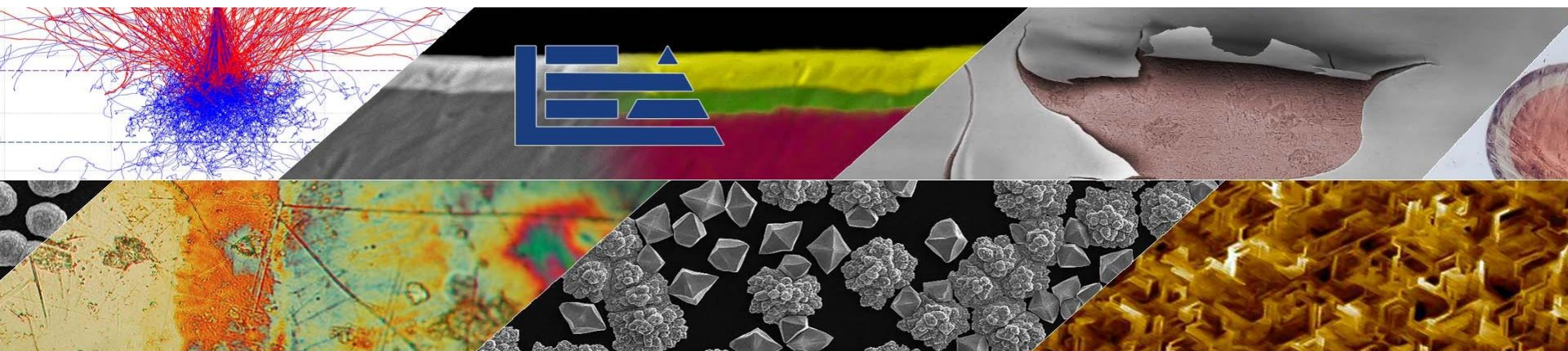


"Sostenibilità, impatto ambientale e innovazione nelle industrie galvaniche"



LEA – Laboratorio di Elettrochimica Applicata



Prof. Massimo Innocenti

m.innocenti@unifi.it ; website address: <https://www.lea.unifi.it/>

Department of Chemistry, University of Florence, via della Lastruccia 3, 50019,
Sesto Fiorentino (FI), Italy



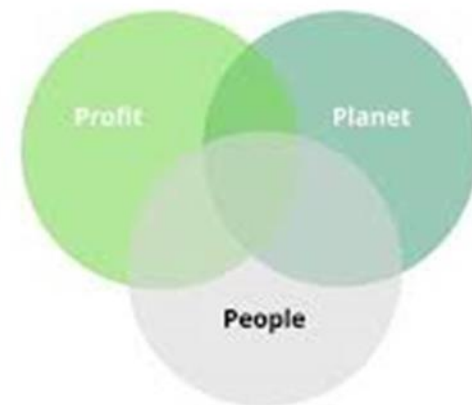
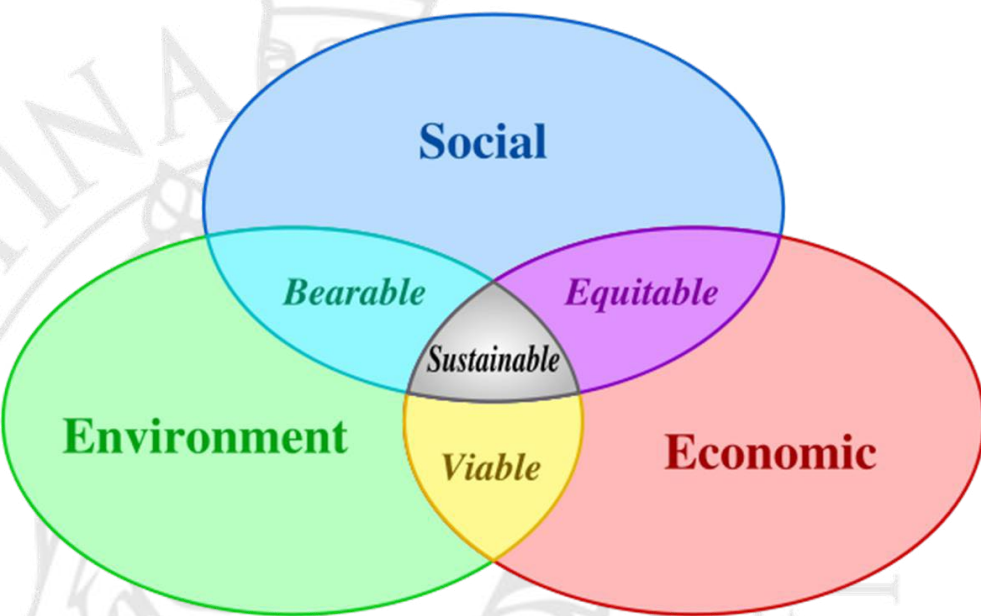
Galvanica

