



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00298

(22) Data de depozit: 15/06/2023

(41) Data publicării cererii:
30/10/2023 BOPI nr. 10/2023

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MÎNDROIU VASILICA MIHAELA,
BD.IULIU MANIU, NR.184, BL.G, SC.2, ET.6,
AP.141, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMITRIU CRISTINA, STR. BIRUIŢEI,
NR.77, BL.C2, AP.14, ET.1, POPEȘTI-
LEORDENI, IF, RO;
• IRODIA ROBERTA, SAT LILIECI,
COMUNA HEMEIUS, BC, RO

(54) **PROCEDEU DE FABRICARE A UNUI NOU ELECTROD
PSEUDOCAPACITIV CATODIC PE BAZĂ
DE NANOCOMPOZIT DE TIP WO_3 NANOFIBRE/TiO₂ REDUS
ELECTROCHIMIC PE SUBSTRAT DE FTÖ CU ACTIVITAȚI
ELECTROCROMICE ÎMBUNĂTĂȚITE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui electrod multistrat de tip $WO_3/TiO_2/FTO$ cu activitate electrocromică îmbunătățită utilizat ca electrod pseudocapacitiv catodic în fabricarea ferestrelor inteligente. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: depunere a filmului de TiO_2 în 4 straturi pe substratul de oxid de staniu dopat cu fluor (FTO) prin metoda sol-gel, depunerea nanofibrelor de WO_3 pe filmul de TiO_2 prin tehnica de electrofilare, tratament termic într-un cuptor

electric la temperatura de 500°C, în aer, rezultând un electrod catodic pseudocapacitiv de tip nanocompozit având o stabilitate electrochimică ridicată, o densitate optică de aproximativ 75% și o eficiență de colorare de 162 cm² C⁻¹.

Revendicări: 4
Figuri: 2



| | |
|--|--------------|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI | |
| Cerere de brevet de invenție | |
| Nr. | a 2023 m 298 |
| Data depozit | 15-06-2023 |

DESCRIEREA INVENȚIEI

Această invenție se referă la un procedeu de îmbunătățire a activității electrocromice a electrozilor multistrat de tip $WO_3/TiO_2/FTO$ folosiți ca electrozi pseudocapacitivi catodici în fabricarea ferestrelor inteligente. Procedeu constă în reducerea electrochimică a filmului de TiO_2 depus pe substratul de FTO prin metoda sol-gel (dip-coating), urmată de depunerea nanofibrelor de WO_3 prin tehnica de electrofilare și obținerea unui nou electrod de tip $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$. Această metodă favorizează obținerea unor electrozi cu activitate catalitică mărită, făcându-i utili și în alte domenii precum fotocatalizatori pentru depoluarea apelor uzate, în electroliza apei, pile de combustie și supercapacitori.

Oxizii metalelor de tranziție (de exemplu: WO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 și Ta_2O_5) au proprietatea să își schimbe reversibil culoarea la aplicarea unui potențial extern, adică posedă electrocromism, datorită structurilor bine definite ale rețelei care facilitează intercalarea ionilor cu ajutorul câmpului electric (1). Dintre acești oxizi, trioxidul de tungsten (WO_3) și dioxidul de titan (TiO_2), au capacități remarcabile electrocromice, de purificare a mediului și de auto-curățare (2).

În brevetul US cu Nr: WO9606203A1, WO_3 este folosit ca și strat electrocromic în alcătuirea unui dispozitiv electrocromic in situ într-o cameră de prelucrare în vid. De asemenea, în brevetul CN cu Nr: 115407573A, este descrisă o metodă hidrotermală de obținere a stratului electrocromic din oxid de tungsten (WO_3). Acest strat electrocromic este folosit la fabricarea dispozitivelor electrocromice care au prezentat un răspuns sensibil și reversibil al culorii, iar popularizarea și aplicarea ulterioară a ferestrei inteligente cu schimbare de culoare sunt facilitate. Dar metoda hidrotermală de sinteză a nanomaterialelor are unele limitări în comparație cu alte metode. Aceste limitări sunt: informațiile despre creșterea cristalelor nu pot observa direct și este proces dificil de controlat (3).

