

Protocollo innovativo per l' ipercaricamento di catodi di Palladio con Idrogeno messo a punto all'INFN di Frascati.

Nuove prospettive per la Fusione Fredda.

L'articolo espone, in linguaggio non strettamente specialistico, i risultati più recenti di una parte dell'attività sperimentale effettuata presso i Laboratori Nazionali di Frascati dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare.

(I risultati di questa Ricerca sono stati anticipati al Workshop Internazionale sulla Fusione Fredda di Frascati nel maggio 1998 e presentati al LXXXIV Congresso SIF di ottobre 1998).

Paolo Marini, Vittorio di Stefano, Francesco Celani ed Antonio Spallone.

Il problema della riproducibilità negli esperimenti di Fusione Fredda.

Nei quasi dieci anni trascorsi dal clamoroso annuncio di M. Fleischmann e S. Pons sulla produzione di energia di origine nucleare (il cosiddetto calore anomalo) in celle elettrolitiche a catodo di Palladio, operanti in acqua pesante, lo scetticismo sulla effettiva realtà del fenomeno è andato progressivamente aumentando.

In effetti, a fronte del grande numero di esperimenti improntati sulle linee indicate dagli scopritori, i risultati positivi finora acquisiti sono stati pochi e sporadici anche all'interno di ciascun Laboratorio.

Se la produzione di calore anomalo fosse un fenomeno di modesto impatto scientifico e tecnologico, un atteggiamento scettico tendente alla interruzione della sperimentazione, allo scopo di una più razionale utilizzazione delle risorse, sarebbe del tutto ragionevole e sarebbe perfino ragionevole, come sostengono gli "scettici ad oltranza", coniugare i manifesti problemi di riproducibilità con l'inesistenza stessa del fenomeno.

D'altra parte, la possibilità di trarre energia nucleare assolutamente pulita da un sistema estremamente semplice e poco costoso, è da tutti i punti di vista talmente attraente da rendere giustificabile anche l'atteggiamento dei "credenti ad oltranza". A sostegno della propria posizione, costoro affermano che la sporadicità del fenomeno sia semplicemente conseguente alla non conoscenza dei parametri che controllano il processo. In altre parole, l'ignoranza di tali parametri porterebbe a considerare identiche delle condizioni sperimentali che in realtà non lo sono.

Uno dei parametri chiave del processo è stato tuttavia individuato: si tratta dell'ammontare della concentrazione di Deuterio nel Palladio, di solito espressa in termini di atomi di Deuterio su atomi di Palladio ($x=D/Pd$). Al di sotto di una soglia critica, identificata in $x=0.87$, nessuno sperimentatore ha mai rilevato produzione di calore anomalo. Anche gli scettici ad oltranza dovrebbero riflettere sullo strano fatto che gli stessi sperimentatori effettuino correttamente i bilanci energetici quando il rapporto D/Pd è inferiore a 0.87 e "sbagliano" poi sistematicamente quando questo rapporto è superiore.

Il superamento di tale soglia critica sembra comunque costituire una condizione necessaria, ancorché non sufficiente, per l'ottenimento dell'effetto cercato; l'esistenza stessa di un valore di soglia fa inoltre supporre che quanto più il caricamento ecceda stabilmente tale valore, tanto più probabile sia una produzione di calore anomalo elevata.

D'altra parte, caricamenti superiori al richiesto valore critico sono estremamente difficili da conseguire e per di più, procedimenti ritenuti identici, portano a valori di caricamento sensibilmente diversi. Inoltre, nei casi in cui, sorpassata la soglia di caricamento indicata, vi è sviluppo di calore anomalo, è sperimentalmente assai difficile verificare nel contempo che il

caricamento del Palladio si mantenga stabilmente al di sopra della soglia critica. Infatti la produzione di calore anomalo, con il conseguente aumento di temperatura dell'elettrodo, interferisce con la determinazione del livello di carica. Pertanto, eventuali fluttuazioni e interruzioni nella produzione del calore anomalo potrebbero essere attribuite a non rilevabili fluttuazioni del livello di carica attorno al valore di soglia.

L'incontrollabilità dell'intero fenomeno sembra dunque annidarsi nella incontrollabilità del procedimento di carica, piuttosto che nel manifestarsi di fenomeni nucleari quando la carica è sicuramente al di sopra del valore critico.

Appare dunque ragionevole affiancare, alla sperimentazione sul calore anomalo, una ulteriore linea di ricerca volta ad acquisire il completo controllo dei parametri del processo di caricamento al fine di garantire che questo sia riproducibile, affidabile, e che assicuri una carica consistentemente e stabilmente al di sopra della soglia richiesta.

L'articolo illustra i principali risultati ottenuti su questa linea di ricerca dall'equipe del Dr Francesco Celani costituita da: Antonio Spallone, Paolo Tripodi, Paolo Marini, Vittorio Di Stefano, Misa Nakamura, Alfredo Mancini, Daniele Di Gioacchino, Sandro Pace. Il lavoro sperimentale è anche svolto, in ambito Nazionale, in collaborazione principalmente con la Pirelli Cavi & Sistemi S.p.A. (Milano, gruppo coordinato dall'Ing. Flavio Fontana) e l'ENEL-Ricerca (ex-C.I.S.E., Segrate, gruppo già coordinato dal Prof. Piergiorgio Sona).

L' avvelenamento del catodo.

La prima fase di sperimentazione, in linea con gli obiettivi che il nuovo indirizzo si propone, può essere effettuata utilizzando acqua "leggera" (H_2O) in luogo di quella "pesante" (D_2O); la trasferibilità a quest'ultima dei risultati ottenuti con acqua leggera è supportata dal fatto che l'effetto isotopico è di piccolo peso per quanto riguarda i fenomeni elettrochimici e dalla constatazione che il caricamento con l'Idrogeno avviene con le stesse modalità e presenta gli stessi problemi di riproducibilità e la stessa difficoltà nel superamento della soglia critica, già riscontrati operando con Deuterio. Inoltre, il fatto sperimentale che non siano riportati in letteratura "macroscopici" e/o stabili effetti di calore anomalo nel sistema Pd-H, rende la sperimentazione di più agevole interpretazione.

Due erano gli interrogativi primari a cui occorreva dare risposta:

- a) come effettuare misurazioni del livello di carica precise, accurate ed in continuo, durante il caricamento.
- b) come realizzare un procedimento elettrolitico che consentisse livelli di carica ben superiori al valore di soglia in modo stabile e riproducibile.

Riguardo al primo punto si consideri che il livello di caricamento è generalmente valutato utilizzando il ben noto grafico di Baranowsky (fig. 1). In questo grafico i rapporti atomici $x=D/Pd$ e $x=H/Pd$, sono posti in relazione con la variazione di resistività (R/R_0) dei sistemi Pd-D e Pd-H. Si osserva che la resistività sale fino a raggiungere un massimo (per $x=0.75$), per poi diminuire rapidamente al crescere di x . Questa correlazione consente di ricavare il livello di caricamento da una semplice misura di resistenza elettrica. Per ottenere un'elevata precisione nelle misure si è scelto di operare con catodi costituiti da fili di Palladio molto sottili, cioè con una resistenza sufficientemente elevata da permettere misurazioni con precisione di qualche parte su mille.

Per effettuare le misure in continuo, durante il processo di caricamento, si invia nel filo stesso una piccola corrente alternata (frequenza 1000 Hz) e si misura con un voltmetro in AC la conseguente caduta di tensione. In tal modo, la componente continua dovuta all'elettrolisi è totalmente esclusa. Onde evitare errori dovuti alla resistenza dell'elettrolita in parallelo al catodo,

è anche necessario operare con elettroliti ad alta resistività, in modo che tale contributo si riduca a qualche parte per mille. Come apparirà nel seguito, questa necessità è in linea con le condizioni sperimentali adatte al caricamento. All'inizio e alla fine di ogni singolo esperimento, si verifica che la resistenza del filo, in presenza e in assenza di elettrolita, sia praticamente coincidente. Nel corso dell'elettrolisi, viene anche verificata in continuo l'assenza di eventuali dissipazioni verso l'anodo.