Ottieni energia
da una reazione
chimica:
Esempio: pila

Elettrodeposizione

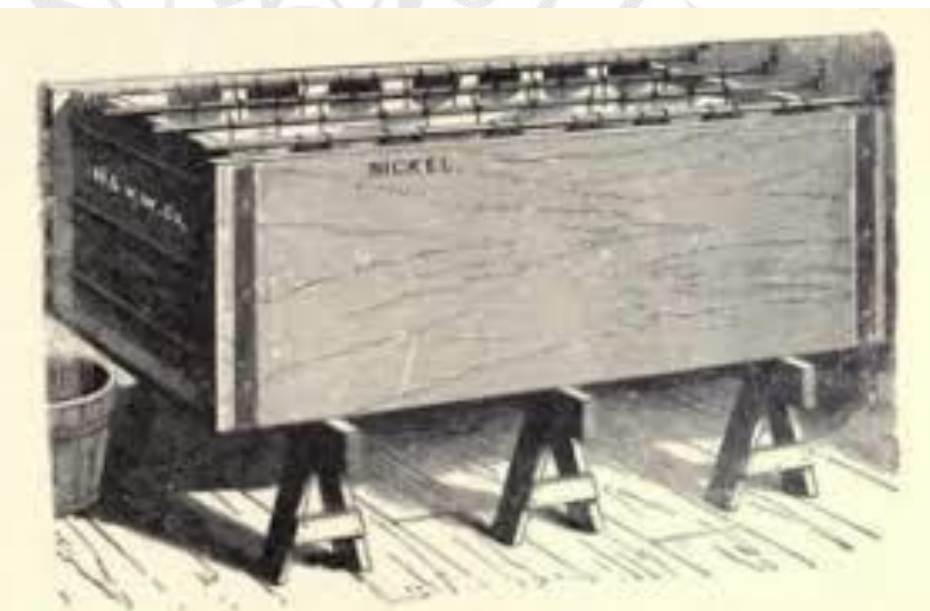
Ottieni Chimica
dall'elettricità:
Esempio:
Elettrodeposizione
di metalli o leghe

ELECTROPLATING



Processi di Elettrodeposizione

Ridurre la quantità del metallo e il suo spreco
 Ridurre l'impatto ambientale
 Ridurre i costi energetici



