

**ELECTROCHIMIE APLICATĂ ÎN ȘTIINȚA MATERIALELOR
ȘI STUDII DE INTERFAȚĂ**

Cuprins

Abrevieri	2
A. Rezumat	10
B. Cariera profesională	13
B.1. Realizări științifice și profesionale	
Direcția de cercetare 1 - <i>electrochimie aplicată și știința materialelor</i>	
CAPITOLUL 1. Acoperiri metalice compozite ca suprafețe avansate funcționale	
1.1	State-of-art 16
1.2	Introducere în obținerea de acoperiri metalice compozite (AMC) și factori de influență 18
1.3	Realizări științifice referitoare la AMC 21
1.4	Studii electrochimice pentru AMC 23
1.4.1	Optimizarea condițiilor de obținere pentru AMC 23
1.4.1.1	Natura electrolitului utilizat 24
1.4.1.2	Natura și dimensiunea fazei disperse (FD), a oxizilor utilizați în electrolit 26
1.4.1.3	Efectul concentrației FD adăugată în baia electrolitică 28
1.4.1.4	Influența aditivilor în baia electrolitică 30
1.4.2	Parametrii electrolizei pentru electroco-depunere 30
1.5	Caracterizarea morfologică și structurală a AMC 32
1.6	Evaluarea comportării la coroziune la AMC 34
1.7	Proprietăți mecanice (microduritate, rugozitate) la AMC 36
1.8	Realizări științifice referitoare la suprafețele funcționale biocompatibile (SFB) 39
1.9	Studii electrochimice și caracteristici ale unor SFB 40
1.10	Contribuții profesionale 44
1.11	Concluzii 47
CAPITOLUL 2. Cercetări exploratorii pentru noi materiale avansate	
2.1	Introducere 49
2.2	Realizări științifice pentru electrodepunerea de nanofire de nichel 50

2.2.1	Studiul electroliților pentru sintetizarea de alumina poroasă prin metoda de anodizare (AAO)	51
2.2.2	Selectarea și optimizarea electroliților adecvați pentru depunerea electrochimică de nanofire de nichel în structura de AAO	56
2.2.2.1	Studii electrochimice pentru electrodepuneri de nichel din electrolitul Watts	57
2.2.2.2	Explorarea de tehnici noi de electrodepunere din electrolitul tip sulfamat	60
2.2.3	Contribuții profesionale	63
2.3	Concluzii	64

Direcția de cercetare 2 - *studii la interfața metal/biocid*

CAPITOLUL 3. Impactul funcționalizării suprafețelor de inox la medii biologice și acțiunea microorganismelor

3.1	Introducere	66
3.2	Realizări științifice privind impactul microorganismelor pe suprafețe de inox	68
3.2.1	Studii de imagistică a suprafețelor metalice de inox privind expunerea la atacul microorganismelor și al substanțelor de dezinfecție	69
3.2.2	Studii electrochimice pentru suprafețe de inox la interfața cu mediul biologic divers și substanțe de dezinfecție	73
3.3	Contribuții profesionale	78
3.4	Concluzii	80

Direcția de cercetare 3 – *studii interdisciplinare*

CAPITOLUL 4. Cercetări interdisciplinare

4.1	Contribuții științifice la realizarea de hârtii securizate	83
4.2	Contribuții la realizarea microfiltrării prin noi compozite fibroase și caracterizarea filtratelor	85
4.3	Studiul unor aplicații pentru lichide ionice protice (PILS)	89
4.4	Studiul unor factori de mediu pentru obiecte de patrimoniu	93
4.5	Studii aplicative de poluare chimică a mediului	94

Concluzii finale

B.2. Planuri de evoluție și dezvoltare a carierei

B.2.1.	În plan științific	97
B.2.2.	În plan academic (Direcții de predare/aplicații practice)	100

B.2.3. Moduri de acțiune vizate pentru punerea în practică a acestora	101
B.3. Referințe bibliografice	102
C. Anexe 1-4	113

