

УДК 58.037

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.73

## **МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЕРЕВА**

*А.С. Холманский, д-р хим. наук, проф., ведущий науч. сотр.*

*Ю.М. Кожневиков, канд. техн. наук, зав. лаб.*

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства, 1-й Вешняковский проезд, д. 2, Москва, Россия, 109456; e-mail: allexhol@yandex.ru

Исследовано влияние внешних условий (света, температуры) на эффективность генерации электрической энергии гальваническим элементом, образованным из пары металлических электродов, размещенных в деревьях различной породы и почве. Использовали электроды из железа, нержавеющей стали и меди. Изучали деревья разных пород (береза, липа, дуб, лиственница, сосна, ель) в Московской и Калужской областях. Разность потенциалов между деревом и почвой изменялась в течение суток от 0,1 до 0,7 В в зависимости от вида дерева и материала электрода. Электрод в дерево погружали на глубину примерно 2 см, в почву – на 15 см. Разность потенциалов не зависела от высоты расположения электрода в дереве и расстояния от него до электрода в почве. Максимальная эффективность генерации электричества в летнее время достигалась в полуденные часы на лиственных деревьях с применением электродов из железа (дерево) и меди (почва). Сделано заключение об ускорении солнечным светом кинетики окислительно-восстановительных реакций в электролите ксилемы с участием металла электрода. Более высокие значения разности потенциалов в лиственных деревьях по сравнению с хвойными связаны с различием химического состава их соков и более высокими значениями рН и диэлектрической постоянной в пасоке, чем в живице. Полученные результаты полезны для конструирования аккумуляторов электрической энергии деревьев, с помощью которых можно будет заряжать и питать маломощные электронные устройства: мобильные телефоны, датчики контроля параметров внешней среды (температуры, загазованности вредными веществами, ионизирующей радиации).

*Ключевые слова:* дерево, электрохимия, потенциал, гальванический элемент, солнечный свет.

### *Введение*

Между надземной частью растения и почвой регистрируют устойчивую разность потенциалов [5, 8, 13] несмотря на то, что растение с поверхностью земли образует эквипотенциальную поверхность. В принципе, этот потенциал можно использовать для генерации электрической энергии, что особенно актуально для зарядки маломощной электроники в лесу [9, 12]. Возможности практического использования деревьев в альтернативной энергетике стимулируют исследования механизма биоэлектричества и конструирование электротехнических устройств, аккумулирующих электрохимическую энергию дерева и почвы [7, 10].

В настоящей работе в целях определения оптимальных условий для использования электрохимической энергии деревьев изучали зависимость разности потенциалов между деревом и почвой от породы дерева, материала электрода, температуры воздуха и времени суток.

#### *Материалы и методы*

Опыты проводили в лесах Московской и Калужской областей. Исследовали следующие деревья: береза, липа, дуб, лиственница, сосна, ель. Деревья одной породы имели разный возраст. Разность потенциалов ( $V$ ), ток ( $I$ ) и температуру ( $T$ ) измеряли с помощью портативного тестера (MAS838), оснащенного термопарой. В качестве контактных электродов использовали железные гвозди (Fe) длиной 10...20 см; полоски из нержавеющей стали (НЖ) 2×10×150 мм; медную трубку (Cu) диаметром 2 см (толщина стенки 2 мм, длина 30 см). Гвоздь вбивали в дерево на глубину 1,5...2,5 см вплоть до твердых слоев древесины на высоте 70...80 см; различные электроды в почву погружали на глубину 15...20 см на расстоянии от ствола дерева  $L = 20...30$  см. Измерения проводили круглые сутки с интервалами 3...4 ч в июне–сентябре 2013–2014 гг.

#### *Результаты исследований*

В дерево вбивали электроды двух типов: Fe и НЖ, в почву вводили электроды Fe, НЖ и Cu. Значения  $V$  между различными парами электродов для разных пород деревьев приведены в табл. 1. Изменения  $V$  липы для различных пар электродов во времени представлены на рис 1, 2. При неизменном положении Fe-электрода в березе более 2 сут на части электрода, находящейся в дереве, образовывался слой оксида темного цвета. Установлено, что  $V$  березы практически не изменялась при варьировании высоты Fe-электрода в дереве в пределах 10...100 см и расстояния между березой и Fe-электродом почвы в таких же пределах (табл. 2).

