

Uso de electrodos bipolares para analizar vectorialmente el campo eléctrico en electrólisis acuosa

Francisco Javier Orozco Valverde

Universidad de León, Facultad de Ingeniería Industrial Administrativa, Plantel Paraísos. Av. Paraísos 102. Fraccionamiento Paraísos. CP 37000 León, Gto. México.

Tel. 477-7738701 Ext 112.

Cel 477 1708420.

**aspatos@yahoo.com.*

Resumen

Los electrodos bipolares son electrodos, que sin estar conectados mecánicamente a la corriente, en un medio electrolítico, manifiestan en sus extremos más cercanos a la fuente electromotriz, polaridad eléctrica. Bajo condiciones adecuadas, es posible observar la formación de bandas de gran tamaño en estos electrodos (La mayoría de las investigaciones en este campo, tratan con dimensiones microscópicas), cuya aparición, número forma y tamaño, dependen entre otras cosas, del voltaje, tipo de electrodos, composición y concentración de los electrolitos, y la dirección relativa desde la cual el electrodo recibe la carga. Estos patrones se ven alterados, por la presencia de otros electrodos bipolares, y por el número de electrodos unipolares presentes en la celda electrolítica. Pero además, también lo altera y de manera muy distinta, la presencia de múltiples fuentes de corriente; es decir, el comportamiento de los patrones es diferente, si se tiene una fuente electromotriz que ingresa carga por diferentes electrodos, a tener varias fuentes, cada una con sus propios electrodos de trabajo.

El electrodo bipolar debe estar preparado especialmente (tratamiento de limpieza de superficie) para evidenciar estos cambios de manera eficiente, y tener una mínima longitud en la dirección del campo eléctrico en una celda electrolítica, para que una serie de bandas se manifiesten. El electrodo bipolar tiene diversos tipos de interacción con otras masas metálicas en el electrolito, trabajando por sí mismas como electrodos bipolares, interfiriendo con la naturaleza vectorial en el campo eléctrico en el electrolito. Trabajando con las condiciones adecuadas, se puede lograr que los patrones muestren un comportamiento multipolar, que es donde aparecen diferentes bandas muy claramente diferenciadas.

Palabras clave: Electroquímica, Electrodos bipolares, Patrones macroscópicos de vector eléctrico, Análisis gráfico de dirección vectorial de campo eléctrico, análisis de flujo eléctrico en electroquímica.

Abstract

It is possible to observe large bands in bipolar electrodes (Most investigations in this field deal with microscopic dimensions), whose patterns depend among other things, of voltage, type of electrodes, composition and concentration of electrolytes, and the relative direction from which the floating electrode receives electricity. These patterns are altered in their shape, by the presence of other bipolar electrodes, and by the number of unipolar electrodes present in the electrolytic cell. But in addition, the presence of multiple sources of current can alter it and in a very different way; so, the behavior of the patterns, is different if you have an electromotive source that enters charge by different electrodes, to have several sources, each one with its own working electrodes. The bipolar electrode must be specially prepared to demonstrate these changes efficiently, and have a minimum length in the direction of the electric field, in an electrolytic cell, during electrolysis. The bipolar electrode has various types of interaction with other metal masses in the electrolyte, working by themselves as bipolar electrodes, interfering with the vector nature in the electric field in the electrolyte. Working with the right conditions, it can be achieved that the patterns show a multipolar behavior.

Key words: Electrochemistry, Bipolar Electrodes, Macroscopic vector electric patterns, Graphic analysis of vector direction of electric field, Analysis of electrical flow in electrochemistry.



1. Introducción

Los electrodos bipolares son electrodos que no están conectados mecánicamente a una fuente de corriente, cuya naturaleza es evidente hasta que una pieza de material conductor, preferentemente un metal, es sumergido en un electrolito por el que fluye una corriente que causa electrólisis, normalmente se coloca al electrodo bipolar entre el cátodo y el ánodo, con lo que la parte más cercana del elemento bipolar al cátodo, se comporta anódicamente, y viceversa, presentando un solo cuerpo, ambas polaridades, y como si fuera en sí misma una fuente electromotriz secundaria por inducción.

