

## **Ipercarica catodica di idrogeno nel palladio in cella aperta.**

In merito alle numerose osservazioni riguardo ai dati citati da Yoshiaki ARATA nel suo brevetto U.S.A n°5,647,970 (1997), priorità 27 Dicembre 1994 in Giappone, riteniamo necessario esprimere alcune considerazioni.

Ricordiamo che l'argomento del brevetto si riferisce ad un apparato sperimentale, costruito dal Prof. Arata presso l'Università di Osaka (Giappone) nel lontano 1954-55, per studi sulla Fusione Calda.

***Nel brevetto di Arata si rivendica l'ottenimento di pressioni elevatissime di Idrogeno ( $H_2$ ) all'interno di un catodo cavo e chiuso di Palladio (Pd), sulla cui superficie esterna viene fatto scaricare  $H^+$  a pressione atmosferica (open cell).***

\* Ora, è ben noto che per quanto riguarda lo H disciolto nel Pd esiste una precisa relazione, ottenuta sperimentalmente, fra il rapporto atomico H/Pd e la pressione di Idrogeno gassoso con esso in equilibrio dinamico. Questa relazione biunivoca stabilisce ad esempio che a temperatura ambiente, al valore di H/Pd  $\sim 0,65$  la corrispondente pressione di  $H_2$  è un'atmosfera, per valori intorno a 0,75 è circa 10 atmosfere, ad H/Pd  $\sim 0,85$  oltre 100 atmosfere, mentre a valori di H/Pd  $\sim 0,9$ , detta pressione sale oltre le 1000 atmosfere.

Se Arata avesse effettivamente ottenuto all'interno della cavità pressioni superiori a 200 atmosfere di idrogeno, necessariamente il Pd del suo catodo avrebbe dovuto raggiungere concentrazioni H/Pd prossime a 0,85. Rivendicare l'ottenimento di pressioni superiori a 200 atmosfere nella cavità del catodo equivale dunque a rivendicare caricamenti del catodo a valori H/Pd  $\sim 0,85$ .

Ne consegue che contestare l'ottenimento di alte pressioni nei catodi cavi equivale a contestare che catodi di Pd, cavi o non, possano essere caricati in celle elettrolitiche aperte a valori di H/Pd significativamente superiori a 0,65.

In base alle comuni conoscenze dei fenomeni elettrochimici ed alla luce delle esperienze nostre e di altri autori che hanno provato a caricare il Pd con H, tali contestazioni appaiono in linea generale del tutto ragionevoli.

Sembra infatti inammissibile che, operando in cella aperta con  $H_2$  che si sviluppa al catodo a pressione atmosferica, sia possibile stipare in una cavità contenuta nel catodo,  $H_2$  a pressioni anche di poco superiori ad un'atmosfera. Il tutto è apparentemente in contrasto non solo col *secondo principio della termodinamica*, ma considerato il lavoro necessario ( $nRT \ln(p_2/p_1)$ ) per raggiungere le pressioni rivendicate, anche col *primo principio*.

In effetti qualunque elettrochimico esperto, che però non abbia maturato una consistente esperienza nel campo specifico, invitato ad effettuare il caricamento elettrolitico di un catodo di Pd con H constaterà che il caricamento si arresta a valori di H/Pd intorno a 0,7, corrispondenti tutt'al più a pressioni di poco più di una atmosfera, eventualmente imputabili a sovratensioni di bolla. Concluderà pertanto, in base alle sue conoscenze teoriche ed ai propri risultati sperimentali, che il brevetto di Arata non è credibile.

\* Tuttavia in letteratura esistono numerose pubblicazioni, alcune anche in riviste di alto prestigio internazionale, che illustrano il lavoro di centinaia di ricercatori, effettuato nel corso di molti anni per l'ottenimento di valori di H/Pd superiori a 0,75, fino addirittura a valori dell'ordine di 0,95. Fra questi lavori, per non citare quelli degli autori italiani e giapponesi, facciamo esplicito riferimento al recente lavoro di review di M. McKubre, Direttore dello Stanford Research Institute International, Mellow Park, California, U.S.A.,

presentato alla ICCF12 (Novembre 2005, Yokohama, Giappone) col quale egli ha verificato la relazione fra resistività del Pd e valore di H/Pd e D/Pd, fino a valori di questi pari a 0,975, ottenuti per via esclusivamente elettrolitica in celle aperte (allegato 1, disponibile su richiesta).

