

Estudio electroquímico de recubrimientos Ni-Co soportados en estructuras porosas para
aplicaciones de producción de hidrógeno

Samuel Jassir Hernández Paredes

Maria Fernanda Franklin Niño

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Andrés Giovanni González Hernández

PhD en Ingeniería

Codirector

Juvencio Vázquez Samperio

Doctorado en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

Samuel Hernández:

Dedico este trabajo y mi recorrido universitario a mi familia, principalmente a mi madre, Nadia Johanna; sin su apoyo incondicional, paciencia y respaldo, esto no habría sido posible.

A mi hermano, Fabián Mauricio, por su fraternidad y apoyo en todo el camino; a Laura Michelle, mi pareja, por su apoyo constante, soporte e inspiración en momentos clave.

También, con el máximo respeto y amor, lo dedico en memoria de dos de mis familiares que, sin sus consejos y lecciones de vida, no sería quien soy hoy: mi tía Diana Paola Hernández y mi madrina Martha Fernández. Que en paz descansen.

Fernanda Franklin:

A mis padres, Sandra y Edgar por el apoyo incondicional y el sacrificio día a día, por creer en mí y enseñarme que con esfuerzo no hay meta inalcanzable. A mi hermana, Maria Alejandra, por ser mi confidente, estar siempre presente y motivarme a ser mejor cada día. Y a mí nona, Gladys por sus oraciones y por ser la luz que guía mis pasos con su sabiduría.

Asimismo, quiero expresar mi gratitud a mis amigos, Julián, Bris, Silvia, Samuel y Kelly quienes transformaron la intensidad de la vida universitaria en una experiencia inolvidable.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por proporcionar los recursos bibliográficos y tecnológicos necesarios para el desarrollo de este trabajo, y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por facilitar el acceso al laboratorio de moldeo, donde se fabricaron las muestras empleadas en esta investigación, así como por el préstamo del laboratorio GIMAT para la realización de las pruebas electroquímicas requeridas en nuestro proyecto.

Un agradecimiento especial al Dr. Andrés Giovanni González Hernández, director de este trabajo de grado, por su orientación precisa, disponibilidad constante y valiosos aportes a lo largo del proceso. Su compromiso y acompañamiento fueron determinantes para la correcta ejecución de esta investigación.

Un agradecimiento especial al Dr. Juvencio Vázquez Samperio, codirector de este trabajo, cuya contribución fue fundamental para el éxito de esta investigación. Su perspectiva complementaria, sus acertadas observaciones y su invaluable apoyo en cada fase del proceso enriquecieron significativamente el desarrollo y la calidad de este proyecto.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, por el respaldo brindado a través del proyecto con código 4245, titulado “Propiedades electroquímicas de espumas de cobre elaboradas por microfundición y manufactura aditiva usadas como electrodos en la producción de hidrógeno”, cuyo apoyo financiero parcial contribuyó significativamente a la realización de este trabajo.

Finalmente, al equipo del Laboratorio de Difracción de Rayos X – Sede Guatigará, por su colaboración en los análisis estructurales mediante difracción de rayos X, que complementaron los resultados obtenidos.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo General.....	13
1.2 Objetivos Específicos.....	13
2. Fundamentación Teórica.....	14
2.1 Transición energética y el hidrógeno como portador energético.....	14
2.2 Electrólisis del agua y la reacción de evolución de hidrógeno (HER)	14
2.3 Manufactura aditiva (FDM) en la fabricación de electrodos	16
2.4 Electrodeposición de recubrimientos Níquel/Cobalto	16
2.5 Estado del arte.....	17
3. Metodología	19
3.1 Diseño computacional de los electrodos.....	19
3.2 Fabricación de los electrodos mediante impresión 3D	20
3.3 Preparación y electrodeposición de recubrimientos Ni y Ni-Co	21
3.4 Caracterización de los electrodos.....	23
3.5 Técnicas electroquímicas	23
4. Resultados.....	24
4.1 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia (EDS) del recubrimiento Ni-Co	24

4.2 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia (EDS) del recubrimiento Ni	26
4.3 Análisis de difracción de rayos X (DRX)	28
4.4 Análisis de voltamperometría de barrido lineal (LSV)	30
4.5 Análisis de pendientes de Tafel	32
4.6 Análisis de impedancia (EIS)	34
4.7 Análisis de área activa y resistencia (ECSA)	35
4.8 Análisis de voltamperometría cíclica (CV)	36
4.9 Análisis de estabilidad	38
5. Conclusiones	40
6. Recomendaciones	43
Referencias Bibliográficas	45
Apéndices	47

Lista de Tablas

Tabla 1. Resultados obtenidos después de realizar las pruebas electroquímicas..... 33

Lista de Figuras

Figura 1. Diseño geométrico del modelo en Autodesk Fusion.....	19
Figura 2. Diseño de la estructura geométrica del electrodo.....	20
Figura 3. Probeta impresa tipo Schwarz con 70 % de porosidad.	21
Figura 4. Montaje del proceso de electrodeposición.	22
Figura 5. Micrografías (SEM) del recubrimiento Ni-Co y resultados de EDS.....	26
Figura 6. Micrografías (SEM) del recubrimiento Níquel y resultados de EDS.....	28
Figura 7. Difractogramas de rayos x de los electrodos con recubrimiento evaluados.....	30
Figura 8. Curvas catódicas obtenidas por LSV y pendientes Tafel.	32
Figura 9. Curvas de impedancia.	35
Figura 10. Curvas de voltamperometría cíclica.....	37
Figura 11. Curvas de estabilidad.....	39

Lista de Apéndices

Apéndice A. Ficha técnica PLA/carbón black.	47
Apéndice B. Montaje experimental del proceso de electrodeposición y probetas recubiertas. ...	48
Apéndice C. Montaje experimental con el potenciostato galvanostato.	49
Apéndice D. Montaje de circuito equivalente del software Zview 2.	50

Resumen

Título: Estudio Electroquímico de Recubrimientos Ni-Co Soportados en Estructuras Porosas para Aplicaciones de Producción de Hidrógeno.

Autor: Samuel Jassir Hernández Paredes, Maria Fernanda Franklin Niño.

Palabras Clave: Electrodeposición, Impresión 3D, Hidrógeno, Recubrimiento, Conductividad.

Descripción: En esta investigación se estudió la caracterización y el análisis del comportamiento electroquímico de recubrimientos Ni y Ni-Co en estructuras porosas. Estas estructuras consisten en unos electrodos fabricados de PLA/Carbonoso mediante manufactura aditiva conocida como impresión 3D. El objetivo principal fue determinar la influencia de la porosidad y del recubrimiento en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Se fabricaron los electrodos con una configuración geométrica conocida como Schwarz, variando la porosidad en 50%, 60% y 70%. Sobre la superficie de los electrodos fabricados se aplicó un recubrimiento de solo níquel, y un recubrimiento compuesto de Níquel y Cobalto mediante la técnica de electrodeposición. La morfología superficial se midió mediante técnicas de MEB, EDS y DRX. Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron mediante LSV, TAFEL, CV, ECSA, ESTABILIDAD y EIS. Los resultados demuestran que la solución sólida Ni-Co, comparada con la de Ni, no constituye una mejora directa cuando se emplea sobre electrodos de PLA/carbón black con geometría Schwarz D. El Ni puro sigue siendo el recubrimiento más efectivo para este sistema específico. Sin embargo, este resultado negativo aporta información valiosa sobre la interacción sustrato-catalizador-geometría que no era predecible a partir de la literatura existente, y establece una base experimental para la optimización racional de electrodos 3D para la generación de hidrógeno.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: Andrés Giovanni González Hernández. Doctorado en Ingeniería. Codirector: Juvencio Vázquez Samperio. Doctorado en Tecnología Avanzada.

Abstract

Title: Electrochemical Study of Ni-Co Coatings Supported on Porous Structures for Hydrogen Production Applications.

Author: Samuel Jassir Hernández Paredes, Maria Fernanda Franklin Niño.

Key Words: Electrodeposition, 3D Printing, Hydrogen, Coating, Conductivity.

Description: This research studied the characterization and analysis of the electrochemical behavior of Ni and Ni-Co coatings on porous structures. These structures consisted of PLA/carbonate electrodes manufactured using additive manufacturing, specifically 3D printing. The main objective was to determine the influence of porosity and coating on the hydrogen evolution reaction (HER). The electrodes were fabricated with a geometric configuration known as Schwarz, varying the porosity to 50%, 60%, and 70%. A nickel-only coating and a nickel-cobalt composite coating were applied to the surface of the fabricated electrodes using electrodeposition. Surface morphology was measured using SEM, EDS, and XRD techniques. Electrochemical characterizations were performed using LSV, TAFEL, CV, ECSA, STABILITY, and EIS. The results demonstrate that the Ni-Co solid solution, compared to the Ni solution, does not offer a direct improvement when used on PLA/carbon black electrodes with Schwarz D geometry. Pure Ni remains the most effective coating for this specific system. However, this negative result provides valuable information about the substrate-catalyst-geometry interaction that was not predictable from the existing literature, and establishes an experimental basis for the rational optimization of 3D electrodes for hydrogen generation.

* Thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Andrés Giovanni González Hernández. PhD in Engineering. Codirector: Juvencio Vázquez Samperio. PhD in Advanced Technology.

Introducción

La transición energética demanda el desarrollo de tecnologías sostenibles y de un portador de energía verde ideal que permita sustituir el uso de combustibles fósiles. Dentro de estas alternativas, se destaca la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, que ya se ha reforzado como una de las rutas más prometedoras para la transición hacia una economía libre de emisiones de carbono. Como lo indica (Du, y otros, 2022), “[...] La electrólisis del agua impulsada por electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables ha generado una gran atención para la producción de Hidrógeno”.

La eficiencia y viabilidad económica de este proceso dependen en gran medida del desempeño electroquímico de los electrodos utilizados en las reacciones de evolución de hidrógeno (HER) y oxígeno (OER). Actualmente, el proceso de fabricación de los electrodos mediante procesos como la manufactura aditiva (AM) o la impresión 3D son tema de investigación, las cuales son nuevas tecnologías que permiten crear objetos añadiendo capas, a diferencia de los procesos de fabricación tradicionales. Estos métodos de impresión tridimensional presentan numerosas ventajas y ofrecen oportunidades únicas para diseñar electrodos con arquitecturas complejas, alta área superficial, producción económica y canales internos optimizados para la circulación de electrolito. Por lo tanto, se logra obtener una manufactura aditiva, rápida y rentable, facilitando la investigación y el desarrollo en el campo de la electroquímica. (Kıstı, y otros, 2022) indican lo siguiente, “La manufactura aditiva ofrece una visión general de los avances recientes en los métodos de impresión 3D para el campo electroquímico y sus correspondientes métodos de impresión para electrodos.”

