



UNIVERSITATEA BABEŞ-BOLYAI
Cluj-Napoca
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Catedra de Chimie Organică



Straturi oxidice pe bază de TiO₂ sensibilizate cu compuși organici cu potențial fotoelectrocatalitic

- Rezumat teză de doctorat -

Conducător științific

Prof. Dr. Silaghi-Dumitrescu Luminița

Roșu Marcela-Corina
doctorand

Cluj-Napoca, 2008-2011

Conducător științific

Prof. Dr. Silaghi-Dumitrescu Luminița

Comisia de doctorat

Președinte

Conf. Dr. Majdik Cornelia - *Decan*, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică,
Cluj-Napoca

Referenți

Prof. Dr. Mureșan Liana - Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Conf. Dr. Vlascici Dana - Universitatea de Vest, Timișoara

CS I, Dr. Ing. Almășan Valer - *Director Științific*, INCDTIM Cluj-Napoca

Susținerea publică:

9 decembrie 2011, ora 12, sala 97

Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică Cluj-Napoca,

CUPRINS

INTRODUCERE	8
SCOPUL TEZEI	10
STUDIUL DE LITERATURĂ	
CAPITOLUL 1. DIOXIDUL DE TITAN (TiO₂)	11
1.1. Aspecte generale	11
1.2. Structura cristalină a TiO ₂	12
1.3. Proprietăți electrice/electronice și optice ale TiO ₂	14
1.4. TiO ₂ nanostructurat	15
1.5. Metode de obținere ale dioxidului de titan	15
1.6. Fixarea np-TiO ₂ pe substrat	17
1.7. Fotoactivitatea TiO ₂	17
1.7.1. Parametrii care influențează procesele fotoinduse	18
1.7.1.1. Proprietățile fizico-chimice ale materialelor semiconductoare	18
1.7.1.2. Metodele și condițiile de preparare ale straturilor de TiO ₂	21
1.7.2. Procedee de îmbunătățire a fotoactivității straturilor de TiO ₂	22
1.7.2.1. Doparea cu metale/nemetale	22
1.7.2.2. Cuplarea cu semiconductori de bandă îngustă	24
1.7.2.3. Sensibilizarea suprafeței nanoparticulelor de TiO ₂ cu compuși organici cu potențial fotoelectrocatalitic	24
1.8. Aplicații ale straturilor oxidice pe bază de TiO ₂	26
1.8.1. Celule solare de tip DSSC	26
1.8.2. Procese de fotodescompunere a apei	29
1.8.3. Procese de fotodegradare heterogenă	31
1.8.4. Alte aplicații	33
CONTRIBUȚII ORIGINALE	
CAPITOLUL 2. INFLUENȚA PROPORȚIILOR MASICE A TiO₂ ÎN PREPARAREA FILMELOR NANOSTRUCTURATE	34
2.1. Materiale necesare și prepararea straturilor de TiO ₂	34
2.2. Caracterizarea straturilor de TiO ₂	34
2.3. Rezultate și discuții	35
2.4. Concluzii	40
CAPITOLUL 3. EFECTUL PEG/PPG ȘI A TEMPERATURII DE TRATARE TERMICĂ ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR DE TiO₂	41
3.1. Materiale necesare și prepararea straturilor de TiO ₂	41
3.2. Caracterizarea straturilor de TiO ₂	42
3.3. Rezultate și discuții	42
3.4. Concluzii	48
CAPITOLUL 4. FILME NANOCOMPOZITE TiO₂/METILCELULOZĂ PENTRU APLICAȚII FOTOCATALITICE	49
4.1. Materiale necesare și prepararea straturilor de TiO ₂	49
4.2. Caracterizarea straturilor de TiO ₂	50
4.3. Rezultate și discuții	50
4.4. Concluzii	53
CAPITOLUL 5. ÎMBUNĂTĂȚIREA FOTOACTIVITĂȚII STRATURILOR OXIDICE PE BAZĂ DE TiO₂ SENSIBILIZATE CU CARMIN ȘI MORIN	54
5.1. Materiale necesare și prepararea straturilor de TiO ₂	55
5.2. Caracterizarea straturilor de TiO ₂ și a coloranților naturali	57
5.3. Rezultate și discuții	57
5.4. Concluzii	66

CAPITOLUL 6. EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR FOTOCATALITICE ALE NANOCOMPOZITELOR TiO₂/CdS SENSIBILIZATE CU FTALOCIANINĂ ȘI MESO-TETRAFENILPORFINĂ	67
6.1. Detalii experimentale	69
6.1.1. <i>Materiale necesare</i>	69
6.1.2. <i>Prepararea nanocompozitelor de TiO₂/CdS</i>	69
6.1.3. <i>Sensibilizarea nanocompozitelor TiO₂/CdS</i>	60
6.2. Caracterizarea nanocompozitelor TiO₂/CdS și a soluțiilor de coloranți	70
6.3. Rezultate și discuții	71
6.3.1. <i>Investigarea proprietăților morfo-structurale</i>	71
6.3.2. <i>Investigarea proprietăților opto-electronice</i>	75
6.3.3. <i>Evaluarea proprietăților fizico-chimice</i>	77
6.3.4. <i>Testarea proprietăților mecanice</i>	79
6.4. Concluzii	79
CAPITOLUL 7. EFECTUL ALIZARINEI ȘI AL FLUORESCINEI ASUPRA FOTOACTIVITĂȚII STRATURILOR DE TiO₂ DOPATE CU Ni, Pt ȘI Ru	81
7.1. Detalii experimentale	83
7.1.1. <i>Materiale necesare</i>	83
7.1.2. <i>Prepararea straturilor de TiO₂ dopate cu Ni, Pt, Ru</i>	83
7.1.3. <i>Sensibilizarea straturilor de TiO₂ dopate cu alizarină și fluoresceină</i>	85
7.2. Caracterizarea materialelor TiO₂ dopate cu Ni, Pt, Ru nesensibilizate/sensibilizate și a soluțiilor de coloranți alizarină și fluoresceină	86
7.3. Rezultate și discuții	86
7.4. Concluzii	98
CAPITOLUL 8. STUDII ADIȚIONALE	100
8.1. <i>Preparare gel electrolit – matrice pentru cvasisolid electrolit</i>	100
8.2. <i>Preparare cvasisolid electrolit</i>	107
8.3. <i>Obținere contraelectrozi de platină (Pt)</i>	111
CAPITOLUL 9. TESTAREA EFICIENȚEI SISTEMELOR OXIDICE PE BAZĂ DE DIOXID DE TITAN	116
CAPITOLUL 10. CONCLUZII FINALE	122
<i>CONTRIBUȚII PERSONALE</i>	125
<i>BIBLIOGRAFIE</i>	126
<i>ANEXE</i>	145
<i>Lucrări și comunicări științifice</i>	145
<i>Participări la proiecte naționale</i>	150
<i>Proiectarea și testarea de modele experimentale - prototipuri</i>	151

CUVINTE CHEIE:

DIOXID DE TITAN
ACTIVITATE FOTOELECTROCATALITICĂ
COLORANȚI
CELULE SOLARE

Introducere

Explorarea domeniului nanoștiinței a condus la dezvoltarea unor noi materiale cu proprietăți unice, deosebite, și care deschid oportunități dintre cele mai diverse în arii largi de aplicabilitate: bioștiință (biofizică, biochimie, biotronică, biologie computațională), biomedicină (tehnici de diagnosticare, medicamente, proteze și implanturi), știința materialelor (nanomateriale), inginerie electrică (nanoelectronică, nanodispozitive), inginerie mecanică (NEMS – engl., *nano-electro-mechanical system*), chimie coloidală și la interfață (nanodispersii, nanoemulsii, aerosoli), inginerie chimică (nanopolimeri, nanofire/nanotuburi din oxizi ai Zn, Si, Ti etc.), știința mediului (nanomateriale pentru purificare aer/apă) [1].

Materialele nanostructurate, cu dimensiunea particulelor sub 100 nm, posedă proprietăți caracteristice speciale, precum cele structurale (simetria rețelei, dimensiunile celulei elementare), electronice (banda interzisă de energie, efectul cuantic al mărimii) sau fizico-chimice (structura cristalină, dimensiunea particulelor, suprafața specifică, reactivitatea/stabilitatea chimică).

