

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare

și Dezvoltare _____

_____ 2025

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2025

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL**(pentru etapa 2025)****privind implementarea proiectului din cadrul concursului
Stimularea excelenței cercetărilor științifice 2025-2026**

Proiectul **Elaborarea și studiul proprietăților structurilor 2D DMT pentru
supercondensatoare**

Cifrul proiectului **25.80012.5007.84SE**Prioritatea strategică **V. Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare**

Rectorul organizației

ȘAROV Igor, prof. univ.

Președintele Consiliul științific

ȘIKIMAKA Olga, dr. conf.

Conducătorul proiectului

CULIUC Leonid, acad,



Chișinău, 2025

CUPRINS:

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs.....	3
2. Obiectivele etapei 2025.....	3
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	3
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025.....	3
5. Rezultatele obținute	4
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice.....	10
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului 2025.....	10
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului 2025.....	11
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului 2025.....	11
10. Dificultăți în realizarea proiectului: financiare, organizatorice, legate de resursele umane..	11
11. Recomandări, propuneri.....	11
12. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2025 în limba română și în limba engleză (Anexa 1).....	12
13. Lista lucrărilor științifice, publicate în anul 2025 (Anexa 2).....	14
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 3).	15
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul 2025 (Anexa 4).....	16

1. Scopul etapei 2025 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu).

Scopul etapei din anul 2025 a fost elaborarea și optimizarea tehnologiei de sinteză și creștere a monocristalelor de TiS_2 , WS_2 și MoS_2 , care să servească drept bază materială fiabilă pentru etapele ulterioare de exfoliere lichidă și obținere de structuri 2D hibride pentru supercondensatori. În această primă fază ne-am concentrat pe obținerea de monocristale de înaltă calitate, pe definirea regimurilor tehnologice reproductibile și pe validarea lor printr-un set coerent de metode de caracterizare structurală și morfologică.

2. Obiectivele etapei 2025 (obligatoriu).

Principalele obiective ale etapei au fost:

- i. stabilirea regimurilor optime de transport chimic în fază de vapori (CVT) pentru sinteza și creșterea monocristalelor de TiS_2 ;
- ii. extinderea și adaptarea acestor regimuri la compușii lamelari WS_2 și MoS_2 ;
- iii. obținerea a cel puțin 20 g de monocristale din fiecare tip, cu aria lamelilor de ordinul a $\sim 20 \text{ mm}^2$;
- iv. definirea protocoalelor de caracterizare XRD, SEM/EDS, AFM și fotoluminescență;

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2025 (obligatoriu)

Pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025, au fost planificat un set de acțiuni, structurate în trei activități majore:

- *Pentru TiS_2* : conceperea compozițiilor de șarjă ($\text{Ti} + \text{S} + \text{agent de transport}$), proiectarea și calibrarea regimurilor de temperatură în cuptoarele cu zone multiple, stabilirea gradientelor termice și a duratelor de creștere necesare formării monocristalelor masive de TiS_2 prin metoda CVT.
- *Pentru WS_2 și MoS_2* : adaptarea metodologiei CVT la particularitățile termodinamice ale acestor compuși, inclusiv alegerea temperaturilor optime de sinteză și creștere, menținerea gradientelor stabile de temperatură și definirea condițiilor de răcire controlată. Scopul acestor optimizări este obținerea unor cristale mari, bine formate, utilizabile ca precursori pentru conversia ulterioară în faza metalică 1T.
- *Caracterizare*: elaborarea protocoalelor pentru investigarea monocristalelor prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj cu analiză EDS și spectroscopie de fotoluminescență; corelarea datelor structurale, morfologice și optice cu condițiile de creștere;

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei 2025

În 2025 s-a parcurs întregul lanț tehnologic planificat pentru sinteza și creșterea monocristalelor de TiS_2 , WS_2 și MoS_2 . S-au formulat și optimizat șarjele inițiale pe baza pulberilor de metale și sulf de înaltă puritate, utilizând iodul ca agent de transport. Reglarea fină a profilurilor de temperatură și a gradientelor termice în cuptorul cu două zone a permis identificarea regimurilor optime de temperatură pentru fiecare compus (atât în zona sursei, cât și în zona de creștere).

În urma seriilor de experimente au fost obținute aproximativ 22 g de monocristale de TiS_2 , cu plăci mari, precum și circa 23 g de monocristale de MoS_2 și 21 g de monocristale de WS_2 , cu morfologie lamelară bine definită, indicând o calitate înaltă cristalografică.

