Chimia 43 (1989) 99–100
© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Commentaire: Pourquoi les Expériences de «Fusion Froide» de Deutérium Sont-elles Si Difficiles à Reproduire?

Jan Augustynski*

Abstract: The particular conditions of the experiments described by *Fleischmann* and *Pons,* relative to "cold nuclear fusion" are examined. The possible role played by the platinum anode and the alkaline LiOD solution is discussed. A series of less expected electrochemical reactions leading to a possible lithium deposit (incorporation) on/to the palladium cathode are considered.

La récente annonce par *Martin Fleischmann* et *Stanley Pons* de la réussite des expériences de fusion de deutérium, à température ambiante, induite par voie électrochimique, a suscité un large intérêt de l'opinion publique et un grand émoi dans les milieux scientifiques. Les conférences données fin mars par le Professeur *Fleischmann* à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et au Centre Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN) à Genève, ont apporté un certain nombre de précisions sur la nature et les résultats des expériences réalisées depuis cinq ans à l'University of Utah par les deux électrochimistes. Rappelons que ces expériences ont consisté en une série d'électrolyses prolongées d'une solution 0.1M de LiOD dans D_2O à 99.5% entre des cathodes en palladium massif de différentes configurations et des anodes en platine. De larges excès de chaleur ainsi que de faibles quantités de tritium et de neutrons enregistrés au cours de ces expériences ont été attribués à des réactions de fusion:

$$^2H + {}^2H \rightarrow {}^3H(1.01\ MeV) + {}^1H(3.02\ MeV) \quad (1)$$

$$^2H + {}^2H \rightarrow {}^3He(0.82\ MeV) + n(2.45\ MeV) \quad (2)$$

Depuis trois semaines, plusieurs laboratoires à travers le monde s'affairent à reproduire ces expériences. Une note préliminaire, qui vient de paraître dans le *Journal of Electroanalytical Chemistry* [1] n'apporte pratiquement pas d'éléments nouveaux par rapport aux conférences de Lausanne et de Genève, sauf évidemment celui de constituer la première publication scientifique sur le sujet.

Comme l'écrivent les auteurs de l'article, les résultats de leurs expériences soulèvent plus de questions qu'ils n'apportent de réponses. Les incertitudes sont encore accrues par l'absence de plusieurs données essentielles sur les conditions des expériences décrites, et en premier lieu sur l'évolution du potentiel des cathodes en palladium au cours des électrolyses. Dans cette situation, nous sommes pour l'instant réduits à faire des hypothèses. Pour commencer, une quasi certitude: c'est un travail de thèse, effectué sous la direction du Prof. *Fleischmann* à l'University of Southampton et soutenu il y a vingt ans [2, 3], qui est à l'origine des recherches menées plus tard par *Fleischmann* et *Pons* à l'University of Utah. La note préliminaire [1] mentionne, en effet, comme élément clef l'observation du fait que le coefficient de séparation isotopique pour l'hydrogène et le deutérium pénétrant le réseau de palladium

$$H_2O + e^{\ominus} \rightarrow OH^{\ominus} + H_{ad} \rightarrow H_{réseau} \quad (3)$$

$$D_2O + e^{\ominus} \rightarrow OD^{\ominus} + D_{ad} \rightarrow D_{réseau} \quad (4)$$

atteint, à des potentiels négatifs, des valeurs élevées – proches de 10. Cela signifie, qu'en réalisant l'électrolyse de l'eau lourde sur une cathode en palladium, il faut s'attendre à ce que la formation de la phase β-Pd-D s'accompagne de surtensions nettement plus élevées que celles nécessaires à la formation de la phase β-Pd-H dans l'eau légère. Mais cela n'implique nullement que l'électrolyse de l'eau lourde doive automatiquement permettre de charger le palladium avec le deutérium au-delà de la composition de la phase-β, proche de $PdD_{0.6}$.