Una gran cantidad de investigaciones recientes tratan con fenómenos relacionados con los electrodos bipolares, como reacciones farádicas [1], superficies catalíticas [2-3], electrosíntesis [4], acabados de superficie diferenciales [5], sensores [6], etc. Casi todas estas investigaciones y sus experimentos relacionados, trabajan con dimensiones muy cortas [1, 7-9], a menudo en el orden de micras, bajas concentraciones en los electrolitos, y pequeños voltajes.

Sin embargo es posible observar la presencia de patrones, visibles a simple vista y notar la aparición y movimiento de varias bandas a través de la superficie de electrodos bipolares, bien definidas, con límites perfectamente marcados. Se propone utilizar a los electrodos bipolares, como elementos indicadores de la variación vectorial, de modo cualitativo, cuando se manejan diferentes interacciones de fuerza electromotriz. De hecho, sólo se presentan algunos arreglos geométricos como ejemplos, pero se espera mostrar que existen infinitas posibilidades en las interacciones, por lo que podría ser una herramienta muy útil en el análisis de cambios en los vectores del campo eléctrico.

Los patrones están colocados en bandas, muy claras, discontinuas, con una cantidad constante, la posición de estas bandas cambia de un estado inicial, hasta cierto tiempo [10], en la superficie del electrodo. Luego del periodo de estabilización, la posición final de los patrones, es proporcional a la dirección, intensidad y fuentes del campo eléctrico.

Cada banda que aparece en el electrodo bipolar (cuando se trata de una sola pieza), es una región con propiedades fisicoquímicas distintas, que queda evidenciada con la forma en que esa zona reacciona con respecto de las demás. Las bandas muestran una multipolarización en la superficie metálica,

donde cada franja es reflejo de una parte total de la polarización alcanzable por los extremos del electrodo bipolar, cada banda tienen propiedades de catálisis y electrosíntesis distintas que pueden usarse como sensores [21].

El que el número de bandas sea finito y bien determinado, y sus límites claramente definidos, sugieren una naturaleza cuántica del fenómeno. Por otro lado, cuando existen múltiples electrodos bipolares, o múltiples fuentes de corriente entrando por sus propios electrodos unipolares, las bandas reaccionan variando ante cada nuevo arreglo, lo que permitiría mapear la dirección resultante final de una interacción múltiple. Dado que todos los metales pueden estar sujetos en la vida cotidiana a interacciones muy complejas, con diversas fuentes de voltaje, y otros metales funcionando como fuentes secundarias al comportarse como electrodos bipolares, es muy interesante contar con una herramienta que permitiría obtener un gráfico analógico de dicho comportamiento.

El presente trabajo presenta la metodología de este experimento, el cual muestra una compleja interacción de electrodos bipolares, dentro de un campo eléctrico, en longitudes de electrodos por encima de los 8 cm o más, con electrolitos de alta concentración (por encima de 10 M), al menos en algunos iones.

2. Método de preparación de celdas electrolíticas de trabajo

Se emplearon composiciones muy diferentes del electrolito para este experimento, con distintas concentraciones, voltajes, amperajes, reactivos y metales en los electrodos monopolares y bipolares, con resultados muy similares en términos de la aparición de los patrones de bandas. En aras de una explicación general de la metodología, se seleccionó un caso a describirse. Para la prueba en el presente texto, la célula electrolítica fue construida con un ánodo de un cilindro de grafito de 8 cm de largo y 0.5 cm de diámetro, un cátodo de un bloque regular de aluminio de 10X8X2 cm de tamaño.

El electrolito consistió en NaCl 10 M, CH₃COOH 0.05 M y HCl 0.5 M, en agua destilada. El electrodo bipolar fue obtenido como un juego de piezas cortadas con un molde a partir de hojas de láminas de cobre de un mm de grosor, porque con esto, las piezas son similares en su geometría. Se buscó que la forma del electrodo, en algunos casos no fuera muy regular, para probar que la dimensión

más importante es la longitud en la dirección del campo eléctrico. El tamaño en esta dirección debe superar los 4 cm para mejores resultados. Para este experimento se usaron piezas de 8 cm para las figuras 2, 3 y 4. Las fuentes eléctricas proveyeron 12 voltios con 1 ampere, mediante una fuente regulada QW-MS305d. La celda electrolítica se hizo en un contenedor inerte de 20X15 cm, la altura del líquido fue de un cm, casi un experimento de capa delgada, suficiente para cubrir al electrodo. Las mediciones eléctricas se realizaron con un multímetro industrial Fluke 87v.