Pentru validarea calității materialelor, s-a realizat un studiu complex al proprietăților monocristalelor crescute:

- Difrakția de raze X (XRD) a confirmat formarea fazelor cristaline așteptate și un nivel redus de faze secundare;
- Microscopia electronică de baleiaj (SEM), însoțită de analiza EDS, a permis evaluarea morfologiei suprafeței și a stoichiometriei locale, confirmând raportul corect metal/sulf;
- Spectroscopia de fotoluminescență a monocristalelor de MoS_2 și WS_2 a oferit date privind calitatea optică și natura tranzițiilor electronice.

Pe baza acestor rezultate a fost inițiată analiza critică a rutelor de transformare în faza metalică 1T, fiind selectate două rute promițătoare pentru etapele următoare: intercalarea cu litium urmată de exfoliere în soluție și exfolierea electrochimică în regim de fază 2H-1T. Aceste decizii metodologice au fost deja integrate în programul de lucru pentru 2026.

5 Rezultatele obținute

5.1. Sinteza și creșterea monocristalelor de TiS_2

Monocristale masive de calitate înaltă de TiS_2 au fost crescute prin metoda de transport chimic din fază de vapori. Titanul (Ti, puritatea 99,99%) și Sulfur (S, 99,99%) în formă de pulberi erau amestecate în proporție molară 1 :2. În calitate de agent transportor era folosit iodul (I_2 , 99,95%).

Amestecul era amplasat în fiole cilindrice din cuarț, care ulterior erau sudate ermetic, în interiorul fiolei fiind asigurat un vid de 10^{-4} Torr. Diametrul interior al fiolelor era de 14 mm, lungimea – 140 mm, dimensiunile asigurând cantitatea optimă de material transportată într-o unitate de timp pe parcursul procesului de sinteză a compusului de DMT. Apoi fiolele vidate cu materialul policristalin erau introduse în cuptoare tubulare cu două zone termice, profilul de temperaturi fiind controlat și menținut stabil cu precizia de 0.1°C . Temperaturile în camera de cristalizare și în camera de șarjă se deosebeau și puteau fi modificate pe parcursul realizării procesului de creștere. Schematic, părțile componente principale ale cuptorului tubular sunt prezentate în Fig. 1 și sunt următoarele:

- două termocupluri de tip B (platină — aliaj de platină cu rodium) — câte una pentru fiecare din cele două zone, care se aflau în contact direct cu tubul cuptorului și măsurau temperatura interioară;
- controler digital automat, cu regim de funcționare proporțional-integral-derivat (PID) cu două canale, care înregistra temperaturile monitorizate de termocuplurile ambelor zone și, folosind algoritmul PID, regla/ajusta puterea de ieșire a cuptorului.

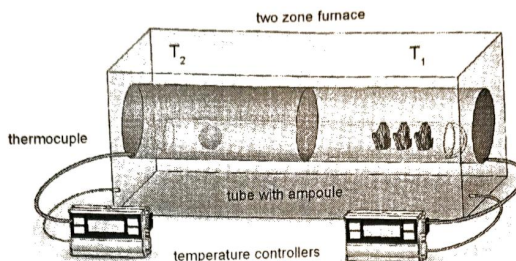


Figura 1. Schema instalației experimentale pentru realizarea tehnologiei de transport chimic din fază de vapori în cuptor tubular convențional cu două zone termice. Temperaturile în zonele cuptorului erau controlate și menținute cu precizie de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

A fost stabilit, că creșterea cristalelor de TiS_2 depinde în mod considerabil de mai mulți parametri, precum viteza de încălzire a șarjei inițiale, temperatura de creștere a cristalelor și gradientul de temperaturi dintre zonele cuptorului, durata procesului de creștere și concentrația moleculelor de iod. Au fost efectuate încercări în mai multe condiții și stabiliți parametrii optimi, care au asigurat obținerea monocristalelor masive cu proprietățile scontate.

A fost stabilit că concentrația optimală a agentului de iod constituie $5\text{mg}/\text{cm}^3$. Fiolele cu șarja inițială erau supuse unei încălziri lente, cu viteza de $40^\circ\text{C}/\text{oră}$ ajungând la temperatura de sinteză timp de două zile, însăși procesul de sinteză a compusului durând 48 ore în condiții, când profilul de temperaturi de-a lungul fiolei se menține omogen. Odată cu demararea procesului de creștere a cristalelor de-a lungul fiolei se stabilea gradientul de temperatură. Temperatura optimă în zona de sinteză a compusului (sursei) constituia 1030°C , iar în zona de creștere a monocristalelor de TiS_2 – 1000°C . După 10 zile de sinteză și creștere, reacționa întreaga șarjă inițială policristalină, depunându-se în capătul opus al fiolei în formă de monocristale lamelare cvazibidimensionale, suprafața fațetelor manifestând luciu metalic. Răcirea fiolelor în cuptor la fel se efectua în regim lent, temperatura coborând cu o viteză de 40°C . În rezultatul proceselor tehnologice realizate au fost obținute 22 g de cristale lamelare de TiS_2 .