Además de esto, se tiene en cuenta que los recubrimientos en los cuales se combinan dos o más metales se puede obtener un aumento en el rendimiento de la HER. En particular, el níquel (Ni) y sus combinaciones, que se han utilizado en gran manera para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) debido a que presenta una alta actividad cinética y una excelente resistencia a la corrosión en medio alcalino. De manera similar, el cobalto (Co) y sus soluciones variantes también presentan un sobrepotencial relativamente bajo y buena estabilidad para la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Entre las soluciones sólidas a base de níquel, las soluciones sólidas de Ni-Co se caracterizan por su alto potencial de actividad cinética y su bajo costo en comparación con otros metales de transición para la HER en medio alcalino. Como señalan (Jiang, y otros, 2020), “El níquel y el cobalto se han investigado como materiales de ingeniería importantes debido a sus propiedades únicas, como magnetismo, alta conductividad térmica, alta dureza y actividad electrocatalítica”.

El soporte en estructuras porosas, por su parte, incrementa el área superficial activa y promueve una mayor disponibilidad de sitios catalíticos, lo que optimiza el desempeño electroquímico del material en condiciones reales de operación. El estudio se justifica en la necesidad de profundizar en la caracterización y el análisis del comportamiento electroquímico de recubrimientos Níquel/Cobalto en estructuras porosas, con el fin de aportar futuros desarrollos de electrodos que puedan ser más eficientes y de menor costo para la producción de hidrógeno.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la influencia de la porosidad y el recubrimiento de una solución Ni-Co en el desempeño electroquímico para la producción de hidrógeno.

1.2 Objetivos Específicos

Diseñar y fabricar electrodos carbonosos con diferente porosidad elaborados por manufactura aditiva (FDM).

Elaborar un recubrimiento de una solución compuesta Níquel-Cobalto por electrodeposición sobre los electrodos carbonosos impresos en 3D.

Evaluación del rendimiento electroquímico de los electrodos recubiertos de Ni-Co mediante técnicas electroquímicas con el fin de estudiar su posible uso en la producción de hidrógeno.

2. Fundamentación Teórica

2.1 Transición energética y el hidrógeno como portador energético

A medida que aumenta el daño ambiental, producto de la emisión de gases de efecto invernadero los cuales son impulsados por la quema de combustibles fósiles, se acelera la búsqueda de fuentes de energía limpia y sostenible. Considerando esto, el hidrógeno H_2 surge como un vector energético importante para fomentar la descarbonización, la producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables es imprescindible hoy en día. Se ha visto un incremento significativo de H_2 en los últimos años experimentando una fuerza comercial y política significativa, teniendo un rápido crecimiento de leyes y proyectos alrededor del mundo. (Nnabuife, y otros, 2023). Existen varios métodos para la producción de hidrógeno, el reformado con vapor del gas natural consiste en el uso de gas natural y de vapor, la gasificación de carbón, obteniendo hidrógeno del carbón con calor, la pirólisis que produce hidrógeno y un subproducto de carbono a partir de hidrocarburos y uno de los más comunes es la electrólisis del agua, un proceso electroquímico que separa la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno mediante la electricidad. La factibilidad económica de este proceso depende en gran medida de la eficiencia, durabilidad y costo de los electrodos utilizados, lo que justifica la búsqueda de nuevos materiales y diseños electroquímicos, tal como lo proponen (Kumar & Lim, 2022) en sus investigaciones.

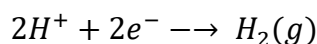
2.2 Electrólisis del agua y la reacción de evolución de hidrógeno (HER)

La electrólisis del agua consiste en dos reacciones de semi-celda, la reacción de evolución de oxígeno (OER) que sucede en el ánodo y la reacción de evolución de hidrógeno (HER) sucede en el cátodo. Esta investigación se centra en esta última, la HER, que en medio alcalino se basa en el mecanismo de Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel. La HER implica tres etapas posibles; la

adsorción de átomos de hidrógeno en la superficie del catalizador, la combinación y la liberación de átomos de hidrógeno. La eficiencia de esta reacción está propiamente ligada a cómo se comporta la energía de adsorción del hidrógeno en el material catalítico; un valor ni demasiado alto ni demasiado bajo es necesario para una alta actividad catalítica. (Lasia, 2019).

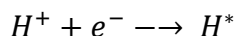
En medio ácido

La reacción global en un cátodo es:



Etapas de Volmer (descarga):

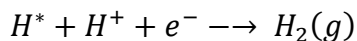
Adsorción inicial de H en el catalizador.



(H* = átomo de H adsorbido en la superficie catalítica).

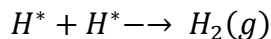
Etapas de Heyrovsky (electroquímica):

El H* reacciona con un protón adicional y un electrón para formar H₂.



Etapas de Tafel (química):

Dos H* adsorbidos se combinan y liberan H₂.



Algunos metales nobles como el platino presentan la mejor actividad para la reacción de evolución de hidrógeno, pero cuentan con un alto costo y escasez que limitan su aplicación a gran escala. Por otro lado, se ha demostrado que electrodos porosos de combinación Ni–Cr–Mo–Cu permiten un excelente rendimiento HER, favorecido por un efecto sinérgico entre sus componentes dentro de rangos específicos de contenido, lo que reduce significativamente la energía de activación. (Li, Junsheng, Feng, & Hu, 2020). Por lo tanto, la investigación se ha orientado hacia

el desarrollo de catalizadores basados en soluciones de metales abundantes en la tierra, como el níquel (Ni) y el cobalto (Co), que presentan un compromiso favorable entre actividad, estabilidad y costo.

2.3 Manufactura aditiva (FDM) en la fabricación de electrodos

La manufactura aditiva, comúnmente conocida como impresión 3D, ha revolucionado el diseño y fabricación de componentes en ingeniería, permitiendo la creación de geometrías complejas y personalizadas que serían imposibles o inasequiblemente costosas con métodos sustractivos tradicionales. La técnica de Modelado por Deposición Fundida (FDM), que construye objetos capa por capa utilizando un filamento termoplástico, es particularmente muy buena para la fabricación de electrodos debido a su accesibilidad, bajo costo y versatilidad. (Hüner, Demir, & Kaya, 2022). Investigaciones recientes y significativas revelan posibles mejoras mediante electrodeposiciones de dos o más metales. El Ni, Cu, Co y sus soluciones se utilizan ampliamente en aplicaciones de recubrimiento debido a sus excelentes propiedades. El Ni y sus soluciones son uno de los materiales de electrodo más estudiados en un medio alcalino. Por lo tanto, se ha afirmado que los electrodos recubiertos con Ni-Co que contienen diferentes proporciones de Co tienen propiedades de actividad cinética más elevadas para la HER. (Hüner, Demir, & Kaya, 2023). Algunas de las técnicas principales de manufactura aditiva más utilizadas son: Escritura Directa con Tinta o Robocasting; Fusión Selectiva por Láser o Fusión de Lecho de Polvo; Estereolitografía (SLA); Ablación por transferencia láser asistida (LIFT).

2.4 Electrodeposición de recubrimientos Níquel/Cobalto

La electrodeposición es una técnica ampliamente utilizada para recubrir superficies conductoras con una capa metálica delgada y adherente. Se basa en la reducción de iones metálicos de una solución electrolítica sobre un cátodo con la aplicación de un potencial o corriente. Para

aplicaciones catalíticas, esta técnica muestra un control preciso sobre el espesor, la morfología y la composición de la capa depositada. (Hüner, Demir, & Kaya, 2022). Investigaciones recientes se han centrado en el uso de metales de transición de bajo costo como Níquel, Cobalto y sus soluciones para la electrólisis del agua debido a su alta actividad catalítica y alta estabilidad. Entre estos metales, el Níquel es el mejor catalizador para la HER debido a su alta actividad cinética, estabilidad a largo plazo y excelente resistencia a la corrosión. También se ha demostrado que la combinación de Ni con Co produce mejoras significativas en el rendimiento del electrodo debido a un bajo sobrepotencial y una alta transferencia de carga. (Hüner, Demir, & Kaya, 2023).

2.5 Estado del arte

La transición a la energía renovable global ha situado al hidrógeno como un vector energético para reemplazar la matriz energética que se tiene actualmente basada en combustibles fósiles. La viabilidad económica de su producción mediante la electrólisis del agua depende del desarrollo de electrodos que optimicen la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Por lo tanto, la investigación actual se orienta hacia la sustitución de metales nobles por catalizadores de bajo costo y alta disponibilidad, se destaca el níquel y el cobalto por su excelente actividad cinética y estabilidad en medios alcalinos. De igual manera se destaca el diseño de electrodos mediante la manufactura aditiva, particularmente el Modelado por Deposición Fundida (FDM), que permite la creación de estructuras con geometrías complejas y porosidades controladas. Estudios recientes, como los de (Hüner, Demir, & Kaya, 2024) demuestran que el uso de soportes impresos en 3D permite maximizar el área superficial activa y optimizar la circulación del electrolito, superando las limitaciones de los métodos de fabricación tradicionales. La implementación de configuraciones geométricas avanzadas, como las estructuras tipo Schwarz, facilita no solo la

disponibilidad de sitios catalíticos, sino también la gestión eficiente de las burbujas de gas generadas durante la reacción.

En cuanto a la electrodeposición la cual se considera la técnica más empleada para incorporar recubrimientos metálicos catalíticamente activos sobre sustratos porosos impresos en 3D, dado que permite un control preciso sobre el espesor, la morfología, la composición y la estructura cristalina de la capa depositada. Parámetros operativos como la densidad de corriente, la composición del electrolito, el pH, el tipo de baño y la temperatura determinan de manera directa las propiedades del recubrimiento obtenido y, por ende, su actividad electroquímica. Tal como lo indican, (Pereira, Neumsteir, & Bonacin, 2024), que han realizado contribuciones sistemáticas y documentadas en este campo. En 2024 se sometieron a un procedimiento de electrodeposición de fosfato de cobalto (CoP) sobre electrodos impresos en 3D y se investigó su potencial para la producción de hidrógeno gaseoso en ausencia y presencia de un catalizador en su superficie. De igual manera, las investigaciones de (Hüner, Demir, & Kaya 2023-2024) han llevado a avances sobre el rendimiento de la reacción de evolución de hidrógeno a partir de electrodos impresos en 3D a base de grafeno recubiertos con Ni-Co. Estos resultados son directamente relevantes para esta investigación que se lleva a cabo, ya que también propone comparar recubrimientos (Ni) y bimetálicos (Ni-Co) sobre electrodos impresos.

3. Metodología

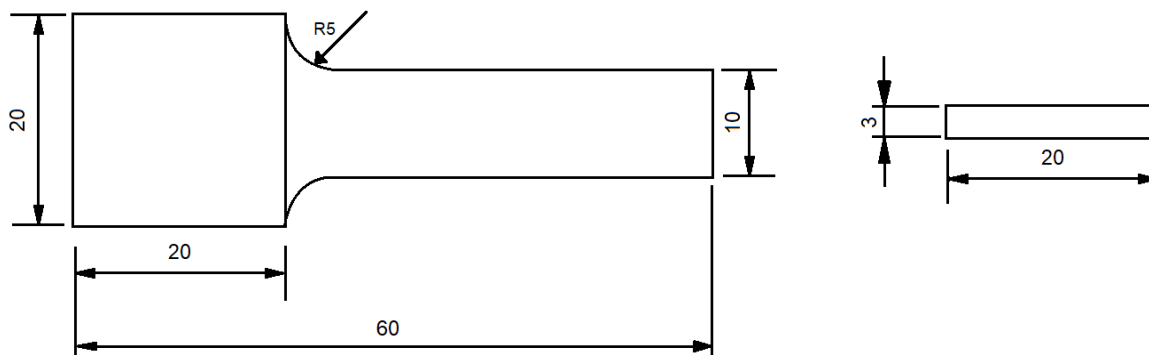
La presente metodología describe todo el conjunto de procedimientos experimentales, diseño geométrico, técnicas de caracterización y desempeño catalítico que se llevó a cabo para alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación.