При замене Fe-электродов в дереве и почве на НЖ-электроды разность потенциалов имела тот же знак, но снижалась от ~ 0,2 В почти до 0 за 15 мин. Начальный ток в такой системе был мал (~ 10 мкА) и падал до 0 примерно за 3 с. Когда пара электродов Fe–Cu находилась во влажной почве на расстоянии 10 см друг от друга, то  $V \sim 0,4$  В, тогда как в дереве эта величина была на 0,2...0,3 В выше. У полностью высохших деревьев разность потенциалов равнялась 0. У березового пня двухгодичной давности  $V$  возрастала в 1,5–2 раза при перемещении Fe-электрода от центра пня к периферийным слоям дерева, расположенным на расстоянии ~ 2 см от коры, достигая значений, близких к  $V$  для живого дерева (~ 0,3 В).

На электроде, находящемся в дереве, возникал отрицательный потенциал, на электроде, погруженном в почву, – положительный, при этом вольтметр показывал положительное значение  $V$ . Температура ксилемы липы на глубине 2,0...2,5 см днем была примерно на 5 °С ниже температуры воздуха и повторяла ее суточный ход (см. рис. 1).

Таблица 1

**Разность потенциалов «дерево–почва» в парах с разными электродами**

№ опыта	Дерево (диаметр ствола, см)	Время суток, ч.	Разность потенциалов, В, в парах		
			Fe–Fe	Fe–Cu	НЖ–Cu
1	Сосна (10...40)	7–22	0,16...0,37	0,63	0,13
		3	0,26	0,60	–
2	Лиственница (15...30)	7–22	0,11...0,34	0,64	0,25
		3	0,29	0,66	–
	Ель (15...25)	7–22	0,12...0,22	0,58	0,11
		3	0,20	0,57	–
3	Береза (10...30)	7–22	0,18...0,50	0,71	0,43
4	Дуб (20...70)	7–22	0,18...0,32	–	–

Таблица 2

**Зависимость разности потенциалов и тока от расстояния между березой и электродом в почве**

№ опыта	L, см	V, В	I, мкА
1	10	0,37	34
2	20	0,37	36
3	30	0,36	31
4	50	0,36	34
5	100	0,36	31

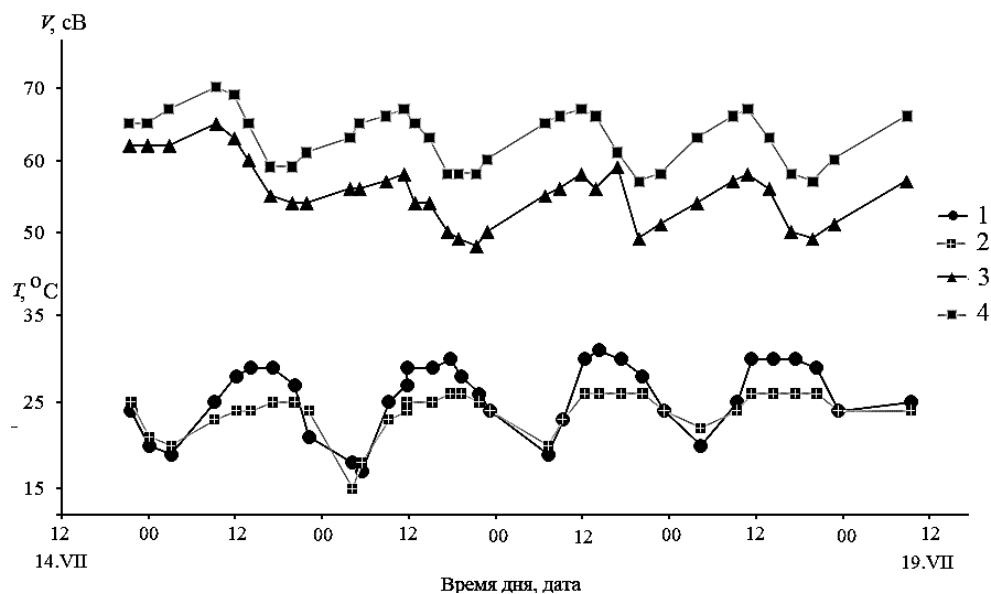


Рис. 1. Суточные изменения разности потенциалов (V, сВ) и температуры воздуха (T, °C) с 14 по 19 июля 2014 г. (дерево – липа, Калужская обл.): 1 – температура воздуха; 2 – температура ксилемы; 3 – Fe(дерево)–Cu(почва); 4 – НЖ(дерево)–Cu(почва)