5.2. Sinteza și creșterea monocristalelor masive de MoS_2 și WS_2 (politipul hexagonal 2H)

Ca și în cazul compusului TiS_2 monocristalele de MoS_2 și WS_2 au fost obținute prin metoda de creștere din fază de vapori, condițiile de sinteză și creștere fiind stabilite în concordanță cu diagrama de fază a fiecărui compus.

Pentru MoS_2 procesul de sinteză a compusului, care precedeaza etapa de creștere a cristalului, durează 24 ore. Stadiu de creștere durează timp de 10 zile cu gradient de temperatură de-a lungul fiolei. Temperatura optimă în zona sintezei s-a dovedit a fi egală cu 1080°C , iar în cea de creștere, respectiv – 1050°C , concentrația iodului fiind aceeași ca și în cazul compusului TiS_2 , adică $5\text{mg}/\text{cm}^3$. Viteza de răcire a fiolei cu MoS_2 procesate era mai joasă decât la TiS_2 – $30^\circ\text{C}/\text{oră}$.

În cazul compusului WS_2 , procesele de sinteză și de creștere, la fel, au durat, respectiv, 24 ore și 10 zile. Temperatura optimă în zona de sinteză era de 1060°C , iar în zona de creștere doar cu 20°C mai mică – 1040°C . Răcirea fiolei cu WS_2 se efectua în două etape: la început cu viteza de $40^\circ\text{C}/\text{oră}$, apoi, de la 500°C în jos, de două ori mai lent, cu $20^\circ\text{C}/\text{oră}$.

În total au fost crescute ~ 23g de monocristale lamelare de MoS_2 și 21g de WS_2 .

Cea mai cunoscută și mai disponibilă dicalcogenură de metal de tranziție lamelară este disulfura de molibden (MoS_2), care deja și-a demonstrat potențialul înalt pentru diverse aplicații avansate. Cristalele lamelare de MoS_2 , cu o energie de adsorbție a hidrogenului apropiată de cea a platinei, este un catalizator ideal pentru reacția de evoluție a hidrogenului (HER). Cele mai stabile faze de creștere a monocristalelor de MoS_2 , sunt 2H și 3R (la WS_2 doar politipul 2H). Cu toate acestea, activitatea lor catalitică este semnificativ limitată de numărul mic de situri active pe planul bazal, în special în faza semiconductoare 2H. Combinat cu conductivitatea lor electrică intrinsecă joasă, acest fapt limitează utilizarea compușilor MoS_2 și WS_2 în aplicații care necesită conductivitate electrică ridicată, cum ar fi electrocatalizatorii și electrozii supercondensatoarelor.

Prin urmare, accesul controlat la fazele metalice metastabile de tip 1T extinde semnificativ aplicațiile potențiale ale foliilor de DMT ultrasubțiri. Una dintre abordările eficiente pentru transformarea fazei 2H în faza polimorfă 1T este intercalarea și exfolierea ulterioară a nanostraturilor ultrasubțiri de MoS_2 și WS_2 . De aceea, monocristalele crescute de MoS_2 și WS_2 vor fi folosite în stadiul următor al proiectului pentru obținerea foliilor ultrasubțiri cu faza polimorfică 1T. În vederea atingerii acestui scop au fost efectuate lucrări de pregătire a două tehnologii distincte :

1. Intercalarea litiului prin *n*-butyl lithium [1]. În acest caz, trecerea la faza 1T este cauzată de transferul de electroni din litiul intercalat, care destabilizează structura inițială trigonal-prismatică 2H- MoS_2 și promovează atomii de Mo coordonați octaedric.

2. Sinteza nanofoliilor de WS_2 direct din monocristale de WS_2 masive prin exfoliere electrochimică pe bază de soluție cu electrozi bipolari [2].

5.3. Caracterizarea structurală și morfologică a TiS_2

Structura cristalină a TiS_2 a fost investigată prin difracție de raze X (XRD). Difractograma înregistrată (Figura 2) prezintă un set de reflexii ascuțite și bine definite, care pot fi indexate în faza trigonală cu grup spațial $P3\bar{m}1$, caracteristică polimorfului 1T al TiS_2 cu coordonare octaedrică. Absența unor maxime suplimentare, atribuite unor faze secundare (de exemplu TiO_2 , TiS , sulf elemental), indică faptul că proba este monofazică în limitele de detecție ale tehnicii. Concordanța bună dintre pozițiile și intensitățile maximele experimentale confirmă că materialul sintetizat cristalizează în faza 1T dorită, de natură metalică [3].