3.1 Diseño computacional de los electrodos

Lo primordial de esta fase fue crear el modelo estructural del electrodo utilizando el software CAD Autodesk Fusion 360. Se determinó una configuración geométrica de tipo Schwarz, estableciendo tres porcentajes distintos de porosidad: 50%, 60% y 70% para evaluar el comportamiento del área superficial en la reacción de evolución de hidrógeno. En la Figura 1, se observa el modelo realizado en el software con sus respectivas medidas en milímetros.

Figura 1.

Plano acotado del modelo en Autodesk Fusion.



Nota. Elaboración propia.

Este diseño y geometría de estructura porosa se realizó utilizando la función del software de entramado volumétrico en Fusion 360, seleccionando la estructura Schwarz D, con un tamaño de celda unitario de 3 mm. En la Figura 2, se aprecia mejor el tipo de geometría, correspondiente

a un tamaño de 20 x 20 mm y 3 mm de espesor en su estructura porosa y su respectivo canal de conducción de 40 x 10 mm.

Figura 2.

Diseño de la estructura geométrica del electrodo.



Nota. Estructura geométrica tipo Schwarz con 70 % de porosidad.

3.2 Fabricación de los electrodos mediante impresión 3D

La impresión de los electrodos se llevó a cabo en la impresora 3D CREALITY CR-10 Smart Pro, en donde se realizó su conversión a formato STL y se procedió a su importación en el software Creality Print. El filamento que se empleó fue PLA/carbón black (el cual se obtuvo en PROTOPASTA, ver ficha técnica en [Apéndice A](#)). Este material para proyectos de impresión combina la facilidad de procesamiento del PLA estándar, con conductividad eléctrica suficiente para actuar como sustrato de electrodeposición y como electrodo activo. Para los parámetros de impresión se tomaron recomendaciones de las referencias bibliográficas, la ficha técnica y la literatura investigada. De esta forma se determinó una temperatura de extrusión de 220°C y una temperatura de la cama de 60°C, la densidad de relleno al 100%, la altura de capa de 0.1 mm y la velocidad de impresión de 50 mm/s. Se imprimieron 3 tipos de porosidad por cada tipo de probeta a evaluar como se observa en la Figura 3, (Sin Nada de Recubrimiento [SN], Recubrimiento de Níquel [Ni], Recubrimiento de Níquel-Cobalto [Ni-Co]) con un mínimo de cinco probetas por cada

porcentaje de porosidad (15 electrodos base en total de los que se evalúan 9), considerando las pérdidas que se presentaran durante el proceso de impresión o electrodeposición.

Figura 3.

Probeta impresa tipo Schwarz con 70 % de porosidad.



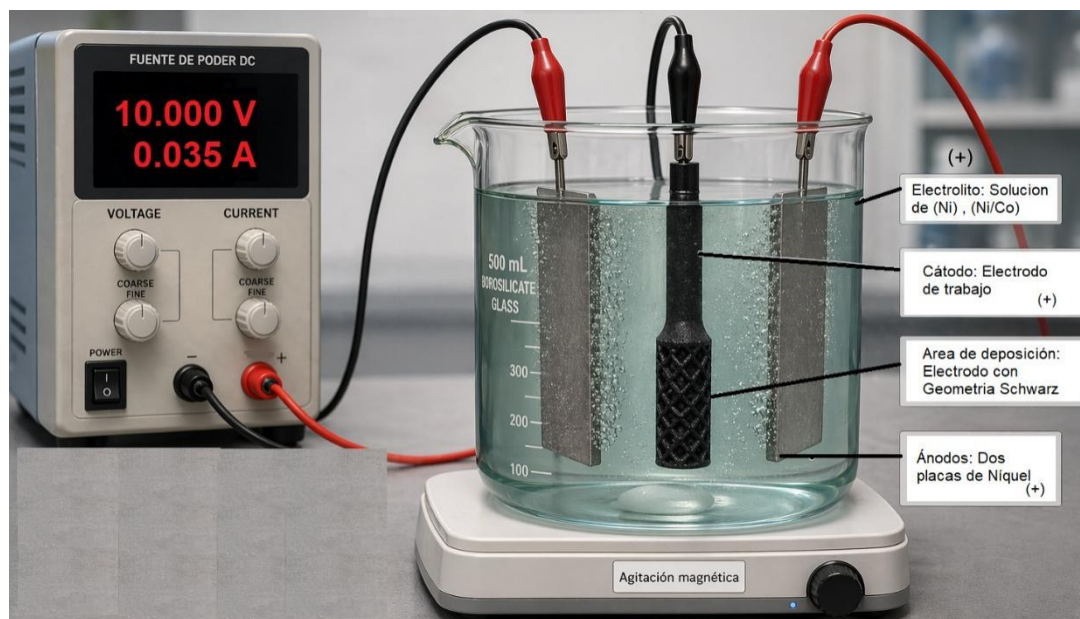
3.3 Preparación y electrodeposición de recubrimientos Ni y Ni-Co

Se prepararon dos soluciones de baño galvánico, una para el recubrimiento de níquel puro y otra para la solución Ni-Co. Las composiciones de estas soluciones se emplearon respecto a formulaciones documentadas en la literatura investigada. La solución de níquel puro se conformó por sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca LOBA CHEMIE, ACS 98%) cuya concentración es 140 g/L, cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca LABKEM, 98%) en 50 g/L y ácido bórico (H_3BO_3 , marca LOBA CHEMIE, ACS 99.5%), en 12.48 g/L, para obtener 1 litro de solución de níquel puro. Por otro lado, la solución de Cobalto se conformó por sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, marca R-A CHEMICALS, ACS 99%) con una concentración de 9.6 g/L, cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca LOBA CHEMIE, ACS 98%) en 2.4 g/L y ácido bórico (H_3BO_3 , marca LOBA CHEMIE, ACS 99.5%), en 0.72 g/L. Para obtener 240 mililitros de solución de cobalto. Disponiendo de las dos soluciones puras, se realizó la mezcla de 112.5 mL (níquel) con 37.5 mL (cobalto), y lograr la solución compuesta total con un volumen de 150 mL para recubrimientos Ni-Co. Antes de llevar a cabo los procesos de electrodeposición se realizó un pre-tratamiento de limpieza a las probetas, el cual consistía en sumergir la probeta en alcohol isopropílico por 60

segundos y dejarla secar, esto con el fin de eliminar residuos de impresión y grasa superficial. Realizado el pre-tratamiento, se dio inicio a la electrodeposición utilizando como celdas dos vasos de vidrio borosilicato de 500 mL, junto a una fuente de poder para cada celda. Como cátodo se colocó la probeta de PLA impresa y como ánodos se utilizaron dos placas de Níquel de alta pureza, 99.99% para los dos recubrimientos. (Observar montaje en [Apéndice B](#)). La celda se mantuvo bajo agitación magnética (50 rpm) durante todo el proceso de deposición para asegurar homogeneidad en la concentración de iones en la interfase. Cada recubrimiento por electrodo estuvo un tiempo de aproximadamente 3 horas, a un voltaje de 9 - 10 Voltios y una corriente de 0.030 - 0.040 Amperios.

Figura 4.

Montaje representativo del proceso de electrodeposición usado para la deposición.



Nota. Elaboración propia.

3.4 Caracterización de los electrodos

Para la caracterización morfológica de los recubrimientos de Ni y Ni-Co obtenidos en este estudio, se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 6490 LV, equipado con fuente de emisión termoiónica y sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, Oxford Instruments, referencia INCA PentaFETx3). Las observaciones se realizaron con detectores de electrones secundarios (SEI), electrones retrodispersados (BSE) y bajo vacío, lo que permitió evaluar con detalle la topografía superficial y las características microestructurales de los recubrimientos. Adicionalmente, se adquirieron espectros EDS de cada recubrimiento analizado con el fin de determinar su composición química elemental y verificar la correspondencia entre la composición química experimental del recubrimiento y la formulación química usada en electrodeposición dentro del trabajo de grado. También, se utilizó un difractómetro de rayos X de polvo BRUKER D8 ADVANCE, con geometría DaVinci, para el análisis cuantitativo de los recubrimientos estudiados. Los ensayos se realizaron con radiación $\text{CuK}\alpha_1$, filtro de níquel y detector lineal en un rango de 2θ de 20 a $70,0^\circ$, lo que permitió identificar las fases cristalinas presentes y complementar la caracterización estructural de los recubrimientos evaluados.

3.5 Técnicas electroquímicas

Para la caracterización electroquímica de los electrodos recubiertos con níquel puro y con la solución de Ni-Co, se realizaron diversas técnicas electroquímicas para evaluar su desempeño catalítico frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Todas las mediciones se efectuaron en el potenciostato-galvanostato de la marca AUTOLAB. La configuración adoptada fue la de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó uno de Hg-HgO, seleccionado por su estabilidad química y potencial reproducible en medios alcalinos, como contra electrodo se

empleó una varilla de grafito de alta pureza, material inerte que no introduce contaminación metálica al sistema. Finalmente, como electrodo de trabajo se utilizaron las probetas impresas con sus respectivos recubrimientos de Ni o Ni-Co en una solución electrolítica de KOH 1Molar. (ver [Apéndice C](#)).

4. Resultados

Durante este capítulo se describirá todo el conjunto de resultados correspondientes a los ensayos de los recubrimientos elaborados de Ni-Co, iniciando con una análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido, análisis de fases experimentales por difracción de rayos x, caracterización electroquímica y desempeño catalítico.