Sgombrato il campo dalle problematiche relative alla misura del livello di carica, occorre individuare un approccio innovativo per rispondere al secondo interrogativo, che costituisce il cuore dell'intero problema.

La storica esperienza di Fleischmann e Pons (fig 2) consisteva in un'elettrolisi a corrente costante con catodo di Palladio in acqua pesante contenente deuterossido di Litio (0.1 Moli/litro). Dopo una fase di precarica a bassa corrente, della durata di oltre una settimana, la corrente veniva aumentata di un fattore 2.5. La temperatura della cella saliva da 25 °C a circa 55 °C. In questa fase, che si protraveva per decine di giorni, si verificava un innalzamento, di tipo esponenziale, del voltaggio necessario al mantenimento della corrente stabilita. Il conseguente innalzamento della potenza immessa nella cella portava infine all'ebollizione ed alla pressoché completa evaporazione dell'acqua pesante. Fleischmann e Pons dimostrarono che il calore totale sviluppato era sensibilmente in eccedenza rispetto al calore immesso. Tale eccedenza fu chiamata e si continua a chiamare "calore anomalo".

L'aumento esponenziale del voltaggio fu attribuito dagli stessi Autori ad un aumento della resistenza di cella, dovuto alla progressiva deposizione sul catodo di un non meglio identificato fango isolante ("mud"), probabilmente generato dal lento attacco alcalino del vetro della cella che, come è noto, diventa significativo al di sopra dei 50 °C.

In base alla nostra esperienza ci sembrò ragionevole avanzare l'ipotesi che in quegli esperimenti il livello di carica dell'elettrodo, durante la prolungata elettrolisi, si fosse mantenuto pressoché costante e che solo e proprio la formazione del "mud" avesse consentito l'ipercarica necessaria al superamento della soglia critica ed il conseguente sviluppo di calore anomalo.

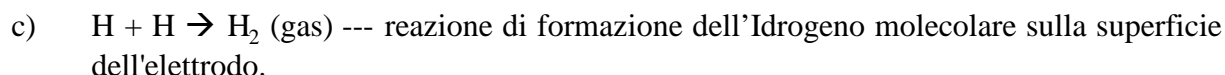
La più immediata conseguenza di questa ipotesi è che la formazione sul catodo di un deposito "attivo" di tale importanza debba essere pilotata in modo da assicurarne la più completa gestibilità.

Per comprendere la ragione per cui un deposito sul catodo possa incrementare in modo decisivo il livello di carica, è necessario fare riferimento al processo che determina la carica stessa.

Le reazioni all'elettrodo possono essere così schematizzate:



La reazione esprime il fatto che l'acqua in contatto con l'elettrodo acquisisce da questo un elettrone producendo uno ione ossidrile ed un atomo neutro di Idrogeno;



La reazione c), contemporanea a quella b) di caricamento, rappresenta nel nostro caso una reazione parassita, che sottrae Idrogeno atomico al processo di caricamento.

Normalmente questa reazione di ricombinazione abbassa talmente l'attività superficiale dell'Idrogeno atomico, l'unico suscettibile ad entrare nel Palladio, che non si possono ottenere livelli di caricamento sensibilmente superiori a $x=0.80$. È evidente che quanto più si riesce ad inibire questa reazione, tanto più elevata sarà l'attività dell'idrogeno atomico sulla superficie catodica e tanto più elevato risulterà il livello di carica.

È noto che la reazione in questione è catalizzata da superfici di particolari metalli, fra cui il Platino e, sfortunatamente, il Palladio. Altri metalli viceversa, (Mercurio, Piombo, Zinco) inibiscono, anche fortemente, tale reazione. Il tentativo di "avvelenare" la superficie di Palladio contaminandola con questi metalli è risultato infruttuoso in quanto depositi metallici sul catodo di Palladio impediscono la diffusione dell'Idrogeno atomico verso l'interno del Palladio stesso. Questi depositi, dunque, non ostacolano la reazione di scarica (reazione a), inibiscono la reazione c), ma nel contempo inibiscono anche il processo di caricamento (reazione b).

È altrettanto noto che anche sostanze non metalliche, adsorbite sulla superficie di metalli, ne avvelenano le proprietà catalitiche. Nel caso degli esperimenti di Fleischmann e Pons, probabilmente il "mud" ha avvelenato la superficie catodica (reazione c), non ha ostacolato la diffusione dell'Idrogeno atomico verso l'interno del Pd (reazione b), ma ha rallentato fortemente la reazione a) di scarica catodica, come è messo in evidenza dal forte aumento del voltaggio necessario a mantenere costante la corrente di elettrolisi.

In coerenza con quanto esposto, occorre a questo punto escogitare una modalità operativa che consentisse di sovrapporre, al processo di elettrolisi, un processo pilotabile di contaminazione della superficie del Palladio con appropriate sostanze capaci di inibire esclusivamente la reazione parassita c).

La decomposizione elettrolitica dell'acqua alla superficie del catodo produce un arricchimento di ioni ossidrilici (OH^-) nell'intorno dell'elettrodo; viene a generarsi così un innalzamento di pH rispetto a quello dell'elettrolita: il massimo è localizzato alla superficie di contatto soluzione-elettrodo. In tale ambiente ioni di vari metalli possono precipitare in forma di idrossidi e nucleare preferenzialmente proprio sul catodo. Si è pensato inizialmente di sfruttare questa particolarità per indurre una precipitazione controllata di idrossidi, nell'ipotesi che anche tali precipitati potessero esercitare la necessaria azione di avvelenamento della superficie catodica.

Occorre a questo punto individuare un criterio per selezionare i candidati più adatti tra i vari ioni metallici capaci di formare idrossidi insolubili.

Idrossidi dei metalli, quali ad esempio il nichel o lo zinco, dovevano essere scartati perché i loro ioni, a causa del basso potenziale di scarica (minore di 1 Volt), avrebbero formato depositi metallici sul catodo col rischio di inibire la reazione b), di caricamento. Gli ioni dei metalli alcalino-terrosi, anche essi suscettibili di precipitare come idrossidi in ambiente alcalino, sono preferibili in quanto presentano un potenziale di scarica talmente elevato (dell'ordine di 3 Volt), da escludere una loro deposizione allo stato metallico. I metalli alcalino-terrosi, oltre che come idrossidi, possono però precipitare in ambiente alcalino anche come carbonati. Se l'anidride carbonica normalmente disciolta in acqua non venisse rimossa, si potrebbero depositare sul catodo precipitati di carbonati, di idrossidi o miscele di entrambi, a seconda del pH.

Un modello matematico agli "elementi finiti", appositamente sviluppato per descrivere le complesse interrelazioni tra le grandezze coinvolte, ha messo in evidenza che:

1. l'incremento di pH all'elettrodo dipende, oltre che dal pH della soluzione, dalla densità di corrente di elettrolisi e dal diametro del catodo.
2. La concentrazione del metallo alcalino-terroso cresce sensibilmente nell'intorno del catodo.
3. Il diametro del catodo condiziona sia il gradiente di pH che il gradiente di concentrazione del metallo alcalino terroso.

Il modello mostra che, lavorando con cella aperta e con densità di corrente non troppo elevate ($40\text{-}100 \text{ mA/cm}^2$) la precipitazione di carbonati è largamente favorita rispetto agli idrossidi; la situazione si inverte quando il pH della soluzione elettrolitica è maggiore di 13.

Si è in precedenza evidenziato che, per una corretta misura della resistenza del catodo, è necessario impiegare soluzioni elettrolitiche molto resistive e quindi molto diluite; questa

esigenza è difficilmente compatibile con una soluzione a $\text{pH} \geq 13$.

