ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ВОДЕ И ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

Е.Д. Першина*, В.В. Коханенко**, Л.Н. Маслюк**, К.А. Каздобин**

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина ** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Паладина, 32/34, 03142, г. Киев, Украина, <u>kazdobin@ionc.kiev.ua</u>

Исследована проводимость дистиллированной воды и разбавленных растворов электролитов в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода. Установлена равновероятная возможность реализации цепи как емкостного типа с физически разными носителями тока, так и индуктивного в воде и разбавленных водных растворах электролитов, содержащих кислород. Появление индуктивного сопротивления обусловлено наличием частиц, обладающих собственным магнитным моментом, – активных форм кислорода. Показаны области частот, где возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду, насыщенную кислородом. Когда кислорода нет, подобная схема не реализуется.

УДК 544.01:544.03

Вода, насыщенная кислородом, служит реакционной средой для большинства природных редокс-превращений. Поэтому перенос заряда в системе вода-кислород и механизм проводимости в ней являются предметом несомненного интереса. Необходимая информация может быть получена при исследовании поведения воды и электролитов в электромагнитном поле, моделирующем поле Земли, при использовании метода спектроскопии электрохимического импеданса [1].

Все известные исследования электропроводящих свойств особо чистой воды проводили без раскрытия механизмов проводимости, априори считая их эстафетными [2, 3]. Методом спектроскопии импеданса сделана попытка построения простейшей эквивалентной схемы строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод–вода в рамках моделей Гуи-Чапмена и Штерна [2]. Проведено особо точное измерение электропроводности сверхчистой воды в интервале 0–100°С с целью уточнения роли проводимости гидроксил-иона при высоких температурах [3]. На основании измерений проведены расчеты фундаментальных свойств воды (подвижности ионов, плотности, констант ионизации).

Современными методами установлено гетерогенное состояние воды (кластеры), в котором сохраняются элементы дальнего порядка в структуре выше точки плавления [4–12]. Гетерогенные структуры фиксируются в области температурного интервала существования живой природы $(0-35)^{0}$ С и способны приводить к "мягким" локальным изменениям свойств воды, ускоряя или тормозя биологические и другие природные процессы. Поскольку механизмы формирования кластеров до конца не ясны, предпринят ряд попыток их квантово-химического моделирования [13–15]. При этом показаны возможности энергетического выигрыша при образовании супрамолекулярных структур. Особенный интерес представляют расчеты [15], указывающие на немонотонное возрастание общего дипольного момента кислородсодержащих кластеров с возрастанием их размера в интервале 10>n>50 формульных единиц.

Гетерогенные образования должны существенным образом влиять на механизм проводимости воды благодаря возможности демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе – на элементах дальнего порядка выше точки плавления либо в иной супрамолекулярной структуре [9, 13]. Этим чистая вода существенно отличается от растворов электролитов, в которых существуют в основном структуры ближнего порядка, возникающие при сольватации ионов [1].

Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Однако во всех теоретических и экспериментальных исследованиях вода рассматривается как инертная среда, не участвующая в электродных процессах. Ранее нами выдвинута гипотеза о комплексном протонно–электронном механизме проводимости воды, содержащей кислород [16]. Поэтому изучение накопления и трансформации энергии в условиях протекания окислительновосстановительных реакций на границе раздела электрод–вода в чистой воде, в разбавленном электролите и в воде, содержащей кислород, является предметом настоящей работы.

[©] Першина Е.Д., Коханенко В.В., Маслюк Л.Н., Каздобин К.А., Электронная обработка материалов, 2012, 48(1), 106–113.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использована дистиллированная вода, прошедшая дегазацию длительным (в течение 2,5–3 ч) кипячением с обратным холодильником, выполненным из тефлона. Горячая вода с температурой (80–85)⁰С помещалась в герметичную измерительную ячейку, в которой охлаждалась до $(20\pm2)^{0}$ С. Затем воду насыщали кислородом воздуха барботажем в течение 2–3 ч с использованием промежуточной емкости с 0,1 М NaOH для улавливания углекислого газа. Содержание кислорода в воде и электролитах контролировали по методу Винклера [17].

