VIITOARE DE CERCETARE

Capitolul 5 cuprinde concluziile finale ale tuturor rezultatelor experimentale obținute și realizate în capitolele anterioare, evidențiindu-se contribuțiile originale aduse, precum și prezentarea tendințelor viitoare de cercetare.

În urma rezultatelor temei de doctorat am arătat faptul că acest domeniu este unul actual și de interes datorită unor proprietăți esențiale de producere a electrozilor prin metode simple și totodată cu un cost redus de producție, având o gamă foarte largă de aplicabilitate printre care și a materialelor SC. Spre exemplu în viitoarele studii se vor urmări:

5.1. Tendințele de cercetare pentru electrozii dedicați aplicațiilor pentru stocare de energie

- Testarea electrozilor pe suport metalic de zinc, respectiv cupru pentru detecția poluanților emergenți: doxorubicină respectiv capecitabină sau a poluanților farmaceutici: paracetamol respectiv ibuprofen. Consider că, acești electrozi cu nanofire au potențial în a detecta sau degrada acești poluanți deoarece în următorul studiu am dezvoltat un electrod de titan pe suport metalic cu structură NW și am constatat faptul că a avut eficiențe foarte bune atât în detecția cât și în degradarea poluantului DOX.
- altă abordare ar fi depunerea straturilor prin alte metode, spre exemplu: depunerea electrochimică a grafenului prin cronoamperometrie.
- Totodată, obținerea structurilor cu nanofire prin alte metode cum ar fi prin depunerea chimică cu vapori (CVD) sau metoda clasică de sol-gel.
- ultimă tendință ar fi de a obține senzori electrochimici pentru detecția de gaze sau de presiune. Această tendință este realizabilă deoarece materialele supercapacitoare pe bază de Cu sau Zn au un domeniu larg de aplicabilitate în această industrie.

5.2. Tendințele de cercetare pentru electrozii dedicați aplicațiilor electrochimice de îndepărtare a poluanților

Prin prisma temei de doctorat am arătat că acest domeniu este unul de actualitate ce poate fi folosit pentru îmbunătățirea calității vieții respectiv îmbunătățirea calității ecosistemelor naturale. Astfel că, studiile următoare vizează câteva aspecte esențiale:

- Mărirea dimensiunii electrodului pentru a avea o capacitate de degradare mai mare.
- Eficientizarea timpului de oxidare prin folosirea unei lămpi UV cu o putere (W) mai mare.
- Testarea unor alți compuși în vederea degradării, printre care: compuși farmaceutici de tipul analgezicelor sau hormonilor care reprezintă un pericol iminent pentru apele uzate, totodată pesticidele care distrug ecosistemele naturale.
- Folosirea unei ape din stocul apelor uzate din Timisoara și punerea la scară largă a unei instalații de degradare a poluanților emergenți.

Cercetările originale prezentate și demonstrate în această teză de doctorat s-au concretizat prin publicarea a **4** lucrări științifice indexate în Web of science, Clarivate, încadrate Q2, **8** lucrări comunicate la manifestări științifice naționale și internaționale, **1** cerere de brevet, H-index este **5**.

În timpul stagiului doctoral am fost membru în echipa de cercetare a 4 proiecte în cadrul Institutului Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, am participat la **31** de conferințe Naționale și Internaționale, **11** articole (10 articole, review, capitol de carte indexate WEB OF SCIENCE, ISI și unul neindexat), am fost membră în comisia de îndrumare la **8** simpozioane/ concursuri susținute de Universitatea Politehnica Timișoara, în cadrul Facultății de Inginerie Chimică Biotehnologii și Protecția Mediului, Timișoara, cumulând un factor de impact de **12,475**.