Se viceversa si sfrutta la precipitazione dei carbonati, è possibile operare con una soluzione pressoché neutra, ideale dal punto di vista della correttezza delle misure.

Condizioni di lavoro stabili e riproducibili per la precipitazione di carbonati possono essere facilmente realizzate anche in celle chiuse, contenenti soluzioni accuratamente decarbonatate; può essere infatti utilizzata come sorgente di ioni CO_3^{2-} un opportuno carbonato poco solubile.

In definitiva dunque, considerate le esigenze del nostro set-up sperimentale, la precipitazione controllata di carbonati sul catodo appare preferibile rispetto a quella degli idrossidi.

Nelle esperienze effettuate operando in acqua leggera, si è scelto di lavorare con cella aperta, vista la maggiore semplicità dell'apparato sperimentale. Tenendo conto della solubilità dell'anidride carbonica atmosferica nella soluzione, si sono adottate celle di volume tale da assicurare una quantità di ioni carbonato congrua con il processo di precipitazione sul catodo.

I risultati sperimentali.

La cella utilizzata per la sperimentazione ed i relativi circuiti elettrici per l'alimentazione e la misura sono riportati in fig. 3. La cella è costituita da un cilindro di volume di 2.4 litri, in cui sono immersi un catodo di Pd (diametro di 50 μm , lunghezza 30 cm) ed un anodo di Pt (diametro di 1 mm, lunghezza 30 cm), posto alla distanza di 5 cm dal catodo.

Per quanto riguarda la misura in AC della resistenza elettrica del filo di Pd, si sono applicati tre contatti equidistanti (D,E,F corrispondenti ai settori di filo: down, up – in fig. 3). Ciò consente di rilevare la caduta di tensione su ciascuna delle due metà del filo e di risalire quindi, dalla misura delle rispettive resistenze, ai corrispondenti livelli di caricamento.

I migliori risultati si sono ottenuti con elettroliti contenenti ioni Calcio e ioni Stronzio. Esperienze preliminari con ioni Magnesio e Bario hanno dato risultati inferiori. Sono stati utilizzati due elettroliti base:

1.- Elettrolita con ioni Ca^{++}

L'elettrolita è stato preparato aggiungendo, a 2.4 litri di acqua bidistillata, HCl fino a $\text{pH}=5$ e CaCl_2 in modo da ottenere una concentrazione pari a $7.0 \cdot 10^{-5}$ molare.

2.- Elettrolita con ioni Sr^{++}

Preparato come in 1) salvo aggiunta di SrCl_2 invece che CaCl_2 in modo da ottenere una concentrazione pari a $3.5 \cdot 10^{-5}$ molare.

Per entrambi gli elettroliti la corrente di elettrolisi è stata mantenuta costantemente a 20 mA.

Risultati tipici sono presentati nei grafici di fig. 4 e 5. Nel caso dell'elettrolita 1), in circa 12 ore si è ottenuto un livello di caricamento corrispondente a $R/R_0=1.35$. Nel caso dell'elettrolita 2), in circa pari tempo, il livello di caricamento è stato corrispondente ad un valore di $R/R_0=1.18$.

A questi livelli di caricamento, il valore effettivo di $x=H/\text{Pd}$ non può essere derivato direttamente dal diagramma di Baranowsky, in quanto questo grafico non va oltre a valori di $R/R_0=1.43$, cui corrisponde un $x=0.97$. Anche una cauta estrapolazione, mostra che i livelli di caricamento raggiunti sono molto prossimi a $x=1$ o forse maggiori.

È significativo evidenziare che in tutti gli esperimenti fin qui effettuati secondo la linea sperimentale in oggetto (oltre una ventina), i livelli di carica sono risultati sempre molto elevati e stabili nel tempo anche cambiando più volte filo e soluzione elettrolitica. Il degasaggio si è manifestato solo quando è stata interrotta la corrente di elettrolisi.

Per quanto ci risulta, livelli di caricamento così elevati, riproducibili e stabili nel tempo, non sono stati mai finora riportati da altri Autori.

Va inoltre notato che l'impiego di elettroliti molto diluiti e di catodi sottilissimi comporta l'applicazione di elevate differenze di potenziale fra anodo e catodo: il campo elettrico in prossimità del catodo risulta molto elevato. Alla luce dei numerosi dati "storici" acquisiti presso il nostro Laboratorio fin dal '94 (presentati al "I Workshop Internazionale sull'Ipercarica del Palladio con Deuterio" Kawaguchi-Ko, Giappone, settembre 1994), è in corso di attenta valutazione l'effetto che elevati campi elettrici possano di per sé avere sul livello di caricamento.

L'eccellente risultato ottenuto con la soluzione elettrolitica contenente calcio potrebbe gettare una nuova luce sull'effettiva composizione chimica del "mud" di Fleischmann e Pons. È ben noto che tra i componenti del vetro, assieme alla silice, figurano gli ossidi dei metalli alcalino terrosi e tra questi in particolare l'ossido di calcio. Sembra ragionevole avanzare l'ipotesi che, proprio il calcio, messo in soluzione nella fase di attacco alcalino (pH=13) del vetro, abbia formato sul catodo quel deposito attivo di idrossido, capace di assicurare livelli di caricamento sopra la soglia critica per lo sviluppo di calore anomalo.

Il seguente quadro riassuntivo mette in evidenza le differenze più rilevanti tra il protocollo di caricamento messo a punto a Frascati, rispetto alle metodologie di più comune impiego:

| | Protocollo | Protocolli |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | INFN-LNF | convenzionali |
| <i>Catodo:</i> | Fili ultra-sottili | barre, lamine |
| <i>pH soluzione</i> | Leggermente acido ($\cong 5$) | fortemente alcalino (13-14) |
| <i>Elettroliti</i> | CaCl ₂ - SrCl ₂ | (LiOH) - LiOD |
| <i>Concentrazione</i> | $\cong 10^{-5}$ M | 0.1 ÷ 1.0 M |
| <i>Tensione anodo-catodo</i> | 50 ÷ 250 V | ≤ 20 V |

Evidenze di una nuova fase nel sistema Pd-H

Esperimenti effettuati con elettrolita contenente Stronzio hanno messo in evidenza un sorprendente fenomeno: una volta raggiunto il livello di caricamento corrispondente ad R/Ro= 1.1, si è interrotta l'elettrolisi (fig. 6.a); il filo si è conseguentemente scaricato fino a raggiungere un valore prossimo al massimo di resistenza (R/Ro= 1.8). Riattivata a questo punto la corrente di elettrolisi, si è osservata una ricarica rapidissima che in circa 20 minuti ha riportato il livello di caricamento a R/Ro=1.2; il completo ripristino del livello di partenza è stato raggiunto in poco più di un'ora. Per essere certi della correttezza di questa misura, si è di nuovo interrotta l'elettrolisi per permettere all'idrogeno di fuoriuscire dal filo fino ad esaurimento. Nella fig. 6.b si constata che la resistenza del filo risale fino al massimo, per poi ridiscendere fino al valore R/Ro= 1.0, corrispondente al Palladio puro. Stabilita così la correttezza delle misure, si è verificata in successivi esperimenti la completa riproducibilità del fenomeno. Si è inoltre riscontrato che questo processo di ricarica, ottimizzando la concentrazione dell'elettrolita, si realizza in tempi addirittura inferiori ai 10 minuti.