3. Resultados y discusión

El comportamiento de los electrodos en esta celda es multipolar, se generan franjas que tienen distintos valores de polarización respecto al medio en el que se encuentran inmersos, cuyos valores son fracciones de la polaridad total alcanzada en los extremos.

Para hacer las comparaciones, se prepararon los siguientes arreglos, con una sola fuente electromotriz, para obtener electrodos como referencia, con el siguiente esquema:

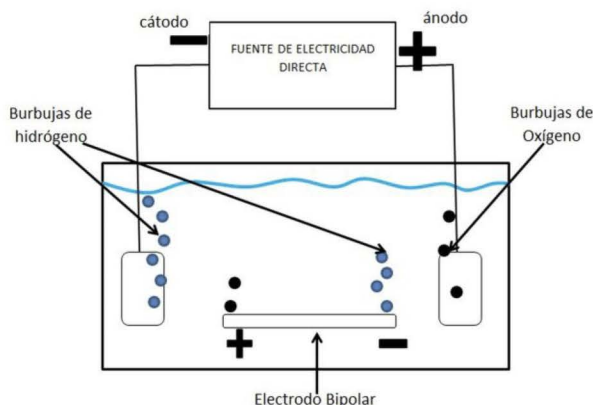


Fig. 1 – Esquema de un electrodo bipolar simple

Con el que se obtiene el siguiente patrón en el electrodo. La pieza debe limpiarse inmediatamente antes del experimento, en ácido nítrico puro 0.1 M. por dos segundos, luego enjuagar con agua destilada, previo a dejar fluir corriente eléctrica, lo que activa la superficie, y hace más fácil la observación instantánea de la aparición de las franjas.



Fig. 2 – Electrodo bipolar de cobre, con patrones visibles de bandas en un campo eléctrico durante una electrólisis

Este patrón es afectado también por la presencia de otros electrodos bipolares, con formas de aparición muy complejas, pero predecibles. Koizumi et al trabajaron con varios electrodos [8], para síntesis de polímeros, mencionando la actividad catalítica entre la parte anódica de un electrodo bipolar y el lado cátodo de otro electrodo cerca del primero. Pero no se menciona mucho acerca de una diferenciación de patrones sobre el electrodo.

Por otro lado, hay algunas menciones en diferentes artículos y patentes, de cambios continuos de rugosidad, depósitos e interacciones de superficie de electrodos bipolares de pequeñas longitudes[9, 24 -25, 30-31], como resultado de la transición de la naturaleza anódica a la catódica en el conductor bipolar, y no necesariamente como una zona de franjas diferenciadas y perfectamente determinadas, de modificación y longitud discreta.

La interacción entre electrodos bipolares, dentro de la misma solución electrolítica, muestra dos distintos comportamientos: si los electrodos están colocados uno después de otro en el flujo (dirección de transferencia) de carga, sin contacto entre sí, la forma y posición de los patrones es casi especular, difiriendo poco en el ancho, tipo y cantidad de bandas.



Fig. 3 – Interacción entre electrodos bipolares de cobre, en los primeros minutos de la reacción. Interacción sucesiva.



Fig. 4a – Interacción entre electrodos bipolares de cobre, cuando las bandas ya se han estabilizado.

El segundo comportamiento general, es cuando la carga fluye al mismo tiempo en ambos electrodos (o más de dos), en ese caso la posición de las bandas es muy similar, a pesar de que la presencia de otro metal bipolar influencia a los demás electrodos, cambiando la configuración del campo eléctrico. De hecho es posible mapear el comportamiento vectorial del campo, cambiando la posición de los electrodos bipolares en la celda electrolítica, y la interacción con otros electrodos bipolares, si hay más de uno de ellos.



Fig. 4b – Interacción entre electrodos bipolares de cobre, cuando la corriente pasa al mismo tiempo por ambos electrodos (interacción lateral)

La geometría del electrodo tiene una gran influencia, cuando interactúa con otros metales bipolares. Sin embargo, si el metal está en contacto,

incluso uno pequeño y suave, todo el material se comportará como si fuera un solo electrodo, incluso si está hecho de diferentes materiales, pero con diferentes metales, aparecerán fenómenos extra de reacciones de óxido-reducción, con distintos patrones de bandas.