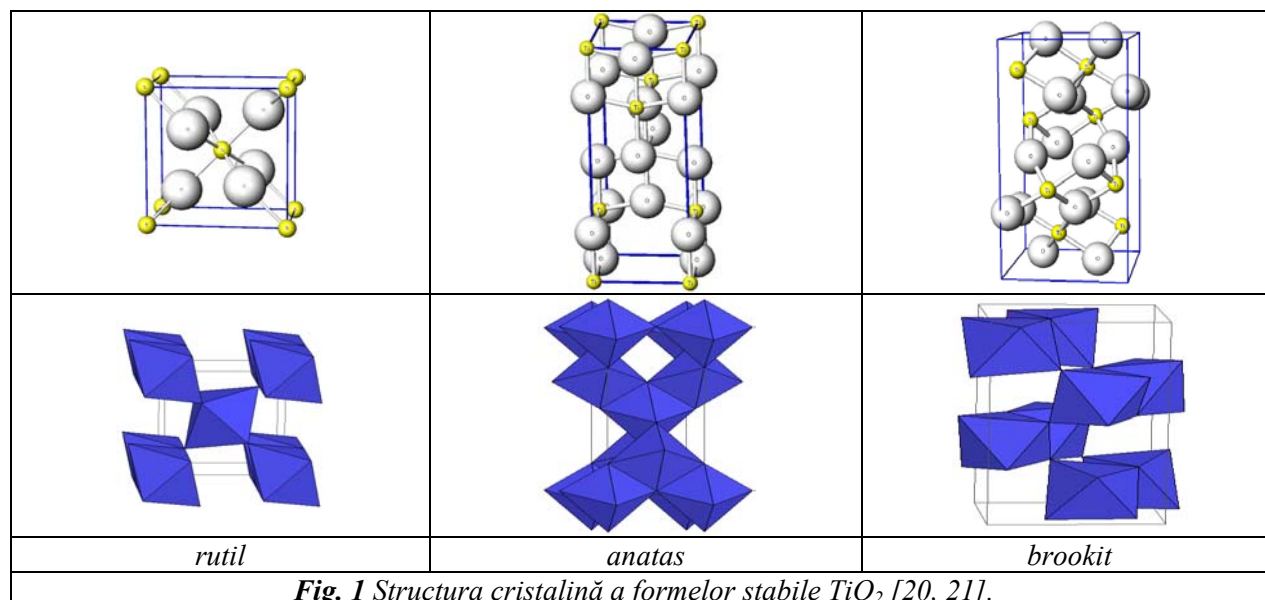
Oxizii metalici joacă un rol important în multe domenii ale chimiei, fizicii, științei materialelor fiind folosiți la fabricarea circuitelor microelectronice, senzorilor, dispozitivelor piezoelectrice, catalizatorilor [2].

Oxizii în stare masivă (engl., *bulk*) sunt sisteme de obicei, robuste și stabile, cu structuri cristalografice bine-definite [2]. În cazul materialelor sub formă nanocristalină, odată cu reducerea dimensiunii particulelor, un număr de proprietăți fizice (mecanice, electrice, optice etc.) sunt foarte diferite în comparație cu cele ale sistemelor macroscopice [2-4] datorită unui raport mare între suprafață și volum (care determină o suprafață mai mare de contact), scăderea energiei libere de suprafață și apariția efectului cuantic al mărimii, așa-numitul „quantum size effect” [2, 5, 6].

Atenția acordată dioxidului de titan în utilizarea acestuia în domeniul fotoelectrochimiei este datorată proprietăților sale deosebite:

- chimice: stabilitate chimică [7, 8], rezistență la coroziune/fotocoroziune, potențial fotocatalitic [9],
- electrice: constantă dielectrică mare ($\epsilon_r \approx 60-100$) [10-12], conductivitate electrică crescută [13],
- optice: sensibilitate pentru domeniul UV [14-16], bandă de energie favorabilă [7, 8, 17], indice de refracție foarte ridicat (2,6-2,9) [13, 14, 18];
- biologice: non-toxicitate, biocompatibilitate [13, 19];
- economice: disponibilitate la un preț scăzut sub formă de ilmenite (FeTiO_3) sau TiO_2 rutil în Australia, Canada, SUA, India, Norvegia, Ucraina, Africa de Sud [17, 19].

TiO₂ se prezintă în trei stări polimorfe stabile: rutil (tetragonal), anatas (tetragonal) și brookit (ortorombic) (Figura 1) [20, 21].



TiO₂ este un semiconductor de tip *n* datorită vacanțelor de oxigen, iar conductivitatea acestuia crește odată cu gradul de pierdere al oxigenului din rețeaua cristalină [18, 22-24]. TiO₂ prezintă o bandă interzisă largă (3,2 eV - anatas, 3,00 eV - rutil și 3,13 eV - brookit) [25-27], ceea ce îi limitează absorbția în domeniul UV al spectrului solar (~ 5% din radiația luminoasă incidentă la suprafața Pamântului) [17, 28, 29].

În scopul extinderii răspunsului optic în domeniul spectral, îmbunătățirii fotoactivității și creșterii randamentului cuantic al dioxidului de titan s-au dezvoltat o serie de metode, precum: cuplarea cu semiconductori de bandă îngustă, doparea cu metale tranziționale sau nemetale și/sau sensibilizarea suprafețelor particulelor cu compuși organici fotosensibili [9, 17, 18, 30, 31].

Cuplarea TiO₂ (care are o bandă largă) cu un semiconductor cu bandă îngustă, cu un nivel energetic al BC mai negativ decât al benzii de conducție al TiO₂, astfel încât să poată avea loc tranziția electronilor fotogenerați din BC a semiconductorului de bandă îngustă în BV a TiO₂, induce efecte pozitive (separare eficientă a sarcinilor, diminuare a proceselor de recombinare a acestora) traduse prin creșterea eficienței fotoactivității dioxidului de titan [31, 32].

Prin încorporarea ionilor metalici/nemetalici în rețeaua de TiO₂ se creează stări energetice intermediare permise localizate în banda interzisă a dioxidului de titan și care acționează ca niște „capcane” pentru electroni/goluri, efect care se traduce prin extinderea absorbției TiO₂ în domeniul vizibil [32, 33].

Modificarea suprafeței materialelor semiconductoare cu coloranți prin procese de sensibilizare implică adsorbția moleculelor de colorant pe suprafața particulelor semiconductoare prin interacțiuni fizice sau chimice, injecția electronică din starea excitată a colorantului în banda de conducție a semiconductorului, sub acțiunea luminii vizibile, determinând astfel o creștere a fotoactivității materialului semiconductor [34, 35, 36].

Scopul tezei

Documentația, studiile de specialitate, experimentele și materialele realizate care fac obiectul prezentei teze se focalizează asupra unor materiale oxidice pe bază de nanoparticule de TiO_2 dispuse în straturi, urmărind îmbunătățirea fotoactivității acestora prin asociere cu semiconductori de bandă îngustă, dopare cu metale tranziționale și sensibilizare cu diferiți compuși organici cu potențial fotoelectrocatalitic, în scopul obținerii unei eficiențe crescute a dioxidului de titan utilizat în asamblarea celulelor solare.

Studii experimentale

În cadrul fiecărui experiment, la prepararea straturilor de TiO_2 s-a utilizat pulberea comercială TiO_2 P25 Degussa (anatas/rutil în raport de masă 4:1) obținută prin sponsorizare din partea firmei Degussa AG, Germania. Pentru obținerea pastei pe bază de TiO_2 au fost folosiți o serie de aditivi, și anume: metilceluloză (Serva, Germania), acetilacetonă (Merck, Germania) și Triton X-100 (Fluka, Elveția). Materialele preparate au fost depuse prin centrifugare pe substraturi de sticlă ITO (rezistența pe suprafață $\leq 20 \Omega/\square$, procurată de la Praezision Glas & Optik, Germania). Toate probele au fost uscate prin liofilizare pentru dezvoltarea unor materiale mai poroase, cu o suprafață specifică crescută, urmând apoi un tratament termic, prin care s-a urmărit eliminarea părților organice din sistem, o mai bună aderență a filmelor pe substrat, obținerea unui grad înalt de cristalizare, imobilizarea stratului semiconductor pe substrat, precum și stabilirea contactului electric dintre acesta și sticla ITO, care poate crește viteza deplasării electronilor prin stratul de TiO_2 și astfel, stabilitatea straturilor este îmbunătățită [37, 38].

Pentru sensibilizarea straturilor de TiO_2 s-au folosit diferite tipuri de coloranți în soluții $2 \times 10^{-4} \text{M}$.

Straturile pe bază de dioxid de titan au fost evaluate urmărind caracteristicile morfo-structurale, opto-electronice și fizico-chimice ale sistemelor oxidice obținute, iar în final s-a testat eficiența fotoactivității acestora prin asamblarea unei celule solare de tip DSSC și înregistrarea paramaterilor funcționali ai acestora.

ÎMBUNĂȚĂȚIREA FOTOACTIVITĂȚII STRATURILOR OXIDICE PE BAZĂ DE TiO₂ SENSIBILIZATE CU CARMIN ȘI MORIN

Lucrarea prezintă prepararea și caracterizarea unor straturi pe bază de TiO₂ sensibilizate cu carmin și morin (Figura 2) în scopul obținerii unor noi sisteme oxidice cu potențial fotocatalitic.