Questa straordinaria velocità di caricamento suggerisce che, nella fase di carica del filo

vergine, intervenga un processo lento di nucleazione di una nuova fase del sistema Pd-H, capace di assorbire rilevanti quantità di Idrogeno in breve tempo. È presumibile che durante la scarica parziale (fino a $R/R_0 = 1.8$) questa nuova fase permanga in forma metastabile, consentendo di conseguenza i successivi rapidissimi caricamenti osservati. Quest'ipotesi è suffragata dal fatto che durante il caricamento del filo vergine si osserva una prolungata "spalla" (fig. 4 e 5) seguita da una evidente accelerazione del processo. Durante questa "spalla" avverrebbe la nucleazione di questa nuova fase. Un'ulteriore conferma è costituita dal fatto che dopo la scarica completa (fino a $R/R_0 = 1.0$), il processo di caricamento torna ad essere lento come quello di un filo vergine.

Il coefficiente termico della resistività nel sistema Pd-H

In un conduttore metallico la resistività cresce all'aumentare della temperatura secondo la ben nota relazione:

$$R_t = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t)$$

dove: R_t = resistività alla temperatura t in °C

R_0 = resistività a 0 °C

α = coefficiente termico di resistività

Precedenti misure, relative al campo di concentrazioni $x = H/Pd$, comprese fra 0 e 0.70, mostrano che il coefficiente termico della resistività α decresce regolarmente al crescere di x (fig. 7). Si è deciso di effettuare delle misure per verificare, tramite il nostro sistema di misura, i dati riportati in letteratura. Ad $x = 0$ si è ottenuto $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, in buon accordo con il dato di letteratura; ad $x = 0.75$ si è ottenuto $\alpha = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, in linea con il dato estrapolabile dalla figura 7.

Se, a livelli di caricamento più elevati nucleasse una nuova fase, è probabile che, in concomitanza con tale nucleazione, anche il coefficiente α subisca una variazione significativa. Dalla misura di α ad alti valori di caricamento potrebbe dunque derivare un'ulteriore conferma sull'esistenza di questa nuova fase.

Una misura corretta di α richiede che il contenuto di H nel Pd rimanga costante nel campo di temperature in cui si effettua la misura. Allo scopo di garantire la costanza del livello di carica, si è approfittato dell'effetto di sbarramento di depositi metallici sul catodo (inibizione della reazione b, di caricamento e quindi anche del processo opposto di scarica). Tra gli ioni metallici la scelta è caduta sul Mercurio, in quanto questo è in grado di formare un'amalgama con il Palladio. L'amalgama è particolarmente indicato perché è in grado di coprire omogeneamente tutta la superficie "fisica", ivi comprese macro e micro fessurazioni ed altri difetti superficiali.

Raggiunto il livello di carica corrispondente a $R/R_0 = 1.16$ a 20 °C, in corso di elettrolisi, si è introdotto nella cella $HgCl_2$ fino ad una concentrazione 10^{-5} molare. L'elettrolisi è stata interrotta quando la resistenza del filo per il contributo in parallelo del deposito di mercurio è scesa a $R/R_0 = 1.1$ (la resistività del mercurio è circa dieci volte più elevata di quella del Pd; lo spessore stimato del film di Hg è di circa 5 μm).

Si è in primo luogo osservato che R/R_0 rimaneva indefinitamente costante a temperatura costante. Si è allora aumentata la temperatura fino all'ebollizione dell'elettrolita. La resistenza del filo è di conseguenza salita finché, raggiunta l'ebollizione (e mantenuta per qualche ora) è rimasta pressoché costante. Dopo il raffreddamento a 20 °C, la resistenza è tornata circa al valore iniziale. Il deposito di Mercurio si è dunque dimostrato idoneo per assicurare la richiesta conservazione del livello di carica per la misura di α .

Successivamente, il filo è stato tolto dalla cella elettrolitica ed immerso in azoto liquido.

La fig. 8.a mostra i valori di resistenza del filo rivestito di Mercurio nel campo di temperature compreso tra 20 e 100 °C. Nella fig. 8.b il campo di temperature è esteso fino all'azoto liquido (77K). Si può osservare che i valori sperimentali sono ben allineati. Il valore medio del coefficiente α (circa $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ricavato dalle misure di resistenza, è significativamente più elevato rispetto al valore misurato per $x=0.7$ (circa $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), oltre il quale non sono disponibili dati di letteratura.

Il contributo del film di mercurio sul valore di α è dell'ordine di qualche punto percentuale e quindi interferisce in modo marginale sulla misura.

Dopo la misura in azoto liquido, il filo è stato di nuovo immerso nella soluzione elettrolitica; la polarità è stata invertita (densità di corrente 10 mA/cm^2) allo scopo di eliminare per ossidazione anodica il film di Mercurio. Si può osservare in fig. 9 la netta variazione di pendenza nella curva di scaricamento in seguito al passaggio in soluzione del deposito di Hg .

Tornando al grafico di fig. 7, il coefficiente α scende dunque regolarmente al crescere del caricamento, per poi, secondo le nostre misure, invertire in modo deciso il suo andamento. Tale inversione costituisce un ulteriore importante indizio a favore della nucleazione di una nuova fase.

Se, come è probabile, lo stesso fenomeno si verifica anche nel sistema Pd-D, non è da escludere che il calore anomalo si sviluppi proprio in concomitanza con la nucleazione di questa fase.

L'effetto Cohen

L'Idrogeno ed il Deuterio, ospitati nel reticolo del Pd, sono, almeno in parte, sotto forma di protoni e deutoni (carichi positivamente). Se dunque in un filo sottile si fa passare corrente, la conseguente caduta di tensione costringe protoni e deutoni a migrare verso l'estremità più negativa del filo, dove potrebbero accumularsi e quindi dar luogo ad elevatissimi livelli di concentrazione, per effetto del continuo pompaggio. Purtroppo, il degasaggio attraverso la superficie laterale del filo vanifica completamente ogni tentativo di incrementare per questa via il livello di caricamento; ciò è assimilabile al tentativo di innalzare la pressione di uno pneumatico forato in più punti.

È evidente che qualora il degasaggio attraverso la superficie laterale del filo venisse bloccato, l'aumento di concentrazione che l'effetto Cohen promette potrebbe, almeno in gran parte, realizzarsi.

Poiché le evidenze sperimentali fin'ora acquisite portano a concludere che il film di amalgama di Pd-Hg è in grado di bloccare il degasaggio laterale, si apre una interessante possibilità di incrementare il livello di caricamento ben oltre quello, già notevole, raggiunto per via elettrochimica, approfittando di questo effetto fisico.

È in corso di realizzazione un dispositivo sperimentale che, a valle di un processo di caricamento catodico secondo il protocollo qui esposto, permetta di rivestire con Mercurio solo una parte del filo e di applicare una corrente continua lungo il catodo, in modo da pompare protoni o deutoni nella porzione "protetta".

Conclusioni

Almeno due fronti di sperimentazione si aprono al gruppo di Frascati: da un lato, il trasferimento all'acqua pesante della metodologia di caricamento messa a punto in acqua leggera e dall'altro la possibilità di incrementare ulteriormente il livello di caricamento per effetto Cohen, grazie all'azione di blocco esercitata dal film di amalgama Hg-Pd.

--- Ringraziamenti

Si ringraziano per suggerimenti ed osservazioni critiche i Ricercatori: Prof. G. Preparata (Università di Milano), Prof. M. Fleischmann (Univ. di Southampton, GB), Dr N. Asami (IAE, Tokyo), Prof. K. Matsui (IAE, Tokyo), Prof. A. Takahashi (Univ. di Osaka), Dr E. Storm (ENECO, USA), Dr C. Mengoli (CNR, Padova), Dr U. Mastromatteo (SGS-Thomson, Milano), Dr W. Collis (ENECO, Asti), Dr F. d'Aprile (CNR, Roma), Dr F. Frisone (INFN, Catania), Dr V. Violante (ENEA, Frascati), Prof. S. Focardi (Univ. di Bologna), Prof. F. Piantelli (Univ. di Siena), Prof. Lino Daddi (Accademia Militare Navale, Livorno) e il Dr M. McKubre (SRI, USA).