Fine 1800 - Inizio 1900



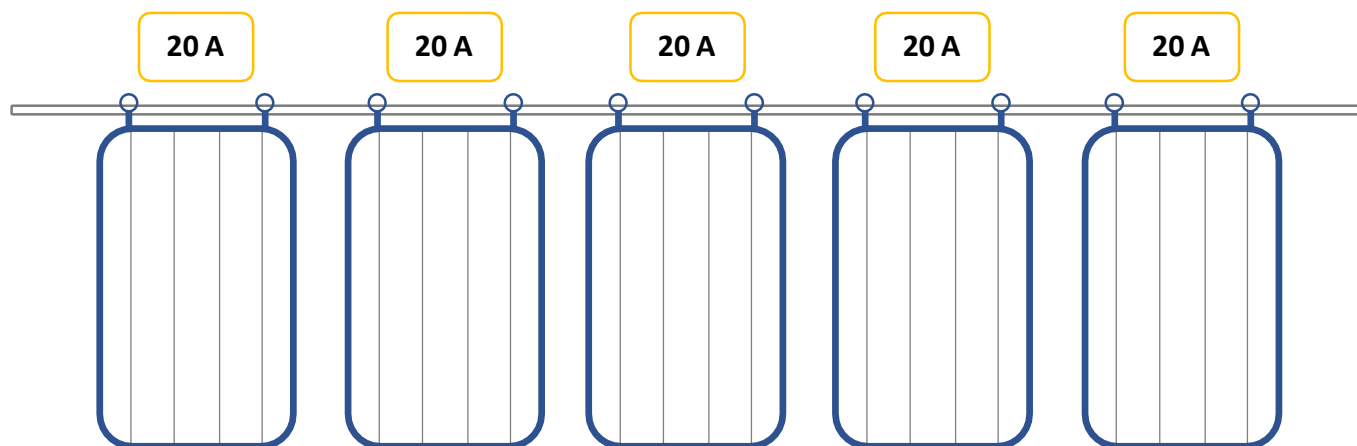
Oggi

DISTRIBUZIONE DELLA CORRENTE



Intensità di corrente: 100 A

Distribuzione ideale

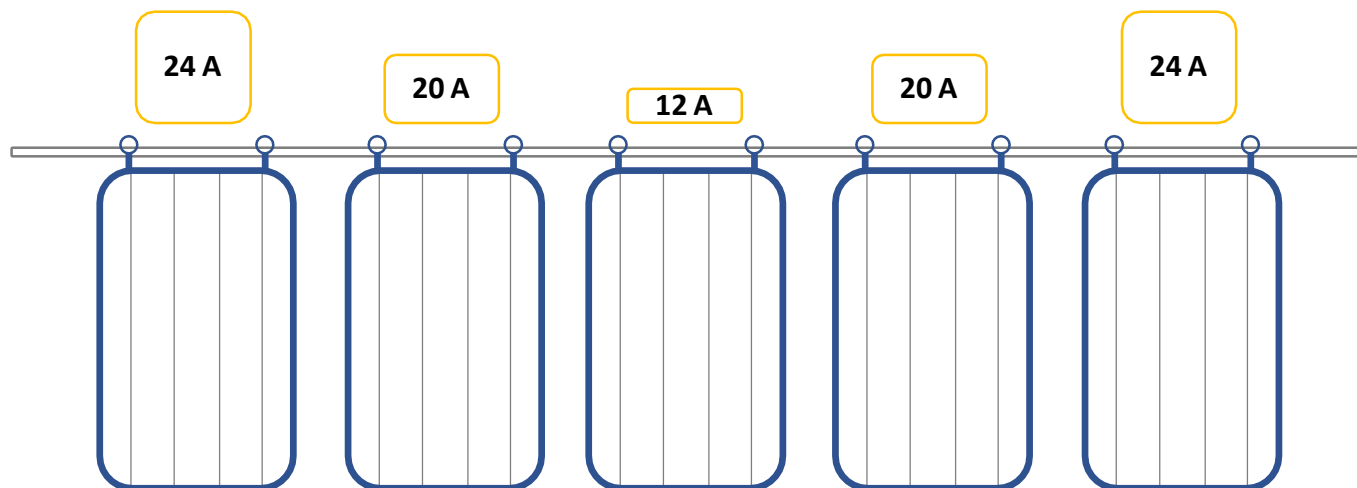


DISTRIBUZIONE DELLA CORRENTE



Intensità di corrente: 100 A

Distribuzione reale



DISTRIBUZIONE DELLA CORRENTE



Intensità di corrente: 25 A

Distribuzione ideale

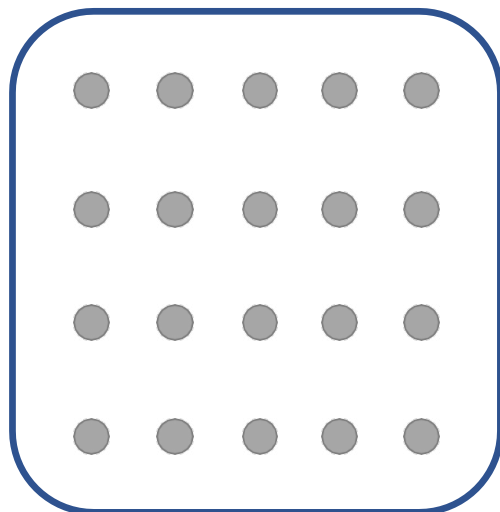
5 A

5 A

5 A

5 A

5 A

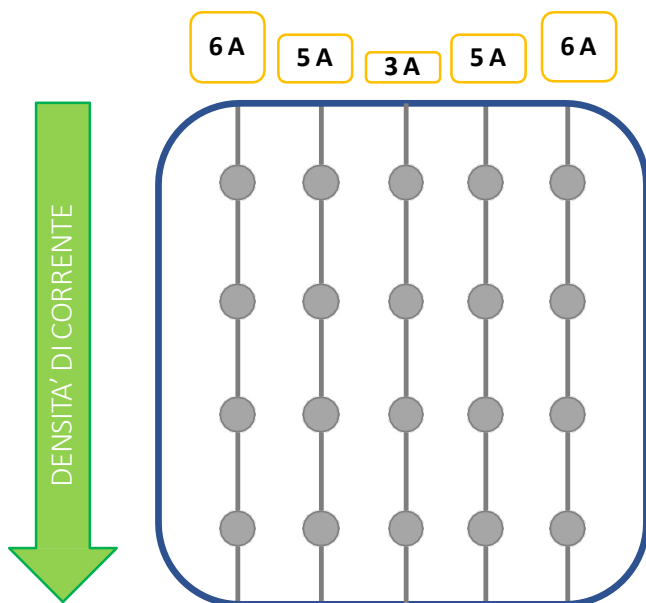


DISTRIBUZIONE DELLA CORRENTE



Intensità di corrente: 25 A

Distribuzione reale





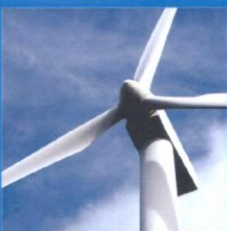
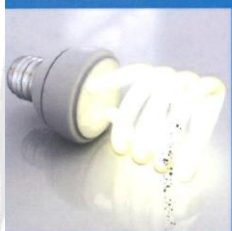
U. S. DEPARTMENT OF
ENERGY

December 2010



U.S. DEPARTMENT OF ENERGY

Critical Materials Strategy



Critical raw materials for the EU

Report of the Ad-hoc Working Group on
defining critical raw materials

The *ad-hoc* Working Group is a sub-group of
the Raw Materials Supply Group and is
chaired by the European Commission

Version of 30 July 2010

Note: The full report will be available on the
Enterprise and Industry Directorate General website
http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/documents/index_en.htm