Fig. 2 Formulele structurale ale coloranților: a) carmin [39], și b) morin[40].

Straturile de TiO₂ obținute (Figura 3) au fost denumite în funcție de colorantul utilizat pentru sensibilizare, și anume: TC - strat de TiO₂ sensibilizat cu carmin, TM - strat de TiO₂ sensibilizat cu morin, și respectiv TCM - strat sensibilizat cu carmin/morin, straturi obținute prin imersia acestora în soluții 2x10⁻⁴M de colorant. Proba denumită T a fost folosită ca etalon, stratul de TiO₂ nefiind (în acest caz) sensibilizat.

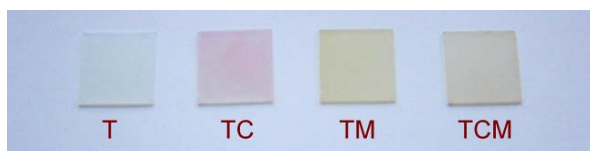


Fig. 3 Straturile de TiO₂ sensibilizate și nesensibilizate cu coloranți naturali:

Spectrele UV-VIS ale straturilor de Ti₂O sensibilizate (Figura 4) arată o deplasare a absorbției spre domeniul vizibil, efect datorat adsorbției moleculelor de colorant pe suprafața nanoparticulelor de oxid. Spectrele de absorbție IR dovedesc prezența moleculelor de colorant pe straturile de TiO₂ obținute.

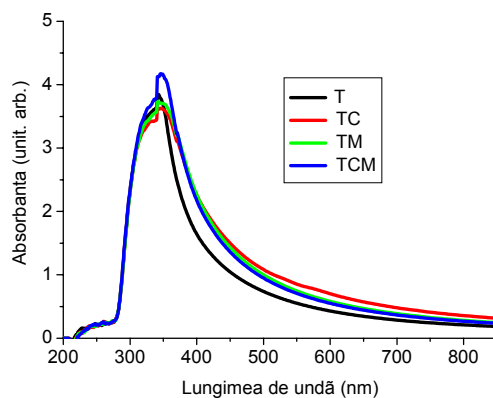


Fig. 4 Spectrele de absorbție UV-VIS ale straturilor pe bază de TiO₂.

Valorile energiei benzilor interzise obținute prin extrapolare liniară din spectrele UV-VIS și folosind formula lui Tauc: $(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$, scad ușor față de valoarea cunoscută $E_{g, TiO_2} = 3.00-3.2$ eV, în cazul straturilor sensibilizate (Tabelul 1).

Tabelul 1. Valorile energiei benzii interzise pentru probele investigate.

Denumirea probei	Descrierea probei	E_g (eV)
T	strat TiO_2 nesensibilizat (probă etalon)	3,13
TC	strat de TiO_2 sensibilizat cu carmin	2,95
TM	strat de TiO_2 sensibilizat cu morin	2,98
TCM	strat de TiO_2 sensibilizat cu carmin/morin	3,05

Spectrele de fluorescență ale straturilor de TiO_2 , nesensibilizate și sensibilizate, nu arată modificări notabile între emisiile de fluorescență ale straturilor investigate (Figura 5).

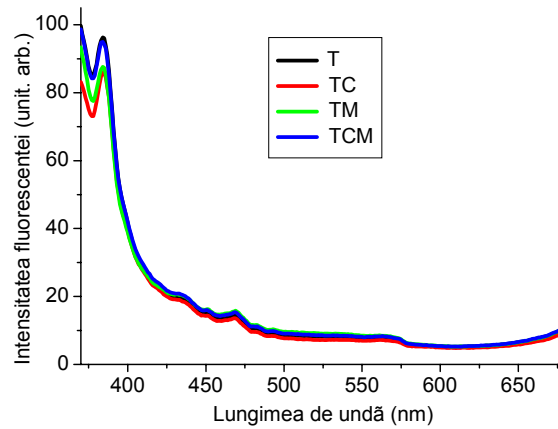


Fig. 5 Spectrele de fluorescență ale probelor T, TC, TM și TCM.

Difractogramele înregistrate (Figura 6) arată prezența fazelor cristaline anatas și rutil, în proporția optimă (84% anatas și 16% rutil) pentru o activitate fotocatalitică ridicată.

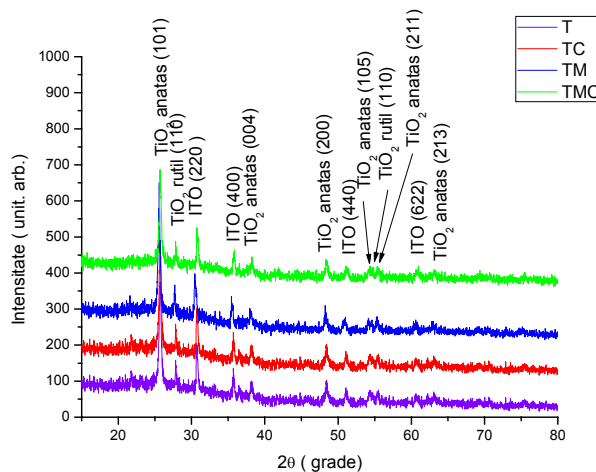


Fig. 6 Difractogramele probelor T, TC, TM și TCM.

Spectrele de absorbție IR ale straturilor sensibilizate, comparativ cu spectrele de absorbție ale coloranților corespunzători sunt prezentate în Figura 7, și dovedesc prezența moleculelor de colorant pe straturile de TiO₂ obținute.

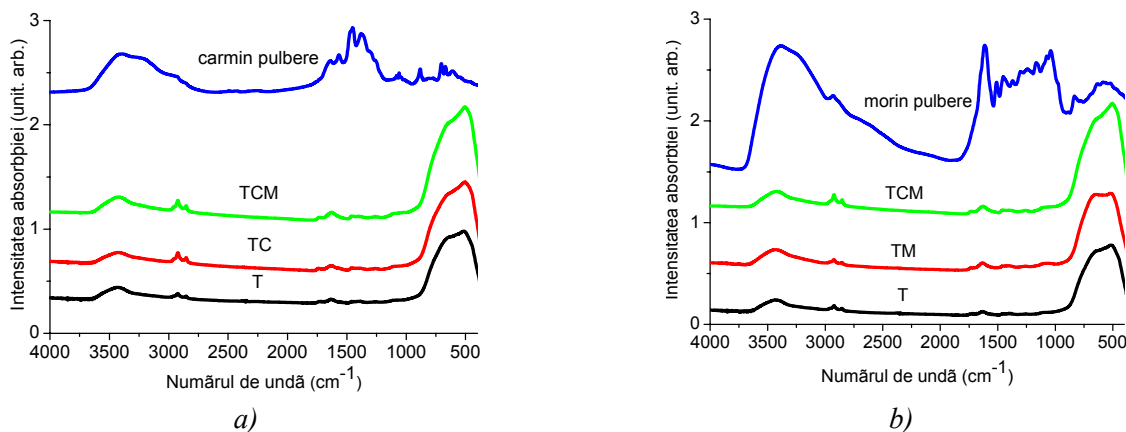


Fig. 7 Spectrele IR ale straturilor de TiO₂: a) față de carmin, b) față de morin.

Imaginile obținute prin microscopie IR în *transmisie* (Figura 8), arată o suprafață relativ omogenă (300x300 μm), uniformă pentru toate probele investigate; dioxidul de titan apare opac datorită modului de observație ales pentru investigație.

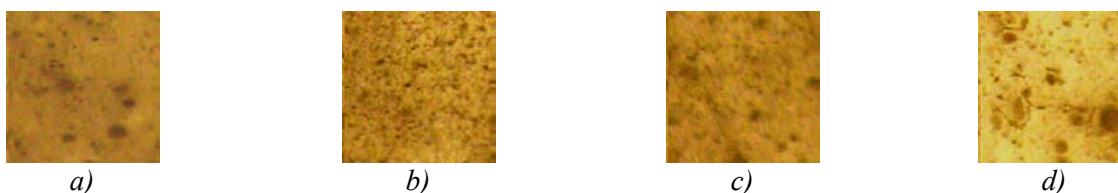


Fig. 8 Imaginile de microscopie IR ale straturilor pe bază de TiO₂: a) T, b) TC, c) TM, și d) TCM.

Înregistrarea izotermelor de adsorbție-desorbție ale N₂ a dus la determinarea unor proprietăți fizico-chimice ale materialului pe bază de TiO₂ preparat, liofilizat și tratat termic care s-au dovedit superioare TiO₂ P25 Degussa comercial (Tabelul 2).

Tabelul 2. Proprietăți fizico-chimice ale TiO₂ comparativ cu TiO₂ P25 Degussa.