Электролиты 0,1 М КСІ и 0,01 М Na₂SO₄ готовили из реактивов марки «осч».

Измерения влияния электромагнитного поля проводили в трубках диаметром 15 мм, длиной 160 мм, содержащих по 500 витков медного провода ПЭЛ 0,15 снаружи поливинилхлоридного или стеклянного каркаса (рис. 1). В концы трубки были вмонтированы платиновые электроды. На обмотку подавалось переменное напряжение амплитудой 18,75 В и частотой 50 Гц. Полученный отклик измеряли в трубке с помощью высокоомного вольтметра UT-30C (Uni-Trend, Hong Cong) с входным сопротивлением не менее 10 мОм. Ошибка измерения составила ±0,5%.



Рис. 1. Схема эксперимента в электромагнитном поле

Электропроводность растворов определяли по результатам измерений спектров импеданса. Они проведены на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV, the Netherlands, оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Образцы помещались в ячейку с платиновыми электродами площадью по 4 см² на расстоянии 1 см. Измерения проводились по стандартной процедуре в диапазоне частот от 0,001 Гц до 1,0 МГц с амплитудой одиночного импульса ±5 мВ. Управление модулем осуществлялось при помощи программы Autolab 4,7 с последующей обработкой в пакете ZView 2,0 методом комплексных амплитуд. Графические данные приведены без пересчета на удельные величины в связи с условиями работы расчетного пакета ZView 2,0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по удельной электропроводности воды, содержащей кислород и дегазированной, полученные при измерении на общеупотребительной частоте 3 кГц, показывают существенные различия в значениях: в присутствии кислорода проводимость воды возрастает на несколько порядков в отличие от растворов электролитов (табл. 1).

Таблица 1. Значения удельной электропроводности χ исследованных объектов, измеренные при 3 кГи

Компонента	χ, S/см	Справ. данные	Содерж. О2, мл/л
Вода дистиллированная + О2	1,64×10 ⁻⁴		9,0
Вода дистиллированная дегазированная	7,33×10 ⁻⁸	5,56×10 ⁻⁸ [3]	—
0,01 М водный раствор Na ₂ SO ₄ pH 6,5	3×10 ⁻³	1,0×10 ⁻⁴ [18]	9,0
0,1 М водный раствор KCl pH 6,8	9,98×10 ⁻³	12,88×10 ⁻³ [18]	8,6

Из таблицы следует, что содержание кислорода в разбавленных электролитах отличается незначительно. Следовательно, проводимость систем определяется их структурными особенностями.

Спектры импеданса и параметры эквивалентных схем растворов сильных электролитов 0,1 M KCl и 0,01 M Na₂SO₄ представлены на рис. 2. Из них следует, что в растворе 0,1 M KCl наблюдается

фарадеевский перенос зарядов, описываемый классической теорией электропроводности [19]. Спектр представлен прямой линией с отрицательным значением комплексного сопротивления. Отрицательное значение мнимого числа находится в соответствии с уравнением

$$Z = -j/\omega C = -jXC. \tag{1}$$

В этом случае эквивалентная цепь является цепью емкостного типа (рис. 2,*a*).

Значительно сложнее эквивалентная схема для кислородсодержащего раствора Na₂SO₄, что связано с особенностями электродных реакций кислородсодержащих анионов. В этом случае положительное значение описывается следующим уравнением:

$$Z = j\omega L = jXL. \tag{2}$$

Следовательно, эквивалентная схема будет соответствовать цепи индуктивного типа. Наличие как положительного, так и отрицательного значения мнимой части сопротивления указывает на возможность реализации цепи как емкостного, так и индуктивного типа. Тогда при нулевых значениях мнимых сопротивлений происходит реализация равновероятных возможностей (рис. 2,6):

$$-j XC = jXL. (3)$$

Эквивалентная схема раствора сульфата натрия, содержащая одновременно емкостное и индуктивное сопротивления, дала наибольшую сходимость с экспериментальными данными. Появление индуктивного сопротивления становится возможным, если в системе есть частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода, которые появляются в результате электродной реакции.