European Commission
Enterprise and Industry

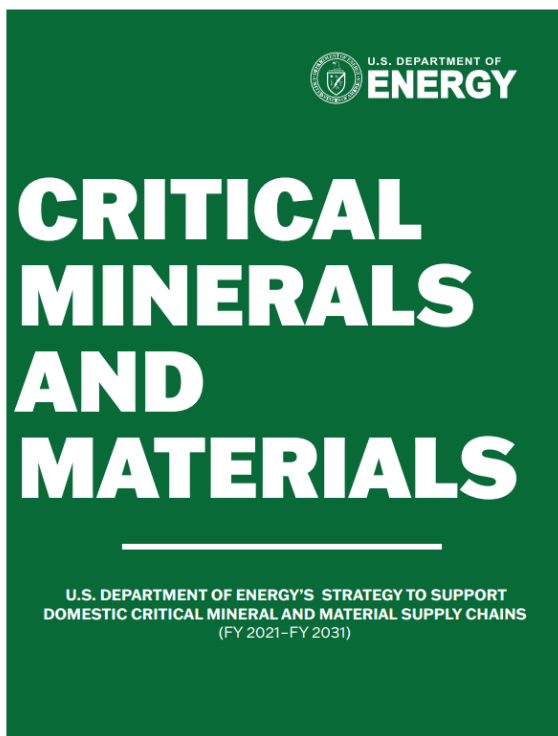
We Mean Business



Brussels, 3.9.2020
COM(2020) 474 final

COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN
PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL
COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS

**Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and
Sustainability**



2020 Critical Raw Materials

Antimony	Hafnium	Phosphorus
Baryte	Heavy Rare Earth Elements	Scandium
Beryllium	Light Rare Earth Elements	Silicon metal
Bismuth	Indium	Tantalum
Borate	Magnesium	Tungsten
Cobalt	Natural Graphite	Vanadium
Coking Coal	Natural Rubber	Bauxite
Fluorspar	Niobium	Lithium
Gallium	Platinum Group Metals	Titanium
Germanium	Phosphate rock	Strontium

LEA - Laboratorio di Elettrochimica Applicata

La Chimica delle medaglie



È dalle Olimpiadi di Stoccolma del 1912 che le medaglie d'oro non sono più realizzate al 100% con il metallo più prezioso. Da allora abbiamo argento con placcatura in oro. Alle Olimpiadi di Rio le medaglie d'oro erano composte per il 98,8% da argento e per l'1,2% da oro per un totale di 500 g di medaglia.

Alle Olimpiadi di Londra le medaglie d'oro erano costituite da 1% oro, 92% argento e 7% rame. Per le medaglie d'argento, 100% argento anche se da Londra 2012 è stato aggiunto rame. Le medaglie di bronzo non sono fatte di bronzo (bronzo: lega di rame e stagno) come a Rio 2016 sono realizzate in Rame (95%) e Zinco (5%) quindi ottone.

Da Rio 2012 iniziamo ad utilizzare metallo riciclato o recuperato.

TOKYO 2020 MEDAL COMPOSITIONS



GOLD MEDAL

Mass: 556 grams

SILVER MEDAL

Mass: 550 grams

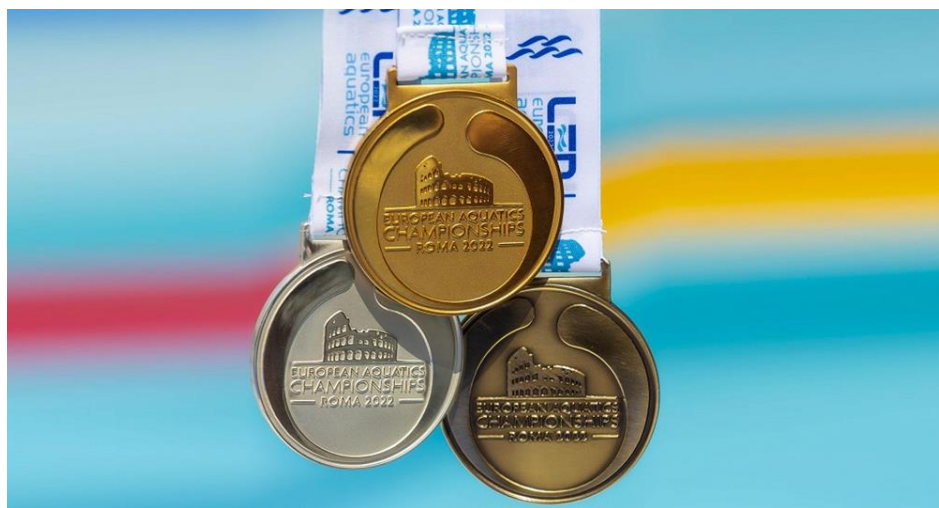
BRONZE MEDAL

Mass: 450 grams

Ag	SILVER	98.8%	Ag	SILVER	100%	Cu	COPPER	95%
Au	GOLD	1.2%	This year's medals are the first to be made entirely from recycled metals.			Zn	ZINC	5%

The metals used to make all of the approximately 5,000 medals were extracted from used electronic devices donated across Japan. This amounted to approximately 32 kg of gold, 3,500 kg of silver, and 2,200 kg of bronze extracted from 78,985 tons of donated devices.