Table of Contents

Abbreviations	2
A. Abstract	10
B. Professional career	13
B.1. Scientific and professional achievements	
<i>Research direction 1 - applied electrochemistry and materials science</i>	
CHAPTER 1. Metallic Composite as Advanced Functional Surfaces	
1.1	State-of-art 16
1.2	Introduction to obtain composite metallic coatings (CMC) and influencing factors 18
1.3	Scientific achievements on CMC 21
1.4	Electrochemical studies for CMC 23
1.4.1	Optimizing conditions for obtaining of CMC 23
1.4.1.1	Nature electrolyte used 24
1.4.1.2	The nature and size of the dispersed phase (DP), oxides used in electrolyte 26
1.4.1.3	The effect of DP's concentration added in electrolyte bath 28
1.4.1.4	The influence of additives in the electrolytic bath 30
1.4.2	Electrolysis parameters for electrodeposition 30
1.5	Morphological and structural characterization of CMC 32
1.6	Corrosion behaviour of CMC 34
1.7	Proprietăți mecanice (microduritate, rugozitate) at CMC 36
1.8	Scientific achievements on functional surfaces biocompatible (FSB) 39
1.9	Electrochemical studies and characteristics of FSB 40
1.10	Professional contributions 44
1.11	Conclusion 47
CHAPTER 2. Exploratory Research for New Advanced Materials	
2.1	Introduction 49
2.2.	Scientific achievements for electrodeposition of nickel nanowires 50
2.2.1	The study of the electrolyties for preparation of porous alumina by anodization 51

(AAO)	
2.2.2	Selection and optimization of electrolyte suitable for electrochemical deposition of nickel nanowires in AAO structure 56
2.2.2.1	Electrochemical studies for nickel electrodeposition from Watts electrolyte 57
2.2.2.2	Exploring new techniques electrodeposition from sulfamate electrolyte 60
2.2.3	Professional contributions 63
2.3	Conclusion 64

Research direction 2 - *metal/biocid interface studies*

CHAPTER 3. Surfaces Functionalization Impact of Stainless on Biological Environments and Microorganisms

3.1	Introduction 66
3.2	Scientific achievements on the impact of microorganisms on stainless steel surfaces 68
3.2.1	Imaging studies of the metal surfaces corrosion on exposure to attack of the microorganisms and disinfection substances 69
3.2.2	Electrochemical studies for stainless steel surfaces to interface with diverse biological environment and disinfection substances 73
3.3	Professional contributions 78
3.4	Conclusion 80

Research direction 3 - *interdisciplinary studies*

CHAPTER 4. Interdisciplinary Research

4.1	Scientific contributions to the achievement of security paper 81
4.2	Contributions to achieve of new composite fiber microfiltration and filtrates characterization 83
4.3	Study of some applications for protic ionic liquids (PILs) 85
4.4	The study of environmental factors heritage objects 89
4.5	Applied studies of chemical pollution of the environment 93

Final Conclusions

B.2. Development plans and career development

B.2.1.	In scientific plan 97
B.2.2.	In academic plan (Directions teaching / practical applications) 100

B.2.3. Modes of action concerned to implement them	101
B.3. Bibliographical References	102
C. Annexes 1-4	113

REZUMAT

Lucrarea de abilitare prezintă abordează o tematică actuală și modernă și include sintetic cele mai importante realizări științifice ale cercetării efectuate în ultimii 15 ani. Teza este structurată în patru capitole ce prezintă competențele științifice și profesionale relevante pentru formarea personală ca cercetător în trei direcții majore:

Direcția 1 de cercetare - electrochimie aplicată și știința materialelor cu o incursiune succintă privind *(i) acoperirile metalice compozite (AMC)* cu oxizi ceramici ca materiale avansate și respectiv *(ii) suprafețele funcționale biocompatibile (SFB)* ce aduc îmbunătățiri funcționale suprafețelor metalice (*Capitolul 1*), precum și o incursiune exploratorie de progrese noi în abordarea nanoștiinței prin cercetări pentru *(iii) obținerea de materiale avansate, respectiv nanofire de nichel (Capitolul 2)*.