De asemenea, pentru sporirea contrastelor electrocromice și accelerarea vitezei de comutare (4), în ultimi ani s-a urmărit proiectarea de materiale electrocromice nanostructurate (cum ar fi nanotuburi, nanoboți și nanofibre) pentru a optimiza suprafața de contact dintre film și substrat, oferind astfel o aderență interfacială puternică, o capacitate de stocare mai mare și o stabilitate mai mare a ciclurilor de colorare-decolorare (5). Astfel în patentul cu numărul WO2022134900A1 este prezentat un dispozitiv electrocromic care poate fi tăiat în mod arbitrar, cuprinzând un prim substrat flexibil transparent, un prim strat conductor electronic transparent, un strat electrocromic și un dispozitiv electrolitic. Stratul electrocromic a fost realizat din nanoparticule de WO_3 obținute prin „magnetron-sputtering”. Dar această metodă, „magnetron-sputtering”, are dezavantajele sale: vitezele de pulverizare sunt scăzute în comparație cu evaporarea termică, cea mai mare parte a energiei este convertită în căldură atunci când intră în țintă, care trebuie îndepărtată, puritate scăzută și echipament scump (3).

În schimb, în ultimul deceniu, TiO_2 a devenit unul dintre cei mai utilizați oxizi în procesele electrocromice și în aplicațiile pentru ferestrele inteligente datorită transparenței sale optice ridicate, a procesului simplu de obținere și a costului redus, precum și a stabilității sale electrochimice. Dar, cu toate acestea, filmele subțiri de TiO_2 au o bandă interzisă largă de aproximativ 3,2 eV și o eficiența scăzută a colorării cu o cinetică de comutare întârziată, fiind necesară o tensiune ridicată pentru modificarea de culoare (6). Astfel, pentru micșorarea benzii interzise a TiO_2 și reducerea recombinării electroni-goluri (7), se propune creșterea de defecte cristaline în rețea prin producerea de vacanțe de oxigen care favorizează absorbția luminii vizibile prin captarea

purtătorilor fotogenerați (8, 9). În literatură se folosește un proces de reducere chimică a TiO_2 cu ajutorul unor agenți reducători cum ar fi H_2 , NaBH_4 și metale active (7, 10).

În prezent, cercetătorii se concentrează asupra obținerii de compozite, cum ar fi WO_3/TiO_2 , prin metode și tehnici ieftine și ușor de realizat, astfel încât să se compenseze punctele slabe ale fiecărui oxid combinat, conducând la noi filme cu proprietăți îmbunătățite (efecte de memorie, proprietăți optice bune) (6, 11). În brevetul cu nr. EP1295169A1 se descrie un dispozitiv electrocromic, utilizat ca sistem de atenuare a radiațiilor electromagnetice. Acesta conține un strat electrocromic alcătuit din oxid de tungsten dopat atât cu oxid de molibden, cât și cu oxid de vanadiu. În brevetul cu numărul CN115159577A se descrie un material tridimensional de oxid de tungsten compus din nanofibre. Acestea au fost obținute pornind de la acid tungstic și oxid de grafenă obținute prin sinteză solvotermă dinamică. Metoda de preparare este simplă, iar materialul are o multitudine de microstructuri compozite, porozitate ridicată și mai multe situsuri active. Un dezavantaj ar putea fi costul ridicat al echipamentului. De asemenea, patentul cu numărul CN102358964A descrie metoda de preparare a unor nanofibre compozite din oxid de titan-oxid de tungsten cu un aspect regulat, o dimensiune uniformă a particulelor și o suprafață specifică mare. Acestea au fost preparate prin electrospinning. Metoda de pregătire este simplă, este ușor de controlat, are un cost relativ scăzut și necesită un echipament redus și este potrivită pentru producția la scară. Se menționează posibilitatea de a fi utilizate pentru prepararea de fotocatalizatori sau celule solare. Nu este menționat efectul electrocromic. De asemenea în brevetul cu numărul CN107159187A, se descrie prepararea unui fotocatalizator pe bază de nano-heterostructuri de oxid de wolfram/dioxid de titan. Sunt preparate nanofibre de TiO_2 prin electrospinning și apoi pe acestea sunt depuse nanofibre de $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ printr-o reacție solvotermală într-un cuptor electric la o temperatură de 180 până la 200 °C. Materialele fotocatalizatoare au un interval de răspuns cu spectru foarte larg și o performanță excelentă pentru producerea de hidrogen fotocatalitic.