FIGURE

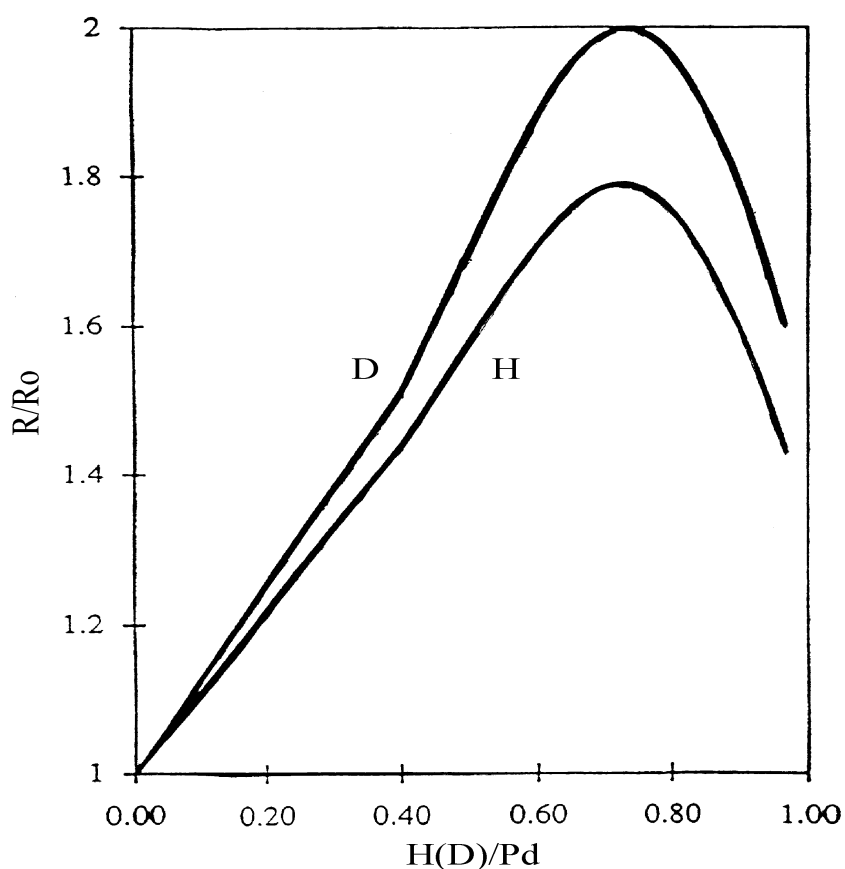


Fig. 1. - Variazione della resistività dei sistemi Pd-H, Pd-D in funzione della concentrazione atomica ($x = H/Pd$, D/Pd), a temperatura ambiente. Il picco di resistività ($R/R_0 = 1.78$ e 2.0) corrisponde a $x = 0.75$; I massimi valori di caricamento noti sono: $R/R_0 = 1.4$ (H) e 1.6 (D) corrispondenti a $x = 0.95$

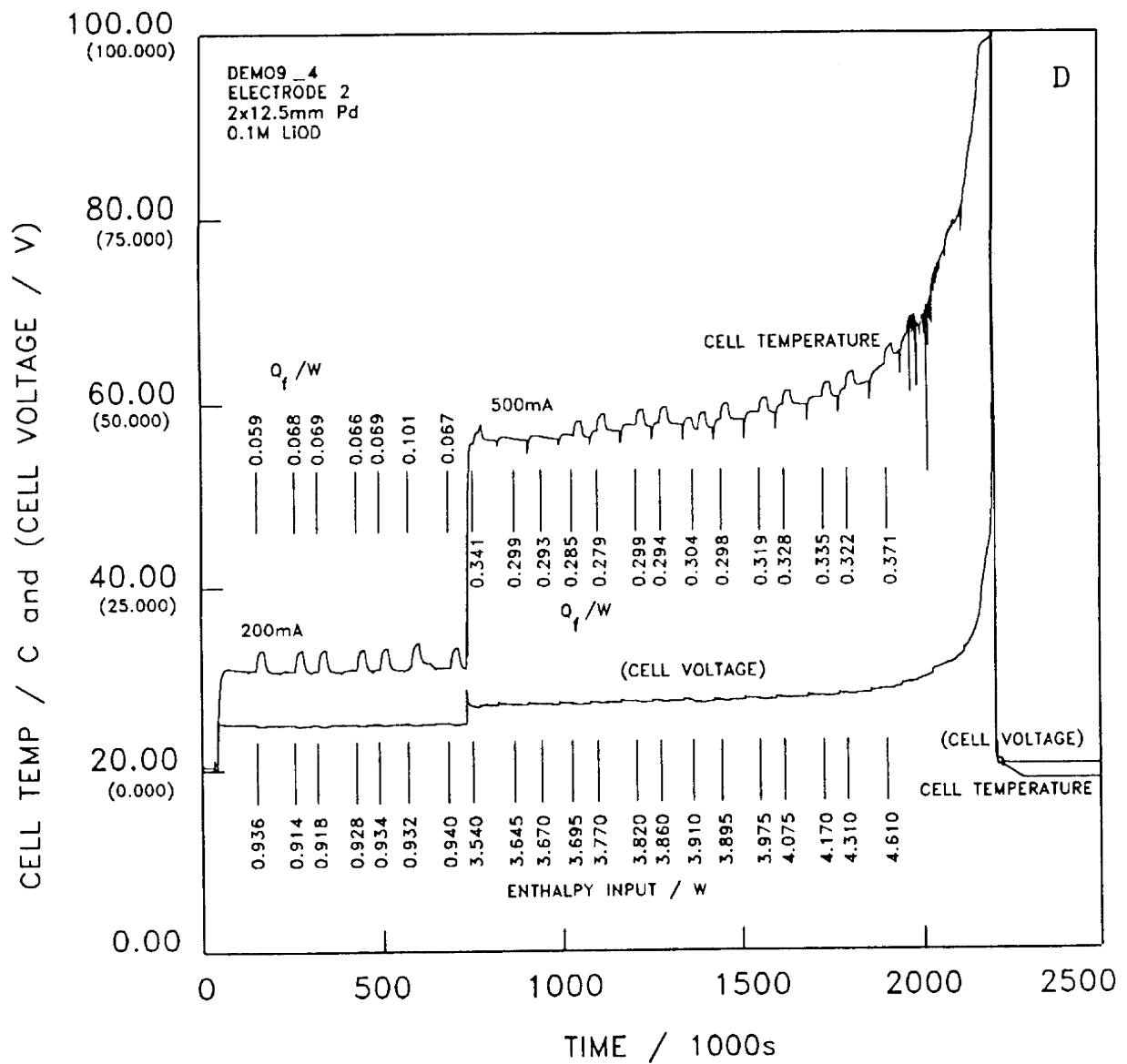


Fig. 2. - Test effettuato da Fleischmann e Pons in cui si osserva l'aumento del potenziale elettrodo in condizione di corrente elettrolitica costante: questo aumento è essenzialmente dovuto alla deposizione catodica di un "fango" isolante, prodotto in tempi molto lunghi dall'azione del LiOD sul vetro della cella.