Or, lors de la conférence donnée à l'EPFL, *Fleischmann* a bien mentionné qu'au cours des électrolyses s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur excédentaire, la concentration de deutérium dans le palladium dépassait largement la composition stoéchiométrique de $PdD_{0.6}$. Un tel résultat pourrait laisser supposer la présence dans la solution d'une substance, telle que par exemple la thiourée, agissant comme inhibiteur de dégagement de deutérium (et d'hydrogène) et conduisant à un accroissement de l'activité de D (ou de H) dans le métal [4]. Mais la note préliminaire [1] ne mentionne l'utilisation d'aucun additif de ce genre.

Dans ce contexte, on doit, également, s'interroger sur le rôle exact joué par l'anode en platine. On sait que, lors des électrolyses prolongées, aussi bien en milieu alcalin [5] qu'en milieu acide [6], l'électrode de platine subit une faible dissolution anodique, ce qui aboutit à un dépôt de ce métal sur la contre-électrode (dans le cas des expériences de *Fleischmann* et *Pons* – l'électrode en palladium). Le platine et le palladium sont les deux matériaux cathodiques ayant le courant d'échange pour le dégagement d'hydrogène le plus élevé (c'est-à-dire la surtension la plus faible). La dispersion des résultats cités dans la littérature [7] ne permet pas d'affirmer lequel de ces métaux présente réellement la plus faible surtension en milieu alcalin (précisons que les mesures citées ont été effectuées dans des solutions de soude caustique et non d'hydroxyde de lithium). Ce qui est le plus important est que, apparemment, la désorption électrochimique d'hydrogène (de deutérium) constitue l'étape lente de la réaction sur une cathode en platine en milieu alcalin. Par conséquent, on ne peut pas écarter l'idée que les ilots de platine, formés sur les cathodes en palladium au cours des expériences décrites par *Fleischmann* et *Pons,* puissent agir comme inhibiteur de dégagement de deutérium, favorisant ainsi l'augmentation de la surtension et la «surcharge» du palladium en deutérium. On ne peut pas non plus totalement exclure que le platine soit présent à la cathode non pas sous forme de métal, mais comme un composé du type $Li_xPt_3O_4$ connu comme conducteur électronique et catalyseur de la réaction de réduction d'oxygène [8] (un composé de ce genre ne pourrait être réduit que très lentement, même à des potentiels très cathodiques). Dans les deux cas, un effet du type synergique, correspondant à un certain degré de recouvrement du palladium par le platine métallique (ou $Li_xPt_3O_4$), est très probable. L'obtention d'un effet inhibiteur optimal serait alors fonction des densités de courant anodiques et cathodiques, du volume de la solution, de la durée de l'électrolyse et de l'intensité de l'agitation.

En présence de surtensions suffisamment élevées sur la cathode en palladium, on doit également envisager la possibilité d'un dépôt de lithium. Même si le potentiel standard correspondant à la réaction

$$Li^{\oplus} + e^{\ominus} \rightarrow Li \quad (5)$$

en milieu aqueux est très négatif ($E^0 = -3.045$ V), il ne faut pas oublier que le lithium forme une série d'alliages avec le palladium (jusqu'à la composition $PdLi_{0.06}$ l'alliage maintient la structure cubique face centrée) [9]. Par conséquent, le dépôt du lithium sur une cathode de palladium en milieu alcalin pourrait être possible du point de vue thermodynamique au même