Pornind de la aceste considerente, în prezenta descriere, propunem un procedeu de obținere cu costuri reduse a unui nou electrod catodic pseudocapacitiv de tip nanocompozit $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$ cu activitate electrocromică îmbunătățită, pentru utilizarea lui într-o varietate de aplicații, inclusiv pentru ferestre inteligente.

Avantajele acestui electrod catodic pseudocapacitiv de tip nanocompozit cu aplicabilitate în ferestre inteligente sunt: metoda de obținere este simplă, economică, ușor de controlat, este potrivită pentru producția la scară, electrodul nanocompozit obținut are porozitate ridicată și implicit suprafață activă mare, timpi de răspuns de ordinul câtorva secunde la aplicarea unui potențial extern, o densitate optică ridicată și eficiență de colorare de peste $100 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ și stabilitate electrochimică bună.

Până în prezent nu a mai fost raportat un electrod cu o astfel de structură, format dintr-un film de TiO_2 cu banda interzisă micșorată prin aplicarea unei metode de reducere electrochimică și depunerea peste acest film a nanofibrelor de WO_3 prin tehnica de electrofilare.

Prezenta invenție presupune obținerea electrodului $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$ cu proprietăți electrocromice, în două etape:

- 1) *Prima etapă*: obținerea filmului $\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}$ pe substratul FTO (oxid de staniu dopat cu fluor);
- 2) *A doua etapă*: obținerea electrodului $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$ prin depunerea nanofibrelor de WO_3 pe filmul $\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}$ prin tehnica de electrofilare.

Se vor prezenta în cele ce urmează cele două etape de obținere a noului electrod pe bază de nanocompozit de tip $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus}$ electrochimic pe substrat de FTO cu activității electrocromice îmbunătățite.

- **Etapa 1: Obținerea filmului TiO_2_{redus} electrochimic pe substratul FTO**

Această obținere s-a realizat în doi pași, astfel:

Pasul 1:

- **Obținerea filmului $TiO_2_{4 straturi}$ pe substratul FTO prin metoda dip-coating**

Pentru început, electrozi de FTO cu dimensiuni de 2.5 x 2.5 cm și grosimea de 1.3 mm au fost curățați prin ultrasonare în etanol, acetonă și apă distilată timp de zece minute în fiecare soluție, apoi au fost uscați în aer.

Soluția de precursor sol-gel s-a preparat prin agitare timp de trei ore la 50 °C a unui amestec alcătuit din 8 mL de butoxid de titan - $Ti(OBu)_4$ (folosit ca alcoxid), 80 mL de etanol (folosit ca solvent), 8 mL de acetilacetona (folosit ca catalizator), 8 mL de CH_3COOH (folosit ca regulator de pH la 6) și 8 mL de apă. După aceea, soluția obținută a fost păstrată o zi la temperatura camerei pentru maturare, iar apoi s-a adăugat 2 g de polietilenglicol (PEG) și s-a omogenizat sub agitare timp de 2 ore.

Protocolul de depunere prin dip-coating s-a realizat cu ajutorul dispozitivului KSV NIMA Dip-Coater și a costat în:

1. scufundarea substraturile de FTO în soluția precursor sol-gel cu o viteză de 300 cm/min timp de 30 de secunde;
2. ridicarea substraturilor din soluție cu o viteză de 1000 cm/min;
3. uscare peliculei depusă la 200 °C timp de 10 minute în cuptor;
4. repetarea punctelor 1, 2 și 3 de patru ori;
5. tratamentul termic al filmul de $TiO_2_{4 straturi}$ final obținut pe FTO într-un cuptor electric la 450 °C, în aer, timp de două ore.

Pasul 2:

- **Reducerea electrochimică**

Reducerea electrochimică a filmului $TiO_2_{4 straturi}$, obținut în Pasul 1, s-a realizat cu ajutorul sursei de energie EA-PS 3200-04C, astfel:

- s-a folosit o celulă electrochimică cu doi electrozi, un contraelectrod dintr-o placă platină rotundă (cu diametru de 3,8 cm) cu și un electrod de lucru alcătuit din $TiO_2_{4 straturi}/FTO$ descris la pasul 1;

- soluția de reducere folosită a conținut 1 gram de Na_2SO_4 , 15 grame apă deionizată și 234 g etilenglicol;

- s-a aplicat un potențial de - 20 V timp de 30 de secunde.

După finalizarea procesului de reducere electrochimică, electrodul obținut de TiO_2_{redus} electrochimic a fost clătit cu apă distilată.