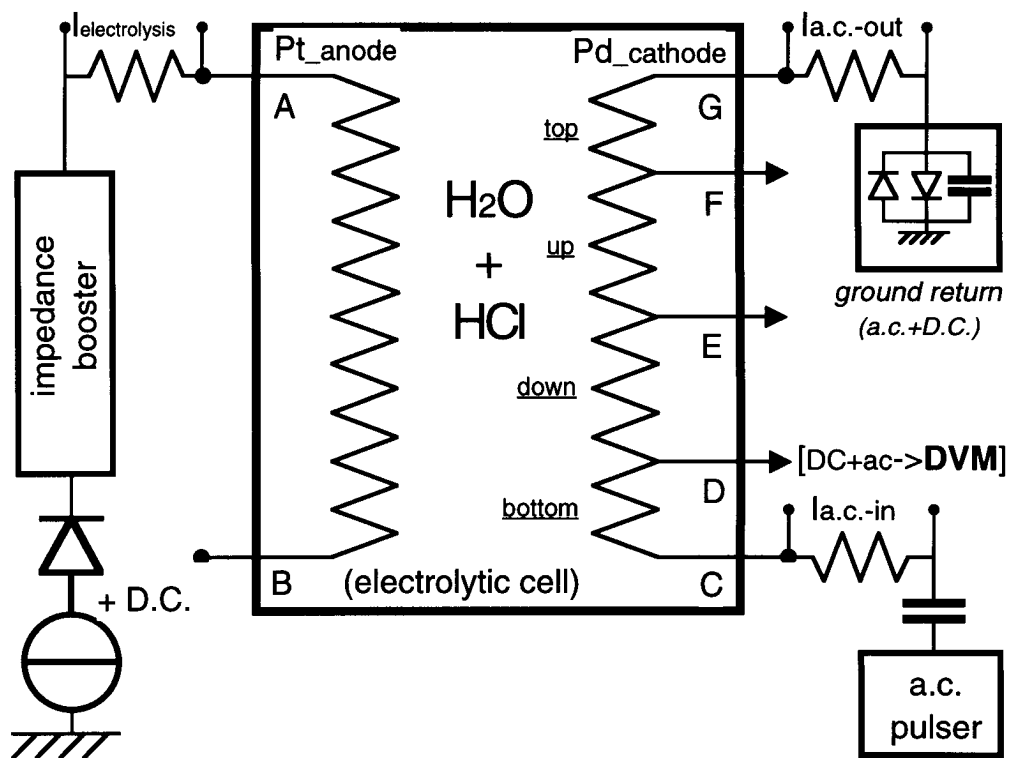


Fig. 3. - Schema di principio della cella elettrolitica con i relativi circuiti di alimentazione (generatore di corrente continua ed adattatore di impedenza) e di misura (generatore di corrente alternata, circuito per il ritorno di massa e punti di prelievo del potenziale catodico). La misura della resistenza è effettuata sui segmenti “up” e “down”.

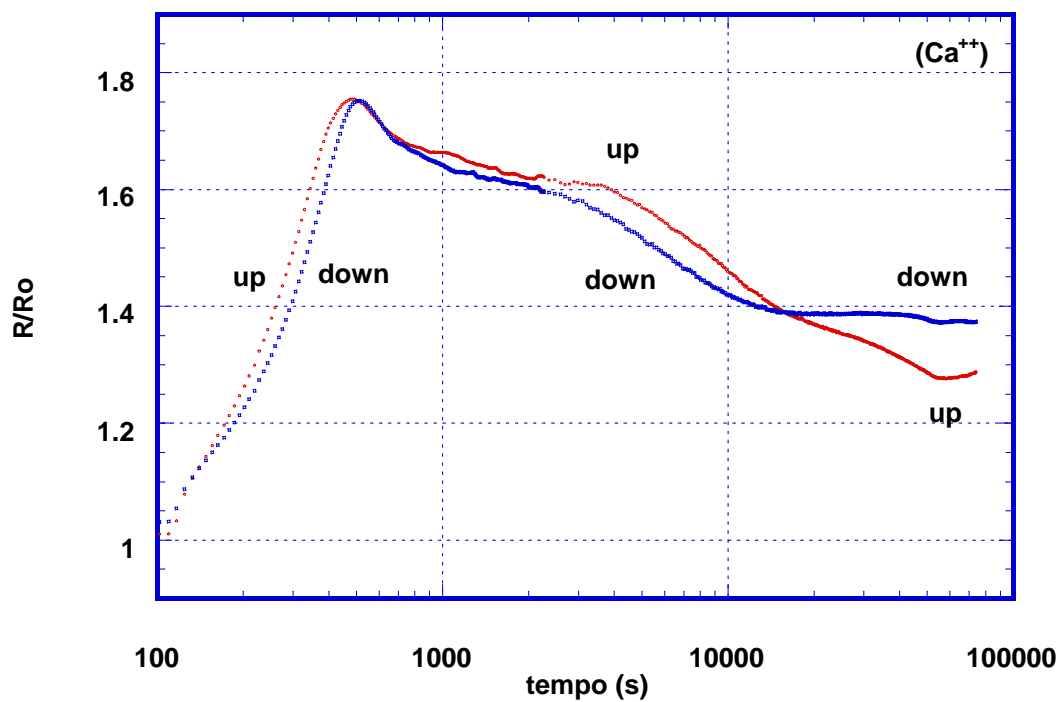


Fig. 4. – Caricamento, espresso come R/R_o in funzione del tempo, utilizzando elettrolita contenente ioni Calcio: il picco di resistività viene raggiunto in circa 300 s; è visibile una regione in cui la velocità di caricamento diminuisce (spalla). Il massimo caricamento ($R/R_o=1.28$ a 23°C) viene raggiunto dopo circa un giorno.

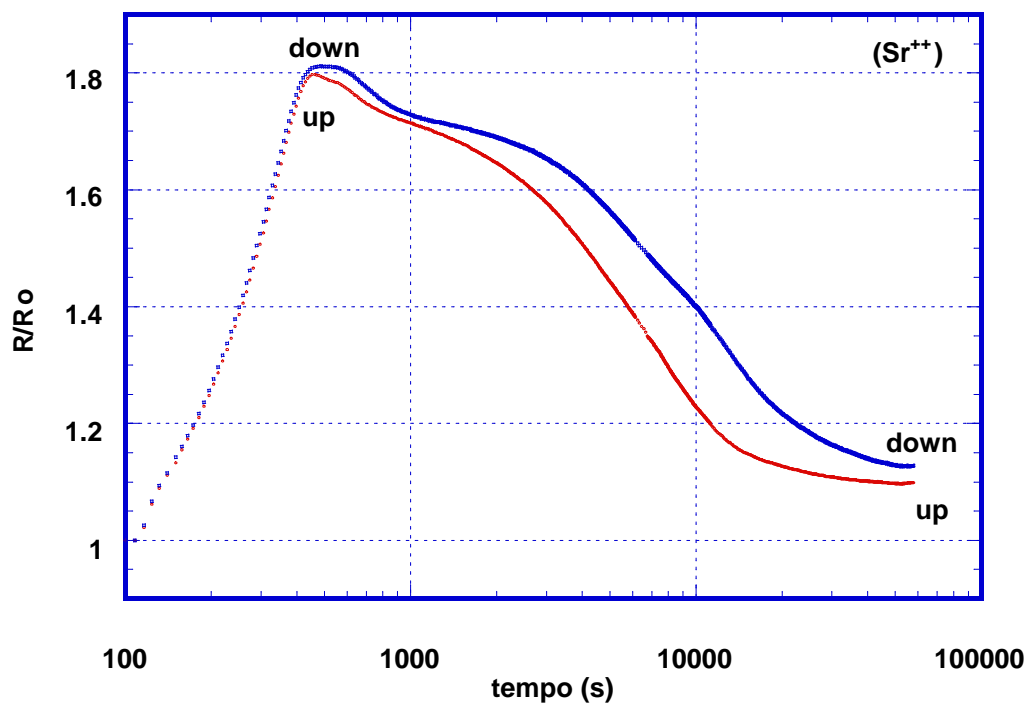


Fig. 5. – Caricamento, espresso come R/R_o in funzione del tempo, utilizzando elettrolita contenente ioni Stronzio: il picco di resistività viene raggiunto in circa 300 s; la “spalla” nel caricamento, mostra una pendenza più accentuata e di durata ridotta rispetto ad elettrolita a ioni Calcio. Il massimo caricamento ($R/R_o=1.18$ a 27°C) viene raggiunto in meno di un giorno.