Denumirea probei	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul specific al porilor (cm ³ /g)	Raza porilor (Å)
TiO₂ P25 Degussa	42,3	0,050	50-260
TiO₂ pulbere preparată	50,0	0,088	15-220

Modificarea dioxidului de titan prin procesul de sensibilizare folosind coloranții naturali: carmin și morin, a condus la o creștere a capacității de răspuns sub acțiunea luminii a acestuia, cu o deplasare spre albastru a fotoactivității sale.

EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR FOTOCATALITICE ALE NANO-COMPOZITELOR TiO_2/CdS SENSIBILIZATE CU FTALOCIANINĂ ȘI *MESO*-TETRAFENILPORFINĂ

În acest studiu descris s-a urmărit îmbunătățirea performanței fotoelectro-catalitice a TiO_2 prin obținerea unui compozit în urma asocierii cu un semiconductor de bandă îngustă (CdS , $E_g = 2,42 \text{ eV}$) și sensibilizarea suprafeței acestuia cu doi dintre coloranții organici, ftalocianină (Pc) și *meso*-tetrafenilporfină (TPP) (Figura 9).



Fig. 9 Formula structurală: a) ftalocianină [41]; b) *meso*-tetrafenilporfină [41].

Astfel, s-au obținut trei straturi sensibilizate, notate în funcție de colorantul folosit: TC_{Pc} , TC_{TPP} și respectiv, $\text{TC}_{\text{Pc/TPP}}$, obținute prin imersarea straturilor în soluții $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ de coloranți, și într-un amestec al soluțiilor de coloranți Pc/TPP în raport volumetric 1:1). O altă probă a fost lăsată intenționat nesensibilizată, ca etalon, TC (Figura 10).

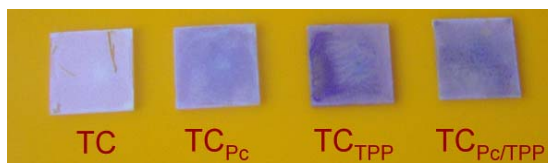


Fig. 10 Probele nanocompozit TiO_2/CdS : nesensibilizată (TC) și sensibilizată (TC_{Pc} , TC_{TPP} , $\text{TC}_{\text{Pc/TPP}}$).

Spectrele UV-VIS (Figura 11) pentru toate probele arată o deplasare spre vizibil a marginile benzilor de absorbție ale nanocompozitelor, ceea ce se reflectă și prin valorile mai scăzute ale energiei benzii interzise.

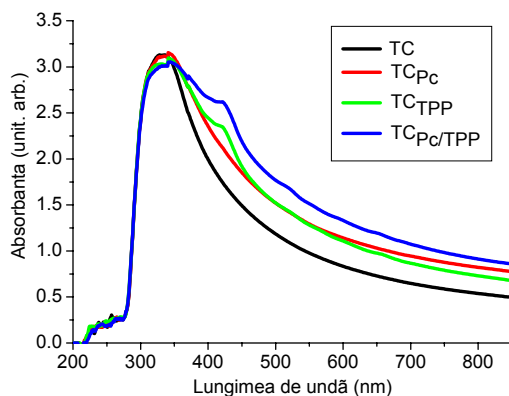


Fig. 11 Spectrele UV-VIS ale probelor TC, TC_{Pc} , TC_{TPP} and $\text{TC}_{\text{Pc/TPP}}$.

Valorile energiei benzii interzise pentru toate probele de nanocompozit, determinate din spectrele de absorbție UV-VIS prin extrapolare liniară, arată că valorile benzii energiei interzise (în tranziție directă) se găsesc între valoarea benzii interzise a TiO_2 (3,00-3,2 eV) și a CdS (2,4 eV) (Tabelul 3).

Tabelul 3. Valorile benzii interzise pentru probele investigate.

Denumirea probei	Energia benzii interzise (eV)
TC	2,96
TC_{Pc}	2,82
TC_{TPP}	2,73
$\text{TC}_{\text{Pc/TPP}}$	2,54

În spectrele de fluorescență ale probelor investigate nu se observă modificări evidente (Figura 12); fenomenul de stingere al fluorescenței în cazul nanocompozitelor sensibilizate este rezultat al adsorbției moleculelor de colorant pe suprafața stratului de nanocompozit.

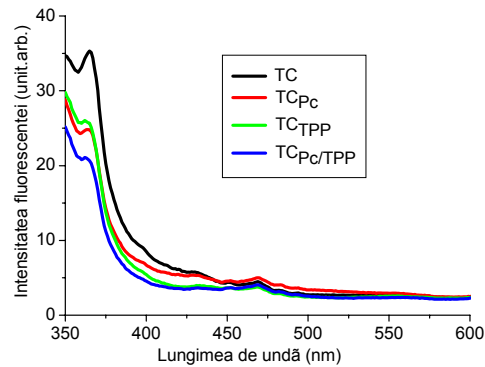


Fig. 12 Spectrele de emisie de fluorescență ale probelor TC, TC_{Pc} , TC_{TPP} și $\text{TC}_{\text{Pc/TPP}}$.

Difractogramele (Figura 13) probelor investigate arată coexistența fazelor TiO_2 -anatas, TiO_2 -rutil și CdS forma cubică, precum și prezența coloranților pe suprafața nanocompozitelor investigate datorită cristalizării acestora în urma evaporării solventului.

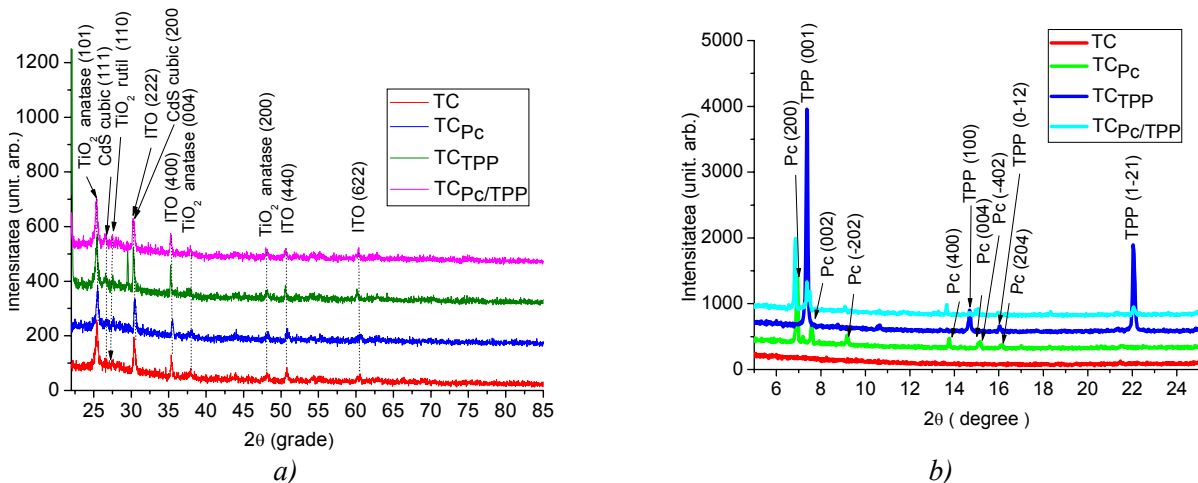


Fig. 13 Difractogramele probelor nanocompozit TiO_2/CdS pe domeniile: a) 25-85 2θ , și b) 5-25 2θ .

Spectroscopia IR a evidențiat benzi de absorbție caracteristice vibrațiilor legăturilor din moleculele de colorant (N-H, C=C, C=N, C₆H₆), și care apar și în spectrele de absorbție ale nanocompozitelor TiO₂/CdS sensibilizate, fapt ce dovedește adsorbția acestora pe suprafața nanocompozitelor (Figura 14).

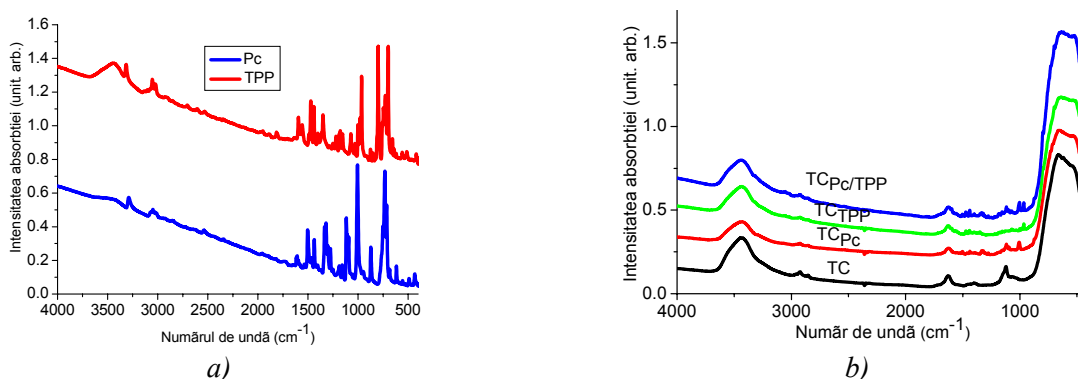


Fig. 14 Spectrele de absorbție IR ale: a) coloranților, și b) straturilor nanocompozit TiO₂/CdS.