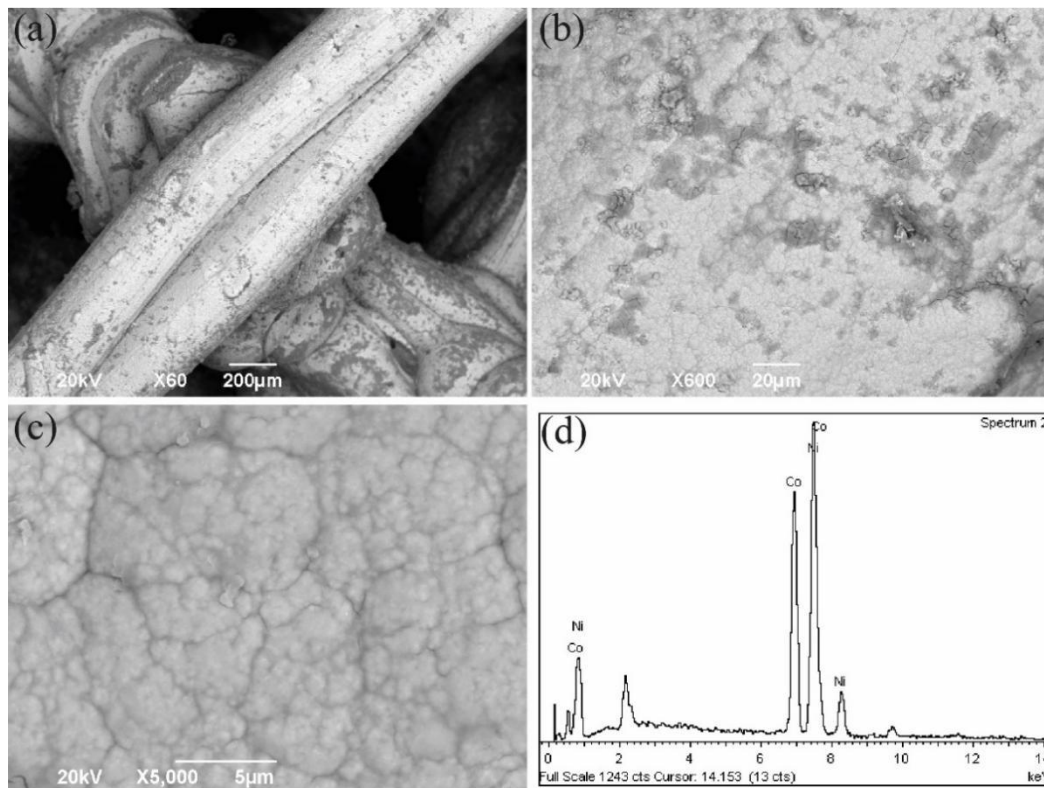
4.1 Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia (EDS) del recubrimiento Ni-Co

En el análisis morfológico SEM y EDS se confirmó la formación del recubrimiento bimetalico de Ni-Co. La Figura 5 (a), tomada a 60X, permitió identificar los cordones o filamentos depositados en capas sucesivas del proceso FDM. se observó cómo el recubrimiento de Ni-Co logró cubrir de manera continua la superficie rugosa del sustrato, adaptándose a la topografía generada por el proceso FDM. En la micrografía (b), a 600X, se reveló con mayor detalle el recubrimiento depositado sobre la superficie del PLA/Carbon Black. Se identificaron zonas de contraste diferenciado, con regiones más oscuras. La micrografía (c), obtenida a 5000X, fue la más reveladora desde el punto de vista microestructural. Se observó una morfología nodular o granular compacta y bien definida, conformada por nódulos esféricos de tamaño submicrométrico distribuidos de manera relativamente uniforme sobre la superficie. Esta morfología es característica y ampliamente reportada en la literatura para recubrimientos de soluciones Ni-Co

obtenidos por electrodeposición, donde la co-deposición de ambos metales favorece la nucleación heterogénea intensa y la formación de una estructura de grano ultra fino. La coalescencia de los nódulos genera una red de límites de grano bien definida, lo cual tiene implicaciones favorables sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento. El espectro EDS mostrado en (d), confirmó la composición química elemental del recubrimiento. Los picos de emisión característicos corresponden a (Ni) y (Co), detectados tanto en la región de baja energía como en las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de mayor energía. El análisis cuantitativo por EDX arrojó composiciones elementales en peso que oscilan entre 63–36% y 60–40% para el Ni y Co respectivamente, valores que guardan estrecha concordancia y coherencia con la composición del baño electrolítico empleado, el cual fue formulado con una proporción de 75% de níquel y 25% de cobalto. La ausencia de picos del sustrato polimérico o del carbono del Carbon Black en este espectro indica que el espesor del recubrimiento metálico es suficiente para atenuar la señal proveniente del material subyacente en la zona analizada, lo que confirma una capa de buena continuidad, cobertura y espesor efectivo sobre el sustrato de PLA/Carbon Black.

Figura 5.

Micrografías (SEM) del recubrimiento Ni-Co y resultados de EDS.



Nota. Micrografías SEM a) 60X, b) 600X, c) 5000X, d) Resultados EDS

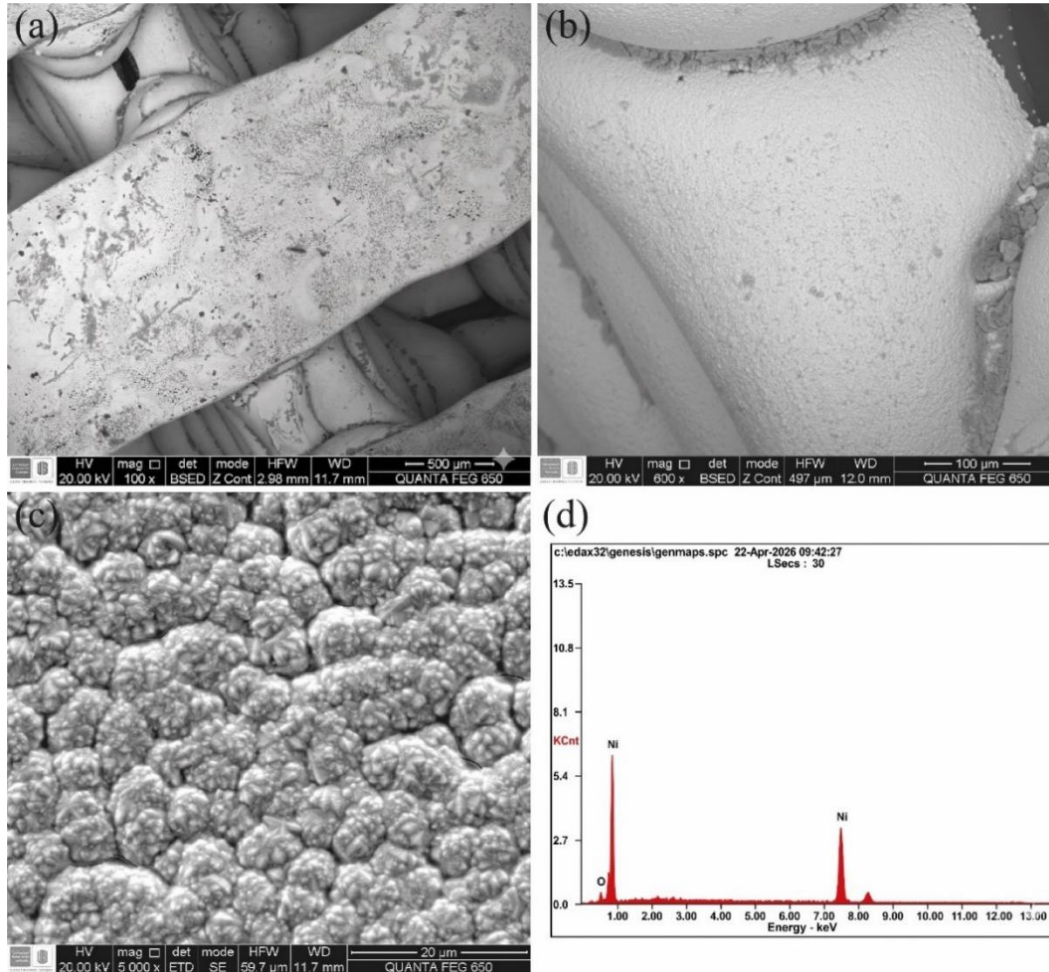
4.2 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia (EDS) del recubrimiento Ni

La Figura 6 presenta las micrografías SEM y EDS, se observó en la micrografía (a), adquirida mediante detector de electrones retrodispersados (BSED) a 100X, que se aprecia la morfología macroscópica característica del sustrato fabricado por FDM, donde se identifican los cordones de filamento depositados en capas sucesivas, cuya disposición entrecruzada genera una topografía superficial irregular. Sobre esta superficie se observó el recubrimiento de níquel, que presenta heterogeneidad en su distribución, evidenciada por zonas de contraste oscuro asociadas a regiones de menor cobertura metálica, posiblemente vinculadas a la distribución no uniforme en

la matriz de PLA, la cual condiciona la densidad de corriente durante el proceso galvánico. La micrografía (b), obtenida igualmente con detector BSED a 600X, reveló la transición entre el recubrimiento y el borde del filamento impreso. Se aprecia que el depósito de níquel se adapta a la curvatura del sustrato polimérico con relativa continuidad, observándose en los bordes una acumulación de material metálico atribuible al efecto de concentración de líneas de campo eléctrico en zonas de mayor convexidad, propio de los procesos de electrodeposición sobre geometrías complejas. La micrografía (c), adquirida en modo de electrones secundarios (SE) a 5000X, reveló la microestructura del recubrimiento con mayor detalle. Se observó una morfología nodular de tipo coliflor, con nódulos de tamaño micrométrico y submicrométrico conformados por la agregación de cristalitas de menor tamaño, distribuidos de manera densa y homogénea sobre la superficie. Esta morfología es característica de los recubrimientos de níquel obtenidos por electrodeposición y está asociada a mecanismos de nucleación progresiva y crecimiento tridimensional. Entre los nódulos se aprecian límites de grano y microfisuras superficiales de orientación aleatoria, posiblemente relacionadas con tensiones residuales generadas durante el crecimiento del depósito o con la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre el metal y el sustrato polimérico. Finalmente, el espectro EDS mostrado en (d), confirma la composición química del recubrimiento. Los picos identificados corresponden exclusivamente al Níquel (Ni), con sus líneas características Ni-L α (~0.85 keV) y Ni-K α (~7.5 keV), arrojando una composición elemental en peso del 100% de Ni. La presencia de un pico de baja intensidad de oxígeno es atribuible a la formación de una delgada capa de óxido superficial por exposición al ambiente.

Figura 6.

Micrografías (SEM) del recubrimiento Níquel y resultados de EDS.



Nota. Micrografías SEM (a)100X, (b)600X, (c)5000X, y (d) espectro EDS del recubrimiento.