*Обсуждение результатов*

Пара электродов «дерево–почва» образует гальванический элемент [1], в котором один электрод находится в электролите ксилемы, другой – в электролите почвы. Эти электролиты разделены полупроницаемой мембраной гидрофобной кутикулы корневой системы дерева. Запишем для пары электродов Fe–Cu гальванический элемент: {Fe|сок дерева||влага почвы|Cu}. Разность потенциалов будет зависеть от рН электролитов и электродного потенциала или от электрохимической активности металла [6]. Более активный металл (Fe) в нашем случае будет отрицательным электродом, менее активный (Cu) – положительным. Поток электронов потечет от отрицательного электрода к положительному. Взяв значения стандартных электродных потенциалов ( $E$ ) для Fe ( $E = -0,44$  В) и Cu ( $E = +0,34$  В), можно вычислить электродвижущую силу (ЭДС) такого элемента:

$$\text{ЭДС} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В.}$$

С полученным значением хорошо согласуются значения  $V$  для пары Fe–Cu (см. табл. 1).

Значения рН древесного сока, содержащего катионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , близки к 6, что незначительно отличается от рН почвы, который для различных почв изменяется в диапазоне 6–8 [8]. Очевидно, из-за того, что пасока березы является более кислым электролитом, чем электролит почвы, разность потенциалов возрастает при переносе одного (Fe) электрода из почвы в дерево [11]. Наибольшее количество пасоки и живицы содержится в слоях камбия и заболони (до 80...90 % масс. [3]), поэтому метаболизм этих тканей будет наиболее чувствителен к эффектам поляризации во внешнем электрическом поле. Действительно, максимальные значения  $V$  наблюдаются при глубине погружения Fe-электрода в дерево, сравнимой с глубиной расположения камбия. Характер зависимости  $V$  и  $I$  во внешней цепи гальванического элемента от материала электрода и времени ( $t$ ) позволяет заключить, что в основе механизма генерации  $V$  в элементе с Fe-электродами лежит процесс образования равновесного двойного слоя электрических зарядов на границе контакта {Fe|электролит} [6]. Положительный слой формируется из гидратированных катионов железа, выходящих из электрода, отрицательный – из избыточных электронов в электроде.

Жидкие среды дерева и почвы в силу неразрывности их водной фазы составляют единое целое, и скорость распространения фронта ее поляризации будет близка к скорости распространения электрического поля в среде с соответствующей диэлектрической постоянной. В полупроницаемой и поляризованной мембране корневой системы работают активные механизмы транспорта воды и минеральных солей, благодаря которым содержание воды и ионов в соке ксилемы повышается на 1-2 порядка по сравнению с почвой [4]. Именно поэтому интенсивность процесса гидратации катионов железа и плотность заряда в двойном слое на электроде в дереве оказываются больше, чем на Fe-электроде в почве, что и обуславливает направление тока электронов в элементе. По этой же

причине разность потенциалов снижается при перемещении Fe-электрода из дерева в почву. Уменьшение равновесной плотности электронов в Fe-электроде в дереве при протекании тока по внешней цепи элемента восполняется выходом и гидратацией новых катионов железа в количестве, достаточном для восстановления зарядового равновесия в двойном слое на обоих электродах.

Окисление поверхности (коррозия) Fe-электрода снижает интенсивность процесса гидратации катионов железа, плотность зарядов в двойном слое уменьшается, что и приводит к неизбежному снижению  $V$  со временем (рис. 2). Генерация  $V$  в элементе с НЖ-электродами может идти по такому же механизму, но с участием примесных катионов на поверхности электродов. При этом отрицательных зарядов в электроде практически не образуется, на что и указывают низкий ток в таком элементе и быстрое его падение. Не исключено также, что потенциал и отрицательный заряд на НЖ-электроде образуются в процессе разрушения ткани дерева [2].

