

Materiale da utilizzare per la produzione di eccesso di  
potenza, con elevato caricamento di isotopi  
dell'idrogeno, e relativo procedimento di produzione

-----

La presente invenzione riguarda un materiale da utilizzare per la produzione di eccesso di potenza, con elevato caricamento di isotopi dell'idrogeno, e relativo procedimento di produzione.

Più precisamente, la presente invenzione riguarda la caratterizzazione di un materiale atto ad un caricamento elevato di isotopi dell'idrogeno e che possa essere utilizzato con elevata riproducibilità nella produzione di eccesso di potenza. L'invenzione riguarda altresì un processo metallurgico e un relativo materiale basato su opportuni trattamenti termici e meccanici nonché su trattamenti superficiali effettuati su campioni metallici con spettro controllato dei contaminanti al fine di incrementare la capacità e la velocità di assorbimento dell'idrogeno e di migliorare le proprietà elettrodiche in processi di caricamento elettrochimico di idrogeno e/o suoi isotopi. Il procedimento secondo l'invenzione può essere applicato, in linea di principio a diversi metalli.

L'interesse crescente verso l'utilizzo dell'idrogeno (e suoi isotopi) come vettore di energia sicuro ed eco-compatibile ha prodotto una notevole crescita delle attività di ricerca sui sistemi in grado di stoccare l'idrogeno come soluto in matrici solide. La letteratura è ricca di studi relativi allo sviluppo di leghe "ad hoc" per l'accumulo di idrogeno come

idruro, e numerose ricerche sono tutt'ora in corso per studiare la possibilità di immagazzinare idrogeno in nano-tubi di carbonio.

Esistono anche studi relativi all'utilizzo di film sottili (ad esempio film di Pd/Ag) per aumentare le capacità di assorbimento di idrogeno da parte di alcuni metalli, come ad esempio il magnesio.

Benché siano stati effettuati studi sull'effetto dei contaminanti per l'ottenimento di metalli dotati di specifiche proprietà, non risulta invece che siano state svolte ricerche similari al fine dell'ottenimento di un metallo assorbitore di idrogeno con specifiche proprietà cristallografiche e di superficie.

Non esistono, di contro, studi rivolti all'ottimizzazione dello stato metallurgico del sistema per aumentare la solubilità nei confronti dell' $H_2$ .

Sono stati condotti studi anche nel campo dei fenomeni nucleari a bassa energia nella materia condensata (fusione fredda).

Non sono presenti in letteratura studi similari indirizzati alla correlazione tra stato del materiale e produzione di eccesso di potenza attraverso i meccanismi esposti in precedenza.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un materiale, in particolare da utilizzare per la produzione di eccesso di potenza, con elevato caricamento di isotopi dell'idrogeno, che risolva almeno parzialmente i problemi e superi gli inconvenienti della tecnica anteriore.

E' ulteriore scopo specifico della presente

invenzione un procedimento di produzione del materiale scopo della presente invenzione, che risolva almeno parzialmente i problemi e superi gli inconvenienti della tecnica anteriore.

E' ulteriore scopo specifico della presente invenzione un procedimento di elettrolisi per il caricamento di isotopi di idrogeno in un materiale metallico, che sia particolarmente vantaggioso ed efficace rispetto alla tecnica anteriore, risolvendo i relativi problemi tecnici.

E' **oggetto** della presente invenzione un materiale secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7.

E' ulteriore oggetto specifico della presente descrizione un procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 13.

E' ancora ulteriore oggetto specifico della presente invenzione un procedimento di elettrolisi per il caricamento di isotopi di idrogeno in un materiale metallico secondo la rivendicazione 14.

L'invenzione verrà ora descritta a titolo illustrativo ma non limitativo, con particolare riferimento ai disegni delle figure allegate, in cui:

- la figura 1 mostra un esempio schematico dell'effetto del profilo di concentrazione di idrogeno sul campo di stress di un materiale adsorbente;
- la figura 2 mostra un esempio di andamento della solubilità dell'idrogeno in funzione del trattamento termico effettuato dopo la laminazione (concentrazione H/Pd in funzione

- della temperatura);
- la figura 3 mostra schematicamente l'effetto dell'andamento periodico della pressione efficace di idrogeno (D) sul gradiente di concentrazione, i singoli grafici essendo relativi a tre istanti successivi corrispondenti a tre pressioni efficaci applicate;
  - la figura 4 mostra un andamento della resistenza del palladio idrogenato mediante processo elettrochimico e andamento della corrente di elettrolisi: l'andamento della resistenza normalizzata dimostra un livello di concentrazione dell'idrogeno superiore a quello massimo noto dalla letteratura ( $R/R_0=1,4$ );
  - la figura 5 mostra la curva di Baranowski-McKubre: andamento della resistenza normalizzata del metallo idrogenato rispetto alla concentrazione di idrogeno (deuterio) in frazione atomica;
  - la figura 6 mostra una micrografia della superficie di un campione di palladio ottenuto utilizzando il procedimento metallurgico descritto;
  - la figura 7 mostra uno schema del sistema grano-bordo di grano utilizzato per le equazioni;
  - la figura 8 mostra un profilo di concentrazione con  $\delta \times D_b = 10^{-11}$ ;
  - la figura 9 mostra un profilo di concentrazione con  $\delta \times D_b = 10^{-10}$ ;
  - la figura 10 mostra, in (a) idruro di palladio (PdH) Orientazione 100, in (b) PdH Orientazione

