

Influencia de la estructura porosa y de la composición del recubrimiento de NiFe en sus propiedades electroquímicas para la producción de hidrógeno

Kelly Fernanda Miranda Herrera

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Metalúrgica

Director

Andrés Giovanni González Hernández

PhD en Ingeniería

Codirector

Juvenio Vázquez Samperio

Doctorado en Tecnología Avanzada

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los materiales

Bucaramanga

2026

### **Dedicatoria**

*Primero que todo, este trabajo va dedicado a Dios y la Virgen por ser mi fortaleza y mi guía durante el transcurso de mi carrera. A mis padres Cristo Miranda y Mayerly Herrera a quienes agradezco el amor y el ejemplo brindado durante el transcurso de mi vida, sin su esfuerzo, correcciones y consejos no hubiese sido posible llegar hasta aquí.*

*A mi hermana y el amor de mi vida Laura Isabel por ser mi motivación diaria para salir adelante y aquella persona con la que puedo reír y llorar, gracias por haberme dado la fuerza para seguir adelante cuando sentí que no podía más.*

*A mamá L por brindarme su amor y cariño, gracias por estar en cada momento importante de mi vida y haber formado a la mujer que soy hoy en día. A mi tía Eliana por haber ser un ejemplo en mi vida y una segunda mamá para mí. A mis abuelos Doris Carvajalino y Cristo Miranda por sus oraciones que me acompañaron en cada momento.*

*A Andrey por haber sido una grata compañía en estos últimos semestres, gracias por tu amor y apoyo incondicional, gracias por darme la motivación y creer en mi cuando creía que ya no podía más.*

*A mis mejores amigos Juliana Márquez, Carlos Ortega y Camila Barbosa, gracias por estos años de amistad sincera, por haberme acompañado desde el principio de la carrera y estar siempre para mí a pesar de la distancia.*

*A mis amigos Vanessa Guerrero, Johan Delgado, Andrea Castillo, Edwin Linares, Geordy Quintero, Georman Quintero y Juan Peña por haberse convertido en mi hogar lejos de casa.*

### **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 mi 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 micro fundición y manufactura aditiva usadas como electrodos en la producción de hidrógeno”, cuyo apoyo financiero parcial contribuyó significativamente a la realización de este trabajo.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	10
1. OBJETIVOS .....	11
1.1 Objetivo General.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA .....	12
3. METODOLOGÍA .....	16
3.1 Diseño de los modelos 3D.....	16
3.2 Fabricación de los electrodos por medio de impresión 3D. ....	16
3.3 Recubrimiento de níquel hierro .....	17
3.4 Caracterización de las probetas.....	18
3.4.1 Pruebas electroquímicas.....	18
3.4.2 Caracterización morfológica y química.....	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	20
4.1 Electrodeposición potencioestática.....	20
4.2 Análisis de impedancia.....	22
4.3 Análisis de área activa.....	23
4.4 Análisis de voltamperometría de barrido lineal (LSV) .....	24
4.5 Análisis de las pendientes Tafel.....	26
4.6 Análisis de voltamperometría cíclica (CV) .....	27
4.7 Análisis de SEM.....	28

ESTRUCTURA POROSA Y COMPOSICIÓN NI-FE PARA HER	5
4.8 Análisis de estabilidad.....	29
5. CONCLUSIONES .....	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
APÉNDICES .....	35

**Lista de Figuras**

<b>Figura 1.</b> <i>Probetas diseñadas en el Software CAD Autodesk Fusion 360 para a) Giroide 70% y b) Schwartz70%. .....</i>	16
<b>Figura 2.</b> <i>Montaje experimental de la celda para la electrodeposición de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%.....</i>	18
<b>Figura 3.</b> <i>Montaje experimental de la celda para la caracterización electroquímicas de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%.....</i>	19
<b>Figura 4.</b> <i>Cronoamperometría de la electrodeposición de níquel y las aleaciones de níquel hierro sobre las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70% aplicando un potencial de IV. ....</i>	21
<b>Figura 5.</b> <i>Curvas de impedancia de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%. ..</i>	22
<b>Figura 6.</b> <i>Circuito equivalente para las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%. ....</i>	22
<b>Figura 7.</b> <i>Gráfico de barras de los valores de ECSA para los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70%. ....</i>	24
<b>Figura 8.</b> <i>Voltamperometría de barrido lineal (LSV) y pendientes Tafel de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%. ....</i>	25
<b>Figura 9.</b> <i>Voltamperometrías cíclicas de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%. ....</i>	27
<b>Figura 10.</b> <i>Probeta Giroide 70% 10%Fe-90%Ni a) Micrografía SEM a 400X y b) Espectro EDS del recubrimiento. ....</i>	29
<b>Figura 11.</b> <i>Curva de estabilidad. ....</i>	30

**Lista de Apéndices**

Apéndice A <i>Ficha técnica PLA/Carbon black</i> .....	35
Apéndice B <i>Tabla de los valores calculados de las pruebas electroquímicas a los electrodos estudiados</i> .....	36

## Resumen

**Título:** Influencia de la estructura porosa y de la composición del recubrimiento de Ni Fe en sus propiedades electroquímicas para la producción de hidrógeno\*