Рис. 2. Спектры импеданса растворов 0,1 М КСl и 0,01 М Na₂SO₄ и их эквивалентные схемы

Поскольку сульфат натрия является индифферентным электролитом, основное участие в процессе образования этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 3) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже позволяет говорить о равновероятной реализации эквивалентных схем, описанных выше. Это происходит в случае воды, насыщенной кислородом (рис. 3, б). В дегазированной воде эквивалентная схема максимально приближается к схеме колебательного контура.

Параметры спектров импеданса дистиллированной воды в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода приведены на рис. 3 и в табл. 2.



Рис. 3. Спектры и эквивалентные схемы импеданса для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (а) и насыщенной кислородом (б)

Таблица 2. Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр	Удельное сопротивление 1, Ом/см ²	Удельное сопротивление 2, Ом/см ²
L	-3,9.10-4	$-2,8\cdot10^{5}$
R	$30,5 \cdot 10^2$	$-1,8\cdot10^4$
CPE-T	29,0.10-6	28,8·10 ⁻⁷
CPE-P	$16,2 \cdot 10^{-2}$	7,5.10-4

Если для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (рис. 2,*a*), спектр подобен электролитам с отклонениями в высокочастотной области, то в спектре воды, содержащей кислород (рис. 2,*b*), появляется значительный вклад индуктивного сопротивления [20]. Из данных табл. 2 следует, что его величина изменяется от $-15,6\cdot10^{-4}$ до $-1,13\cdot10^{6}$ Ом! Столь значительные отличия могут быть связаны с особенностями структуры воды. При анализе сдвига фазового угла (рис. 3) обнаружено значительное смещение фазового угла в отрицательную область как в низкочастотном, так и в высокочастотном диапазоне в случае воды без кислорода. В воде с кислородом в достаточно широком частотном диапазоне смещения фазового угла не наблюдается. Это в соответствии с уравнением (4) свидетельствует о равновероятном участии индуктивной и емкостной составляющей импеданса:

$$\tan \Theta = (X_{\rm L} - X_{\rm C})/R,\tag{4}$$

где R – активное сопротивление, $R \neq 0$.

Отсутствие в чистой воде компонентов, формирующих диффузную область двойного электрического слоя (ДЭС), а также введение в нее электрохимически активного газа – кислорода – привели к необходимости моделирования принципиально новых эквивалентных схем. Поскольку молекула кислорода и его активные формы обладают магнитными свойствами, их присутствие в реакционном пространстве может вызвать токи самоиндукции. Для учета специфичности строения приэлектродного слоя при анодном выделении кислорода в состав эквивалентной схемы процесса введено индуктивное сопротивление [21–24]. Такая модель, содержащая две временные константы, смогла адекватно описать выделение кислорода/озона на инертном β -PbO₂ электроде в отсутствие диффузионного контроля. В модели учтены: нескомпенсированное сопротивление раствора R_{Ω} , емкость двойного слоя в виде постоянного фазового элемента (CPE₁(C_{dl})); сопротивление переноса заряда R_{ct} , адсорбционная псевдоемкость интермедиатов реакции CPE₂ (C_{dl}) и сопротивление адсорбированных интермедиатов R_{ads} .

Введение в схему индуктивного сопротивления понадобилось ввиду ее проявления в высокочастотной части спектра импеданса [22, 25, 26, 27].

Однако, вводя в достаточно громоздкую эквивалентную схему индуктивное сопротивление, авторы [25] в расчетах не приняли его во внимание, считая, что на образование активных окислителей с участием воды последнее не будет оказывать влияния, хотя присутствие кислорода и озона, обладающих магнитными свойствами, однозначно должно изменять эквивалентную схему электропроводности в приэлектродном пространстве. Данное утверждение базируется на том, что поверхностные полярные молекулы дают выраженный анизотропный отклик на приложенное электрическое поле, образуя преимущественно дипольные ориентации, параллельные поверхности [28]. В частности, в воде такие эффекты появляются благодаря возникновению спонтанной асимметрии водородных связей в кластерах воды, возникающей в результате изменения их конфигурации. Именно эти эффекты определяют поляризационные свойства воды на границе раздела фаз, в том числе и в условиях наложения внешнего электромагнитного поля [29].