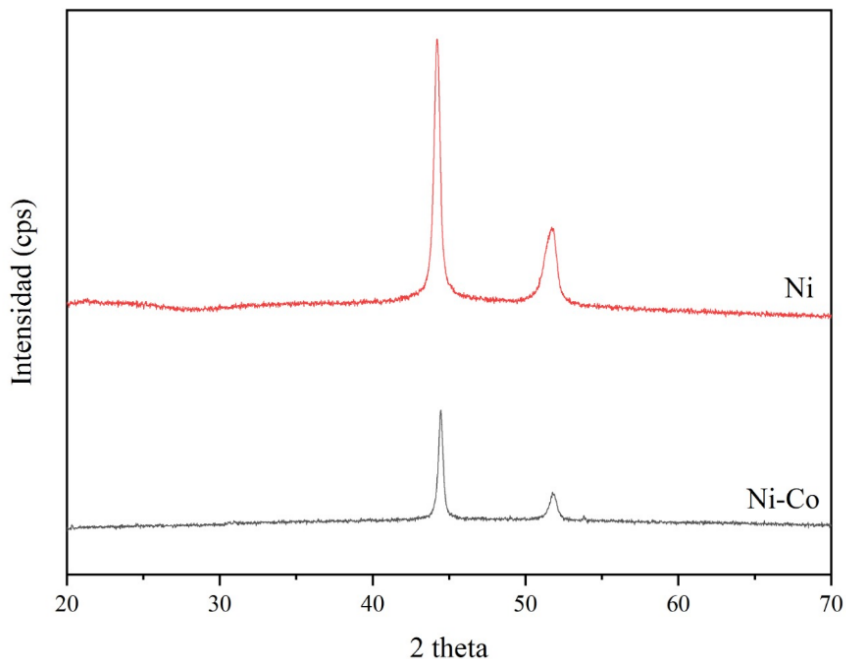
4.3 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

La Figura 7 presenta la comparación de los difractogramas de rayos X obtenidos para los recubrimientos de Ni puro (rojo) y Ni-Co (negro), registrados tras la realización de las pruebas electroquímicas en el rango $(2\theta) = (20^\circ - 70^\circ)$. Ambos difractogramas exhiben dos reflexiones de difracción bien definidas, localizadas aproximadamente en $2\theta \approx 44.5^\circ$ y $2\theta \approx 51.8^\circ$, las cuales corresponden a los planos cristalográficos (111) y (200) de la estructura cúbica centrada en las

caras (FCC), confirmando que en ambos recubrimientos el metal se depositó en su forma cristalina metálica y que no se formaron fases de óxidos, compuestos intermetálicos o hidróxidos estables detectables por esta técnica, lo que es indicativo de la preservación de la naturaleza metálica del recubrimiento y una buena integración sólida Ni y Ni-Co. La ausencia de picos adicionales descarta la formación de fases secundarias como NiO, Ni(OH)₂, Co₃O₄, Co(OOH), en cantidades cristalinas significativas. En cuanto a la cristalinidad, el recubrimiento de Ni puro presenta picos de mayor intensidad relativa y más anchos en comparación con los del Ni-Co, cuyo difractograma muestra picos más estrechos y de mayor definición, lo que sugiere que la incorporación de Co en la red cristalina del Ni promueve un mayor grado de cristalinidad y un tamaño de cristal más grande en la deposición; este comportamiento puede explicarse por el efecto del Co sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento durante la electrodeposición, favoreciendo un crecimiento más ordenado de los granos, la ausencia de picos diferenciados de Co se explica por el fuerte solapamiento entre las reflexiones de Ni fcc y Co fcc, así como por la posible disolución del Co en la matriz de Ni. Además, la menor intensidad y el ensanchamiento de los picos en la muestra Ni-Co pueden asociarse con una reducción del tamaño de cristalito o menor grado de cristalinidad inducidos por la incorporación del Co

Figura 7.

Difractogramas de rayos x de los electrodos con recubrimiento evaluados.



Nota. Comparación de los recubrimientos de níquel y níquel-cobalto, antes del proceso de electrodeposición.

4.4 Análisis de voltamperometría de barrido lineal (LSV)

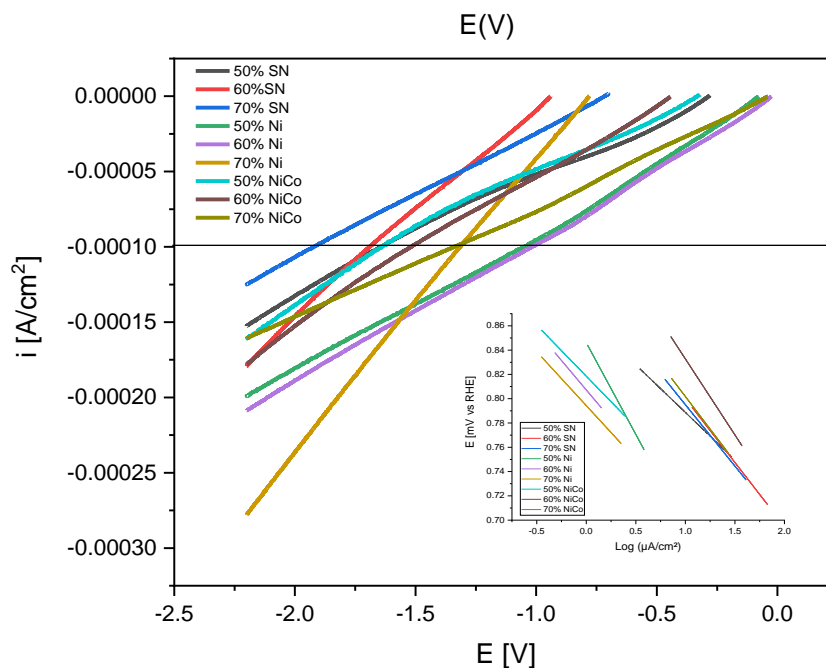
En la Figura 8 se presentan las curvas catódicas obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) para los nueve electrodos evaluados: tres sin recubrimiento (SN), tres con recubrimiento de níquel (Ni) y tres con recubrimiento de solución níquel-cobalto (Ni-Co), cada uno fabricado con la geometría Schwarz D a porosidades de 50%, 60% y 70%. Las mediciones se realizaron en un rango de potencial de -0.2 a -1.6 V en solución KOH 1 M, empleando una velocidad de barrido de 0.00166 V/s. Los electrodos sin recubrimiento (SN) presentaron los potenciales más negativos: 50% SN registró -1.647 V, 60% SN alcanzó -1.691 V y 70% SN mostró -1.923 V. Estos valores evidencian que el sustrato de PLA/carbón black, a pesar de ser conductor,

posee una actividad catalítica intrínseca muy limitada para la HER. Los electrodos recubiertos con níquel puro exhibieron el mejor desempeño global. El electrodo 60% Ni alcanzó el potencial más bajo de todo el estudio (-1.019 V), seguido por 50% Ni (-1.050 V) y 70% Ni (-1.316 V). Estos resultados confirman que el recubrimiento de níquel reduce significativamente el sobrepotencial requerido para la HER, en promedio ~ 0.6 V respecto a los electrodos SN.

Los electrodos con recubrimiento de Ni-Co mostraron un comportamiento intermedio. El electrodo 70% Ni-Co presentó el mejor potencial de esta familia (-1.342 V), seguido por 60% Ni-Co (-1.520 V) y 50% Ni-Co (-1.639 V). Es notable que, a diferencia del níquel puro, la tendencia de mejora en los electrodos Ni-Co se invierte con la porosidad: mientras el Ni mejora al aumentar de 50% a 60%, el Ni-Co mejora al aumentar de 50% a 70%. Los resultados revelan una jerarquía clara de desempeño catalítico: $\text{Ni} > \text{Ni-Co} > \text{SN}$. Los electrodos con recubrimiento de Ni presentaron los menores sobrepotenciales, seguidos por los de Ni-Co y finalmente los electrodos sin recubrimiento. Esta inversión sugiere que la interacción entre la estructura porosa y el depósito electroquímico difiere fundamentalmente según la composición del recubrimiento, posiblemente debido a diferencias en la morfología de nucleación y crecimiento de cada solución sólida dentro de la red tridimensional.

Figura 8.

Curvas catódicas obtenidas por LSV y pendientes Tafel.



Nota. Gráfico con las curvas catódicas para la determinación del potencial logrado utilizando una densidad de corriente de 0.1 mA/cm². También el gráfico con las pendientes de Tafel obtenidas a partir de análisis LSV (incluida dentro de la gráfica principal de LSV).

4.5 Análisis de pendientes de Tafel

Las pendientes de Tafel que se observan en la Tabla 1, fueron determinadas a partir de las curvas de polarización obtenidas por LSV, representando el sobrepotencial en función del logaritmo de la densidad de corriente. Todos los electrodos presentaron pendientes de Tafel en el rango de 78 a 151 mV/dec, lo que es consistente con un mecanismo de Volmer-Heyrovsky para la HER en medio alcalino. En este mecanismo, la etapa de adsorción disociativa del agua (Volmer) es seguida por la desorción electroquímica (Heyrovsky), siendo la etapa de Heyrovsky la

determinante de la velocidad de reacción. La pendiente más baja correspondió al electrodo 50% SN (78.15 mV/dec), lo cual resulta paradójico dado que este electrodo no posee catalizador depositado. Este comportamiento puede atribuirse a que, al no existir una película metálica que modifique la superficie, la cinética de transferencia de carga es más directa sobre los sitios de carbón black expuestos. Sin embargo, esta ventaja cinética intrínseca se ve contrarrestada por la baja actividad catalítica total, como evidencian los elevados sobrepotenciales en las curvas LSV. El electrodo 50% Ni-Co mostró la segunda pendiente más baja (84.01 mV/dec), indicando cinética favorable pero insuficiente para compensar las limitaciones de su interfaz electrocatalítica.

Tabla 1.

Resultados obtenidos después de realizar las pruebas electroquímicas.

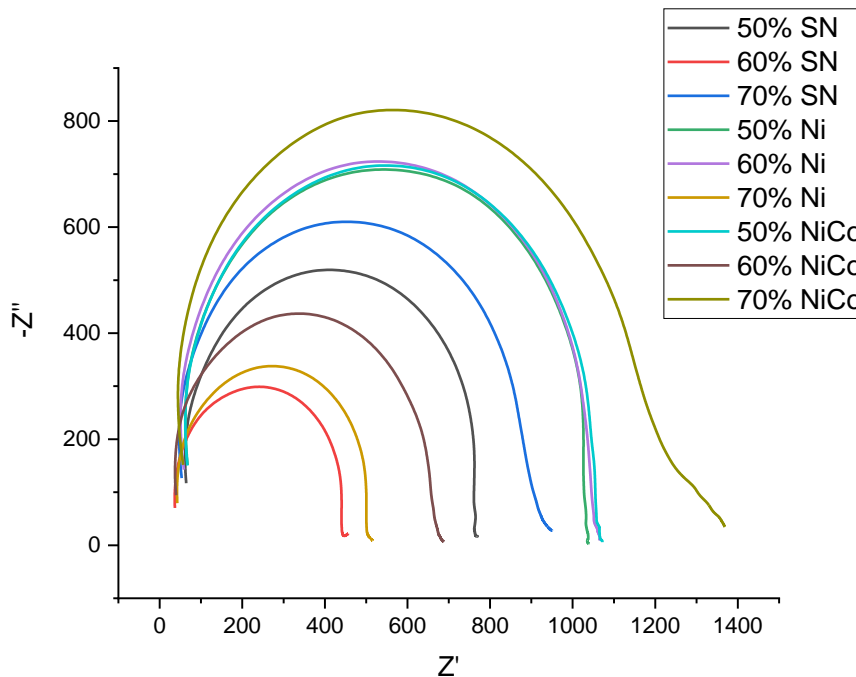
Electrodo	Pendientes Tafel [mV/dec]	Pendiente Tafel	Potencial a - 0.1mA (V)	Capacitancia	ECSA [cm²]	Resistencia (ohms)
70% SN	-101.15	101.15	-1.923217773	124.04	6.20E+00	776.4
60% SN	-105.28	105.28	-1.69128418	125.37	6.27E+00	382.1
50% SN	-78.15	78.15	-1.647033691	127.63	6.38E+00	655.1
70% Ni	-88.68	88.68	-1.315917969	340	1.70E+01	431.8
60% Ni	-96.81	96.81	-1.019287109	220.41	1.10E+01	894.1
50% Ni	-150.94	150.94	-1.049499512	217.85	1.09E+01	885.7
70% NiCo	-107.29	107.29	-1.341552734	139.66	6.98E+00	1029
60% NiCo	-125.15	125.15	-1.519775391	152.6	7.63E+00	568.8
50% NiCo	-84.01	84.01	-1.638793945	223.51	1.12E+01	906.7