- **Etapa 2: Obținerea electrodului $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus}$ electrochimic/FTO**

Obținerea electrodului $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus}$ electrochimic/FTO a fost realizată în doi pași:

Pasul 1:

- *Obținerea soluției precursor de nanofibre de WO_3*

Soluția precursor de fibre de WO_3 a avut la bază următoarea rețetă:

- precursor - 0,5 g WCl_6 ;
- polimer purtător - 0,8 g de polivinilpirolidonă- (C_6H_9NO)_n;
- amestec (1:1) din doi solvenți - 8,6 g (dimetilformaldehidă și alcool izopropilic);
- catalizator - 0,2 g de CH_3COOH .

Toate componentele soluției au fost agitate timp de 2 ore în urma căreia s-a obținut o soluție albastră, care apoi a fost supusă procesului de maturare timp de 24 de ore la temperatura camerei.

Pasul 2:

- *Depunere de nanofibre de WO_3 prin tehnica de electrofilare*

Pentru sintetizarea nanofibrelor de WO_3 pe electrozii de TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO s-a folosit o instalație compusă dintr-un dispozitiv de pompare (KD Scientific, model 101), o sursă de înaltă tensiune (Model PS/EJ30P20, GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC.) și o placă colectoare de Cupru.

Într-o seringă de plastic de 1 mL s-a încărcat soluția obținută la pasul 1. La seringă a fost atașat un ac lung de tip G21 cu vârful bont. Seringa a fost așezată în dispozitivul de pompare.

Pentru depunere s-au folosit următorii parametri:

- debitul de pompare a soluției precursor de 0,5 mL/h;
- tensiunea aplicată de 20 kV;
- distanța de 20 cm dintre vârful acului seringii și placa colectoare pe care s-au lipit electrozii de TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO cu bandă de cupru conductoare;
- timp depunere de 1 oră.

Electrozii WO_3 _{nanofibre}/ TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO astfel obținuți au fost calcinați ulterior într-un cuptor electric la 500 °C în aer.

Testarea activității electrocromice

Se prezintă în continuare procedura de testare a activității electrocromice pentru electrodul WO_3 _{nanofibre}/ TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO comparativ cu electrozii WO_3 _{nanofibre}/FTO și TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO.

Evaluarea proprietăților electrocromice a fost realizată cu următoarele materiale și metode:

- ✓ s-a folosit o celulă electrochimică cu trei electrozi: electrod de lucru - WO_3 _{nanofibre}/ TiO_2 _{redus electrochimic}/FTO; electrod de referință - Ag/AgCl, KCl 3 M (Metrohm), și contraelectrod – tija de Platină (2 x 76 mm, Metrohm);
- ✓ o soluție de electrolit alcătuită din $LiClO_4$ 0,5 M dizolvat în carbonat de propilenă;
- ✓ cei trei electrozi studiați au fost polarizați la -1,4 V timp de 100 s prin metoda cronoamperometrică (CA) cu ajutorul unui sistem potențostat/galvanostat MetrohmAutolab (PGSTAT 302N). În urma polarizării, electrozii s-au colorat. Apoi au fost polarizați la 1,2 V, timp de 100 secunde prin aceeași metodă CA și cu același sistem, când electrozii s-au decolorat;
- ✓ din curbele de cronoamperometrie s-au determinat timpii de răspuns la colorare (t_c) și respectiv de decolorare (t_d), care reprezintă "timpul de comutare";

- ✓ s-a estimat reversibilitatea procesului de schimbare a culorii prin calculul raportului (Q_{di}/Q_i), unde Q_i este densitatea de sarcină intercalată, iar Q_{di} este densitatea de sarcină dezintercalată. Aceste două valori au fost determinate din datele de CA prin integrare cu ajutorul softului Nova;
- ✓ după polarizare prin CA, la interval de 5 minute, s-au înregistrat spectrele de transmitanță la colorare și respectiv la decolorare, în intervalul de lungimi de undă de 400-800 nm, cu ajutorul unui spectrofotometru Perkin Elmer Lambda 850 UV/Vis;
- ✓ din spectrele de transmitanță s-a determinat modulația optică maximă ($\Delta T = T_d - T_c$), unde T_d reprezintă transmitanța obținută la 588 nm în starea decolorată și T_c în stare colorată a filmelor.