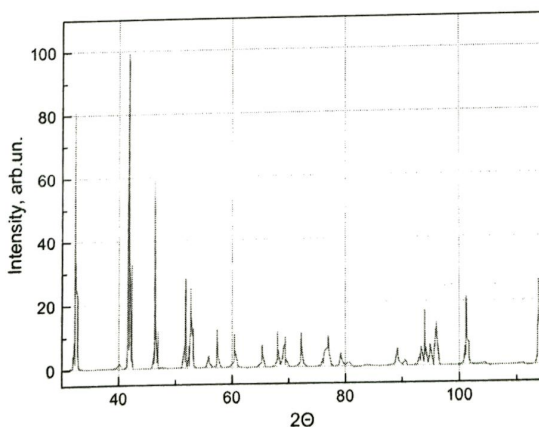


Figura 2. Difractograma TiS_2

În Figura 3 este prezentat un model structural simulat al TiS_2 în grupul spațial $P3\bar{m}1$. În această reprezentare, atomii de titan se află în coordonare octaedrică între două straturi de sulf, formând structura stratificată. Această configurație structurală este în concordanță cu faza metalică 1T [4], favorabilă pentru aplicații ce necesită o conductivitate electrică ridicată în plan.

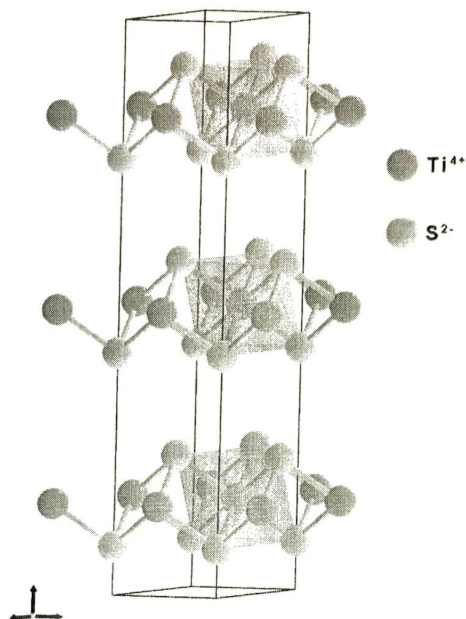
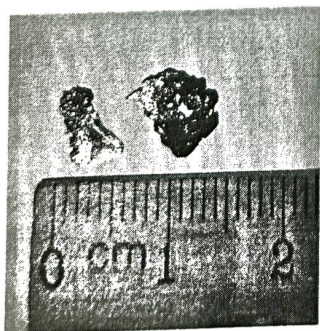
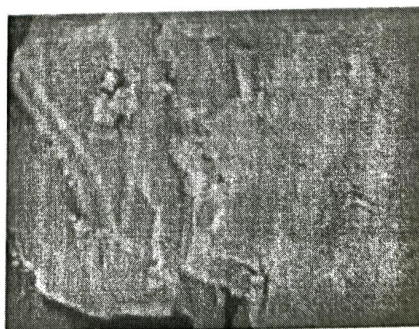


Figura 3. Model structural al TiS_2 în faza metalică 1T, ilustrând straturile S–Ti–S cu coordonarea octaedrică a atomilor de Ti și natura stratificată bidimensională a cristalului

Morfologia de suprafață a probei de TiS_2 a fost examinată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Micrografiile SEM (Figura 4) evidențiază o morfologie stratificată, tipică pentru dicalcogenurile metalelor de tranziție. Cristalitele apar sub formă de fulgi stivuiți sau parțial exfoliați, cu dimensiuni laterale de ordinul micrometrilor, formând aglomerate, dar păstrând caracterul lamelar bine definit.



(a)



(a)

Figura 4. (a) Fotografii ale cristalelor de TiS_2 obținute. (b) Micrografie SEM de TiS_2 , pe care se văd fulgi lamelari cu structură stratificată.

Compoziția elementală și omogenitatea probei au fost evaluate prin spectroscopie de raze X cu dispersie în energie (EDS). Hărțile elementale (Figura 5) confirmă prezența titanului și a sulfului ca principali constituenți, cu distribuția spațială a Ti și S uniformă pe suprafața analizată. Un raport atomic Ti:S apropiat de stoechiometria nominală 1:2 au fost în limitele erorii experimentale. Nu au fost detectate concentrații semnificative de elemente străine, ceea ce sugerează un nivel redus de contaminare.