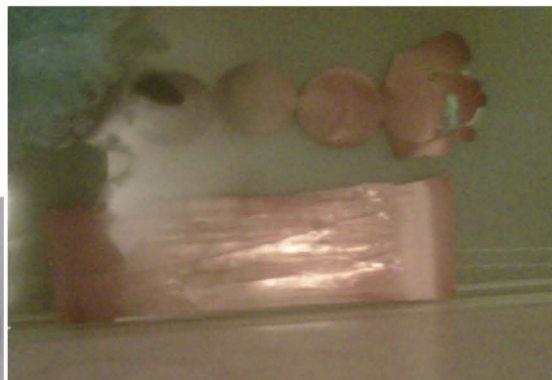


Fig. 5 – Diferentes patrones en electrodos bipolares, dependiendo de la geometría del arreglo, y el comportamiento de varias piezas de metal, funcionando como si fueran un solo electrodo por estar en contacto simple.

Se muestran a continuación algunos arreglos donde utilizando dos fuentes electromotrices iguales, se mapeó en un electrodo bipolar, los patrones dejados por estas interacciones. Se acompañan los diagramas de los esquemas, con fotografías de los patrones de cada arreglo, para observar las diferencias de los mismos, y la posibilidad de usar estos patrones como evidencia de la interrelación en el flujo de corriente en el arreglo electrolítico:

AMBOS POLOS DE LAS FUENTES DEL MISMO LADO:

Puede observarse que los patrones de distorsionan con respecto al electrodo de referenci, aparece una superficie de forma triangular en el centro, que es una zona de carácter neutro, en lugar de la banda, característica de una sola fuente. Las otras bandas están curvadas, y algunas se traslapan:

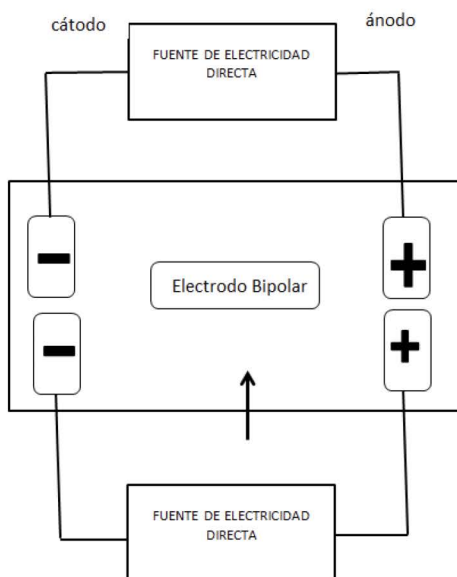


Fig. 6a – Esquema con una doble fuente electromotriz, donde el electrodo bipolar funciona como sensor del vector de transferencia de carga.

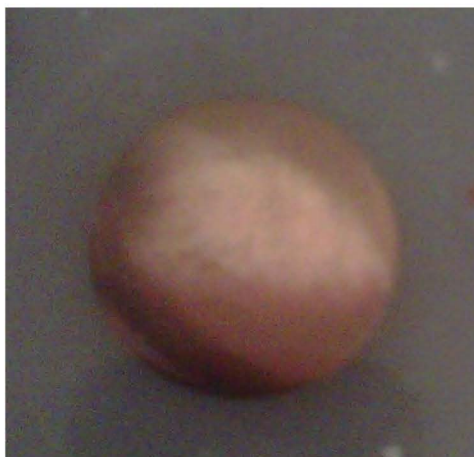


Fig. 6b – Resultado en el electrodo bipolar con el arreglo en la figura 6a

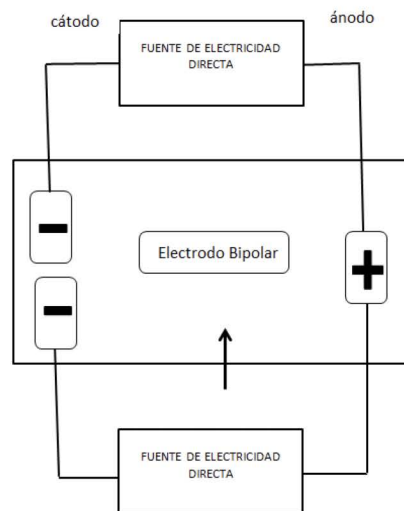


Fig. 7a – En este arreglo un solo electrodo lleva la polaridad positiva de dos fuentes, y dos electrodos, uno para cada fuente, la negativa.