Din datele măsurate au fost calculați principalii parametri care determină eficiența electrocromică a unui film:

- densitatea optică (ΔOD) cu relația: $\Delta OD(\lambda) = \log(T_d/T_c)$;
- eficiența de colorație (CE) cu relația: $CE(\lambda) = \Delta OD/Q_i$, unde Q_i ($C \cdot cm^{-2}$) reprezintă densitatea de sarcină injectată pe unitatea de suprafață, iar λ (nm) reprezintă lungimea de undă monocromatică (588 nm).

În figura 1 sunt ilustrate spectrele UV-Vis înregistrate în stările colorate și decolorate ale probei $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$ comparativ cu electrozii $WO_3_{nanofibre}/FTO$ și $TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$ supuse la un potențial de treaptă între -1,4 V și +1,2 V timp de 100 s fiecare.

Figura 1. Spectrele UV-Vis în starea colorată și decolorată a celor trei filme studiate.

Modulația optică calculată pentru filmul $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}$ este de 75,41%, mai mare decât cea a filmelor de $TiO_2_{redus electrochimic}$ 49,39% și de $WO_3_{nanofibre}$ 39,47%. Această valoare a filmului $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}$ este apropiată de cea obținută și în alte studii din literatura de specialitate pentru filmul de oxid de tungsten hexagonal/dioxid de titan amorf (78%) (12) sau pentru filmele WO_3/TiO_2 recoapte (78%) (1), dar semnificativ mai mare decât cea de 40,57% corespunzător unei nanostructuri de WO_3/TiO_2 (13) și de 57% pentru un film de nanorețele de TiO_2/WO_3 (14).

De asemenea, în figura 1 au fost afișate fotografiile digitale ale filmului $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}$ atât în forma colorată obținută la -1,4V, cât și în forma decolorată obținută la +1,2V. S-a observat o schimbare constantă a nuanței filmului, indicând faptul că nanostructurile probei (nanofibrele de WO_3 și porii de TiO_2) au fost distribuite într-un mod relativ uniform pe substratul FTO.

În figura 2 sunt prezentate curbele de cronoamperometrie înregistrate la -1,4V și la +1,2V pentru electrozii $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$, $WO_3_{nanofibre}/FTO$ și $TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$.

Figura 2. Curbele de cronoamperometrie

Densitatea de sarcină intercalată (Q_i) și densitatea de sarcină dezintercalată (Q_{di}) au fost determinate la momentele de colorare și respectiv, de decolorare. În filmele de $WO_3_{nanofibre}/TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$, $WO_3_{nanofibre}/FTO$ și $TiO_2_{redus electrochimic}/FTO$ au fost identificate următoarele densități de sarcină de intercalare: 7,6; 9,05; și 5,25 mC/cm^2 , în timp ce, densitățile de dezintercalare au fost de 4,66; 3,94; și 3.87 mC/cm^2 .

În tabelul următor sunt prezentați parametrii care descriu activitatea electrocromică pentru filmele studiate.

Tabel Timpul de răspuns, reversibilitatea (Q_{di}/Q_i), modulația optică (ΔT), densitatea optică (ΔOD) și eficiența de colorație (CE)

| Electrozi | Timp de răspuns (s) | | Q_{di}/Q_i (%) | Transmitanța (%) (la 588 nm) | | | $\Delta OD = \log(T_d/T_c)$ (la 588 nm) | CE = $\Delta OD/Q_i$ (cm^2C^{-1}) |
|---|---------------------|-------|---------------------|---------------------------------|-------|------------|--|--|
| | t_d | t_c | | T_d | T_c | ΔT | | |
| TiO ₂ _redus electrochimic/FTO | 3 | 2 | 73.71 | 67.96 | 18.57 | 49.39 | 0.56 | 106.66 |
| WO ₃ nanofibre/FTO | 5 | 5.5 | 43.54 | 59 | 19.53 | 39.47 | 0.48 | 53.04 |
| WO ₃ nanofibre/TiO ₂ _redus electrochimic/FTO | 4 | 3.5 | 61.31 | 80.17 | 4.76 | 75.41 | 1.23 | 161.84 |

Valorile CE pentru electrozii WO₃_nanofibre/TiO₂_redus electrochimic/FTO, WO₃_nanofibre/FTO și TiO₂_redus electrochimic/FTO au fost de 161,84; 53,04; și 106,66 cm^2C^{-1} , sugerând că prin combinarea proprietăților corespunzătoare filmului TiO₂_redus electrochimic cu cele ale filmului WO₃_nanofibre se îmbunătățește considerabil activitatea electrocromică a electrodului final WO₃_nanofibre/TiO₂_redus electrochimic/FTO.