Экспериментальные данные для зависимостей действительной и мнимой частей импеданса от частоты насыщенной кислородом и дегазированной дистиллированной воды приведены на рис. 4, 5. Следует отметить, что данные эксперимента для насыщенной кислородом воды аналогичны результатам, полученным Грассо [2].



Рис. 4. Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса от частоты для воды, не содержащей кислород. $1 - f^{d/2}$ vs Z' Om; $2 - f^{d/2}$ vs Z'' Om



Рис. 5. Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса от частоты для воды, содержащей кислород. $1 - f^{d/2}$ vs Z' Om; $2 - f^{d/2}$ vs Z'' Om

Обращает на себя внимание то, что с появлением кислорода в воде частотный диапазон изменяется на порядок (рис. 5) относительно воды, не содержащей кислород (рис. 4). Для воды, не содержащей кислород, данная модель работает до частот 0,25 МГц (рис. 4). Для аргументации введения в схему элемента постоянной фазы СРЕ в исследованных системах рассмотрим возможные процессы на границе электрод–раствор при наложении переменного тока малой амплитуды. В этом случае не вся поверхность электрода участвует в электрохимической реакции, а только ее электроактивные участки. При этом происходит: 1 – заряжение емкости ДЭС; 2 – перенос заряда за счет одной или нескольких электрохимических реакций; 3 – пространственное разделение зарядов за счет диффузии в объеме раствора; 4 – заряжение емкости за счет специфической адсорбции компонентов раствора или продуктов электродной реакции. Два последних процесса являются функциями температуры и давления. Поэтому свойства элемента постоянной фазы (двухслойный конденсатор без прослойки изолятора) зависят от этих двух параметров. Элемент постоянной фазы, который формируется на границе раздела фаз с физически разными носителями тока [30], может указывать на появление нескольких неравновесных потоков при наличии, например, интермедиатов электрохимических реакций с участием кислорода [31, 32]. В этом случае активные промежуточные кислородсодержащие продукты формируют область пространственного (объемного) разделения заряда, подобную полупроводникам, облученным высокоэнергетическими потоками электронов [33].

Параметр *CPE-T* отвечает за пространственное разделение зарядов за счет диффузии в объеме раствора, *CPE-P* – за заряжение емкости за счет специфической адсорбции компонентов раствора или продуктов электродной реакции.

Зависимость амплитуды силы тока от амплитуды ЭДС подобна закону Ома, в котором роль сопротивления выполняет импеданс исследуемой электрохимической цепи. В него входят емкостное и индуктивное сопротивления в условиях наличия этих элементов в цепи. Полученные численные значения индуктивных и емкостных сопротивлений хорошо описывают поведение дистиллированной воды, содержащей кислород, если предположить, что в соответствии с моделью (рис. 3,6) в молекулярном кластере воды с кислородом происходит образование устойчивой дефектной области, формирующей систему «конденсатор и соленоид», причем сердечником соленоида является кислород.

Наличие индуктивного сопротивления в водных системах является предметом дискуссии [34]. Для прямого подтверждения различий в поведении воды и разбавленного электролита нами проведен эксперимент по передаче электромагнитного поля через исследуемые системы. Данные измерений представлены на рис. 6.



Рис. 6. Изменение отклика переменного напряжения в соленоиде: 1 – бидистиллированная вода, поливинилхлоридный каркас; 2 – бидистиллированная вода, стеклянный каркас, 3, 4 – 0,1 M KCl и 0,01 M Na₂SO₄, соответственно стеклянный каркас

В достаточно широком температурном диапазоне в присутствии электромагнитного поля в воде с ростом температуры наблюдается плавное падение отклика напряжения, который исчезает только при температуре 60° С. При этом в растворах электролитов (рис. 6, кривые 3-4) подобное явление не наблюдается. Таким образом, можно предположить, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую структуру, способную удерживать активные формы кислорода, формируя подобие микросоленоидов.