**Leghe metalliche che variano
anche per le medaglie!**



Placcatura di metalli preziosi al minimo!

Medaglia ORO: Argento + 6 gr Oro

Medaglia Argento: Argento

Medaglia Bronzo: Cu90-Zn10

800 euro per la medaglia d'oro, 500 per quella d'argento e 5 euro per la medaglia di bronzo.

Electrodeposition of low carat gold alloys



Micrometric films of precious metals



coatings for accessories

- 1) Limit the amount of precious metal for film formation.
- 2) Respect the characteristics of homogeneity, brightness, color and wear resistance of the deposit.

L. Cavaciocchi, E. Banchelli, V.D. Canelli, M. Innocenti.

"Galvanic baths for obtaining a low-carat gold alloy and galvanic process that uses said baths"

Brevetto - Application No./Patent No. 13170067.6 – 1359





1805: L.V. Brugnatelli
Primi esperimenti di
elettrodeposizione.



1805: Johann Wilhelm Ritter
Primo apparato completo per
L'elettrodeposizione.



1840: G.R. e H. Elkington
Primo brevetto per
l'elettrodeposizione di Rame
E Argento da bagni cianurati.

In questo momento?

Siamo quasi allo stesso punto!!!!

Jessica
jewels



Regione Toscana



1) LOW ENVIRONMENTAL IMPACT
GALVANIC IN OPTICS INDUSTRY 4.0,
GOODGALV

2) INTELLIGENT GALVANIC FOR JEWELS
AND ACCESSORIES 4.0, GIGA4.0.

3) ART, FASHION and FURNITURE IN AN
ELECTROCHEMICAL INNOVATIVE PROCESS
WITH REMOTE CONTROL 4.0, A.M.P.E.R.E.

4) INNOVATIVE LOW IMPACT PRODUCTION
PROCESSES ENVIRONMENTAL PROTECTION
OF STEEL AND ALUMINUM CHAINS, ACALA4.0.



LOREN JEWELRY

LOTTI
ACCESSORI METALLICI DAL 1963
FIRENZE - ITALIA

GRUPPO
MATERIA
FIRENZE

RUBINETTERIE
treemme
instruments for water

BRIGHTNESS

Corrente Continua

Corrente Pulsata

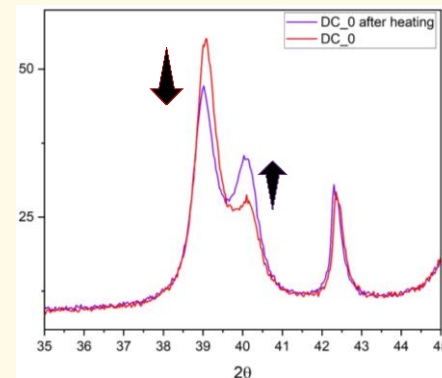


Sample	L	a	b
Corrente Continua	86.53	5.59	28.05
Corrente Pulsata	88.87	7.13	37.42

- Il palladio è ampiamente utilizzato sia come rivestimento finale che come strato intermedio per migliorare la resistenza alla corrosione e fungere da strato barriera alla diffusione.
- Una limitazione ricorrente dei bagni galvanici di leghe Pd e PdFe è la formazione di depositi caratterizzati da microfessure, come conseguenza della sostanziale evoluzione di idrogeno durante la riduzione del metallo e la successiva codeposizione. Infatti, il Pd può assorbire e dissolvere l'idrogeno per formare due fasi di idruro sfuso:
 - **α -PdH_x** ($x \sim 0.02$) and **β -PdH_x** ($x \sim 0.67$)
- Quest'ultima fase è predominante nelle condizioni di deposizione tipicamente utilizzate. La transizione alla fase α termodinamicamente stabile provoca la contrazione del reticolo indotta dal desorbimento dell'idrogeno, portando a microfratture. Quando si deposita la fase α , invece, la struttura reticolare rimane invariata.

Obbiettivo:

AsValutare in che modo le condizioni di galvanizzazione e la composizione del bagno possono influenzare le proprietà fisiche.