Pentru comparație, valoarea CE pentru filmul WO₃_nanofibre/TiO₂_redus electrochimic este mai mare decât cea raportată pentru alte filme de WO₃/TiO₂ obținute printr-un proces de piroliză prin pulverizare nebulizată (128,3 cm^2C^{-1}) (15) sau prin intermediul unei strategii de acoperire hidrotermală (122,3 cm^2C^{-1}) (4), conform literaturii de specialitate.

Bibliografie:

1. T. Dhandayuthapani *et al.*, WO₃/TiO₂ hierarchical nanostructures for electrochromic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* **123**, 105515 (2021).
2. B.-R. Huang, T.-C. Lin, Y.-M. Liu, WO₃/TiO₂ core-shell nanostructure for high performance energy-saving smart windows. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **133**, 32-38 (2015).
3. N. Abid *et al.*, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **300**, 102597 (2022).
4. B. Choudhury, A. Choudhury, Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **56**, 364-371 (2014).
5. W. Zhang, H. Li, E. Hopmann, A. Y. Elezzabi, Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications. *Nanophotonics* **10**, 825-850 (2021).
6. D. Nunes *et al.*, TiO₂ Nanostructured Films for Electrochromic Paper Based-Devices. *Applied Sciences* **10**, 1200 (2020).
7. J. Gao *et al.*, Self-doping surface oxygen vacancy-induced lattice strains for enhancing visible light-driven photocatalytic H₂ evolution over black TiO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 18758-18771 (2021).
8. W. Zhang *et al.*, Black single-crystal TiO₂ nanosheet array films with oxygen vacancy on {001} facets for boosting photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Alloys and Compounds* **870**, 159400 (2021).
9. I. Zada *et al.*, Superior photothermal black TiO₂ with random size distribution as flexible film for efficient solar steam generation. *Applied Materials Today* **20**, 100669 (2020).
10. P. Zheng *et al.*, Hydrogenation of TiO₂ nanosheets and nanoparticles: typical reduction stages and orientation-related anisotropic disorder. *Journal of Materials Chemistry A* **9**, 22603-22614 (2021).
11. D. Nunes *et al.*, Enhanced UV Flexible Photodetectors and Photocatalysts Based on TiO₂ Nanoplatfoms. *Topics in Catalysis* **61**, 1591-1606 (2018).
12. W. Shen, X. Huo, M. Zhang, M. Guo, Synthesis of oriented core/shell hexagonal tungsten oxide/amorphous titanium dioxide nanorod arrays and its electrochromic-pseudocapacitive properties. *Applied Surface Science* **515**, 146034 (2020).
13. G. Cai *et al.*, Efficient electrochromic materials based on TiO₂@WO₃ core/shell nanorod arrays. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117**, 231-238 (2013).
14. Y. Li *et al.*, Titanium dioxide/tungsten trioxide nanoarrays film for high electrochromic performance. *Electrochimica Acta* **173**, 117-123 (2015).
15. Y. Shi *et al.*, Structure modulated amorphous/crystalline WO₃ nanoporous arrays with superior electrochromic energy storage performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **212**, 110579 (2020).

REVENDICĂRI

1. Electrocul nanocompozit pseudocapacitiv catodic $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$ caracterizat prin aceea că are activitate electrocromică îmbunătățită, necesară în aplicațiile de tip ferestre inteligente. Electrocul se obține în 2 etape. În **prima etapă** se depune filmul de TiO_2 pe substratul de FTO prin metoda dip-coating, urmată de reducerea electrochimică a acestuia, electrocul obținut fiind denumit $\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$. În **etapa a doua**, se depun nanofibre de WO_3 pe filmul de $\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}$ obținut în prima etapă, prin tehnica de electrofilare, electrocul nou obținut fiind denumit $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$.
2. Electrocul nanocompozit pseudocapacitiv catodic $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că are timpi de răspuns de ordinul catorva secunde la aplicarea unui potențial extern.
3. Electrocul nanocompozit pseudocapacitiv catodic $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$, conform revendicării 1, caracterizat printr-o densitate optică de aproximativ 75% și eficiență de colorare de $162 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$.
4. Electrocul nanocompozit pseudocapacitiv catodic $\text{WO}_3_{\text{nanofibre}}/\text{TiO}_2_{\text{reduc electrochimic}}/\text{FTO}$, conform revendicării 1, caracterizat de o stabilitate electrochimică ridicată și cu caracter pseudocapacitiv.