4.6 Análisis de impedancia (EIS)

Los diagramas de Nyquist obtenidos para los nueve electrodos muestran semicírculos característicos de procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (Véase en [Apéndice D](#)). El diámetro del semicírculo está directamente relacionado con la resistencia a la transferencia de carga, un menor diámetro del semicírculo indica una transferencia electrónica más rápida en la interfaz electrodo-electrolito y, por ende, una mayor actividad electrocatalítica para la HER. Los electrodos de Ni presentaron las menores resistencias totales del sistema, en contraste, el electrodo 70% Ni-Co exhibió la mayor resistencia (1029.0 Ω), lo cual se correlaciona con su desempeño moderado en las curvas LSV. Es importante señalar que estos valores de resistencia incluyen contribuciones tanto de la resistencia de la solución como de la resistencia a la transferencia de carga, reflejando el comportamiento global del sistema electroquímico. La relación entre la resistencia y la porosidad no es lineal, lo que sugiere que la geometría Schwarz D genera una distribución compleja de caminos de conducción iónica dentro de la estructura tridimensional. A mayor porosidad, si bien aumenta el área activa disponible en contacto con el electrolito, también se incrementa la dificultad de las trayectorias de difusión. Al comparar los tres tipos de electrodos, se observó que las diferencias en impedancia se originan principalmente en la interfaz electrodo-electrolito. Este comportamiento es consistente con lo reportado con los estudios de Rahimian et al. (2024), quienes identificaron que el recubrimiento Ni-Co reduce significativamente el Rct.

Figura 9.

Curvas de impedancia.



Nota. Gráfico con la representación de los semicírculos obtenidos de EIS, para cada tipo de electrodo evaluado tipo Schwarz con su respectiva porosidad.

4.7 Análisis de área activa y resistencia (ECSA)

Análisis El área electroquímicamente activa se determinó mediante voltametría cíclica a múltiples velocidades de barrido (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50 mV/s) en una región de potencial no farádica. La capacitancia de doble capa eléctrica (Cdl) se obtuvo como la pendiente de la regresión lineal de la diferencia de corriente ($\Delta i/2$) frente a la velocidad de barrido. El ECSA se calculó dividiendo la Cdl entre la capacitancia específica del material ($C_s = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), criterio consistente con estudios (Vargas y Calderón (2025)).

Los electrodos de Ni mostraron los valores más altos de ECSA, con el 70% Ni alcanzando 17.00 cm^2 ($C_{dl} = 340.00 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$), lo que representa un incremento de 2.7 veces respecto a los electrodos sin recubrimiento ($\sim 6.3 \text{ cm}^2$). Este resultado indica que la electrodeposición de Ni genera una superficie altamente rugosa con abundantes sitios activos accesibles al electrolito.

Para los electrodos Ni-Co, los valores de ECSA variaron significativamente con la porosidad. El electrodo 50% Ni-Co presenta un ECSA de 11.18 cm^2 , comparable al de los electrodos de Ni ($10.89\text{-}11.02 \text{ cm}^2$ para 50-60% Ni), pero su potencial de activación es significativamente más negativo (-1.639 V vs. -1.050 V para 50% Ni). Esto demuestra que los sitios electroquímicamente activos generados por el depósito de Ni-Co, aunque numerosos, poseen menor eficiencia intrínseca para la catálisis de la HER. La solución Ni-Co modifica la energía de enlace del hidrógeno adsorbido de manera que, si bien favorece la formación de área superficial, no optimiza la termodinámica de adsorción/desorción requerida para una HER eficiente.

4.8 Análisis de voltamperometría cíclica (CV)

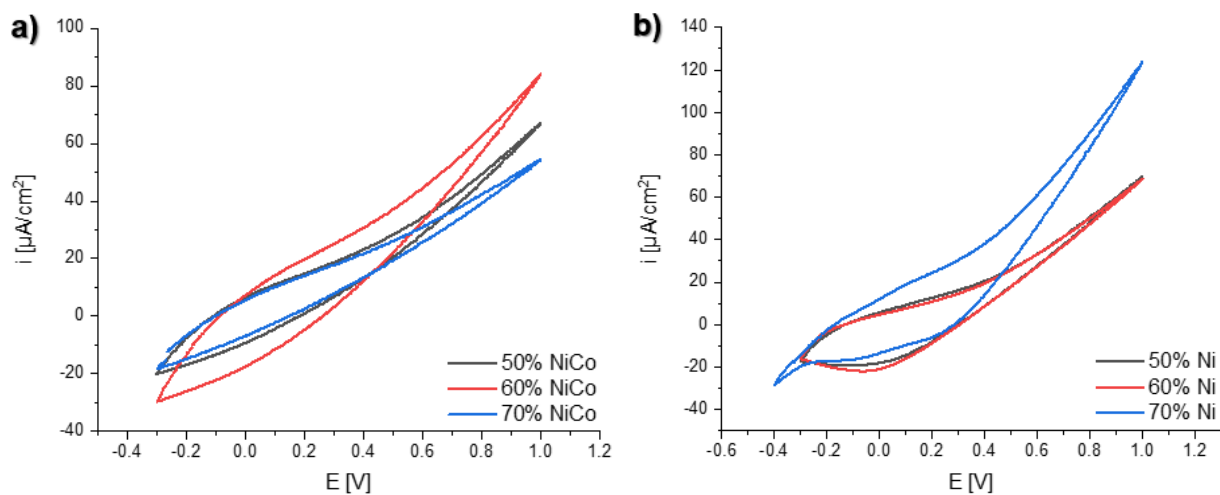
Las voltametrías cíclicas de los nueve electrodos evaluados se presentan en la Figura 10. Las mediciones se realizaron en un rango de potencial de -0.6 a 1.2 V , con una velocidad de barrido de 0.01 V/s y aplicando 5 ciclos en solución KOH 1 M , tomando el ciclo más estable para hacer la comparación en este caso el 5to ciclo. Las voltametrías cíclicas en rango amplio (-0.6 a 1.2 V vs. Hg/HgO) permitieron identificar los procesos redox característicos de cada recubrimiento. Los electrodos de Ni exhibieron la firma electroquímica característica del níquel, presentaron picos de oxidación y reducción bien definidos correspondientes a las transiciones $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, confirmando la presencia de un depósito de níquel electroquímicamente activo. Los electrodos de Ni-Co presentaron voltamogramas con características diferenciadas respecto al Ni puro, con un desplazamiento de potencial y una forma diferente de los picos, indicativo de la modificación

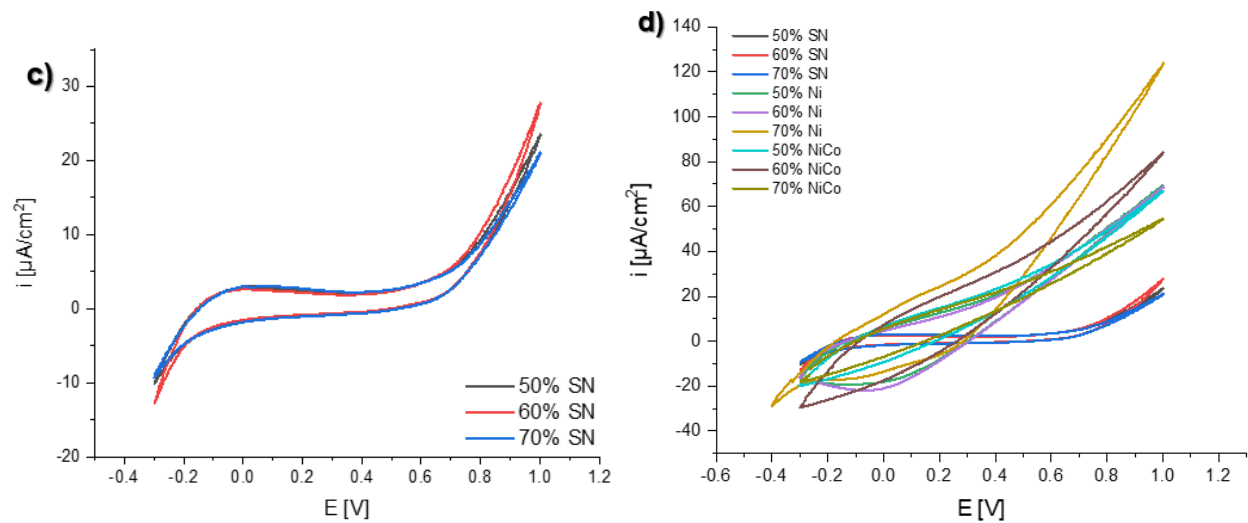
electrónica introducida por la incorporación de cobalto en la estructura cristalina del níquel. Las corrientes máximas fueron moderadas: el 60% Ni-Co alcanzó valores de $\sim 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y el 50% Ni-Co de $\sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en la región anódica. El electrodo 70% Ni-Co mostró las menores corrientes lo que se correlaciona con su elevada resistencia de transferencia de carga identificada en la EIS. Los electrodos SN mostraron un perfil capacitivo con histéresis mínima, consistente con el comportamiento esperado de una superficie de carbón black sin especies electroactivas adicionales. La magnitud de la corriente capacitiva en estos electrodos fue significativamente menor que en los recubiertos, en concordancia con los valores de ECSA reportados.

El rendimiento electroquímico está gobernado por el balance entre el ECSA utilizable y el transporte iónico/gaseoso, donde el recubrimiento de Ni puro ofrece el mejor desempeño global a porosidades de 60-70%, mientras que el Ni-Co muestra su mayor potencial a porosidades menores.

Figura 10.

Curvas de voltamperometría cíclica.





Nota. Gráfico con la distribución y tendencia electroquímica de los electrodos tipo Schwarz, con su respectiva porosidad y recubrimiento por medio de voltamperometría cíclica (CV), (a) para las probetas recubiertas con Ni-Co, (b) para las recubiertas con Ni, (c) para las probetas sin ningún recubrimiento, (d) comparativo general de todas las probetas.