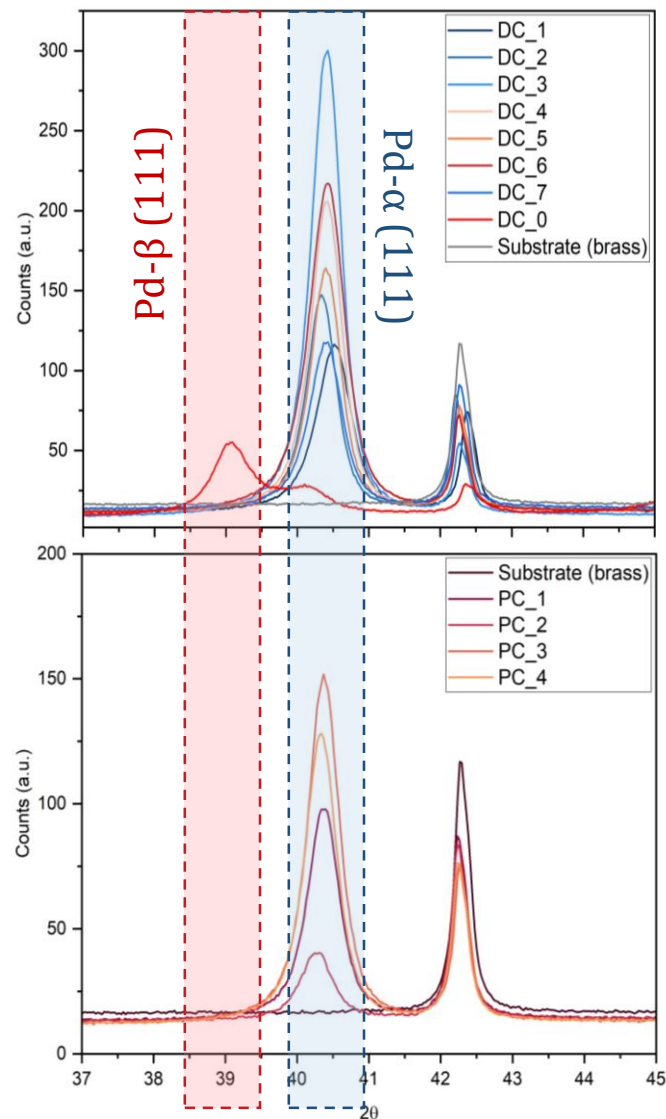
Per confermare l'attribuzione dei picchi, il campione DC_0 è stato riscaldato in un forno a 90 °C per favorire il desorbimento dell'idrogeno. Come previsto, dopo il trattamento sono stati osservati una diminuzione del picco a 39° (β) e un aumento del picco a 40° (α).

Materiali e metodi:

sono state utilizzate diverse condizioni operative per elettrodeporre Pd puro su campioni di ottone sia in corrente continua che pulsata. La tecnica di diffrazione dei raggi X offre una chiara differenziazione tra le due fasi di idruro in base ai picchi diagnostici a 39° e 40° corrispondenti rispettivamente alle fasi β e α .

Risultati:

risulta che possiamo fare un bagno galvanico al palladio puro in grado di depositare principalmente la fase α del Pd idruro che non provoca la formazione di microfratture nel tempo.

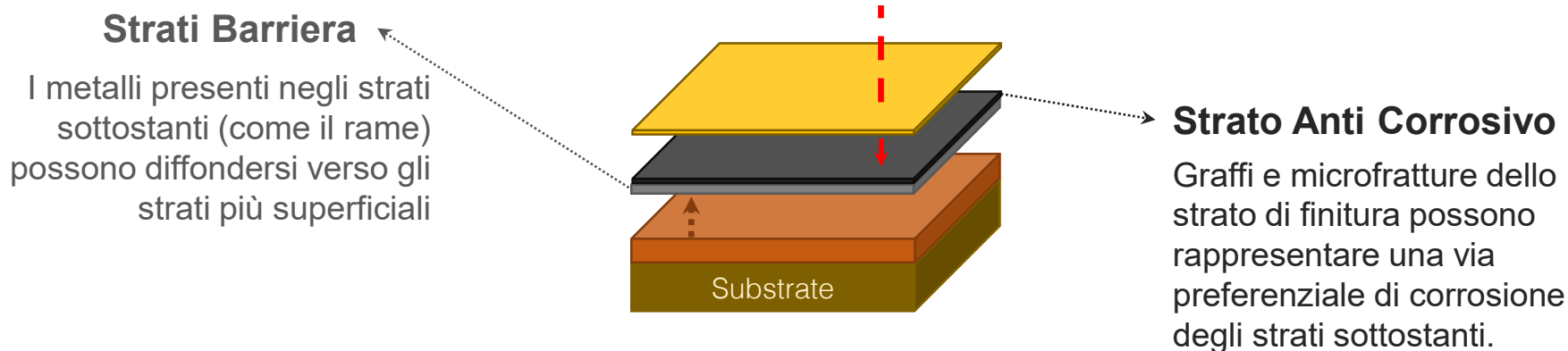


Sample	BR1 (ppm)	BR2 (ppm)	T (°C)	t (min)
DC_1	250	125	50	3
DC_2	250	125	60	3
DC_3	250	125	60	5
DC_4	300	200	60	3
DC_5	300	200	60	5
DC_6	300	200	50	5
DC_7	300	200	50	3

Sample	tON (ms)	tOFF (ms)	JON (A/dm ²)	JAV (A/dm ²)	T (min)
PC_1	100	100	2	1	5
PC_2	50	250	6	1	5
PC_3	100	100	2	1	5
PC_4	100	100	2	≈1*	5

Elettrodeposizione per applicazioni decorative:

- Strati barriera (NiP, PdNi, Ni, PdFe...): possono arrestare la diffusione dei metalli dal substrato
- Strato anticorrosivo: può fermare i processi corrosivi dall'esterno



Sn-Ru Elettrodeposizione:

- ❖ Strato anticorrosivo (resistente al test dell'acido nitrico)
- ❖ Resistente alle soluzioni di stripping utilizzate per rimuovere gli strati superficiali di metalli preziosi
- ❖ possibilità di preservare tutta la galvanica sottostante Sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico

Elettrodeposizione è cruciale anche in guerra

L'esercito ucraino adotta speciali mantelli per rendere i soldati “invisibili” ai sensori termici.