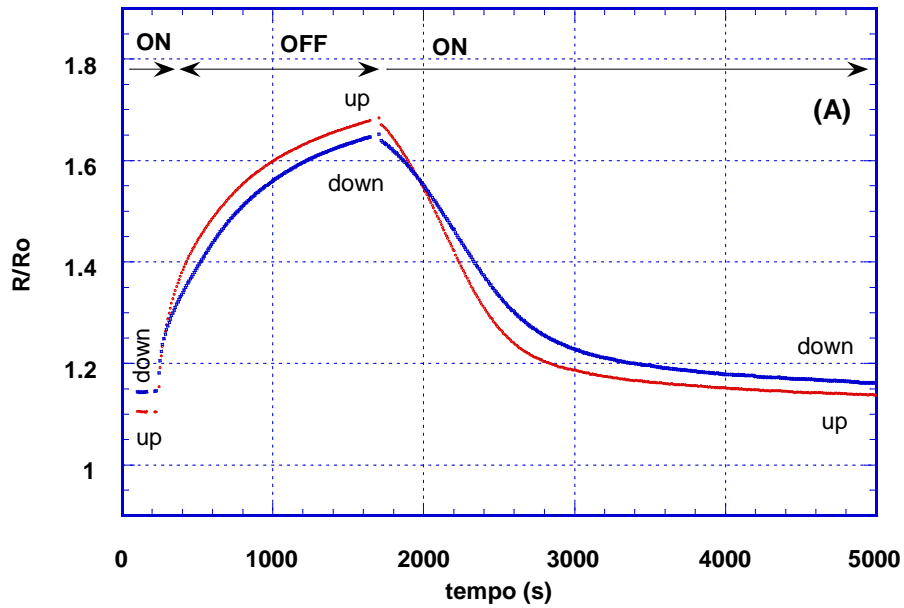


Fig. 6-A. - Tipico esperimento di interruzione e ripristino dell'elettrolisi, (OFF/ON) su di un filo di Pd che ha raggiunto un elevato valore di caricamento ($R/R_o=1.10$ a $22\text{ }^\circ\text{C}$): dopo circa 30 minuti dallo spegnimento della elettrolisi il valore di resistività si approssima lentamente al picco; quando si ripristina la corrente avviene una ricarica rapida che, in circa un'ora, riporta il caricamento al valore iniziale.

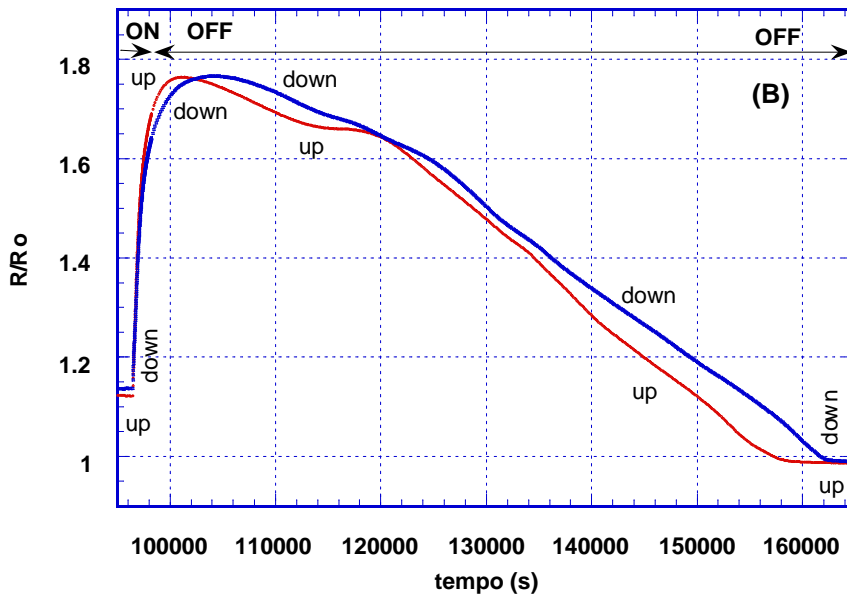


Fig. 6-B. - Il grafico mostra lo scaricamento finale di un filo che ha raggiunto un elevato valore di caricamento ($R/R_o=1.13$ a $23\text{ }^\circ\text{C}$): dopo circa 1 ora dallo spegnimento dell'elettrolisi il valore di resistività raggiunge il picco ($R/R_o=1.77$ a $19\text{ }^\circ\text{C}$); il processo completo di scarica, ad elettrolisi spenta, richiede circa 16 ore e si può osservare che il filo, per entrambi i settori (up, down) ritorna circa al valore di resistività iniziale.

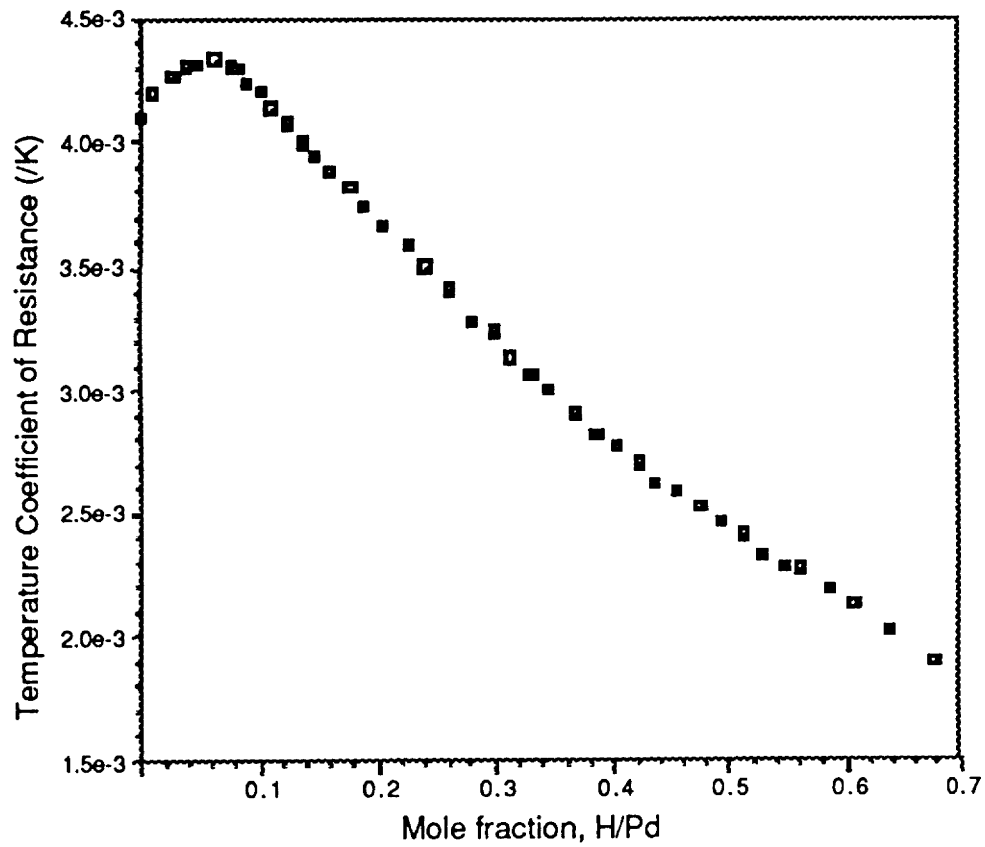


Fig. 7. - Andamento del coefficiente di temperatura resistivo (α_T) di un filo di Pd idrogenato in funzione del valore del caricamento H/Pd (Baranowsky); da un valore iniziale $\alpha_T = 4.1 \cdot 10^{-3}$ relativo al Pd puro, la curva mostra una discesa quasi lineare fino ad $\alpha_T = 1.8 \cdot 10^{-3}$ per H/Pd=0.7. Non sono noti valori a caricamenti superiori.