4.9 Análisis de estabilidad

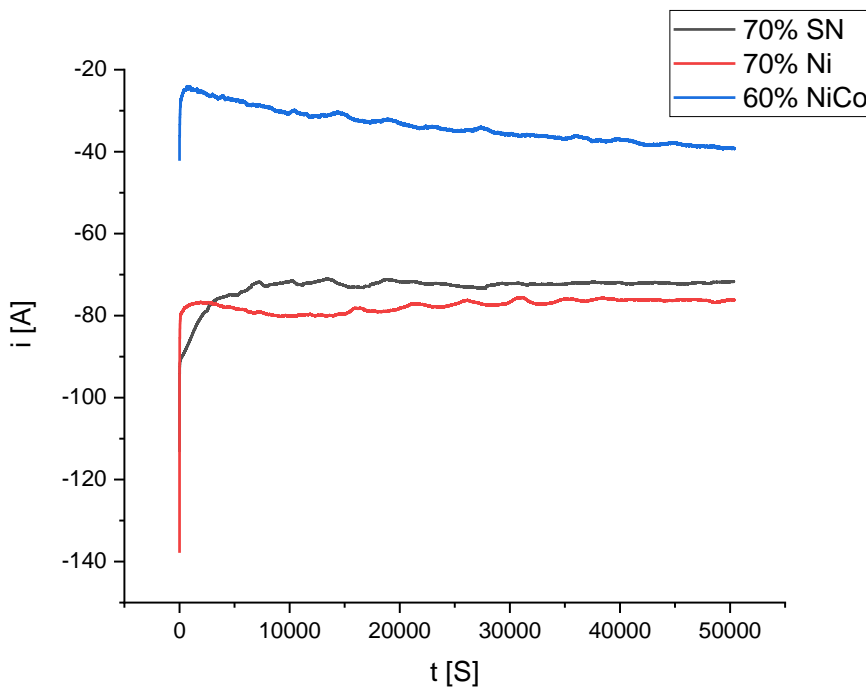
Se realizó una prueba de cronoamperometría sobre el electrodo 60% Ni-Co (Mejor desempeño LSV) durante 14 horas continuas para evaluar la estabilidad operativa del recubrimiento bajo condiciones de generación de hidrógeno y compararlo con los 2 mejores resultados obtenidos (70% Ni , 70% Sn). La corriente inicial fue de -0.414 mA, descendiendo rápidamente durante la primera hora hasta -0.263 mA debido a la reorganización de la doble capa eléctrica y la estabilización de la interfaz electrodo-electrolito.

Tras esta etapa inicial, la corriente mostró una recuperación gradual, alcanzando un estado estacionario a partir de las 12 horas con un valor promedio de -0.378 ± 0.004 mA. La excelente estabilidad en las últimas horas de la prueba (desviación estándar de apenas $4 \mu\text{A}$) confirma que

el depósito de Ni-Co mantiene su integridad estructural y funcional bajo operación prolongada, un requisito fundamental para aplicaciones prácticas de electrólisis.

Figura 11.

Curvas de estabilidad.



Nota. Gráfico con los rendimientos de los electrodos tipo Schwarz 70% con recubrimiento de Níquel y sin ningún recubrimiento, y tipo 60% con recubrimiento Ni-Co comparado con los mismos parámetros de configuración, en un tiempo determinado de 14 horas.

5. Conclusiones

La electrodeposición de la aleación NiCo sobre los sustratos de PLA/carbón black impresos por FDM fue verificada exitosamente mediante tres técnicas complementarias. La microscopía electrónica de barrido (MEB) confirmó la formación de un recubrimiento continuo con morfología nodular compacta de tamaño submicrométrico, adaptado a la topografía del sustrato, mientras que el análisis EDS corroboró la presencia de Ni y Co en proporciones de 63-36% y 60-40% en peso, coherentes con la composición del baño electrolítico formulado (75% Ni, 25% Co). La difracción de rayos X identificó exclusivamente los planos (111) y (200) de la estructura FCC sin fases secundarias, verificando la formación de una solución sólida sustitucional Ni-Co y descartando la presencia de óxidos o hidróxidos cristalinos. Desde el punto de vista electroquímico, las voltametrías cíclicas mostraron picos redox diferenciados con respecto al Ni puro, con desplazamiento de potencial atribuible a la modificación electrónica introducida por el Co en la red cristalina, y los diagramas de Nyquist presentaron semicírculos bien definidos con resistencias de transferencia de carga distintas entre los recubrimientos y a las del sustrato sin recubrimiento.

Los resultados de voltamperometría de barrido lineal deben ser analizados con cautela, ya que la forma de las curvas muestra una caída óhmica significativa (iR drop) en el sistema, ya que cuando existe una resistencia apreciable entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, el potencial medido no corresponde al potencial real en la interfase electrodo-electrolito, sino que está afectado por un término adicional proporcional a la corriente. Esto se observa como curvas voltamperométricas con pendiente constante, en lugar del comportamiento exponencial esperado para una reacción electroquímica activada como la HER. Por lo tanto, la interpretación directa de sobrepotenciales a partir de estas curvas debe tomarse con reserva.

En conjunto se evidencia que el procedimiento de electrodeposición desarrollado en este trabajo permitió obtener recubrimientos bimetálicos funcionales sobre sustratos poliméricos conductores impresos en 3D, validando la viabilidad técnica de la ruta propuesta y habilitando el análisis comparativo de desempeño catalítico frente a la HER que constituye el núcleo de esta investigación.

La presente investigación demostró de manera integral la viabilidad técnica de fabricar electrodos carbonosos de geometría porosa tipo Schwarz mediante manufactura aditiva FDM con filamento PLA/carbón black, y de funcionalizarlos electroquímicamente mediante la electrodeposición de recubrimientos de Ni y Ni-Co para su aplicación en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). La caracterización mediante LSV, Tafel, EIS y ECSA demostró de manera consistente que el desempeño para la reacción de evolución de hidrógeno es $\text{Ni} > \text{NiCo} > \text{SN}$. El electrodo 60% Ni alcanzó el menor sobrepotencial del estudio (-95.3 mV vs. RHE a -0.1 mA/cm^2), superando al mejor electrodo de Ni-Co (70% Ni-Co, $-417.6 \text{ mV vs. RHE}$) por un factor de 4.4. Esta diferencia no se explica únicamente por variaciones en el área activa, sino que refleja una diferencia intrínseca en la actividad catalítica de cada recubrimiento para la HER en medio alcalino.

Contrario a la hipótesis inicial motivada por la literatura, la solución Ni-Co no representó una mejora respecto al Ni puro en el sistema de sustrato PLA/carbón black con geometría Schwarz D. Este resultado contradice reportes como el de Rahimian et al. (2024), quienes obtuvieron sobrepotenciales de -255 mV a 10 mA/cm^2 con Ni-Co sobre barra de grafito, y el de Hüner et al. (2021), quienes reportaron beneficios del Ni-Co sobre sustratos 3D de PLA. La discrepancia se atribuye a tres factores fundamentales. Primero, la conductividad del sustrato. El PLA/carbón black posee una conductividad eléctrica intrínsecamente limitada comparada con sustratos

metálicos o grafito. Esta resistencia amplifica las diferencias de desempeño entre recubrimientos, ya que la caída óhmica en el sustrato domina la respuesta electroquímica global. En un sustrato altamente conductor, las diferencias intrínsecas entre Ni y Ni-Co podrían manifestarse de manera diferente. Segundo, la uniformidad del depósito. La coelectrodeposición de Ni y Co dentro de una estructura tridimensional compleja como la Schwarz D introduce variables adicionales de distribución de corriente que no existen en geometrías planas o cilíndricas.

Diversos factores experimentales en el trabajo favorecen la caída óhmica, el uso de electrodos con alta área superficial y geometría porosa tipo Schwarz induce distribuciones de corriente no uniformes y trayectorias de conducción más largas dentro del electrolito, incrementando la resistencia efectiva del sistema, la posición del electrodo de referencia con respecto al electrodo de trabajo parece no ser adecuada (Figura del [Apéndice C](#)), al aumentar la distancia entre ambos, la resistencia de solución crece y, con ello, la caída de potencial medida.

6. Recomendaciones

Con base en los resultados obtenidos y las limitaciones identificadas, se proponen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros.

Se recomienda investigar una optimización de la composición de las soluciones sólidas y sus variantes de mezcla, ya que se empleó una única relación Ni-Co en el baño de electrodeposición. La literatura reporta que la actividad catalítica de las soluciones Ni-Co para la HER depende fuertemente de la composición, existiendo típicamente entre 60-80% Ni en la solución depositada. Así que se recomienda realizar un estudio sistemático variando la relación molar $\text{Ni}^{2+} : \text{Co}^{2+}$ en el baño de deposición (por ejemplo, 9:1, 7:3, 5:5 y 3:7) y caracterizando la composición real del depósito. Es posible que la composición empleada no corresponda al óptimo catalítico para este sustrato particular.

Investigar con soluciones ternarias, ya que la literatura reciente muestra que soluciones ternarias como NiCoFe, NiCoMo y NiCoP exhiben actividades catalíticas significativamente superiores a las binarias para la HER, debido a efectos sinérgicos que optimizan la energía de adsorción del hidrógeno. Se recomienda explorar estas modificaciones sobre la plataforma PLA/carbón black 3D, aprovechando la infraestructura experimental ya establecida.

Mejorar la configuración de los electrodos en la celda electroquímica para minimizar la caída óhmica, en particular, se sugiere ubicar el electrodo de referencia lo más cerca posible del electrodo de trabajo, mediante el uso de un capilar de Luggin, con el fin de reducir la resistencia de solución y mejorar la precisión en la medición del potencial.

Se recomienda implementar estrategias de compensación de caída óhmica (iR compensation), para obtener curvas más representativas del comportamiento cinético real del sistema

Finalmente, en un intento por mejorar la calidad, reproducibilidad y control del proceso de electrodeposición, según la literatura se recomienda para investigaciones futuras reemplazar la fuente de poder convencional empleada en este proyecto de investigación, por un potenciostato-galvanostato de precisión. El uso del potenciostato representaría una mejora adicional, esta modalidad alterna ciclos cortos de corriente durante los cuales los iones se redistribuyen en el interior de los canales porosos de la estructura Schwarz, lo que permite que el recubrimiento penetre de manera más homogénea hacia el interior de la geometría tridimensional, evitando que se concentre el depósito en las zonas externas del electrodo y deje las superficies internas con menor cobertura metálica. Estudios como los de Hüner, Demir & Kaya (2023) han demostrado que la electrodeposición pulsada sobre sustratos impresos en 3D produce recubrimientos de Ni-Co con mayor uniformidad composicional y mayor densidad de sitios activos respecto a la deposición de corriente continua, traducándose en pendientes de Tafel más bajas y mayores valores de ECSA.

Referencias Bibliográficas

- Du, J., Xiang, D., Zhou, K., Wang, L., Yu, J., Xia, H., . . . Zhou, W. (2022). Electrochemical hydrogen production coupled with oxygen evolution, organic synthesis, and waste reforming. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107875>
- Han, Z., Zhao, H., Peng, C., Fan, C., Wang, G., Zhang, J., & Tang, Z. (2024). 3D-printed pyramid nickel-based electrode enabling directional bubble traffic and electrolyte flow for efficient hydrogen evolution. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.264>
- Hüner, B., Demir, N., & Kaya, M. F. (2022). Electrodeposition of NiCu bimetal on 3D printed electrodes for hydrogen evolution reactions in alkaline media. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.009>
- Hüner, B., Demir, N., & Kaya, M. F. (2023). Hydrogen Evolution Reaction Performance of Ni–Co-Coated Graphene-Based 3D Printed Electrodes. Obtenido de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c07856>
- Hüner, B., Demir, N., & Kaya, M. F. (2024). Fabrication and characterization of Nickel-coated 3D printed electrodes for enhanced oxygen evolution reaction in acidic media at various temperatures. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131172>
- Jiang, Y., Chen, C.-Y., Chang, T.-F. M., Luo, X., Yamane, D., & Sone, M. (2020). Electrodeposition of Ni-Co Alloys and Their Mechanical Properties by Micro-Vickers Hardness Test. doi:<https://doi.org/10.3390/electrochem2010001>
- Khan, S. A., & Koç, M. (2025). Advancing electrolyzer design through additive manufacturing: A review on 3D printing in hydrogen electrolysis. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151240>

Kıstı, M., Hüner, B., Uysal, S., Uzgören, İ. N., Özdoğan, E., Süzen, Y. O., . . . Kaya, M. F. (2022).