Mantelli su cui sono state elettrodepositate particolari leghe metalliche.

Brevetto Italiano
secretato

<https://video.repubblica.it/mondo/l-esercito-ucraino-adotta-mantelle-speciali-per-rendere-invisibili-i-soldati-ai-sensori-termici/453991/454954>

Physical Vapor Deposition



TiN

DLC

Cr

Thickness:

Few nm \rightarrow 10 μm

Vantaggi:

- Ecologico
- Resistenza all'usura
- Resistenza alla corrosione
- Uniformità
- Elevata adesione

Svantaggi:

- Elevato costo energetico
- Gamma di colori ridotta
- Assenza di proprietà di livellamento



Pysical Vapour Deposition (PVD)

- POR FESR TOSCANA 2014 – 2020, AZIONE 1.1.5 sub A1)
- BANDO N.1 : Progetti Strategici di ricerca e sviluppo
“Innovative PVD deposition process
on Faucets and Fashion Accessories
by implementing Augmented Reality
from an Industry 4.0 perspective”
PVD-RAM (3.000.000 Euro)

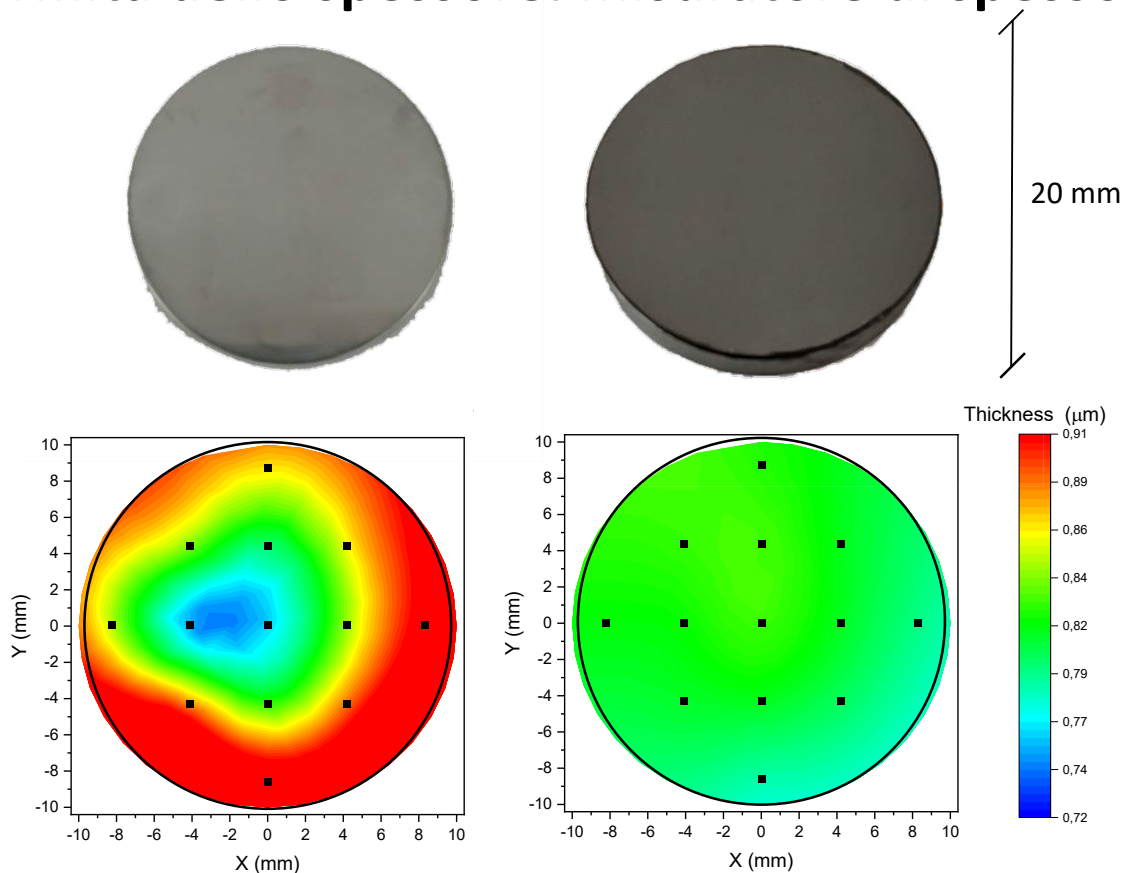
La deposizione fisica da vapore (PVD) descrive una serie di processi di deposizione sotto vuoto utilizzati per produrre film sottili e rivestimenti. Il PVD prevede che il materiale venga vaporizzato e ritorni alla fase condensata sul supporto da rivestire.