Proprietățile fizico-chimice ale TiO₂, CdS și TiO₂/CdS nanocompozit determinate prin înregistrarea izotermelor de adsorbție-desorbție a N₂ arată că, suprafața specifică și volumul specific al porilor se situează între valorile obținute pentru pulberile comerciale, cu apariția unei mici fracțiuni de pori cu rază mai mică, probabil datorată pretratamentului de uscare prin înghețare al probelor (Tabelul 4).

Tabelul 4. Proprietăți fizico-chimice ale pulberilor TiO₂, CdS, TiO₂/CdS nanocompozit.

Denumirea probei	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul specific al porilor (cm ³ /g)	Raza porilor (Å)
TiO₂	42,3	0,05	20-250
CdS	55,4	0,13	75-225
TC (TiO₂/CdS)	48,7	0,07	100-225

Rezultatele obținute au demonstrat că eficiența fotocatalitică a nanocompozitelor TiO₂/CdS poate fi îmbunătățită prin formarea unui compozit foarte dispers prin utilizarea nanomaterialelor. Calitatea acestor compozite poate fi crescută printr-o separare eficientă a sarcinilor, o probabilitate diminuată de recombinație a perechilor electron-gol și o creștere a fotostabilității materialelor prin sensibilizarea acestora cu compuși care prezintă absorbție fonică intensă în domeniul vizibil al spectrului solar.

EFECTUL ALIZARINEI ȘI AL FLUORESCINEI ASUPRA FOTOACTIVITĂȚII STRATURILOR DE TiO₂ DOPATE CU Ni, Pt ȘI Ru

Modificarea materialelor oxidice pe bază de TiO₂ prin încorporarea metalelor Ni, Pt și Ru în rețeaua acestuia, precum și adsorbția moleculelor de alizarină și fluoresceină pe suprafața nanoparticulelor de oxid, a urmărit îmbunătățirea proprietăților fotoactive ale dioxidului de titan sub acțiunea luminii.

Materialele de start pentru prepararea dopanților Ni, Pt și Ru au fost: clorura de nichel hexahidratată, NiCl₂·6H₂O (Reactivul București, România), acidul hexacloroplatinic 8%, H₂PtCl₆ (Sigma-Aldrich, Germania) și clorura de ruteniu (III), RuCl₃ (Merck, Germania).

Structura coloranților alizarină și fluoresceină (Figura 16) utilizați la sensibilizarea materialelor pe bază de TiO₂ dopate cu Ni, Pt și Ru, sunt prezentați în figura 16.



Fig. 16 Sistemele structurale numerotate ale: a) alizarinei [42] și b) fluoresceinei [43].

Probele pe bază de TiO₂ obținute sunt reprezentate în Figura 17, fiecare dopant determinând un anumit colorit probelor de TiO₂: Ni²⁺ - culoare verde, Pt²⁺ - culoare maro, iar Ru³⁺ - culoare maro închis, probele de TiO₂ având culoare albă.



Fig. 17 Probele TiO₂ dopate cu Ni, Pt, Ru, nesensibilizate.

În final, s-au obținut trei straturi pe bază de TiO₂ (dopate cu Ni, Pt și Ru) și sensibilizate cu alizarină (A), precum și trei straturi dopate cu aceași ioni metalici, și sensibilizate cu fluoresceină (F) (Figura 18). O probă constând dintr-un strat de TiO₂ nedopat și nesensibilizat a fost folosită ca etalon.

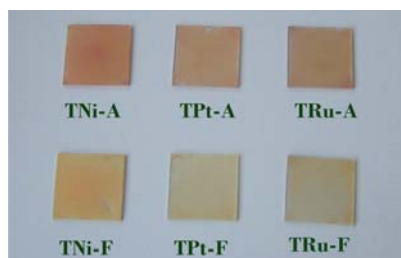


Fig. 18 Probele TiO₂ dopate cu Ni, Pt, Ru, și sensibilizate cu alizarină și fluoresceină.

Investigarea proprietăților optoelectronice prin spectroscopie UV-VIS (Figura 19) arată că stratul de TiO_2 dopat cu Ni prezintă o deplasare a absorbției spre vizibil, iar straturile de TiO_2 dopate cu Pt și Ru determină o deplasare spre roșu a absorbției în spectrul analizat probabil datorită unei concentrații prea mari a ionilor dopanți în structura TiO_2 .

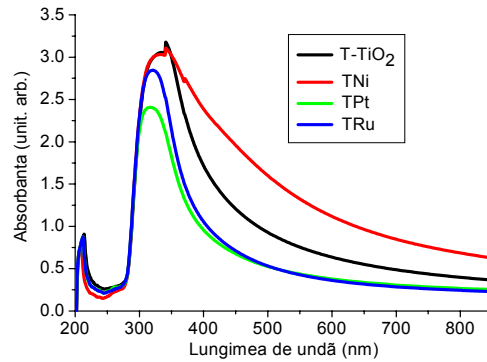


Fig. 19 Spectrele de absorbție UV-VIS ale probelor $T\text{-TiO}_2$, $T\text{Ni}$, $T\text{Pt}$ și respectiv, TRu .

În domeniul UV-VIS, efectul coloranților alizarină și fluoresceină asupra straturilor de TiO_2 dopate se traduce printr-o absorbție deplasată spre lungimi de undă mai mari. Dintre cei doi coloranți, alizarina determină un răspuns optic mai intens deplasat spre vizibil, probabil datorită unui proces de cuplare mai eficient dintre moleculele sale și TiO_2 (Figura 20).

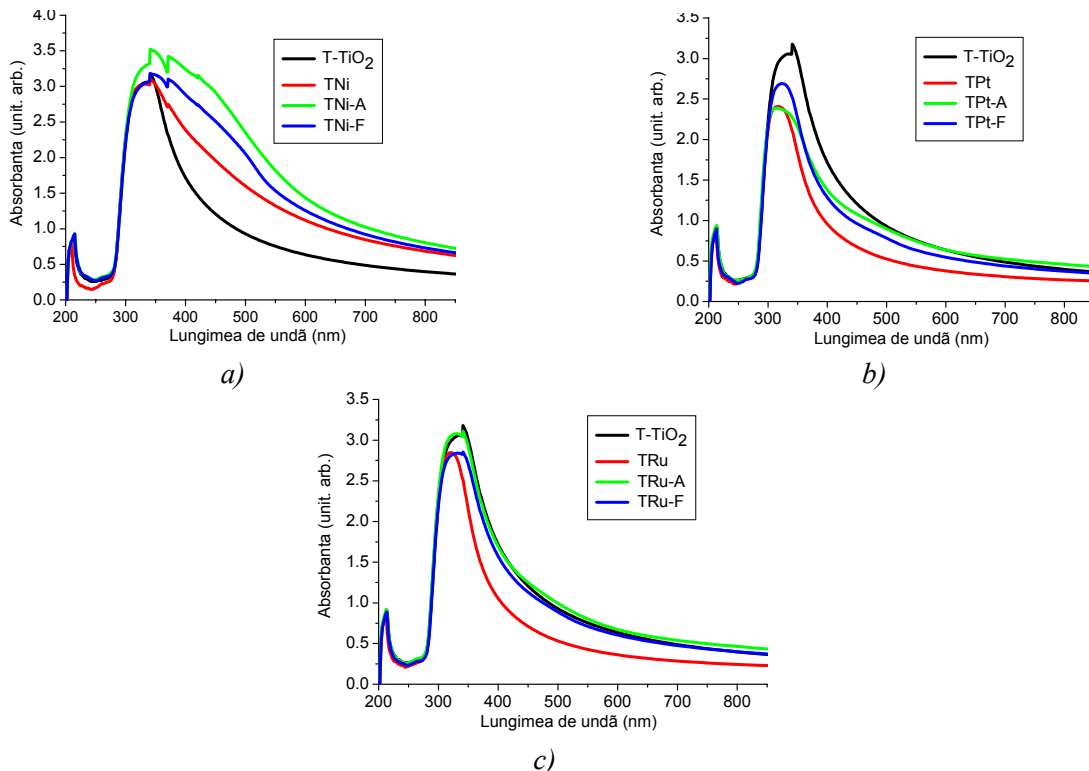


Fig. 20 Spectrele de absorbție UV-VIS ale probelor: a) $T\text{Ni}$, b) $T\text{Pt}$, și c) TRu , precum și a straturilor adiționale sensibilizate cu alizarină și fluoresceină, comparativ cu $T\text{-TiO}_2$.

Valorile E_g calculate din spectrele UV-VIS și folosind relația lui Tauc sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5. Valorile energiei benzii interzise pentru straturile de TiO_2 investigate.