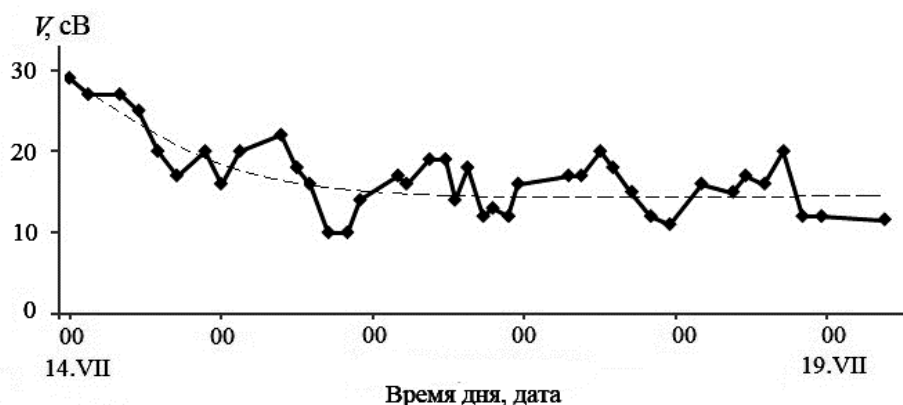


Рис. 2. Суточные изменения разности потенциалов для электродов Fe (дерево)–Fe (почва) с 14 по 19 июля 2014 г. (дерево – липа, Калужская обл.)

Из этих данных и информации о том, что значения  $V$  и  $I$  в элементе становятся максимальными сразу в момент замыкания цепи и не зависят от длины (сопротивления) «древесного» и «почвенного» участков цепи (табл. 2), следует, что в обоих электролитах ток не возникает, но происходит поляризация их жидкой фазы. Для исключения влияния электротонических токов отметим, что в растениях их значение в сотни раз меньше  $I$  (например, в корневых волосках – 0,1... 0,4 мкА). Кроме того, скорость движения зарядов, отвечающих за эти токи, будет лимитирована скоростью распространения потенциала действия, значение которой у растений составляет 0,08...0,5 см/с [4].

Известно [2], что поверхность почвы имеет отрицательный заряд, которому отвечает электрическое поле с вектором напряженности, ортогональным поверхности земли. Его значение составляет в среднем 150 В/м, однако в некоторых местах и при неустойчивых погодных условиях оно может

возрастать до  $\sim 1000$  В/м [2]. Как отмечалось выше, поляризация жидкой среды растения во внешнем электрическом поле и ее влияние на метаболические процессы будут тем значимей, чем выше ее диэлектрическая постоянная. У березы ткань камбия насыщена пасокой, являющейся слабым электролитом с диэлектрической постоянной, близкой к воде ( $\epsilon \sim 80$ ). У сосны в поверхностных тканях древесины (камбий, заболонь) жидкая среда включает практически равные количества воды и живицы. Основа живицы – скипидар, имеющий  $\epsilon \sim 2$ . Можно полагать, что среднее значение  $\epsilon$  жидкой среды камбия хвойных деревьев будет существенно ниже, чем у лиственных. Поэтому поляризация во внешнем электрическом поле и ее влияние на метаболизм у лиственных деревьев (березы, дуба) будет на порядок сильнее, чем у хвойных (сосна, ель). Данный вывод согласуется с тем фактом, что  $V$  у лиственных пород, как правило, выше, чем у хвойных (см. табл. 1).

Анализ суточного хода  $V$  и  $T$  (см. рис. 1) показывает, что максимальное значение  $V$  наблюдается в полдень (12 ч.), когда освещенность почвы солнечным светом достигает максимума, минимальное – в районе 20–21 ч., тогда как  $T$  имеет максимум в районе 15–17 ч., минимум – в 5–7 ч. Этот результат согласуется с тем, что в полдень фотосинтез, а значит, и кинетика метаболизма в дереве достигает максимума, обеспечивая предельно высокую эффективность окислительно-восстановительных реакций между электролитами и Fe-электродом.