Fig. 7b – Resultado sobre el electrodo bipolar con el arreglo en la figura 7a.

POLOS DE AMBAS FUENTES EN OPOSICIÓN:

En el siguiente arreglo, se mantienen los polos de ambas fuentes, pero en este caso, los polos positivos comparten el mismo electrodo, por lo que hay sólo 2 puntos de referencia para el movimiento de iones. Puede observarse que los patrones son más similares al electrodo de referencia, pero curvados. El patrón de bandas es distinto al anterior, evidenciando que la interacción eléctrica no es la misma, por más que la entrada y salida de electrones del sistema ocurra en los mismos extremos. La presencia de un electrodo menos queda registrada con este patrón:

En este arreglo se intercalan los polos de cada fuente. Se puede observar que el gráfico logrado sobre el electrodo es más complejo, la zona neutra no lo es por completo y muerta anillos concéntricos deformados, que sugiere flujos de carga circulantes sobre esa zona del electrodo. Los patrones cambian si las fuentes usan el mismo voltaje o difieren, y hay un patrón para cada diferencia de voltaje entre las fuentes. También cambian si la colocación de los electrodos está en ángulo, o si se utilizan múltiples electrodos para cada polo.

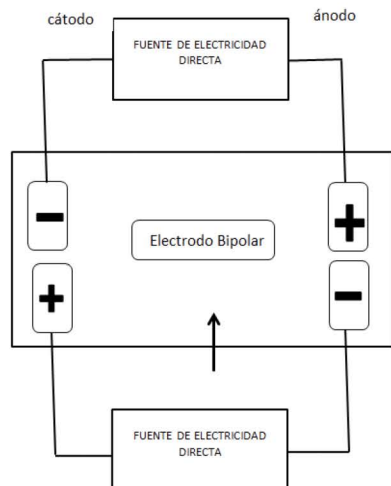


Fig. 8a – Esquema donde se alternan las polaridades de las fuentes.



Fig. 8b – Resultado del arreglo en el electrodo bipolar.

Por razones de espacio no se muestran resultados de todas las pruebas con diferentes arreglos que se hicieron. Se invita al lector interesado a intentar nuevos arreglos para el mapeo de vectores. Se ha observado que estos patrones se alteran también cuando el amperaje es distinto entre las fuentes, o cuando hay tres o más fuentes, o cuando se sumergen a profundidades distintas en el electrolito, y muchas condiciones adicionales.

Se recomienda precaución, porque sobre todo, en arreglos alternados, cuando las fuentes son significativamente distintas, la fuente de menor capacidad puede sobrecalentarse ocasionando accidentes, incluso incendios, por lo que hay que monitorear cercanamente el desarrollo.

4. Conclusiones

Se puede observar como un electrodo flotante, de carácter bipolar, interactúa en tiempo real con el campo eléctrico en un medio electrolítico, evidenciando la multipolarización de un solo cuerpo metálico, mediante la aparición de un patrón de bandas macroscópicas, que pueden servir para analizar vectorialmente los flujos de carga, que causan variaciones en la forma en que el campo eléctrico interactúa con todos los electrodos, formando un patrón único para cada arreglo. Este estudio es importante en áreas de relevancia económica, como el análisis de corrosión, y la aparición de polarizaciones netas en la formación de celdas electrolíticas, en cualquier conjunto de metales sujetos a estar unidos mediante un electrolito, como sucede con estructuras enterradas, sumergidas, y a veces hasta en atmósferas húmedas.

5. Referencias

1. Tzui, L. Electrochemical Deposition of Binary Alloys: Effect of Gravity on Composition, Morphology and Dendritic Growth. *Sci. Appl.*,33(4) 330404 DOI:10.15011/jasma.33.330404(2016)
2. Claudio, G. INTRODUCCION A LOS METODOS ELECTROANALITICOS ((Universidad D Salamanca, 2009)
3. Alonso-Vante, N. Electroquímica y Electrocatalisis (e-libro.net, 2003)
4. BAGOTSKY, V. FUNDAMENTALS OF ELECTROCHEMISTRY (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
5. Loget, G. et al. Bipolar electrochemistry: from materials science to motion and beyond. *Acc. Chem. Res.* 46, 2513–2523 (2013).
6. Zoski, C. Handbook of Electrochemistry. (Elsevier Ltd., 2007).
7. Cai, R. and Jonas, A. M. Local Maps of the Polarization and Depolarization in Organic Ferroelectric Field-Effect Transistors. *Sci. Rep.* 6, 22116; doi: 10.1038/srep22116 (2016).
8. Koizumi, Y. et al. Electropolymerization on wireless electrodes toward conducting polymer microfibre networks. *Nat. Commun.* 7:10404 doi: 10.1038/ncomms10404 (2016).
9. Ulrich, C. et al. Formation of molecular gradients on bipolar electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47, 3034–3036 (2008).