Denumirea probei	E_g (eV)	Denumirea probei	E_g (eV)	Denumirea probei	E_g (eV)	Denumirea probei	E_g (eV)
T- TiO_2	3,07	TNi	2,70	TPt	3,14	TRu	3,15
		TNi-A	2,20	TPt-A	3,07	TRu-A	3,08
		TNi-F	2,35	TPt-F	3,10	TRu-F	3,11

Spectrele de emisie de fluorescență ale straturilor de TiO_2 nedopate, respectiv dopate prezintă forme similare (Figura 21). Spectrele de emisie de fotoluminescență ale straturilor de TiO_2 dopate și sensibilizate arată intensități de emisie în scădere față de proba etalon. Fenomenul de stingere al fluorescenței este determinat de tranziția electronilor din starea excitată a colorantului în banda de conducție a nanoparticulelor și reflectă un mare grad de asociere între moleculele de coloranți și TiO_2 [44, 45].

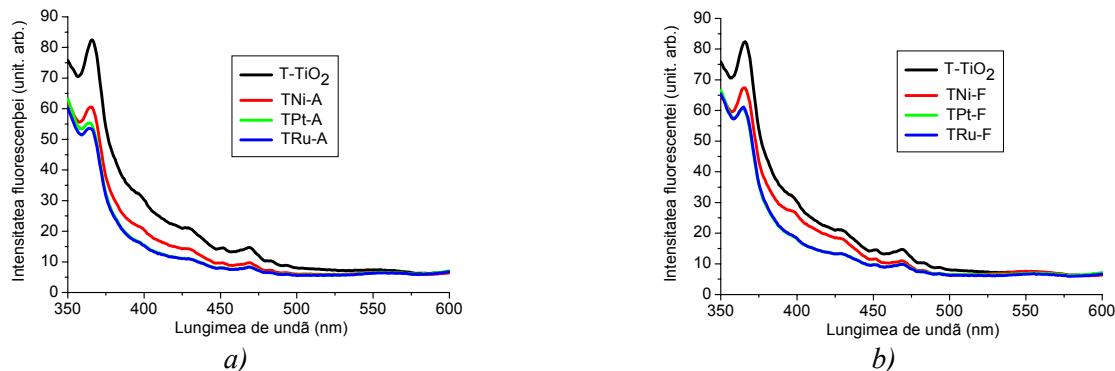


Fig. 21 Spectrele emisie de fluorescență ale straturilor de TiO_2 dopate cu Ni, Pt, Ru și sensibilizate: a) cu alizarină și respectiv, b) cu fluoresceină.

Difractogramele probelor investigate nu arată prezența maximelor de difracție care să afirme apariția unor forme cristaline ale oxizilor de nichel, platină sau ruteniu sau ale fazelor pure de metal ceea ce sugerează pătrunderea ionilor de dopanți în structura TiO_2 (Figura 22).

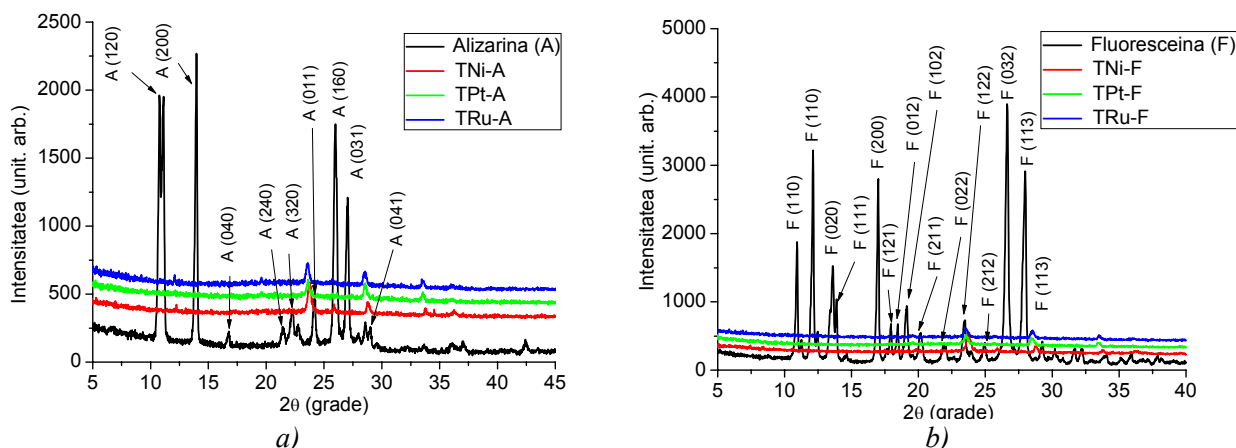


Fig. 22 Difractogramele straturilor de TiO_2 dopate (Ni, Pt, Ru) și sensibilizate cu: a) alizarină (A) și respectiv, b) fluoresceină (F).

Spectrele de absorbție IR pun în evidență prezența moleculelor de coloranți adsorbite pe suprafața straturilor pe bază de TiO₂ (Figura 23).

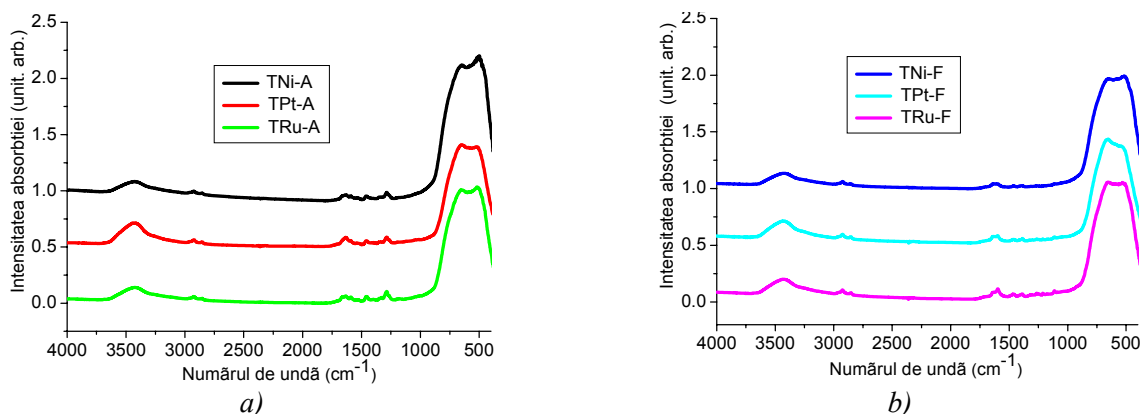


Fig. 23 Spectrele de absorbție IR ale straturilor de TiO₂ dopate cu Ni, Pt, Ru și sensibilizate cu: a) alizarină și b) fluoresceină.

Microscopia IR a evidențiat suprafețe relativ omogene ale straturilor de TiO₂ investigate, excepție făcând cele dopate cu Ni, pe suprafața cărora se observă apariția microfisurilor (Figura 24).

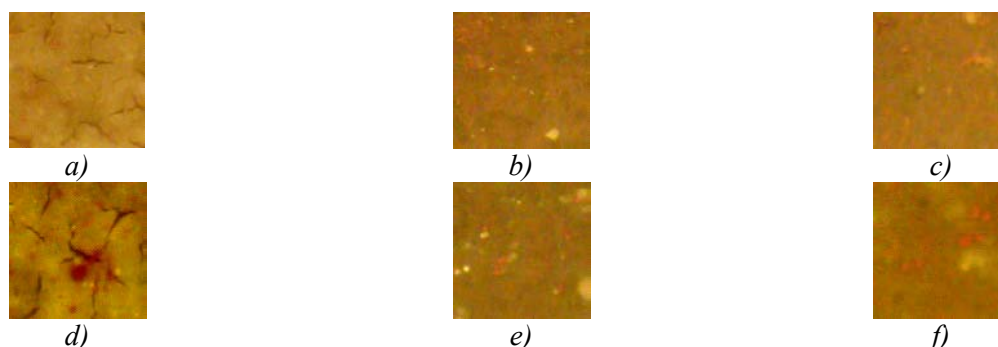


Fig. 24 Imaginile suprafețelor în microscopie IR-reflexie pentru probele: a) TNi-A, b) TPt-A, c) TRu-A, d) TNi-F, e) TPt-F și respectiv, f) TRu-F.

Suprafața specifică cât și volumul porilor determinate în urma înregistrării izotermelor de adsorbție-desorbție a N₂, nu diferă semnificativ pentru probele investigate (Tabelul 6), astfel încât dopanții se pare că nu influențează semnificativ suprafața activă și porozitatea materialelor preparate.

Tabelul 6. Proprietăți fizico-chimice ale materialelor pe bază de TiO₂.