#### Заключение

Результаты исследований показали, что пара металлических электродов, имеющих разные электрохимические потенциалы, при размещении их в дереве и почве образует гальванический элемент. Эффективность генерации электрической энергии элементом зависит от времени суток и материала электрода. Данная зависимость более выражена для лиственных деревьев, чем для хвойных, и в случае применения пары электродов Fe–Cu. Суточный ход потенциала достигает максимума в полдень, что указывает на лимитирование эффективности процесса генерации зарядов в ксилеме фотосинтезом. Суточный ход температуры ксилемы повторяет ход температуры воздуха, и их максимумы синхронизованы с минимумами зависимости разности потенциалов. Можно полагать, что вечнозеленые хвойные деревья будут эффективно генерировать электрическую энергию и в зимнее время.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витер В.Н. Гальванический элемент. Ч. 4 // Химия и химики. 2014. № 7. Режим доступа: [http://chemistry-chemists.com/N7\\_2014 / ChemistryAndChemists\\_7\\_2014-P8-4.html](http://chemistry-chemists.com/N7_2014 / ChemistryAndChemists_7_2014-P8-4.html).
2. Гордеев А.М., Шешнев В.Б. Электричество в жизни растений. М.: Наука, 1991. 160 с.

3. Крамер П.Д., Козловский Т.Т. Физиология древесных растений // Бонсай. Режим доступа: [www.bonsai.ru/dendro/phcontent.html](http://www.bonsai.ru/dendro/phcontent.html)
4. Полевой В.В. Физиология растений. М.: Высш. шк., 1989. 464 с.
5. Холманский А.С. Адаптация деревьев к аномальным физическим факторам // Математическая морфология. Электронный математический и медико-биологический журнал. 2009. Т. 8, вып. 3. Режим доступа: <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-23-html/holmanskiy/holmanskiy.doc>
6. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высш. шк., 1984. 216 с.
7. Gilbert D., Le Mouël J.-L., Lambs L., Nicollin F., Perrier F. Sap Flow and Daily Electrical Potential Variations in a Tree Trunk // Plant Science. 2006. Vol. 171. P. 572–584.
8. Hao Z., Li W., Kan J., Jiang L., Feng C. Bioelectricity in Standing Trees – A Potential Energy for Wireless Sensor Networks // Telkomnika. 2013. Vol. 11, N 8. P. 4841–4846.
9. Himes C., Carlson E., Ricchiuti R.J., Taylor D.W., Otis B., Parviz B.A. Using plants for directly powering nanoelectronic circuits // Nanotechnology Perceptions. 2010. Vol. 6. P. 29–40.
10. Love C.J., Zhang S., Mershin A. Source of sustained voltage difference between the xylem of a potted Ficus benjamina tree and its soil // PLoS ONE. 2008. Vol. 3, N 8. P. 2963.
11. Mamatha Ch., Mathew S. A natural battery based on lake water and its soil bank. Available at: [www.ijevs.com](http://www.ijevs.com)
12. The Roots of Power. Available at: [http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file\\_52518.pdf](http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file_52518.pdf)
13. Tian H., Kan J., Xu Q., Zhang C., Jiang Z., Li Ya. A Measurement System of Electric Signals on Standing Trees // Sensors & Transducers. 2014. Vol. 162, Iss. 1. P. 215–220.

Поступила 16.03.15

UDC 58.037

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.73

### Generation Mechanism of the Tree Electrochemical Potential

*A.S. Kholmanskiy, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher*

*Yu.M. Kozhevnikov, Candidate of Engineering Sciences, Chief of Laboratory*

All-Union Scientific Research Institute of Farm Electrification, 1st Veshnyakovskiy proezd, 2, Moscow, 109456, Russian Federation; e-mail: [allexhol@yandex.ru](mailto:allexhol@yandex.ru)