Quantity analysis

Element	Atomic %	Weight %
Titanium	33.31	59.91
Sulphur	66.69	40.09

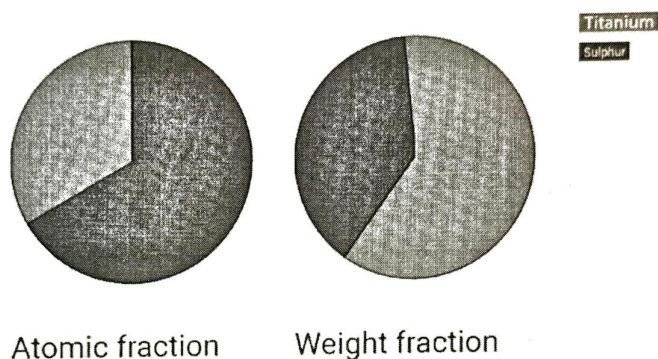


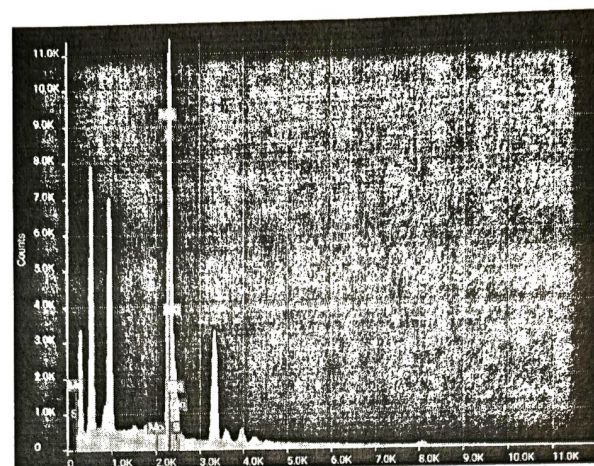
Figura 5. Raport EDS pentru proba de TiS_2 ,

5.4. Caracterizarea optică, morfologică și compozițională a MoS_2

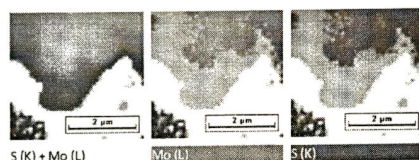
Calitatea optică și structura electronică a probei de MoS_2 au fost investigate prin spectroscopia fotoluminescență (PL). Spectrul PL constă din linii excitonice intense și relativ înguste, caracteristice MoS_2 semiconductor. Dominanța tranziției excitonice principale și absența a benzilor late de emisie sub-bandgap, în mod tipic, asociat cu o cristalinitate ridicată și o structură stratificată bine ordonată. Aceste observații arată că MoS_2 sintetizat este predominant în faza semiconductoare (2H-MoS_2) și posedă o calitate optică adecvată pentru etapele ulterioare de inginerie de fază.

Compoziția chimică a MoS_2 a fost caracterizată prin EDS. Spectrul EDS și hărțile elementale asociate (Figura 6) confirmă prezența molibdenului și a sulfului ca elemente principale, cu un raport Mo:S apropiat de stoechiometria ideală 1:2. Hărțile elementale evidențiază o distribuție omogenă a ambelor elemente în regiunea analizată, indicând și o uniformitate compozițională.

Combinarea dintre semnalul PL puternic și compoziția stoechiometrică evidențiată de EDS indică faptul că cristalele de MoS_2 obținute posedă calități structurale și optice ridicate. Acest aspect este deosebit de important pentru rolul acestui material în proiect: o fază semiconductoare de MoS_2 bine cristalizată reprezintă un punct de pornire excelent pentru transformarea controlată în faza metalică 1T în etape ulterioare. Este de așteptat că calitatea inițială ridicată să faciliteze o tranziție de fază mai uniformă și mai bine controlată, asigurând obținerea cristalelor de 1T- MoS_2 metalice cu proprietăți îmbunătățite și reproductibile.



Element Images



Quantity analysis

Element	Atomic %	Weight %
Molybdenum	34.91	61.60
Sulphur	65.09	38.40

Figura 6. Raportul EDS pentru proba de MoS₂, care evidențiază prezența molibdenului și a sulfului și compoziția lor apropiată de stoechiometria ideală Mo:S = 1:2.

Concluzii

TiS₂ a fost sintetizat cu succes în faza metalică 1T, fapt confirmat prin XRD (indexare în $P3\bar{m}1$), susținut de modelul structural simulat și coroborat de SEM și EDS, care evidențiază o morfologie stratificată și o compoziție Ti:S aproape stoechiometrică.