Tale relazione fu a suo tempo (circa 1980) ottenuta da Baranowski operando in ambiente gassoso con pressioni fino a 50 mila atmosfere di idrogeno. La concordanza dei risultati sperimentali di questi ricercatori evidenzia in maniera chiarissima la relazione biunivoca fra pressione di H<sub>2</sub> e valore di H/Pd con essa in equilibrio.

\* Gli eccezionali risultati di ipercarica elettrolitica del Pd con H sono stati resi possibili, dal 1989, dallo sforzo talvolta congiunto, generalmente competitivo, di una vasta comunità scientifica internazionale, teso all'obiettivo di spingersi per quanto possibile verso i più alti valori di H/Pd e soprattutto D/Pd.

A questo scopo, nel corso del tempo, i vari ricercatori hanno sviluppato metodologie proprie ed innovative, di cui alcune particolarità, per motivi di competizione/know-how industriale, non sono state comunicate nei dettagli. Per questa ragione non esiste ancora un vero e proprio protocollo di caricamento consolidato e condiviso. Tuttavia si rileva che i vari approcci hanno tutti in comune l'obiettivo di raggiungere *elevate sovratensioni catodiche*, stabili e riproducibili, obiettivo non facile da raggiungere, come si è detto, date le ben note proprietà catalitiche del Pd.

Che la sovratensione di idrogeno sia grandezza fisica chiave per l'ottenimento di elevati valori di H/Pd è chiaramente dimostrato da un lavoro sperimentale riportato da John Bockris, professore Emerito di Chimica presso la Texas A&M University, nel suo trattato "Modern Electrochemistry" (fra l'altro ritenuto un "must" dalla rivista Nature e dal Journal of Electrochemical Society: "A truly extraordinary achievement ... an enormous body of electrochemical knowledge and a wealth of stunningly penetrating detail."), second edition, 2001 – Plenum Press – New York and London – vol. 2 - pag. 1755 e seguenti (allegato 2 disponibile su richiesta). In questo lavoro, effettuato da Minewski, probabilmente per verificare la validità del brevetto di Arata, e presentato all'Università A&M del Texas nel 1995, un catodo cavo e chiuso di palladio, in tutto simile a quello di Arata, viene caricato catodicamente in cella aperta, mentre, tramite elettrodo di riferimento, viene misurato in diretta il potenziale catodico e dunque la sovratensione d'idrogeno. Si osserva che per sovratensioni di -0,45V la pressione di idrogeno nella cavità raggiunge circa 100 atmosfere. Elevando la sovratensione fino a -0,60V, la pressione sale fino a circa 300 atmosfere. Gli esperimenti sono stati interrotti dopo 110 giorni, con la pressione dell'idrogeno nella cavità ancora in salita.

In esperimenti successivi, lo stesso autore, operando con microcavità artificiali, ha dimostrato che per carica catodica a pressione ambiente si possono ottenere al loro interno pressioni di idrogeno dell'ordine di 3600 atmosfere, con sovratensioni di -0,60 V in soluzione di NaOH.

La validità del brevetto di Arata è dunque ampiamente dimostrata in un ambito di integrità e competenza a nostro avviso indubitabili.

\* Una trattazione quantitativa della compressione elettrochimica di H in Pd è stata presentata da Michio ENYO (ex Direttore del Catalysis Research Center, Hokkaido University, Giappone) già nel lontano 1992 in occasione della terza Conferenza Internazionale sulla Fusione Fredda (21-26 Ottobre 1992, Nagoya, Giappone).

Il lavoro è stato pubblicato nel 1993, Universal Academy Press, INC.-Tokyo, "Frontieres of Cold Fusion", pgg. 255-265, ISBN 4-946443-12-6.

L'Autore parte dalla constatazione che una espressione tipo Nernst per correlare la pressione equivalente di idrogeno alla sovratensione  $\eta$  del tipo

$$-\eta = (RT/2F) \ln PH_2/PH_{2\text{ eq}} \quad (1)$$

sovrastima ampiamente l'effettiva pressione raggiunta.

Quest'ultima risulta invece collegata ad una sovratensione, da Enyo definita  $\eta_2'$ , legata all'attività di H sulla superficie dell'elettrodo:

$$\eta_2' = (RT/F) \ln a(H)/a(H)_0$$

da cui:

$$-\eta_2' = (RT/2F) \ln PH_{2\text{ eff}}/PH_{2\text{ eq}}. \quad (2)$$

Il valore di  $\eta_2'$  può essere misurato sperimentalmente leggendo il valore del potenziale catodico al momento dell'apertura del circuito di alimentazione.