Coating Process: Electroplated vs Magnetron Sputtered PVD (MS-PVD)



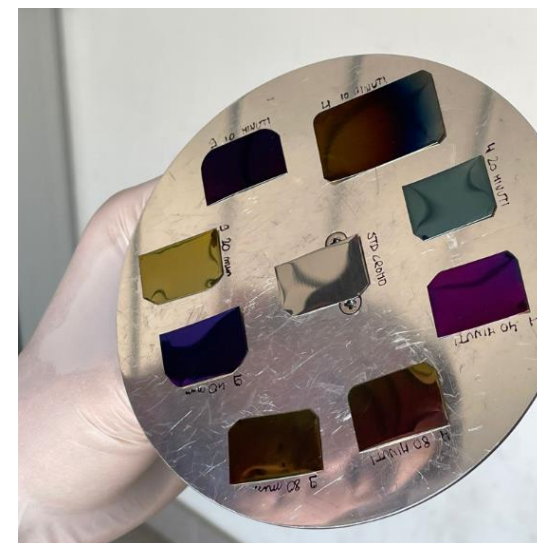
Uniformità dello spessore: misuratore di spessore XRF



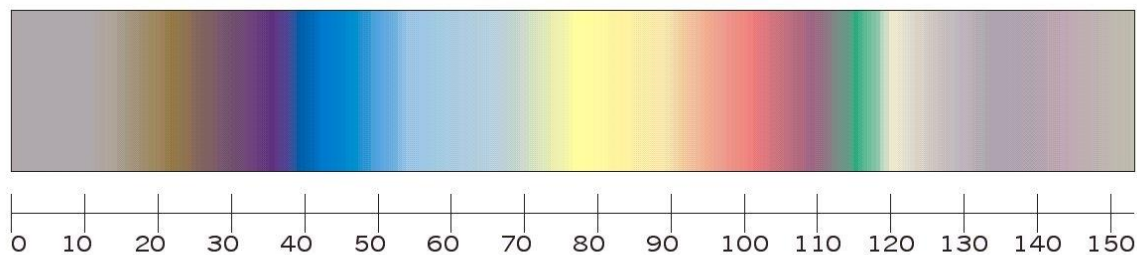
- I campioni elettrodepositati presentano alcuni effetti di bordo.
- I depositi PVD hanno una maggiore omogeneità nella distribuzione dello spessore.

Prospettive future

- Deposito colorato a seconda dello spessore
- Assenza di Cromo(VI) nel deposito



- Migliore controllo del colore in base allo spessore
- Studio della struttura del deposito mediante XRD
- Applicazioni nel campo decorativo



Conclusioni

- 1) **Sostenibilità = Elettrodeposizione o Elettrodeposizione + PVD**
- 2) **Ricerca di nuovi strati barriera o anticorrosive per una diminuzione dei pezzi “non conformi” e per il loro recupero.**
- 3) **Lo studio dei processi di elettrodeposizione è appena iniziato**
- 4) **Serve una stretta collaborazione tra Industrie e centri di ricerca, NOI CI SIAMO STATI E CI SIAMO ORA!**





UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Laboratory of Applied Electrochemistry
lea.unifi.it

Jessica
jewels

GRUPPO
MATERIA
FIRENZE


Valmet®
PLATING

 ECO-TECH FINISH
galvanica


CREAZIONI
LORENZA
Accessori • Firenze 1968


iren


LOTTI
ACCESSORI METALLICI DAL 1963
FIRENZE - ITALIA

 **BOWMAN**
Coating Measurement Instruments


LEM



RUBINETTERIE
treemme
instruments for water

LUXOTICA®

HITACHI
Inspire the Next

 **HYPERTEC®**
S O L U T I O N
innovation & passion

Grazie per l'attenzione!



CSGI



Dott. Fabio Biffoli



"Premio per la migliore tesi di laurea quinquennale, magistrale o specialistica discussa durante l'anno solare 2022 e svolta nel settore della Chimica Analitica, conferito dalla Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana per la tesi dal titolo "Valutazione delle performance di strati barriera elettrodepositati nei confronti della diffusione intermetallica"

Premio Mazzuccottelli 2023



Premio a cadenza biennale istituito dal Gruppo di Spettroscopia Analitica (GSA) della Società Chimica Italiana e attribuito a un giovane studioso la cui attività di ricerca nel campo della spettroscopia analitica risalti particolarmente sia per l'originalità e qualità dei metodi che per la rilevanza dei risultati. Attribuito per i suoi studi riguardanti "Application of computational methods to analytical spectroscopy techniques for the characterization of films and metal alloys".

Dott. Walter Giurlani



For his outstanding contribution in the field of electrodeposition of metals or metal alloys in the field of fashion and metal accessory