Bibliografie selectivă

- [1]. Al Miad, A.; Saikat, S.P.; Alam, M.K.; Sahadat Hossain, M.; Bahadur, N.M.; Ahmed, S. Metal oxide-based photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants for a sustainable environment: a review. *Nanoscale Advances* **2024**, 6, 4781-4803, doi:10.1039/D4NA00517A.
- [2]. Kim, D.Y.; Ghodake, G.S.; Maile, N.C.; Kadam, A.A.; Sung Lee, D.; Fulari, V.J.; Shinde, S.K. Chemical synthesis of hierarchical NiCo₂S₄ nanosheets like nanostructure on flexible foil for a high performance supercapacitor. *Scientific Reports* **2017**, 7, 9764, doi:10.1038/s41598-017-10218-z.
- [3]. Ahmad, R.; Shah, M.A. Hydrothermally synthesised nickel oxide nanostructures on nickel foam and nickel foil for supercapacitor application. *Ceramics International* **2023**, 49, 6470-6478, doi:https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.179.
- [4]. Rahman, M.A.; Haque, M.A.; Shaikh, M.A.A.; Roy, C.K.; Reaz, A.H.; Shawon, M.T.A.; Baksi, P.K.; Yasmin, S.; Kabir, M.H.; Won, S.H.; et al. Titanium sulfide thin film coated titanium foil for high-performance symmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage* **2024**, 99, 113205, doi:https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113205.
- [5]. Chiam, S.L.; Lim, H.N.; Hafiz, S.M.; Pandikumar, A.; Huang, N.M. Electrochemical Performance of Supercapacitor with Stacked Copper Foils Coated with Graphene Nanoplatelets. *Scientific Reports* **2018**, 8, 3093, doi:10.1038/s41598-018-21572-x.
- [6]. Shi, J.; Wang, X. Growth of Rutile Titanium Dioxide Nanowires by Pulsed Chemical Vapor Deposition. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, 949-954, doi:10.1021/cg200140k.
- [7]. Wu, J.-M.; Shih, H.C.; Wu, W.-T.; Tseng, Y.-K.; Chen, I.C. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth* **2005**, 281, 384-390, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.018.
- [8]. Xiang, B.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Luo, X.; Zhu, Y.W.; Zhang, H.; Yu, D. Field-Emission Properties of TiO₂ Nanowire Arrays. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, 38, 1152, doi:10.1088/0022-3727/38/8/009.
- [9]. Wu, Z.-W.; Tyan, S.-L.; Lee, C.-R.; Mo, T.-S. Bidirectional growth of ZnO nanowires with high optical properties directly on Zn foil. *Thin Solid Films* **2017**, 621, 102-107, doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.052.