The paper presents the research results of the influence of external conditions (light, temperature) on the efficiency of electrical generation by a galvanic cell formed from of a pair of metal electrodes placed in trees of various species and the soil. We used the electrodes made of iron, stainless steel and copper. The trees of different species (birch, linden, oak, larch, pine, spruce) in Moscow and Kaluga regions were examined. The potential difference between a tree and the soil varied during the day from 0.1 to 0.7 V depending on the type of a tree and a material of an electrode. The electrode was immersed into a tree to a depth of ~ 2 cm, and into the soil at ~ 15 cm. The potential difference did not depend on the height of the location of the elec-

trode in the tree and the distance between it and the electrode in the soil. Maximum efficiency of electrical power generation in the summer time was achieved at midday on deciduous trees with the use of iron electrodes (wood) and copper electrodes (soil). We made a conclusion about the acceleration of the kinetics of redox reactions in the xylem electrolyte with the electrode metal by the solar light. The higher values of the potential difference in deciduous trees compared to conifers trees are associated with the difference of the chemical composition of their saps and higher values of pH and a dielectric constant in a root exudate than in the soft resin. The obtained results are useful for the batteries constructing of electric energy of trees, which can charge the low-power electronic devices – the mobile phones, monitoring sensors of environmental parameters (temperature, air pollution, ionizing radiation).

*Keywords:* tree, electrochemistry, potential, galvanic cell, sunlight.

#### REFERENCES

1. Viter V.N. Gal'vanicheskiy element. Ch. 4 [A Galvanic Cell. Part 4]. *Khimiya i khimiki* [Chemistry and the Chemists], 2014, no. 7. Available at: [http://chemistry-chemists.com/N7\\_2014/ChemistryAndChemists\\_7\\_2014-P8-4.html](http://chemistry-chemists.com/N7_2014/ChemistryAndChemists_7_2014-P8-4.html).
2. Gordeev A.M., Sheshnev V.B. *Elektrichestvo v zhizni rasteniy* [Electricity in a Plant Life]. Moscow, 1991. 160 p.
3. Kramer P.D., Kozlovskiy T.T. Fiziologiya drevesnykh rasteniy [Physiology of Woody Plants]. *Bonsay* [Bonsai]. Available at: <http://bonsai.ru/dendro/phcontent.html>.
4. Polevoy V.V. *Fiziologiya rasteniy* [Plant Physiology]. Moscow, 1989. 464 p.
5. Kholmanskiy A.S. Adaptatsiya derev'ev k anomal'nym fizicheskim faktoram [Adaptation of Trees to Abnormal Physical Factors]. *Matematicheskaya morfologiya. Elektronnyy matematicheskiy i mediko-biologicheskiy zhurnal* [Mathematical Morphology: Electronic Mathematical and Biomedical Journal], 2009, vol. 8, no. 3. Available at: <http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-23-html/holmanskiy/holmanskiy.htm>.
6. Shatalov A.Ya. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu termodinamiku* [Introduction to Electrochemical Thermodynamics]. Moscow, 1984. 216 p.
7. Gibert D., Le Mouël J.-L., Lambs L., Nicollin F., Perrier F. Sap Flow and Daily Electrical Potential Variations in a Tree Trunk. *Plant Science*, 2006, no. 171, pp. 572–584.
8. Hao Zh., Li W., Kan J., Jiang L., Feng C. Bioelectricity in Standing Trees – a Potential Energy for Wireless Sensor Networks. *Telkommika*, 2013, vol. 11, no. 8, pp. 4841–4846.
9. Himes C., Carlson E., Ricchiuti R.J., Taylor D.W., Otis B., Parviz B.A. Using Plants for Directly Powering Nanoelectronic Circuits. *Nanotechnology Perceptions*, 2010, no. 6, pp. 29–40.
10. Love C.J., Zhang S., Mershin A. Source of Sustained Voltage Difference between the Xylem of a Potted Ficus benjamina Tree and Its Soil. *PLoS ONE*, 2008, no. 3(8), p. 2963.
11. Mamatha Ch., Mathew S. A Natural Battery Based on Lake Water and Its Soil Bank. Available at: [www.ijevs.com](http://www.ijevs.com)
12. *The Roots of Power*. Available at: [http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file\\_52518.pdf](http://www.iop.org/activity/groups/subject/env/prize/file_52518.pdf).
13. Tian H., Kan J., Xu Q., Zhang C., Jiang Z., Li Ya. A Measurement System of Electric Signals on Standing Trees. *Sensors & Transducers*, 2014, vol. 162, iss. 1, pp. 215–220.

Received on March 16, 2015

---