Denumirea probei	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul specific al porilor (cm ³ /g)	Raza porilor (Å)
TiO₂ dopat cu Ni	45,94	0,102	140-220
TiO₂ dopat cu Pt	46,15	0,097	140-200
TiO₂ dopat cu Ru	45,39	0,092	120-220

Rezultatele investigațiilor arată că, materialele pe bază de TiO₂, în urma dopării cu ioni ai metalelor tranziționale, ca de asemenea și a sensibilizării cu alizarină și fluoresceină, posedă proprietăți optoelectronice optime pentru dezvoltarea unor sisteme oxidice eficiente în diferite procese fotoelectrocatalitice.

TESTAREA EFICIENȚEI SISTEMELOR OXIDICE PE BAZĂ DE DIOXID DE TITAN

O celulă solară de tip DSSC convențională este constituită dintr-un fotoelectrod pe bază de TiO_2 impregnat cu molecule de colorant, un electrod colector (de obicei, platină) și un electrolit introdus în spațiul dintre cei doi electrozi (uzual, un electrolit conținând cuplul redox iod-iodură). Astfel de celule s-au asamblat în scopul testării straturilor pe bază de TiO_2 obținute (Figura 25). De asemenea, în urma unor studii adiționale, contraelectrodul de Pt și gel polimer electrolitul au fost preparați pe baza unor metode proprii.



Fig. 25 Mostră de celulă solară asamblată conținând un electrod de TiO_2 fotosensibilizat, un contraelectrod de Pt și un electrolit pe bază de iod.

Înregistrarea caracteristicii $I = f(U)$ este una dintre metodele care permit evaluarea eficienței celulelor solare, factorul de umplere (FF) și randamentul celulei solare (η) fiind parametri de caracterizare ai performanței acesteia. Reprezentarea grafică a caracteristicii curent-tensiune a permis calcularea parametrilor funcționali: FF , factor de umplere și η , randamentul de conversie, rezultate care sunt prezentate în Tabelul 7.

Tabelul 7. Valorile FF și η pentru straturile de TiO_2 testate.

Denumirea probei	Descrierea stratului investigat	η (%)	FF (-)
TC	TiO_2 sensibilizat cu carmin (C)	1,99	0,43
TM	TiO_2 sensibilizat cu morin (M)	1,70	0,40
TMC	TiO_2 sensibilizat cu carmin/morin (C/M)	1,87	0,41
TC_{Pc}	TiO_2/CdS sensibilizat cu ftalocianină (Pc)	1,92	0,40
TC_{TPP}	TiO_2/CdS sensibilizat cu <i>meso</i> -tetrafenilporfină (TPP)	2,44	0,41
TC_{Pc/TPP}	TiO_2/CdS sensibilizat cu Pc/TPP	2,12	0,38
TNi-A	TiO_2 dopat cu Ni + sensibilizat cu alizarină	2,76	0,51
TPt-A	TiO_2 dopat cu Pt + sensibilizat cu alizarină	2,41	0,48
TRu-A	TiO_2 dopat cu Ru + sensibilizat cu alizarină	2,14	0,45
TNi-F	TiO_2 dopat cu Ni + sensibilizat cu fluoresceină	2,52	0,53
TPt-F	TiO_2 dopat cu Pt + sensibilizat cu fluoresceină	2,16	0,50
TRu-F	TiO_2 dopat cu Ru + sensibilizat cu fluoresceină	2,20	0,42

În urma măsurătorilor efectuate se observă că sistemele prezintă un efect fotovoltaic, dar randamentele de conversie sunt mai mici comparativ cu randamentele record raportate în literatură (peste 10%). Aceasta era de așteptat ținând seama că acești coloranți utilizați în experimentele realizate nu sunt adaptați în întregime acestui scop.

CONCLUZII FINALE

Defectele structurale ale rețelei de TiO₂ determină apariția unor centrii de recombinare rapidă între sarcinile fotogenerate sub acțiunea radiației luminoase, ceea ce conduce la reducerea concentrației de electroni și goluri, iar în consecință la diminuarea proprietăților sale fotoactive. În aceste studii s-a urmărit îndepărtarea acestui efect prin doparea, asocierea și sensibilizarea dioxidului de titan cu metale tranzitionale, semiconductori de bandă îngustă și respectiv, diferiți compuși organici fotosensibili, precum coloranții.

Efectele dopării, asocierii și sensibilizării depind de o serie de parametri, precum: tipul și concentrația ionilor dopanți sau a semiconductoarelor asociate, structura și concentrația coloranților organici, proprietățile fizico-chimice ale componentelor, metodele de preparare ale materialelor oxidice propuse.

Toate acestea concură la atingerea scopului final al experimentelor, și anume la creșterea eficienței de conversie a luminii în energie, în celulele fotovoltaice în care se utilizează fotoanodi pe bază de TiO₂ asociat cu alți semiconductori, dopat cu ioni ai metalelor tranzitionale sau cu nemetale, și/sau sensibilizat cu diferiți coloranți.

Informațiile privind proprietățile optoelectronice, morfo-structurale și mecanice ale straturilor pe bază de TiO₂ implicate în acest studiu, indică obținerea unor materiale cu potențial fotocatalitic, candidați eficienți în procese de descompunere a apei, degradare de poluanți din ape, celule solare sau dispozitive electrocromice etc.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. W.H. Suh, K.S. Suslick, G.D. Stucky, Y.-H. Suh, *Progress in Neurobiology* 87 (2009) 133-170
2. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4063-4104
3. H.C. Choi, Y.M. Jung, S.B. Kim, *Vibrational Spectroscopy* 37 (2005) 33-38
4. J.H. Noh, H.S. Jung, J.-K. Lee, J.-R. Kim, K.S. Hong, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2937-2940
5. Victor Chirea, *Nanocristale Semiconductoare și Aplicații* - Proiect de Diplomă, Universitatea Politehnică București, Facultatea de Electronică, Telecomunicații și Tehnologia Informației, Catedra de Telecomunicații, 2006, www.theory.nipne.ro/
6. Q. Zhang, G. Cao, *Nano Today* 6 (2011) 91-109
7. N.-L. Wu, M.-S. Lee, Z.-J. Pon, J.-Z. Hsu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 277-280
8. Y.C. Zhang, H.Y. Wu, M.C. Zhu, E.Q. Wang, D.X. Li, *Advanced Materials Research* 266 (2011) 55-58
9. M. Radecka, M. Rekas, A. Tenczek-Zajac, K. Zakrzewska, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 46-55
10. M. Kagata, Y. Abe, „Dielectric properties of sintered TiO₂ and TiO₂-WO₃ mixtures”, CARTS USA 2006, Digital Library, http://ecadigitallibrary.com/pdf/CARTS_06/7_3_swq

11. M.-K. Lee, H.-C. Lee, C.-M. Hsu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 10 (2007) 61-67
12. K. Karthik, S. Kesava Pandian, N. Victor Jaya, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6829-6833
13. K. Pomoni, A. Vomvas, Chr. Trapalis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4448-4457
14. M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8163-8170
15. Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga, *Chemical Physics* 339 (2007) 20-26
16. M.-J. Yoon, *Journal of the Chinese Chemical Society* 56 (2009) 449-454
17. N. F. Atta, H.M.A. Amin, M. W. Khalil, A. Galal, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 3316-3332
18. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177
19. B. Huber, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, *Thin Solid Films* 472 (2005) 114-124
20. http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html
21. ruby.colorado.edu
22. J. Jun, M. Dhayal, J.-H. Shin, J.-C. Kim, N. Getoff, *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 583-589
23. R.S. Mane, M.-Y. Yoon, H. Chung, S.-H. Han, *Solar Energy* 81 (2007) 290-293
24. E.G. Seebauer, M.C. Kratzer, „Charged semiconductor defects: Structure, thermo-dynamics and diffusion”, 2009, Springer-Verlag London Limited, ISBN 978-1-84882-058-6
25. F.M. Hossain, L. Sheppard, J. Nowotny, G.E. Murch, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 1820-1828
26. D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology* 19 (2008) 145605 (10 pag.), doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605
27. X. Li, Y. Cheng, L. Liu, J. Mu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 353 (2010) 226-231
28. S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler Jr., *Science* 297 (2002) 2243-2249
29. S. Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7385-7388
30. P. Supphasirongjaroen, P. Praserttham, J. Panpranot, D. Na-Ranong, O. Mekasuwandumrong, *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 622-627
31. Y. Yang, H. Zhong, C. Tian, *Research on Chemical Intermediates* 37 (2010) 91-102
32. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401-425
33. A. Zaleska, *Recent Patents on Engineering* 2 (2008) 157-164
34. A. Huijser, T. J. Savenije, L. D.A. Siebbeles, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 208-213
35. A. Kathiravan, R. Renganathan, *Journal of Colloid and Interface Science* 331 (2009) 401-407
36. H. Karaca, S. Sezer, C. Tanyeli, *Dyes and Pigments* 90 (2011) 100-105
37. Y. Chen, D.D. Dionysiou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 73-82
38. C. Li, Y. Lin, X. Li, Z. Wang, Y. Ma, X. Zhou, S. Feng, X. Xiao, *Chinese Science Bulletin* 50 (2005) 1449-1452
39. H. Kunkely, A. Vogler, *Inorganic Chemistry Communications* 14 (2011) 1153-1155
40. Q. K. Panhwar, S. Memon, M.I. Bhangar, *Journal of Molecular Structure* 967 (2010) 47-53
41. www.sigmaaldrich.com
42. B.S. Siddiqui, F.A. Sattar, F. Ahmad, S. Begum, *Archives of Pharmacal Research* 30 (2007) 919-923
43. J.C. Castro, *Rosamine and fluorescein derivatives as donors/acceptors for "Through-Bond" energy transfer cassettes - A Master of Science Thesis - California State University, San Bernardino*, 2009, <https://repository.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/ETD-TAMU-2009-127574/>
44. R. Huber, S. Spörlein, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 8995-9003
45. D.E. Mekkawi, M.S.A. Abdel-Mottaleb, *International Journal of Photoenergy* 7 (2005) 95-101