* *Correspondence:* PD Dr. J. Augustynski
Département de Chimie minérale,
analytique et appliquée
Université de Genève
Quai Ernest Ansermet 30
CH-1211 Genève 4

titre que le dépôt des différents métaux alcalins et alcalino-terreux sur une cathode de mercure. Un tel dépôt débuterait vraisemblablement par la formation d'atomes de lithium adsorbés du type UDP (underpotential-deposited) ce qui aurait pour effet prévisible l'augmentation de la surtension du dégagement de deutérium à la cathode. Rappelons que *Fleischmann* et *Pons* imposent à leur cathode en palladium une densité de courant constante[1]. On peut alors imaginer un effet auto-catalytique où le dépôt du lithium, avec l'augmentation du degré de recouvrement, provoque l'augmentation de la tension cathodique, favorisant à son tour le dépôt successif de Li et la surcharge de la cathode en deutérium. Ce qui rend encore plus plausible un tel processus est le fait que, contrairement aux autres cations alcalins, $Li^{\oplus}$ présente apparemment une affinité très comparable pour D_2O et H_2O (l'énergie libre standard du transfert H_2O/D_2O pour le cation $Li^{\oplus}$ est de -80 cal/mol alors qu'elle vaut 0 pour le cation $Na^{\oplus}$)[10,11].

A cet égard, il serait important de savoir si, malgré son rayon ionique ($r = 0.68$ Å) largement plus grand que celui de $D^{\oplus}$, le cation $Li^{\oplus}$ est en mesure de s'intercaler dans le réseau de Pd-D.

Le composé $PdLiD_{0.7}$ a bien été identifié par diffraction de neutrons[12] et d'autres alliages ternaires de ce type pourraient être formés par voie électrochimique. Dans le cas du dépôt de lithium à la cathode en Pd-D une réaction avec D_2O serait plus que probable. On ne peut alors pas écarter la possibilité qu'il se forme à la surface un composé du type $Li_xPd(Pt)_yO_z$. Si un tel composé s'avérait être un semiconducteur du type-p, parallèlement à l'électrolyse classique, on pourrait avoir affaire avec un phénomène de conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique. Pour exclure toute hypothèse d'un processus photochimique, les résultats obtenus par *Fleischmann* et *Pons* devraient être confirmés par les expériences réalisées à l'abri de la lumière. On pourrait alors se poser deux questions suivantes:

1) Comment la présence du lithium dans l'alliage influence la charge effective et la probabilité d'interaction des deuterons à l'intérieur du réseau?

2) Quelle est la probabilité de la réaction de fusion

$$^6Li + {}^2H \rightarrow {}^4He + {}^4He + \text{chaleur}$$

dans un tel hydrure binaire (^6Li constitue 7.5% du lithium présent dans la nature)?

Cette dernière question sera développée plus amplement dans le commentaire à paraître dans la prochaine édition[13].

Reçu le 17 avril 1989 [FC 163]

[1] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. 261* (1989) 301.
[2] B. Dandapani, Ph.D. Thesis, Southampton University (1969).
[3] B. Dandapani, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem. 39* (1972) 323.
[4] T. Maoka, M. Enyo, *Surf. Technol. 9* (1979) 147.
[5] R. Thacker, *Electrochim. Acta 14* (1969) 433.
[6] S.B. Brummer, *J. Electrochem. Soc. 112* (1965) 633.
[7] A.J. Appleby, H. Kita, M. Chemla, G. Bronoël, in A.J. Bard (Ed.): *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. *IXA*, Marcel Dekker, New York (1982), p. 524.
[8] R.D. Shannon, T.E. Gier, P.F. Carcia, P.E. Bierstedt, R.B. Flippen, J. Vega, *Inorg. Chem. 21* (1982) 3372.
[9] H.P.J. Wijn (Ed.): *Landolt-Börnstein; Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III*, Vol. *19*, Subvol. *c* (1988), Springer-Verlag, Berlin, p. 285.
[10] B.E. Conway: *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam (1981), p. 551.
[11] Cela implique que, malgré la présence au début de l'électrolyse[1] d'environ 0.3 mol/L de H_2O dans D_2O, la couche de solvatation des cations $Li^{\oplus}$ entrant dans la double couche électrique sera, vraisemblablement, constituée de D_2O.
[12] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less-Common Met. 52* (1977) 323.
[13] C.K. Jørgensen, *Chimia 43* (1989), in press.