Различие величин отклика связано, по-видимому, с различной смачиваемостью материалов: поливинилхлорид гидрофобен, а стекло – гидрофильно. В этом случае дополнительные потери обусловлены образованием двойного электрического слоя на поверхности стекла, образующегося в результате специфической адсорбции воды.



Рис. 7. Эквивалентные схемы: импульсного трансформатора с распределенной емкостью (а), импульсного трансформатора Лапласа [19] (б), электрохимической системы с водой, содержащей кислород (вторичная обмотка трансформатора, в)

Сравнительный анализ эквивалентных схем импульсных трансформаторов (рис. 7) обнаружил корреляцию элементов модельной цепи воды, содержащей кислород, с эквивалентными схемами импульсных трансформаторов, что позволяет предположить, что в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового угла, возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду с кислородом. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

Выводы

Наличие как положительного, так и отрицательного значения мнимой части импеданса указывает на равновероятную возможность реализации цепи как емкостного типа (двухслойный конденсатор без прослойки изолятора) с физически разными носителями тока, так и индуктивного в воде и разбавленных водных растворах электролитов, содержащих кислород.

Появление индуктивного сопротивления становится возможным, если в системе присутствуют частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода.

Экспериментально установлено, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую структуру, способную удерживать активные формы кислорода.

Показано, что возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду, насыщенную кислородом, в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового угла. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2001. 850 p.

2. Grasso F., Musumeci F., Triglia A. Impedance Spectroscopy of Pure Water. *Il Nuovo Cimento*, 1990, **12**, 1117–1131.

3. Light T.S., Licht S., Bevilacqua A.C., Morashc K.R. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005, **8**(1), E16–E19.

4. Bresme F., Lervik A., Bedeaux D., Kjelstrup S. Water Polarization under Thermal Gradients. *Phys. Rev. Letters*. 2008, **101**(2), 020602 [4 pages].

5. Zwier T.S. The Structure of Protonated Water Clusters. Science. 2004, 304, 1119–1121.

6. Miyazaki M., Fujii A., Ebata T., Mikami N. Infrared Spectroscopic Evidence for Protonated Water Clusters Forming Nanoscale Cages. *Science*. 2004, **304**, 1134–1136.

7. Sedlák M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: I. Light Scattering Characterization. J. Phys. Chem. B. 2006, **110**(9), 4329–4339.

8. Sedlák M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: II. Kinetics of the Formation and Long-Time Stability. *J. Phys. Chem. B.* 2006, **110**(9), 4339–4347.

9. Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. Вода как гетерогенная структура. Исследовано в России. 2006, 843. <u>http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf</u>.

10. Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V. Clusters and Gigantic Heterophase Water Clusters. *J. Water Chemistry and Technology*. 2007, **29**, 3–17.

11. Goncharuk V.V., Orehova E.A., Malyarenko V.V. Clusters and Gigantic Heterophase Water Clusters. J. *Water Chemistry and Technology*. 2008, **30**, 136–152.

12. Demangeat J-L. NMR Water Proton Relaxation in Unheated and Heated Ultrahigh Aqueous Dilutions of Histamine: Evidence for an Air-dependent Supramolecular Organization of Water. *Journal of Molecular Liquids*. 2009, **144**, 32–41.

13. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др. Роль нейтральных дефектов в структуре жидкой воды. *Ж. Структ. Хим.* 2004, **45**(4), 670–677. 14. Ab Initio Investigation of the Topology and Properties of Three-dimensional Clusters of Water $(H_2O)_n$ / Sediki A., Lebsir F., Martiny L., Dauchez M., Krallafa A. Food Chemistry. 2008, **106**, 1476–1484.

15. Galashev A.E., Chukanov V.N., Galasheva O.A. Dielectric Characteristics of O_2 (H₂O)_{*i*} and $(O_2)_2$ (H₂O)_{*i*} Clusters. Computer-Aided Experiment. *Colloid Journal*. 2006, **68**(2), 131–136.