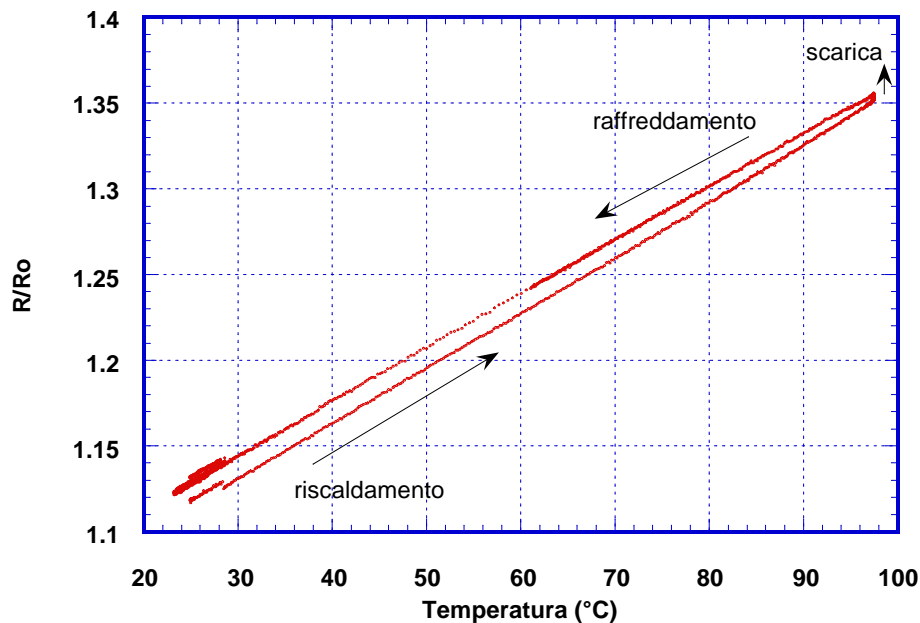


Fig. 8.A- Prova con filo di Pd caricato a valori elevati ($R/R_o=1.16$) e poi ricoperto da uno sottile strato di Mercurio fino a $R/R_o=1.1$. Dipendenza della resistività durante un ciclo di temperatura (riscaldamento da temperatura ambiente fino ad ebollizione e seguente raffreddamento). E' osservabile un esiguo degasaggio durante l'ebollizione (2 ore). Dall'andamento lineare della curva si può ricavare un coefficiente termico della resistività $\alpha_T \cong 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

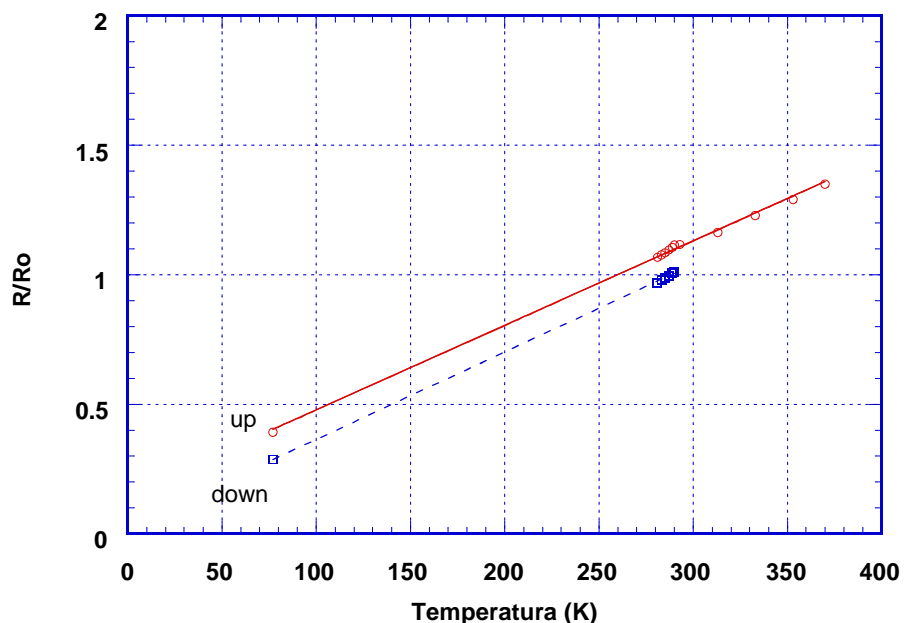


Fig. 8.B- Prova con filo di Pd caricato a valori elevati ($R/R_o=1.16$) e poi ricoperto da uno sottile strato di Mercurio fino a $R/R_o=1.1$. Dipendenza della resistività per valori di temperatura che vanno dalla solidificazione (273 K) all'ebollizione (373 K) dell'acqua, con un ulteriore punto alla temperatura dell'azoto liquido (77 K). Si può osservare la buona linearità della resistività su tutto l'intervallo di temperatura per entrambi i settori del filo. Dal fit di queste curve si ricava un valore per $\alpha_T \cong 3.3 \div 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

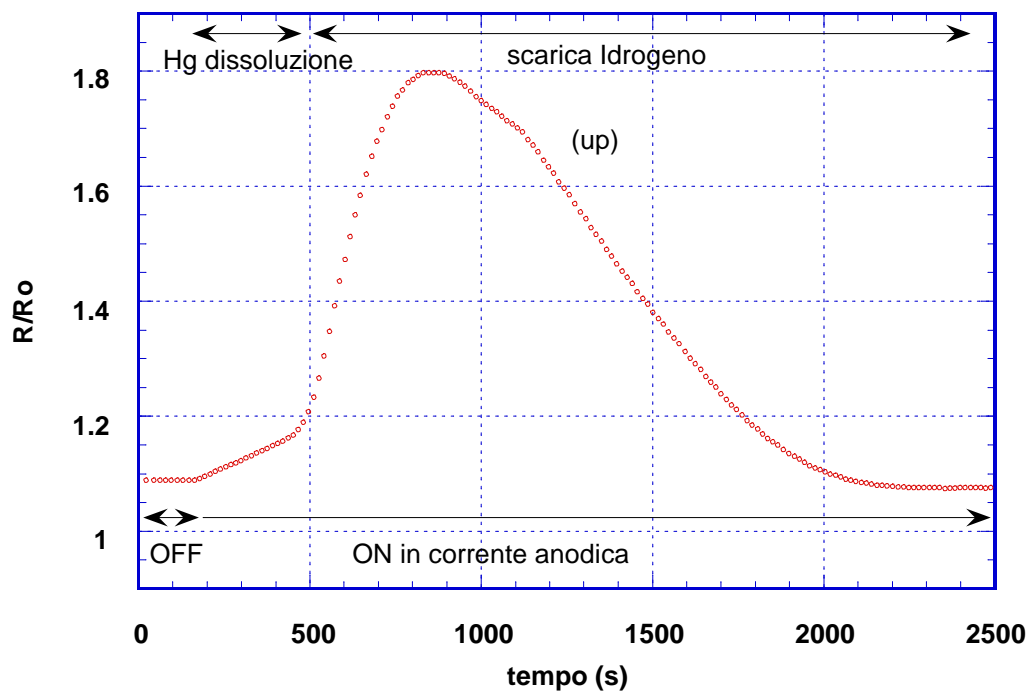


Fig. 9 - Elettrodo caricato catodicamente a valori elevati ($R/R_0 \approx 1.2$) e poi ricoperto da uno sottile strato di Hg. Dopo le prove in temperatura, è stato sottoposto ad elettrolisi come anodo per dissolvere lo strato di Hg (circa $4-6 \mu\text{m}$). La iniziale risalita lineare della resistività mostra il dissolvimento del Mercurio a cui segue poi lo scaricamento dell'Idrogeno dal filo di Pd, fino a tornare alla resistività iniziale.