Această direcție de cercetare este o continuare a temei din teza de doctorat, lucrarea ce s-a înscris printre cercetările ca și noutate de la universitatea noastră, UDJG, referitor la acoperirile compozite obținute prin electrocodepunere în matrice de cobalt și cu oxizi lantanidici, utilizați drept faze disperse, fiind a doua teză în domeniu la disciplina *științe inginerești*, susținută în anul 1999.

Conceptul de cercetare dezvoltat pentru acoperirile compozite metalice (AMC) s-a bazat pe faptul că prin includerea de particule de fază dispersă (FD), proprietățile funcționale ale matricelor metalice și aliajelor pot fi îmbunătățite (structural, mecanic și coroziv, tribocoroziv etc.), responsabile de acestea fiind includerea de FD în matricea metalică, iar efectul benefic depinde de natura și dimensiunea fazei disperse, concentrația FD din electrolit, modul și gradul de includere, natura electrolitului, timpul de electroliză, temperatura, agitarea electrolitului, influența aditivilor etc.

Studiile dezvoltate ulterior în grupul nostru de cercetare, finalizate în câteva teze de doctorat în tematică și cu instituții partenere din Germania și Italia s-au axat pe studiul proceselor electrochimice de codepunere ale particulelor de FD (micro și nanodimensiune) insolubile în diferite matrici metalice: nichel, cupru (și metoda chimică), cobalt, zinc, argint (precum și sinteză electroforetică), precum și de aliaje (Ni-Co, Fe-Zn) pentru obținerea de noi straturi compozite metalice cu proprietăți funcționale distincte.

Rezultatele științifice s-au concretizat prin articole publicate privind depunerile chimice

și electrochimice pentru AMC și SFB, prin investigarea codepunerilor cu particule de faze disperse (oxizi, oxizi ceramici, hidroxiapatită, nanodiamant, SiC, Mo etc.); cercetări privind efectul dimensiunii particulelor (la scara macro și nanometrică); aspecte structurale prin tehnici moderne de investigare (SEM, AFM, TEM); caracteristici funcționale precum proprietăți mecanice (microduritate, rugozitate) și corozive (rezistență de polarizare), dar și contribuții științifice pentru electroactivitatea unor sisteme biocompatibile.

O direcție de cercetare exploratorie a urmărit *obținerea și caracterizarea nanofirelor de nichel* electrodepuse în structuri nanoporoase de nanocelule anodizate de oxid de aluminiu poroasă (AAO), prin cercetări ale grupului nostru cu o instituție colaboratoare din Italia. Cercetarea a urmărit identificarea factorilor de influență pentru electrodepunerea de nanofire de nichel, stabilirea electrolitului operațional și al parametrilor de electrodepunere din electroliți diferiți (Watts și sulfamat). Straturile obținute au fost studiate micro și nanostructural, pentru evaluarea unor caracteristici chimico - funcționale și magnetice, rezultatele fiind publicate.

S-au studiat aspecte experimentale, folosind tehnica electrodepunerii clasice și tehnicile de investigare pentru caracterizarea morfologică și structurală (SEM, XRD, EDX), mecanică și magnetică pentru nanofire de nichel din AAO.

Direcția 2 de cercetare - studii de interfață metal/biocid pentru tehnici de dezinfectie a suprafețelor metalice de inox (*Capitolul 3*) pentru sistemul complex de *biocid - fungi – electrod* prezintă sintetic câteva rezultate obținute privind o activitate complexă de cercetare pentru a stabili o conexiune între domeniile materialelor avansate, plecând de la chimie la nanoștiință, și bioprocese, în legătură strânsă cu explicarea fenomenelor care au loc la interfața solid/lichid, pentru suprafețe folosite în diverse scopuri industriale și medicale.