Publicații ISI

1. **The Influence of TiO₂ Content in Preparation of ITO/TiO₂ Nanostructured Films** - Marcela-Corina Rosu, Ramona-Crina Suci, Simina Dreve, T.D. Silipas, I. Bratu, E. Indrea, *Revue Roumaine de Chimie*, 2011, 56(6), 601-605
2. **Phtalocyanine and meso-tetraphenylporphine effects on TiO₂/CdS nanocomposites photoactivity** M.C. Rosu, R.C. Suci, M.D. Lazar, I. Bratu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, 13(12-13), 1345-1351
3. **TiO₂ Thin Films Prepared by Spin Coating Technique** - Ramona-Crina Suci, Marcela-Corina Rosu, T.D. Silipas, Al.R. Biris, I. Bratu, E. Indrea, *Revue Roumaine de Chimie*, 2011, 56(6), 607-612
4. **Rietveld Analysis of Nanocrystalline Titania Prepared by Sol-Gel Method** – E. Indrea, Ramona-Crina Suci, Marcela-Corina Rosu, T.D. Silipas, *Revue Roumaine de Chimie*, 2011, 56(6), 613-618
5. **Rietveld Refinement of Powder X-Ray Diffraction of Nanocrystalline Noble Metals – Tungsten Trioxide** – E. Indrea, Ecaterina Bica, Elisabeth-Jeanne Popovici, Ramona-Crina Suci, Marcela-Corina Rosu, T.D. Silipas, *Revue Roumaine de Chimie*, 2011, 56(6), 589-593
6. **Fe₂O₃-TiO₂ Thin Films** – RC Suci, MC Rosu, SV Dreve, TD Silipas, E Indrea, V Popescu, G Popescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, February, 2011, 10(2), 187-192, ISSN 1582-9596
7. **The Influence of PEG/PPPG (Polyethylene Glycol/ Polypropylene Glycol) and of the Annealing Temperature on Catalytic Activity of TiO₂ Photoanodes** - M. C. Rosu, R. C. Suci, S. V. Dreve, , T.D. Silipas, I. Bratu, E. Indrea, *In Press, Revue Roumaine de Chimie*

Publicații BDI/B+

1. **A Spectroscopic Study of Dyes Decomposition by Irradiated Nanocrystalline TiO₂** – Marcela-Corina Rosu, Ramona-Crina Suci, Irina Kasco, Simina-Virginia Dreve, E. Indrea, T.D. Silipas, *Journal of Physics: Conference Series* 182 (2009) 012078
2. **TiO₂-based Systems for Photoelectro-Chemical Generation of Solar Hydrogen** - D.T. Silipas, E. Indrea, Simina Dreve, Ramona-Crina, Marcela-Corina Rosu, Virginia Danciu, Veronica Cosoveanu, Violeta Popescu, *Journal of Physics: Conference Series* 182 (2009) 012055
3. **A Photoelectrochemical Cell for the Study of the Photo-Sensitive Materials used in Solar – Hydrogen Energy** – P. Ardelean, E. Indrea, T.D. Silipas, C. Ardelean, Gh. Mihailescu, Ramona-Crina Suci, Simina Dreve, Z. Moldovan, Marcela-Corina Rosu, *Journal of Physics: Conference Series* 182 (2009) 012046
4. **Structural Characterization of Binary SiO₂/TiO₂ Nanoparticle Aerogels by X-Ray Scattering** - E Indrea, Anca Peter, D.T. Silipas, Simina Dreve, Ramona-Crina Suci, Marcela-Corina Rosu, Virginia Danciu, Veronica Cosoveanu, *Journal of Physics: Conference Series* 182 (2009) 012066
5. **Preparation and Characterization of TiO₂/CdS Layers as Potential Photo-Electrocatalytic Materials** - Marcela-Corina Rosu, Ramona-Crina Suci, Simina-Virginia Dreve, Ioan Bratu, Teofil-Danut Silipas, Emil Indrea, *Brain. Broad Research in Artificial Intelligence and Neuroscience, Special Issue on Advances in Applied Sciences*, 1 (2010), 109-117, ISSN 2067-3957

6. **Nanostructured TiO₂ sensitized with porphyrins for solar water-splitting** - Marcela- Corina Rosu, Ramona-Crina Suci, Simina Dreve, T.D. Silipas, I.Bratu and E. Indrea, *Air and Water Components of the Environment*, Cluj University Press, 373-378, ISSN: 2067-743X

Lista de lucrări trimise spre publicare

1. **TiO₂/methylcellulose nanocomposite films for photocatalytic applications** – M.C. Rosu, R.C. Suci, S.V. Dreve, T.D. Silipas, I.Bratu, E. Indrea, *spre publicare AIP Conference Proceedings*
2. **The study of the photosensitive materials used in solar-hydrogen energy by a versatile photoelectrochemical cell** – P. Ardelean, E. Indrea, C. Ardelean, Gh. Mihailescu, Z. Balasz, T.D. Silipas, Z. Moldovan, R.C. Suci, S.V. Dreve, M.C. Rosu, *spre publicare AIP Conference Proceedings*
3. **TiO₂ thin film deposition by chemical methods** – R.C. Suci, M.C. Rosu, I. Marian, P. Pascuta, T.D. Silipas, C. Varodi, A. Popa, M. Mihet, A.R. Biris, I. Bratu, E. Indrea, *spre publicare AIP Conference Proceedings*

Participări la proiecte naționale

1. CEEX-MENER nr. 710/24.07.06 – **”Producerea hidrogenului pe cale fotoelectrolitică”** - HIDROSOL, director proiect: dr. Emil Indrea (INCDTIM, Cluj-Napoca)
2. CEEX-VIASAN nr. 102/01.08.06 – **”Biocompozite cu porfirine cu aplicabilitate în terapia fotodinamică a tumorilor maligne cutanate”** – PORFIDERM, director proiect: dr. Simina-Virginia Dreve (INCDTIM, Cluj-Napoca)
3. Program PN II nr. 71-122/2007 – **”Materiale oxidice micro- și nanostructurate cu cromatică luminescentă controlată pentru dispozitive de iluminat”** – MAMINAL, director proiect: dr. Laura Mureșan (UBB-ICRR, Cluj-Napoca), responsabil proiect: dr. Emil Indrea (INCDTIM, Cluj-Napoca)
4. Program PN II nr. 3322/2008 – **”Producerea fotocatalitică a hidrogenului cu ajutorul energiei solare utilizând deșeuri industriale sulfuroase (H₂S și SO₂)”** – H₂SOLAR, director proiect: dr. Terezia Nyari (Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara), responsabil proiect: Dr. Emil Indrea (INCDTIM, Cluj-Napoca)
5. Proiect PN II nr.79-190/2008 – **”Biocompozite armate cu hidroxiapatită utilizate în terapia endodontică”** – ENDODENT, director proiect: dr. Marioara Moldovan (UBB-ICRR, Cluj-Napoca), responsabil proiect: dr. Simina Dreve (INCDTIM, Cluj-Napoca)
6. Proiect PN II 92-095/2008 – **”Metode moderne de investigare, autentificare, conservare și punere în valoare a icoanelor din patrimoniul muzeului etnografic al Transilvaniei”** – CONSICON , director proiect: dr. Zaharie Moldovan (INCDTIM, Cluj-Napoca)
7. Proiect Nucleu PN 09-44N 02-01 – **„Sisteme supramoleculare de încapsulare și cedare controlată de principii bioactive”**, responsabil temă: dr. Ioan Bratu (INCDTIM, Cluj-Napoca)
8. Proiect Nucleu PN 09-44N 02-06 – **”Determinarea structurii locale a sistemelor oxidice puternic dezordonate cu aplicații în fotocataliză”**, responsabil temă: dr. Emil Indrea (INCDTIM, Cluj-Napoca).