An Overview of Various Additive Manufacturing Technologies and Materials for Electrochemical Energy Conversion Applications.

doi:<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05096>

Kumar, S. S., & Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green

hydrogen production. doi:<https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

Lasia, A. (2019). Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>

Li, X., Junsheng, Y., Feng, X., & Hu, Y. (2020). Electrochemical performance of porous Ni–Cr–

Mo–Cu alloys for hydrogen evolution reactions in alkali solution. doi:10.1088/2053-1591/abb562

Nnabuife, S. G., Oko, E., Kuang, B., Bello, A., Onwualu, A. P., Oyagha, S., & Whidborne, J.

(2023). The prospects of hydrogen in achieving net zero emissions by 2050: A critical review. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scca.2023.100024>

Pereira, M. V., Neumsteir, N. V., & Bonacin, J. (2024). Hydrogen production by 3D-printed

electrodes. doi:<https://doi.org/10.1007/s43939-024-00083-9>

Apéndices

Apéndice A. Ficha técnica PLA/carbón black.



CDP1xxxx

Technical Data Sheet

Date of issue: 01-November-24

Protopasta **Conductive PLA** is a Natureworks INGEO based PLA and carbon black composite designed for printing projects requiring electrical conductivity. Wearable electronics, capacitive touch sensors, and lighting LEDs are some examples of prints using Conductive PLA. With easy printing and reliable conductivity, this material is perfectly suited for these applications.

For quality control during production, we measure the resistance of 10 cm of 1.75 mm filament. We use a custom tool to apply a constant force where the filament contacts the 3 mm polished pin terminals. Below are our QC ranges for this test method for our conductive and dissipative materials. The Ωcm results for the conductive PLA are from using the equation $\rho=RA/L$, where ρ is the volume resistivity (Ωcm), R is measured resistance, A is cross sectional area of the filament, and L is length.

Material Under Test	Result Range	Meter Used
Protopasta Conductive PLA	2.0 k Ω - 3.5 k Ω (4.8 Ωcm - 8.4 Ωcm)	Standard DMM
Protopasta Dissipative Materials	100 k Ω - 100,000 k Ω or ($10^5 \Omega$ - $10^8 \Omega$)	DESCO 19786

Formulated and compounded in-house, Protopasta Conductive PLA has been designed for maximum conductivity while maintaining good mechanical properties and trouble free printing.

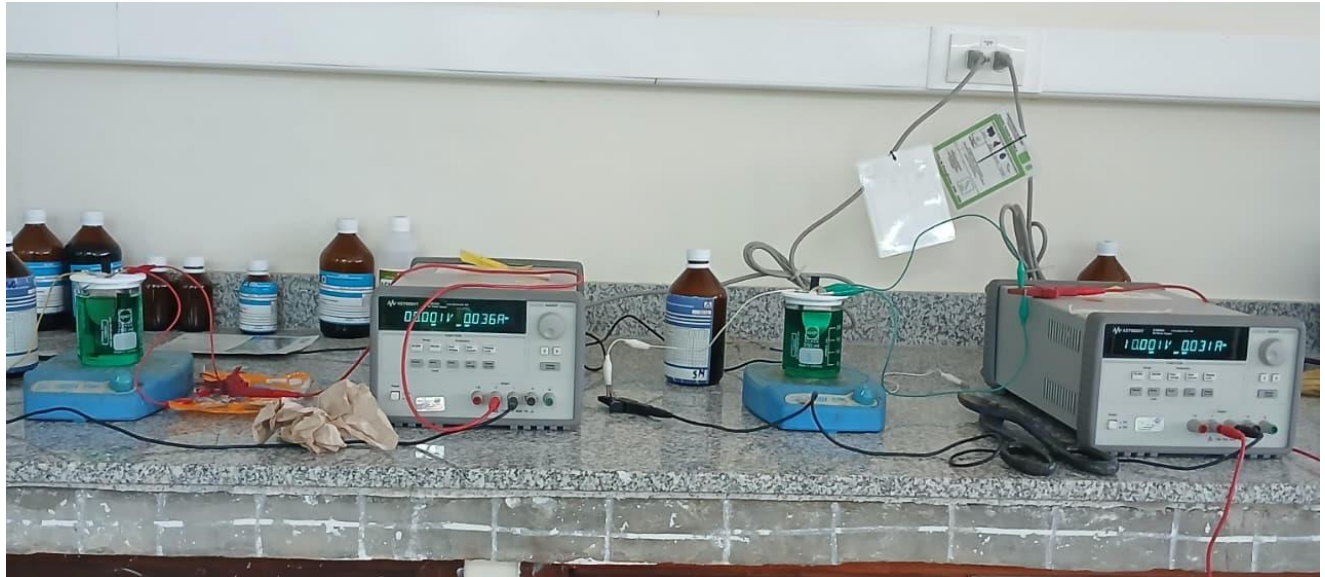
To verify printed part volume resistivity and to determine variation from orientation and temperature we printed 4 mm x 4 mm x 120 mm bars. A Bambu P1S with AMS and .4 mm nozzle was used to print these parts at a maximum of 8 mm³/s with 100% infill. The resistance was measured using a DMM and the test fixture described above. The calculated value for volume resistivity is again found using $\rho=RA/L$.

Volume Resistivity of Printed Part (For Reference Only, Batch and Print Parameter Dependent)

Print Orientation	Print Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Measured Resistance (Ω)	Calculated Volume Resistivity (Ωcm)
Flat (X-Y)	210	1200	19.2
Flat (X-Y)	230	900	14.4
Vertical (Z)	210	2100	33.6
Vertical (Z)	230	1700	27.2

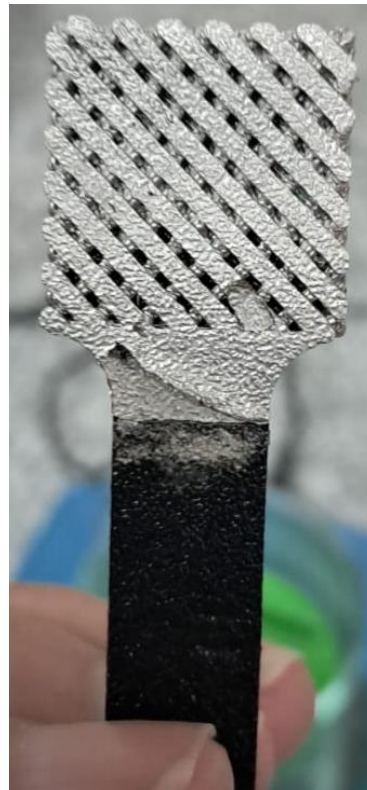
Please note that this is an example only and results will vary depending on where in our QC range the batch tests, what your print and geometry parameters are, and your environmental conditions.

Apéndice B. *Montaje experimental del proceso de electrodeposición y probetas recubiertas.*

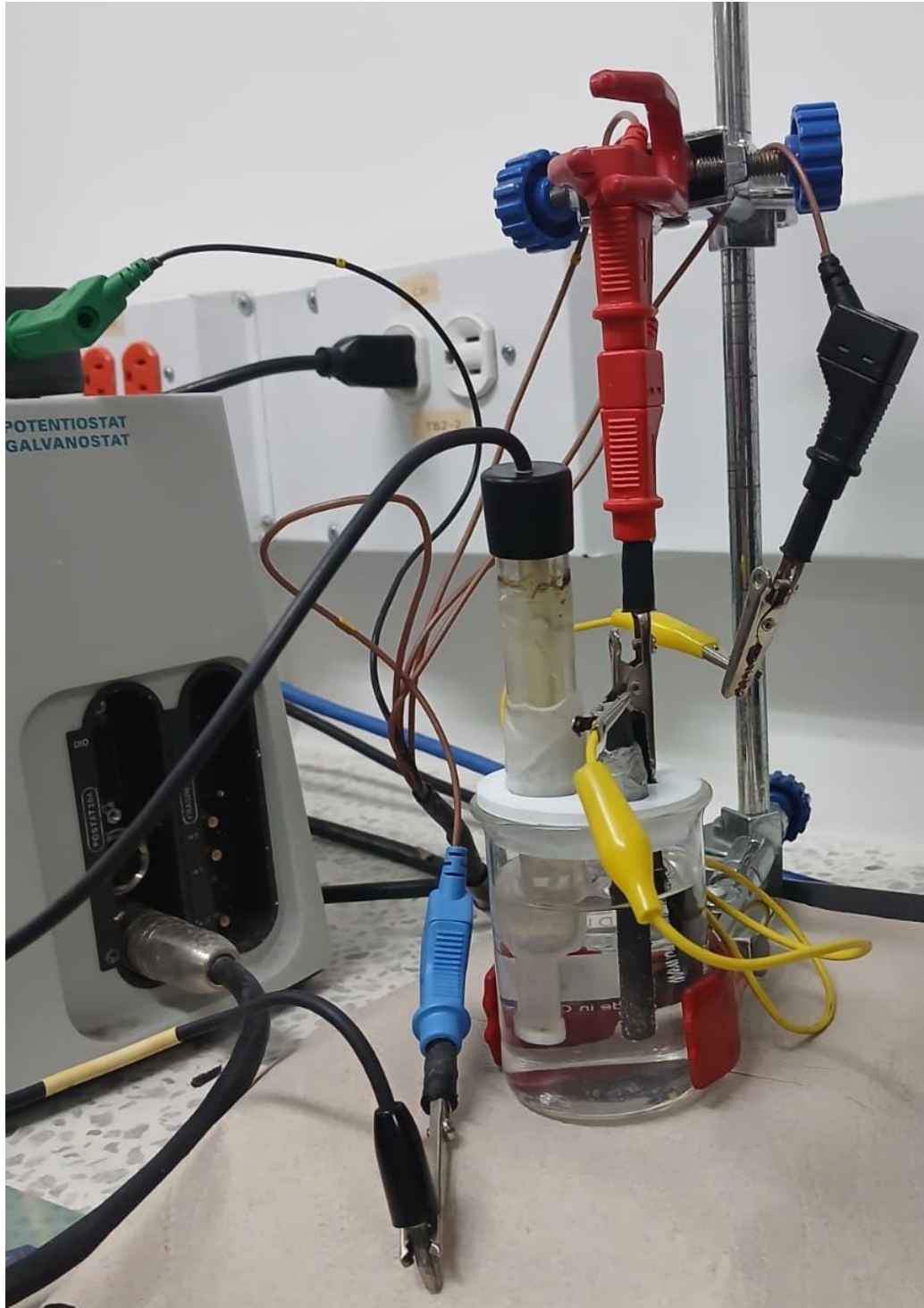


Recubrimiento Ni

Recubrimiento Ni-Co



Apéndice C. *Montaje experimental con el potenciostato galvanostato.*



Apéndice D. Montaje de circuito equivalente del software Zview 2.