16. Pershina K.D., Kazdobin K.A. Conductivity of Water Media as an Alternative of Electronic and Ionic Transfer. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2008, **30**(6), 358–367.

17. Knowles G., Lowden G.F. Methods for Detecting the End-point in the Titration of Iodine with Thiosulphate. *Analyst.* 1953, **78**(924), 159–164.

18. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

19. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.

20. Фриш С.Э. Курс общей физики. Т.2. Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. С. 516.

21. Ho J.C.K., Tremiliosi Filho G. Simpraga, R. Conway B.E. Structure Influence on Electrocatalysis and Adsorption of Intermediates in the Anodic O₂ Evolution at Dimorphic α - and β -PbO₂. *J. Electroanal. Chem.* 1994, **366**, 147–162.

22. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive Behavior by Charge-transfer and Relaxation in Solid-state Electrochemistry. *Electrochim. Acta*. 2005, **51**, 627–640.

23. Francoa D.V., Da Silva L.M., Wilson F.J., Boodts J.F.C. Influence of the Electrolyte Composition on the Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction and Ozone Production Processes. *Braz. Chem. Soc.* 2006, **7**(4), 746–757.

24. Alves V.A., da Silva L.A., Boodts J.F.C. Surface Characterization of IrO₂/TiO₂/CeO₂ Oxide Electrodes and Faradaic Impedance Investigation of the Oxygen Evolution Reaction from Alkaline Solution. *Electrochim. Acta*. 1998, **44**, 525–1534.

25. Da Silva, L.M., de Faria L.A., Boodts J.F.C. Electrochemical Impedance Spectroscopic (EIS) Investigation of the Deactivation Mechanism, Surface and Electrocatalytic Properties of $Ti/RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$ Electrodes. J. Electroanal. Chem. 2002, **532**, 141–150.

26. Qian S.Y., Conway B.E., Jerkiewicz G. Comparative Effects of Adsorbed S-species on H Sorption into Pd from UPD and OPD H: a Kinetic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000, **25**, 539–50.

27. Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. John Wiley and Sons: New York, 1987.

28. Bratko D., Daub C.D., Luzar A. Water-mediated Ordering of Nanoparticles in an Electric Field. *Faraday Discuss.*** 2009, **141**, 31–39.

29. Skúlason E., Karlberg G.S., Rossmeisl J. et al. Density Functional Theory Calculations for the Hydrogen Evolution Reaction in an Electrochemical Double Layer on the Pt(111) Electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, **9**, 3241–3250.

30. Плесков Ю.В. Синтетический алмаз в электрохимии. Успехи химии. 1999, 68(5), 416-429.

31. Компан М.Е., Кузнецов В.П., Малышкин В.Г. Нелинейный импеданс твердотельных энергонакопительных конденсаторов-ионисторов. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(5), 100–106.

32. Ёлкин В.В., Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Малеева М.А. Интерпретация импеданса с отрицательной емкостью и элементами постоянной фазы на железном электроде в слабокислых средах. Электрохимия. 2011, **47**(2), 147–158.

33. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Wieck А. Эквивалентная схема замещения кремниевых диодов, облученных высокими флюенсами электронов. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(10), 74–82.

34. Inductance in Electrochemistry: <u>http://www.consultrsr.com/resources/eis/index.htm</u>

Поступила 30.06.11 После доработки 10.08.11

Summary

Conductivity of the distilled water and diluted electrolytes in the presence and absence of dissolved oxygen is studied. It is established, that the pure water containing oxygen has its own structure, capable to keep active forms of oxygen. Conductivity is realized as a result of movement of protons in molecular clusters of H_2O , and conditions of change of this structure arise at an influence of an electromagnetic field and presence of particles of oxygen active forms possessing own magnetic moment. Presence of both positive, and negative values of an imaginary part of an impedance spectra specifies in equiprobable possibility of realization of a chain both capacitor, and inductive type. It is revealed, that a pulse transformation of energy in the electrochemical system containing water, saturated with oxygen is possible in ranges of the frequencies having negative values of an impedance phase angle shift. In the absence of oxygen such a scheme is not realized.