FIGURI

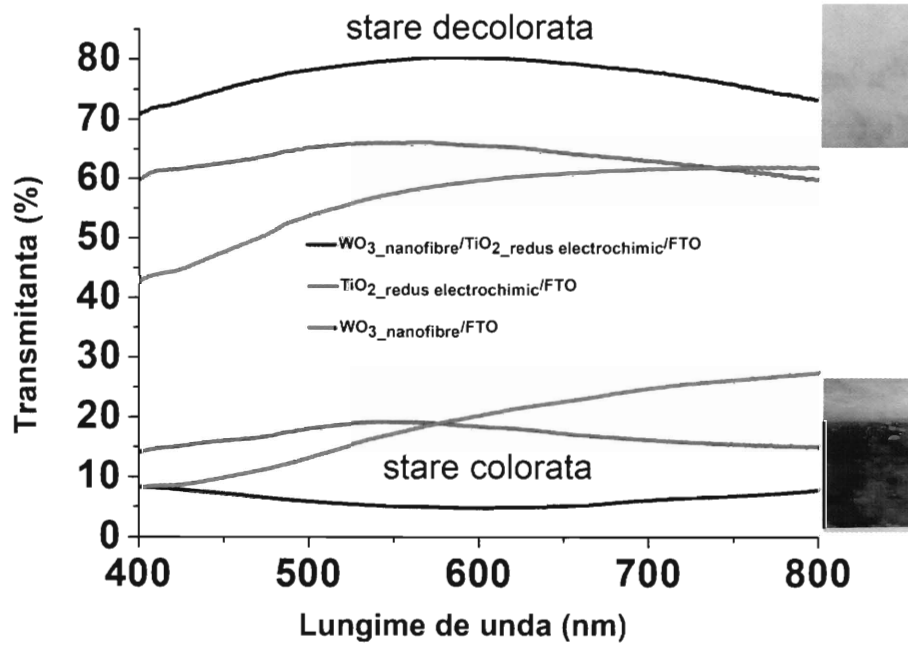


Figura 1.

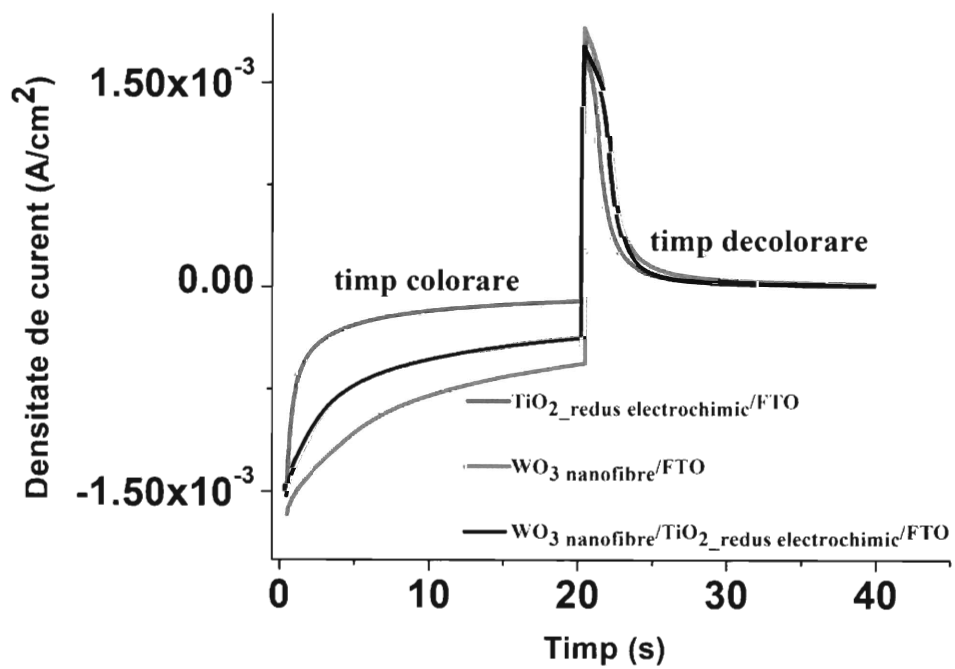


Figura 2.