- 110, in (c) PdH Orientazione 111, in (d) un esempio di deformazione lungo la direzione  $\langle 100 \rangle$ , in (e) un esempio di deformazione lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$ ;
- la figura 11 mostra lo spettro dei contaminanti nei campioni L25a, L46 ed L47;
  - la figura 12 mostra in maggiore dettaglio lo spettro dei contaminanti nel campione L47 tra massa 90 e 100;
  - la figura 13 mostra la superficie del campione L46 dopo attacco chimico;
  - la figura 14 mostra la superficie del campione L47 dopo attacco chimico;
  - la figura 15 mostra la superficie del campione L25a dopo attacco chimico;
  - la figura 16 mostra la struttura cellulare del campione L25b;
  - la figura 17 mostra la struttura cellulare del campione L46;
  - la figura 18 mostra la struttura cellulare del campione #64;
  - la figura 19 mostra il PSDF del campione L25b che ha prodotto eccesso di potenza;
  - la figura 20 mostra il PSDF del campione #64 che ha prodotto eccesso di potenza;
  - la figura 21 mostra il PSDF di un campione che non ha prodotto eccesso di potenza;
  - la figura 22 mostra la superficie di un elettrodo trattato con ultrasuoni;
  - la figura 23 mostra la PSDF della superficie della

figura 22;

- la figura 24 mostra l'impedenza di cella, alla corrente di 10 mA, normalizzata al livello di concentrazione di Deuterio nel Pd ed alla temperatura di cella per catodi che hanno prodotto eccesso di potenza (cerchi rossi) e per catodi che non hanno manifestato nessun anomalia (quadrati verdi);
- la figura 25 mostra lo spettro di impedenza del campione L46 ed il relativo circuito equivalente;
- la figura 26 mostra l'effetto della variazione della corrente di scambio sull'impedenza di elettrodi porosi;
- la figura 27 mostra un esempio di fluttuazione di corrente a cui corrisponde una fluttuazione del potenziale nell'interfase elettrochimica;
- la figura 28 mostra un eccesso di potenza e l'andamento della corrente nell'esperimento L17;
- la figura 29 mostra, in (a) un circuito equivalente per un poro durante una oscillazione di plasma elettronico del metallo, ed in (b) un poro;
- la figura 30 mostra la funzione dielettrica per un campione  $\text{PdH}_x$ , con e senza eccesso di carica elettrica superficiale;
- la figura 31 mostra la componente reale ed immaginaria del campo elettrico interno del  $\text{PdH}_x$  ed il suo loro modulo in funzione della frequenza angolare nelle condizioni elettrochimiche;
- la figura 32 mostra un circuito equivalente di una

cella elettrochimica;

- la figura 33 mostra una curva di corrente-potenziale e forma di "N";
- la figura 34 mostra una curva di corrente-potenziale e forma di "S".

L'impostazione della ricerca alla base della presente invenzione trae spunto da un lavoro teorico (V. Violante et Al., *Fusion Technologies* Vol 39 Mar 2001 pag. 266), che ha consentito di interpretare la produzione di eccesso di potenza in metalli deuterati (per via elettrochimica) sulla base di effetti elettrodinamici generati sulla superficie del campione, all'interfase elettrodo-elettrolita.

Per questo motivo è stato identificato un meccanismo di attivazione, di natura elettrochimica, in grado di creare le condizioni di innesco del processo elettrodinamico e di conseguenza, con l'ausilio delle osservazioni sperimentali, è stato definito lo stato del materiale in grado di sostenere il fenomeno.

Oscillazioni del potenziale del doppio strato (superficie elettrodo/elettrolita a contatto), dovute ad un regime di instabilità o bistabilità, provocano una variazione di densità di carica ionica di interfase, alla quale gli elettroni rispondono con oscillazioni di plasma. Questa è la condizione di base per ottenere un campo elettromagnetico di interfase che, in opportune condizioni, può essere più ampio di quello del doppio strato elettrochimico.

Nella seguente descrizione, si farà riferimento ai

risultati ottenuti con campioni di palladio. Tuttavia, anche altri metalli sono risultati di assorbire idrogeno con le stesse modalità, come ad esempio il nichel, il vanadio, il titanio, l'uranio, il magnesio, l'ittrio, il niobio e loro leghe (metalli con gusci di semipieni). Tuttavia, la caratterizzazione completa di ogni metallo è lunga e per ragioni di brevità ci si è dovuti limitare solo al palladio.

Il principio alla base della tecnologia secondo la presente invenzione è quello di minimizzare il campo di stress indotto dal gradiente di concentrazione creato dalla dissoluzione dell'idrogeno nel reticolo metallico. Il campo di stress, infatti, aumenta il potenziale chimico del soluto. Il processo di trasporto di materia grano-bordo di grano, a sua volta, influenza l'entità del gradiente di concentrazione dell'idrogeno (o sui isotopi) nel singolo grano, con conseguente effetto sulla genesi del campo di stress nel grano. Nel meccanismo grano-bordo grano intervengono sia la dimensione del bordo di grano che il coefficiente di diffusione in questa regione. Quanto più grande è la dimensione del bordo di grano e quanto più elevato è il coefficiente di diffusione a bordo grano tanto più contenuti risultano essere i gradienti di concentrazione.

Anche l'orientazione dei piani cristallini riveste un ruolo di primaria importanza ai fini del comportamento del materiale, non solo per quanto concerne gli stress superficiali indotti dal processo di assorbimento ma anche per quanto concerne il