S-au realizat studii privind expunerea suprafețelor de inox austenitic (AISI 304-316L) la contactul cu microorganismele, al fungilor, precum și al substanțelor de dezinfectie utilizate în industria produselor alimentare. Prin studiile de imagistică (SEM) a suprafețelor metalice la atacul micorganismelor și al substanțelor de dezinfectie s-au stabilit caracteristici specifice unor efecte sinergice. Prin simularea coroziei în studiile electrochimice (tehnica polarizării liniare LP) și prin microscopie de forță atomică (AFM) s-a stabilit că oțelul AISI 304-316L este mai susceptibil la degradare în amestecuri mixte formate din soluții biocide și fungi decât doar în soluții biocide. Succesul dezvoltării acestor cercetări se explică prin necesitatea de explicare a unor fenomene complexe în obținerea de informații valoroase și utile pentru suprafețe durabile și

inteligente, care să contribuie la securitatea protecției microbiologice pentru produsele alimentare, produsele de larg consum, sau cu extindere la produse pentru sectorul medical dar și la reducerea de biocide în procesele de producție.

Direcția 3 de cercetare - studii interdisciplinare conexe (Capitolul 4) pentru o cercetare relevantă s-a axat pe următoarele obiective majore: tehnici de securizare a hârtiilor cu aplicații speciale (*Capitolul 4.1*); studii ale microfiltrării lichidelor alimentare (*Capitolul 4.2*); explorarea unui studiu aplicativ pentru lichide ionice protice (*Capitolul 4.3*); studiu cu impact de mediu, respectiv protejarea unor obiecte de patrimoniu (*Capitolul 4.4*).

Prin direcțiile de cercetare științifice abordate (materiale avansate și interdisciplinare) și prin valorificarea rezultatelor relevante, se poate concluziona că mi-am configurat un domeniu științific bine conturat, conex ingineriei materialelor, de interes fundamental dar și practic, ancorat cu preocupări moderne ale micro și nanotehnologiilor prin aplicarea tehnicilor electrochimice de obținere și de investigare, precum și în studii multidisciplinare.

Strategia de dezvoltare a carierei, pe baza experienței acumulate se va focaliza în primul rând pentru dezvoltarea abilităților de cercetător pasionat în alte provocări, cum ar fi obținerea și caracterizarea de noi molecule de complecși metalici ai lantanidelor cu liganzi N - heterociclici, pentru aplicații farmaceutice și biomedicale și realizarea de biosenzori (suprafețe biofuncționale), iar o altă direcție se va orienta către hârtiile bioactive, precum și în studii electrochimice la interfața metal / microorganisme și ambalaj (hârtie, polimer, aliaj) - aliment.

**ELECTROCHEMISTRY APPLIED ON MATERIALS SCIENCE
AND INTERFACE STUDIES**

ABSTRACT

The habilitation thesis addresses a current and modern theme which includes the most important scientific realizations made in the last 15 years. The thesis is structured in four chapters which present the scientific and professional competences relevant for the personal development as researcher in three major directions.

First direction of research – *applied electrochemistry and material science* with a short incursion regarding **(i)** the *composite metallic coatings (CMC)* like advanced materials, metallic composites with ceramic oxides, as well as **(ii)** *biocompatible functional surfaces (BFC)* which bring functional upgrade of the metallic surfaces (*Chapter 1*), as well as an exploratory foray of new progress in nanoscience through research approach to **(iii)** obtaining *advanced materials*, for example *nanowires of nickel (Chapter 2)*.

This line of research is a follow-up of the theme from the doctoral thesis work that was included among the initial investigations as the novelty of our university, UDJG, concerning of the composites coatings obtained by electrocodeposition matrix of cobalt oxide lanthanide used as the dispersed phase, being the second theses in the engineering sciences field, held in 1999.

The research concept developed for composite metal coatings (CMC) was based on the fact that by including dispersed phase (DF), the functional properties of metallic alloys matrices can be improved (structural, mechanical and corrosive, tribocorrosive etc.) caused by being the inclusion of DF in the metal matrix, and the beneficial effect depends on the nature and size of the disperse phase, the concentration of DF in the electrolyte, the manner and degree of inclusion, the nature of the electrolyte during the electrolysis, the temperature, the stirring of the electrolyte, the influence of additives etc.