- [10]. Miles, D.O.; Cameron, P.J.; Mattia, D. Hierarchical 3D ZnO nanowire structures via fast anodization of zinc. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 17569-17577, doi:10.1039/C5TA03578C.
- [11]. Chen, M.; Yue, Y.; Ju, Y. Growth of metal and metal oxide nanowires driven by the stress-induced migration. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 104305, doi:10.1063/1.4718436.
- [12]. Dey, A.; Ghosh, P.; Chandrabose, G.; Dampney, L.A.O.; Kuganathan, N.; Sainio, S.; Nordlund, D.; Selvaraj, V.; Chroneos, A.; St J. Braithwaite, N.; et al. Ultrafast epitaxial growth of CuO nanowires using atmospheric pressure plasma with enhanced electrocatalytic and photocatalytic activities. *Nano Select* **2022**, *3*, 627-642, doi:https://doi.org/10.1002/nano.202100191.
- [13]. Lai, F.c.; Lin, S.z.; Chen, Z.g.; Hu, H.l.; Lin, L.m. Wrinkling and Growth Mechanism of CuO Nanowires in Thermal Oxidation of Copper Foil. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2013**, *26*, 585-589, doi:10.1063/1674-0068/26/05/585-589.
- [14]. Liu, Y. Hydrothermal synthesis of TiO₂-RGO composites and their improved photocatalytic activity in visible light. *RSC Advances* **2014**, *4*, 36040-36045, doi:10.1039/C4RA06342B.
- [15]. Merlano, A.S.; Pérez, F.R.; Cabanzo, R.; Mejía, E.; Hoyos, L.M.; Salazar, Á. Chemical and morphological analysis of formation of rGO/ZnO composite obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Journal of Physics: Conference Series* **2020**, *1541*, 012015, doi:10.1088/1742-6596/1541/1/012015.
- [16]. Sala, M.; López-Grimau, V.; Gutiérrez-Bouzán, C. Photoassisted Electrochemical Treatment of Azo and Phtalocyanine Reactive Dyes in the Presence of Surfactants. *Materials* **2016**, *9*, doi:10.3390/ma9030211.
- [17]. Sun, J.; Luo, B.; Li, H. A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2022**, *3*, 2100191, doi:https://doi.org/10.1002/aesr.202100191.
- [18]. Kim, S.J.; Koh, H.-J.; Ren, C.E.; Kwon, O.; Maleski, K.; Cho, S.-Y.; Anasori, B.; Kim, C.-K.; Choi, Y.-K.; Kim, J.; et al. Metallic Ti₃C₂T_x MXene Gas Sensors with Ultrahigh Signal-to-Noise Ratio. *ACS Nano* **2018**, *12*, 986-993, doi:10.1021/acsnano.7b07460.
- [19]. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics* **1978**, *49*, 3993-3997, doi:10.1063/1.325357.
- [20]. Sahu, N.; Parija, B.; Panigrahi, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics* **2009**, *83*, 493-502, doi:10.1007/s12648-009-0009-z.
- [21]. Cao, X.; Tian, G.; Chen, Y.; Zhou, J.; Zhou, W.; Tian, C.; Fu, H. Hierarchical composites of TiO₂ nanowire arrays on reduced graphene oxide nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 4366-4374, doi:10.1039/C3TA14272H.
- [22]. Hu, J.; Li, H.; Wu, Q.; Zhao, Y.; Jiao, Q. Synthesis of TiO₂ nanowire/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performances. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *263*, 144-150, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.007.
- [23]. Wei, C.; Pang, H.; Cheng, C.; Zhao, J.; Li, P.; Zhang, Y. Mesoporous 3D ZnO-NiO architectures for high-performance supercapacitor electrode materials. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4169-4175, doi:10.1039/C3CE42567C.

- [24]. Morariu, M.-I.; Nicolaescu, M.; Hulka, I.; Duțeanu, N.; Orha, C.; Lăzău, C.; Bandas, C. Fabrication of Cu₂O/CuO Nanowires by One-Step Thermal Oxidation of Flexible Copper Mesh for Supercapacitor Applications. *Batteries* **2024**, *10*, doi:10.3390/batteries10070246.
- [25]. Bandas, C.; Nicolaescu, M.; Popescu, M.I.; Orha, C.; Căprărescu, S.; Lazau, C. One-Step Microwave-Assisted Hydrothermal Preparation of Zn-ZnO(Nw)-rGO Electrodes for Supercapacitor Applications. *Materials* **2023**, *16*, doi:10.3390/ma16134536.
- [26]. Morariu, M.-I.; Nicolaescu, M.; Orha, C.; Lăzău, C.; Duteanu, N.; Bandas, C. Heterostructure Based of Ti-TiO₂(NW)/rGO Hybrid Materials for Electrochemical Applications. *Inorganics* **2025**, *13*, doi:10.3390/inorganics13020031.
- [27]. Bandas, C.; Popescu, M.I.; Orha, C.; Nicolaescu, M.; Pop, A.; Lazau, C. Development of Hybrid Electrodes Based on a Ti/TiO₂ Mesoporous/Reduced Graphene Oxide Structure for Enhanced Electrochemical Applications. *Coatings* **2023**, *13*, doi:10.3390/coatings13081359.