10. Diaz del Castillo, F. PRINCIPIOS DE ELECTRODEPOSICIÓN (UNAM, 2008)
11. Argun, A. A. et al. Multicolored electrochromism in polymers: structures and devices. *Chem. Mater.* 16, 4401–4412 (2004).
12. Gamburg, Y and Zangari, G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition, (Springer 2011).
13. Zangari, G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings.* 5, 195-218; doi:10.3390/coatings5020195 (2015)
14. Meir, A. *et al.* Magnetic Resonance Imaging of Electrolysis. *Sci. Rep.* 5, 8095; doi:10.1038/srep08095(2015)
15. Bard, A. and Faulkner, L. ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
16. Wang, J. ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
17. Aogaki, R. *et al.* Origin of Nanobubbles Electrochemically Formed in a Magnetic Field: Ionic Vacancy Production in Electrode Reaction. *Sci. Rep.* 6, 28927; doi: 10.1038/srep28927 (2016).
18. Morales, A. Electro-Metalurgia (Universidad Católica del Norte, 2003).
19. Pupo, B. et al. Analytical and numerical solutions of the potential and electric field generated by different electrode arrays in a tumor tissue under electrotherapy. *Biomed Eng Online* 10 10.1186/1475-925x-10-85 (2011)
20. Cifuentes, G. ELECTROOBTENCIÓN DE ZINC UTILIZANDO CELDA DE ELECTRODIALISIS REACTIVA Universidad de Santiago de Chile 2012)
21. Sidelman, N. et al. Rapid Particle Patterning in Surface Deposited Micro-Droplets of Low Ionic Content via Low-Voltage Electrochemistry and Electrokinetics. *Sci. Rep.* 5, 13095; doi: 10.1038/srep13095 (2015).
22. Postnikov, A. V. et al. Highly energetic phenomena in water electrolysis. *Sci. Rep.* 6, 39381; doi: 10.1038/srep39381 (2016).
23. Yang, Y. et al. Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics. *Nat. Commun.* 5:4232 doi: 10.1038/ncomms5232 (2014).
24. Krabbenborg, S. and Huskens, J. Electrochemically generated gradients. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53, 9152–9167 (2014).
25. Inagi, S. Fabrication of gradient polymer surfaces using bipolar electrochemistry. *Polymer Journal* (2016) 48, 39–44; doi:10.1038/pj.2015.73.
26. Bouden, S. *et al.* Multifunctional Indium Tin Oxide Electrode Generated by Unusual Surface Modification. *Sci. Rep.* 6, 36708; doi: 10.1038/srep36708 (2016).
27. Yui, Y. et al. In situ Microscopic Observation of Sodium Deposition/Dissolution on Sodium Electrode. *Sci. Rep.* 6, 22406; doi: 10.1038/srep22406 (2016).
28. Xiaowei Zhang, Qingfeng Zhai, Huanhuan Xing, Jing Li, and Erkang Wang Bipolar Electrodes with 100% Current Efficiency for Sensors *ACS Sensors* 2017 2 (3), pp 320-326
DOI: 10.1021/acssensors.7b00031
29.
<http://brunelleschi.imss.fi.it/museum/isim.asp?c=414108>
30. Ulrich, C., Andersson, et al. Potential and current density distributions at electrodes intended for bipolar patterning. *Anal. Chem.* 81, 453–459 (2009).
31. Wilcox, S. and Wilcox, F. Method to obtain a variety of surface colors by electroplating zinc nickel and nickel alloy oxides. (US Patent 6800190 B1)
32. The Penny Magazine of the society for the diffusion of useful knowledge (Charles Knight & Co. London 1844) (On coloured and variegated Metals, page 199)