- MoS₂ manifestă fotoluminescență excitonică puternică și caracteristică unei compoziții stoechiometrice cu o morfologie stratificată uniformă, indicând o calitate cristalină și optică ridicată a fazei semiconductoare 2H.
- Astfel, proba de TiS₂ îndeplinește deja cerința de a fi în faza metalică 1T, în timp ce proba de MoS₂, prin calitatea sa înaltă și stoechiometria aproape ideală, reprezintă un precursor promițător pentru etapa următoare a proiectului, orientată spre transformarea sa în faza metalică.

Bibliografie

- [1] Kappera, R., Voiry, D., Yalcin, S. *et al.* Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors. *Nature Mater* **13**, 1128–1134 (2014). <https://doi.org/10.1038/nmat4080>
- [2] Leong, Shi Xuan. *et al.* 2H → 1T Phase Change in Direct Synthesis of WS₂ Nanosheets via Solution-Based Electrochemical Exfoliation and Their Catalytic Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol 9, Issue 31, 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b06898.
- [3] Michael Ashton, Joshua Paul, Susan B. Sinnott, and Richard G. Hennig. Topology-Scaling Identification of Layered Solids and Stable Exfoliated 2D Materials, *Phys. Rev. Lett.* 2017, **118**, 106101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.10610
- [4] Masasi Inoue and Hiroshi Negishi. Interlayer spacing of 3d transition-metal intercalates of 1T-cadmium iodide-type titanium disulfide (TiS₂). *The Journal of Physical Chemistry* 1986, **90** (2), 235-238. DOI: 10.1021/j100274a006J

6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații (obligatoriu) și în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor)

Comunicări la foruri științifice:

1. N. Siminel, C. Slobodeniuc, A. Micu, L. Kulyuk. Exciton Dynamics in I₂-Intercalated MoSe₂ crystals: Temperature-Dependent Luminescence and Kinetic Model. 12th International Congress of the Balkan Physical Union, 8-12 July, 2025, Bucharest, Romania (invited report);
2. N. Siminel, V. Goremichin, A. Uzunoğlu, L. Culiuc. MEDICINE, MOLECULAR AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 2025 (MedMolMed 2025), 10-15 November 2025, Chisinau, R. Moldova (oral report)

Lista publicațiilor din anul 2025 în care se reflectă doar rezultatele obținute în proiect, perfectată conform cerințelor față de lista publicațiilor (a se vedea Anexa 2)

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului (obligatoriu)

Impactul științific al etapei 2025 constă în dezvoltarea și optimizarea unor tehnologii avansate de sinteză și creștere a monocristalelor de TiS₂, MoS₂ și WS₂, materiale 2D de DMT cu potențial ridicat pentru fabricarea electrozilor de supercondensatori de nouă generație. Tehnologia elaborată permite obținerea reproductibilă de materiale de înaltă calitate, iar această calitate este decisivă pentru activitatea electrocatalitică și performanțele electrozilor (capacitanță, stabilitate ciclică, densitate de energie). Astfel, etapa pune bazele științifice și tehnologice pentru trecerea de la materiale brute la structuri 2D avansate în faza metalică 1T.

Pe termen lung, supercondensatorii pe bază de astfel de materiale vor putea juca un rol cheie în sistemele moderne de alimentare și stocare a energiei, contribuind la integrarea surselor regenerabile și, implicit, la diminuarea impactului schimbărilor climatice prin facilitarea utilizării energiei curate.

În plus, etapa a avut un impact important asupra formării resursei umane, implicând tineri cercetători în tehnici moderne de sinteză și caracterizare de materiale 2D.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

Au fost realizate colaborări naționale pentru caracterizarea materialelor obținute, care au contribuit direct la confirmarea calității materialelor și la realizarea obiectivelor etapei.

- Cu laboratorul "Metode Fizice de Studiere a Solidului – Tadeusz Malinowski", Institutul de Fizică Aplicată al USM s-a colaborat în vederea înregistrarea spectrelor XRD și analizei structurale a monocristalelor TMD, obținerea informației despre faze/politipi și calitatea cristalină.
- Laboratorul „Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică”, Institutul de Fizică Aplicată al USM a oferit suport în efectuarea măsurătorilor SEM și EDS, care au permis evaluarea morfologiei, compoziției elementare și omogenității materialelor sintetizate.

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului (obligatoriu)

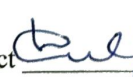
Au fost consolidate două colaborări internaționale relevante pentru direcția proiectului.

- Cu Prof. Aytekin Uzunoglu din Istanbul Technical University, Turkiye au fost clarificate cerințele față de pulberile TMD (puritate, morfologie, fază cristalină) destinate fabricării electrozilor de supercondensatori.
- Cu Dr. Aurelian Cătălin Gâlcă din Institutul Național de Fizică a Materialelor, România au fost discutate principalele cerințe pentru Multifunctional Hybrid Materials for Supercapacitors și posibilele rute tehnologice de combinare a structurilor 2D DMT cu oxizi de tip spinel. Aceste schimburi au contribuit la ajustarea specificațiilor de materiale și a planului experimental pentru etapele următoare.

10. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc. (obligatoriu).

În implementarea etapei au apărut dificultăți ce țin de achiziția materialelor necesare pentru efectuarea lucrărilor tehnologice. Persistă întârzieri în procurarea precursorilor și reactivilor utilizați în sinteza și creșterea monocristalelor DMT, ceea ce a impus replanificarea unor activități experimentale. În pofida acestor întârzieri, obiectivele etapei au fost atinse prin reorganizarea eficientă a resurselor și a activităților, însă pericolul de a se confrunta cu problema în cauză rămâne actual și pentru anul viitor.

11. Recomandări, propuneri (opțional).

Conducătorul de proiect   Conid

Data: 04.12.2025

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2025

Cifra proiectului 25.80012.5007.84SE

Denumirea Proiectului Elaborarea și studiul proprietăților structurilor 2D DMT pentru supercondensatoare

Scopul proiectului este elaborarea tehnologiei de fabricare și cercetarea proprietăților materialelor nanostructurate hibride destinate producerii electrozilor pentru supercondensatoare – dispozitive deosebit de actuale în tehnologiile eficiente de generare și stocare a energiei. În rândul celor mai de perspectivă materiale potrivite pentru fabricarea electrozilor cu eficacitate înaltă se numără dihalcogenurile metalelor de tranziție (DMT). Atractivitatea DMT este determinată de aria mare a suprafeții active cu proprietăți reglabile, de concentrația înaltă ale siturilor de coordonare, de stările variabile de oxidare, precum și de comportamentul electrochimic atât Faradaic, cât și non-Faradaic.

În anul curent, prin metoda transportului chimic din fază de vapori, au fost efectuate lucrări de sinteză și creștere ale cristalelor de DMT cu trei compoziții: TiS_2 , MoS_2 și WS_2 . Pe parcursul obținerii acestor trei materiale, luând în considerare diagramele de fază respective, au fost optimizate regimurile tehnologice – modalitățile de pregătire a șarjei inițiale, temperaturile de sinteză și creștere a monocristalelor, vitezele de încălzire și răcire a fiolelor, durata perioadei de creștere și concentrația agentului de transport I_2 . Au fost stabilite valorile optime ale temperaturilor de creștere a cristalelor: pentru TiS_2 – 1030°C și 1000°C ; MoS_2 – 1080°C și 1050°C ; WS_2 – 1060°C și 1040°C .

Urmare a lucrărilor tehnologice efectuate au fost obținute câte circa 20 g de monocristale de fiecare material – TiS_2 , MoS_2 și WS_2 , aria medie a cristalelor lamelare fiind de aproximativ $\sim 20 \text{ mm}^2$. Rezultatele caracterizărilor prin metodele XRD, SEM și EDS au confirmat faza metalică 1T pentru monocristalele de TiS_2 , ceea ce a fost atestat și de faptul că acest material nu posedă proprietăți luminescente. Cercetărilor similare au fost supuse și monocristalele de MoS_2 și WS_2 , spectrele de luminescență excitonică ale cărora au demonstrat prezența fazei 2H – celei mai stabile pentru aceste materiale semiconductoare. Cristalele obținute de MoS_2 și WS_2 vor fi utilizate pe parcursul următoarei etape de lucru pentru obținerea fulgilor (*flakes*) ultrasubțiri, care corespund fazei polimorfe metalice 1T. În acest scop au fost pregătite pentru utilizare două tehnologii, care vor permite efectuarea conversiei fazei 2H în faza 1T:

- a) exfolierea folosind intercalarea atomilor de litiu prin n-butil lithium;
- b) sinteza nanofoliilor prin exfolierea electrochimică în soluții cu electrozi bipolarari.

Rezultatele obținute pe parcursul semestrului doi a anului curent, au asigurat baza pentru realizarea cu succes a următorului stadiu a proiectului în anul 2026.

Conducătorul de proiect

Andrei

Data: 04.12.2025

LS



Summary of the activities and of the results obtained in the project in 2025

Project Number 25.80012.5007.84SE
Title Development and study of properties of 2D TMD structures for supercapacitors

The aim of the project is to develop the manufacturing technology and investigate the properties of hybrid nanostructured materials intended for the production of electrodes for supercapacitors – devices that are particularly relevant for efficient energy storage and conversion technologies.