L'Autore riscontra inoltre che, all'aumentare della corrente, la sovratensione  $\eta$  cresce molto più rapidamente rispetto ad  $\eta_2'$ . Risulta dunque importante aggiungere all'elettrolita sostanze (ad esempio la tiourea) capaci di inibire il processo indesiderato:  $H_{\text{ads}} + H_{\text{ads}} \rightarrow H_2$

\* Partendo dalle considerazioni teoriche di Enyo, sin dal 1993, abbiamo impostato, fra l'altro, una lunga serie di test sperimentali per mettere a punto un innovativo elettrolita capace di ridurre al minimo il processo di ricombinazione. Attualmente l'elettrolita che sembra dare i migliori risultati è di tipo idro-alcoolico con aggiunta di sali di Stronzio e Torio ad una concentrazione di alcune decine di micromoli. Viene anche immesso del sale di Mercurio ad una concentrazione circa del 10% rispetto a quella dei due sali principali.

Segnaliamo inoltre che presso lo LNF-INFN Frascati (Dr. Francesco Celani, coordinatore team DIAFF) sono in corso sperimentazioni di compressione elettrolitica con un'apparecchiatura simile a quelle di Arata e di Minewski, sebbene di capacità limitata per motivi di immediata disponibilità di materiali (spessore delle pareti del tubo di Pd-Ag = 0,05 mm): si sono già raggiunte pressioni di circa 6 atmosfere relative, ottenute grazie al nostro particolare elettrolita, in un tempo sorprendentemente breve (il 20% circa della corrente faradica si è tradotta in pressione all'interno della cavità). La sperimentazione è tuttora in corso. E' prevista la prossima entrata in funzione di apparati capaci di resistere a pressioni sensibilmente più elevate (tubo di Pd ultrapuro di 0,25 mm di spessore, specificatamente sviluppato e gentilmente offerto dalla ORIM S.p.A., collaboratore esterno del team DIAFF).

\* Da quanto sopra risulta anche evidente che il rispetto dei principi basilari della termodinamica è assicurato dall'apporto energetico fornito dal generatore per creare e poi mantenere i necessari valori di sovratensione e corrente in grado di comprimere e mantenere l'idrogeno nella cavità. Ciò è ulteriormente confermato dal fatto che negli esperimenti di ipercarica di fili sottili, staccando il generatore, il rapporto H/Pd del catodo in cella aperta, prima decade rapidamente fino a valori intorno a 0,65 e poi lentamente ed asintoticamente fino a zero. Nell'esperimento presso lo LNF-INFN al distacco del generatore, la discesa della pressione nel tubo di palladio è risultata più lenta (alcune ore).

In conclusione, la questione relativa alla credibilità del brevetto di Arata è stata risolta oltre 10 anni fa anche da scienziati americani ai massimi livelli. Polemiche sulla questione non

sembrano ulteriormente giustificabili. *L'esperimento in corso nei LNF-INFN, visibile da chiunque, è una ulteriore, incontrovertibile prova sperimentale .*

\* Comunque, se si ritenesse che i risultati citati e moltissimi altri riportati in letteratura, relativi al caricamento in cella aperta di catodi di palladio con idrogeno fino a valori di H/Pd significativamente maggiori di 0,7 non siano validi, in quanto teoricamente impossibili, e che la relazione biunivoca fra valori di H/Pd e pressione di idrogeno non sia stata correttamente ottenuta o interpretata, riteniamo necessario che si esca dal cerchio ristretto di polemiche sterili e di basso profilo con singoli Ricercatori e che si presenti il fatto direttamente alla comunità scientifica internazionale nelle sedi appropriate.

Dr. Vittorio Di Stefano

Dr. Paolo Marini

Consulenti del team DIAFF per l'elettrochimica.

*P. S. Si informano gli interessati che, previa richiesta alla Direzione dei Laboratori Nazionali di Frascati ed al responsabile dell'esperimento DIAFF, è possibile prendere visione diretta dell'esperimento di carica elettrolitica in cella aperta dell'elettrodo cavo di Pd-Ag (spessore 0,050mm) attualmente in esercizio.*

Frascati, 7 Aprile 2006.