The studies further developed in our research group completed some doctoral theses in thematic and with partner institutions from Germany and Italy that have focused on the study of electrochemical processes of co-deposition of particles DF (micro and nanodimesion) insoluble matrices metal: nickel, copper (and chemical method), cobalt, zinc, silver (as well as synthetic

electrophoresis), and alloy (Ni - Co, Fe - Zn) to obtain new composite metal layers with distinct functional properties.

The scientific results were published by articles concerning deposits resulted in chemical and electrochemical for CMC and BFC, investigating co-deposition of the dispersed phase particles (oxides, ceramic oxides, hidrooxyapatite, nanodiamonds, SiC , Mo etc.); research on the effect of particles size (macro and nano -scale); structural issues in modern investigation techniques (SEM, AFM, TEM); functionality like mechanical properties (microhardness, roughness) and corrosive (polarization resistance) as well as scientific contributions to electroactivity to the biocompatible systems .

A steering exploratory research was aimed at obtaining and characterization of electrodeposited *nickel nanowires* in nanoporous structure of nanocelules anodized aluminium oxide porous (AAO) by our research group with a collaborating institution from Italy. The research aimed to identify factors influencing the electrodeposition of nickel nanowires establishes operational electrolyte and electrodeposition parameters of different electrolytes (Watts and sulfamate). The micro and nanostructures of the layers obtained were studied for evaluation of chemical characteristics - functional magnetic results are published.

Experimental aspects were studied using conventional electroplating technique and investigation techniques for structural and morphological characterization (SEM, XRD, EDX), mechanical and magnetic nickel nanowires AAO.

Second direction of research - relevant experience in *interface studies* of disinfection techniques of the steel metal surfaces (*Chapter 3*) for *biocidal complex system - fungi - electrode* summarizes some results obtained on a complex research activity to establish a connection between the fields of advanced materials starting from chemistry to nanoscience, and bioprocesses in close connection with the explanation of the phenomena occurring at the interface of solid / liquid surfaces used in various industrial and medical purposes .

Studies were made on exposed surfaces of austenitic stainless steel (AISI 304-316L) in contact with microorganisms, fungi and disinfection substances used in the food industry. By imaging studies (SEM) microorganisms attack of metal surfaces was vizualesed and disinfection substances were established with characteristic synergistic effects. By simulating electrochemical corrosion studies (linear polarization technique LP) and atomic force microscopy (AFM) it has

been established that 304-316L AISI steel is more susceptible to degradation inextricably mixed solution consisting of biocides and biocidal fungi than just solutions.

Successful development of this research is explained by the need to explain complex phenomena in obtaining valuable information and useful for durable surfaces and smart, to contribute to the security protection microbiological for food, consumer products, and expanding product sector reduce medical and biocides in production processes.

Third direction of research - related *interdisciplinary studies* (*Chapter 4*) for relevant research focused on the following major objectives: securing techniques papers for special applications (*Chapter 4.1*); microfiltration studies of ionic liquid for food (*Chapter 4.2*); explore study application for protic ionic liquids (*Chapter 4.3*); environmental impact study - protection of heritage objects (*Chapter 4.4*).

The directions of scientific research addressed (advanced materials and interdisciplinary) and by making relevant results, we can conclude that I set up a scientific contoured, related engineering materials, of fundamental and practical interest anchored concerned with modern micro - and nanotechnologies by applying electrochemical techniques for obtaining and investigation, as well as multidisciplinary studies.

The strategy of career development based on experience will focus primarily on obtaining and characterization of new molecules of metal complexes of lanthanides with N heterocyclic ligand with pharmaceutical applications and biomedical, the development of biosensors (biofunctional surfaces), and a new direction will focus bioactive papers and studies by electrochemical interface metal / microorganisms and bioactive packaging (paper, polymer alloys) - food.