Among the most promising materials suitable for the fabrication of high-performance electrodes are transition metal dichalcogenides (TMDs). Their attractiveness is determined by their large active surface area with tunable properties, the high concentration of coordination sites, variable oxidation states, as well as the possibility of both Faradaic and non-Faradaic electrochemical behavior.

During this year, TMD crystals with three compositions – TiS_2 , MoS_2 and WS_2 – were synthesized and grown by the chemical vapor transport (CVT) method. Taking into account the corresponding phase diagrams, the technological regimes were optimized: methods for preparing the initial charge, the synthesis and growth temperatures of single crystals, the heating and cooling rates of the ampoules, the growth duration, and the concentration of the I_2 transport agent. The optimal crystal growth temperatures were established as follows: for TiS_2 – 1030°C and 1000°C ; for MoS_2 – 1080°C and 1050°C ; for WS_2 – 1060°C and 1040°C .

As a result of the technological work, about 20 g of single crystals of each material – TiS_2 , MoS_2 and WS_2 – were obtained, with an average crystal area of approximately 20 mm^2 . XRD, SEM and EDS characterizations confirmed the 1T metallic phase for TiS_2 single crystals, which is also supported by the absence of luminescent properties in this material. Similar investigations were carried out on MoS_2 and WS_2 single crystals, whose excitonic photoluminescence spectra demonstrated the presence of the 2H phase – the most stable phase for these semiconductor materials.

The obtained MoS_2 and WS_2 crystals will be used in the next stage of the project to obtain ultrathin flakes corresponding to the 1T metallic polymorphic phase. For this purpose, two technologies have been prepared that will enable the conversion of the 2H phase into the 1T phase:

- a) exfoliation via lithium intercalation using n-butyllithium;
- b) synthesis of nanofolds by electrochemical exfoliation in solutions with bipolar electrodes.

The results obtained during the second semester of the current year provide a solid basis for the successful implementation of the next stage of the project in 2026.

Project Director _____

Date: 04.12.2025

LȘ



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2025 în cadrul proiectului
Proiectului Elaborarea și studiul proprietăților structurilor 2D DMT pentru
supercondensatoare**

1. **Monografii** (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

Nu sunt

2. **Capitole în monografii naționale/internaționale**

Nu sunt

3. **Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale**

Nu sunt

4. **Articole în reviste științifice**

Nu sunt

5. **Articole în culegeri științifice naționale/internaționale**

Nu sunt

6. **Articole în materiale ale conferințelor științifice**

Nu sunt

7. **Teze ale conferințelor științifice**

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. N. Siminel, C. Slobodeniuc, A. Micu, L. Kulyuk. Exciton Dynamics in I₂-Intercalated MoSe₂ crystals: Temperature-Dependent Luminescence and Kinetic Model. 12th International Congress of the Balkan Physical Union, 8-12 July, 2025, Bucharest, Romania (invited report);

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. 7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională
N. Siminel, V. Goremichin, A. Uzunoğlu, L. Culiuc. MEDICINE, MOLECULAR AND ENVIRONMENTAL SCIENCES 2025 (MedMolMed 2025), 10-15 November 2025, Chisinau, R. Moldova (oral report)

8. **Alte lucrări științifice** (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)

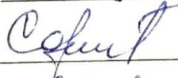
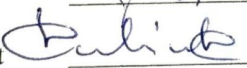
Nu sunt

9. **Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții**

**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2025**

Cifrul proiectului: 25.80012.5007.84SE

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Servicii de cercetări științifice	222930	232500	-	232500
Servicii neatribuite altor aliniate	222999	14900	-	14900
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	52600	-	52600
Total		300000		300000

Conducătorul organizației  / ȘAROV Igor
 Contabil șef  / COJOCARU Liliana
 Conducătorul de proiect  / CULIUC Leonid

Data: 04.12.2025



LȘ

Componența echipei conform contractului de finanțare 2025

Cifrul proiectului: 25.80012.5007.84SE

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2025						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Culiuc Leonid	1950	Dr. hab.	17 h/lună	01.08.2025	31.12.2025
2.	Siminel Nikita	1987	Dr.	30 h/lună	01.08.2025	31.12.2025
3.	Goremichin Vladimir	1952	Msr	34 h/lună	01.08.2025	31.12.2025
4.	Lascova Renata	1980	Msr. D-rand	8 h/lună	01.08.2025	31.12.2025
5.	Slobodeniuc Constantin	1957	Msr.	27 h/lună	01.08.2025	31.12.2025

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2025					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					

Conducătorul organizației

/ ȘAROV Igor

Contabil șef

/ COJOCARU Liliana

Conducătorul de proiect

/ CULIUC Leonid

Data: 04.12.2025

LȘ