**Autor:** Kelly Fernanda Miranda Herrera \*\*

**Palabras Clave:** Recubrimientos, Impresión 3D, NiFe, Producción de hidrógeno.

### Descripción:

La producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua requiere el desarrollo de electrodos eficientes y de bajo costo que favorezcan la reacción de evolución de hidrógeno (HER). En este trabajo se estudió la influencia de la estructura porosa y la composición de recubrimientos Ni-Fe en el desempeño electrocatalítico de electrodos fabricados mediante impresión 3D en PLA/Carbon Black. Se diseñaron electrodos con arquitecturas Giroide 70% y Schwartz 70%, sobre los cuales se electrodepositaron recubrimientos de 10%Fe-90%Ni, 30%Fe-70%Ni y 50%Fe-50%Ni. El desempeño electroquímico fue evaluado mediante cronoamperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, pendientes Tafel, estimación del área electroquímicamente activa y pruebas de estabilidad. Los resultados evidenciaron que la estructura porosa influye significativamente en la respuesta electroquímica, siendo la arquitectura Giroide 70% la de mejor desempeño debido a una mayor accesibilidad del electrolito y mejor transferencia de carga. Asimismo, la composición del recubrimiento modificó la actividad catalítica, destacándose la aleación 50%Fe-50%Ni por su mejor compromiso cinético para HER y la su alta actividad y estabilidad. La incorporación de Fe promovió efectos sinérgicos que favorecieron la respuesta electrocatalítica respecto al níquel puro. En conjunto, los resultados demuestran que la combinación de impresión 3D y recubrimientos Ni-Fe es una estrategia prometedora para el diseño de electrodos eficientes para producción de hidrógeno.

---

\* Trabajo de Grado

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

## Abstract

**Title:** The Influence of the Porous Structure and Composition of Ni-Fe Coatings on Their Electrochemical Properties for Hydrogen Production \*

**Author:** Kelly Fernanda Miranda Herrera \*\*

**Key Words:** Coatings, 3D Printing, NiFe, Hydrogen Production.

### Description:

The production of hydrogen via water electrolysis requires the development of efficient, low-cost electrodes that promote the hydrogen evolution reaction (HER). In this study, we investigated the influence of the porous structure and composition of Ni-Fe coatings on the electrocatalytic performance of electrodes fabricated using 3D printing with PLA/carbon black. Electrodes with 70% Giroide and 70% Schwartz architectures were designed, onto which 10%Fe-90%Ni, 30%Fe-70%Ni, and 50%Fe-50%Ni coatings were electrodeposited. Electrochemical performance was evaluated using chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, linear voltammetry, Tafel slopes, estimation of the electrochemically active area, and stability tests. The results showed that the porous structure significantly influences the electrochemical response, with the 70% Giroide architecture exhibiting the best performance due to greater electrolyte accessibility and improved charge transfer. Furthermore, the coating composition modified the catalytic activity, with the 50%Fe-50%Ni alloy standing out for its superior kinetic performance for HER and its high activity and stability. The incorporation of Fe produced synergistic effects that enhanced the electrocatalytic response compared to pure nickel. Taken together, the results demonstrate that the combination of 3D printing and Ni-Fe coatings is a promising strategy for designing efficient electrodes for hydrogen production.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director Andrés Giovanni Gonzalez Hernandez PhD in Engineering. Co-director: Juvencio Vázquez Samperio, PhD in Advanced Technology.

## Introducción

La transición hacia fuentes de energía limpias es esencial para afrontar los desafíos ambientales actuales, donde el hidrógeno surge como un vector energético prometedor por su alta densidad energética y emisiones nulas en el punto de uso (Hüner et al., 2021). La electrólisis del agua es una vía viable para su producción, pero su eficiencia depende críticamente de los materiales electrocatalíticos, que deben ser efectivos y económicos para su implementación a gran escala.

Los electrodos altamente porosos se han mostrado especialmente efectivos en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), ya que aumentan la superficie activa y facilitan la eliminación de burbujas gaseosas, disminuyendo pérdidas de transporte y reduciendo el sobrepotencial necesario (Yang & Chen, 2020). En paralelo, la fabricación aditiva (impresión 3D) permite diseñar y controlar estructuras porosas con geometrías optimizadas para mejorar la difusión de masa y las reacciones electrocatalíticas. Por su parte, los recubrimientos de aleaciones de Ni-Fe, obtenidos mediante electrodeposición, constituyen una alternativa sostenible y ajustable para catalizar la HER.

Abordar esta integración permitirá diseñar electrodos altamente eficientes, durables y económicos, con potencial para aplicaciones reales en producción de hidrógeno. Por lo tanto, se busca responder la siguiente pregunta problema: ¿Cómo influye la estructura porosa y la composición del recubrimiento Ni-Fe en el desempeño electrocatalítico (HER) de electrodos fabricados mediante impresión 3D?

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo General**

Estudiar la influencia de la estructura porosa y recubrimientos de NiFe en el desempeño electrocatalítico de electrodos fabricados mediante impresión 3D para la producción de hidrógeno.

### **1.2 Objetivos Específicos**

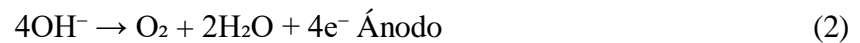
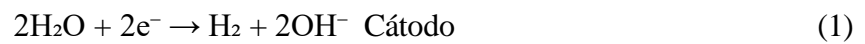
Fabricar electrodos PLA/Carbon Black mediante impresión 3D con diferentes estructuras porosas controladas con porosidad definida.

Elaborar un recubrimiento de 10% Fe - 90% Ni, 30% Fe - 70% Ni y 50% Fe - 50% Ni sobre los electrodos a partir de electrodeposición.

Evaluar el rendimiento electrocatalítico de los electrodos desarrollados mediante técnicas electroquímicas.

## 2. Fundamentación teórica

La producción de hidrogeno por medio de la electrolisis el agua es considerada como una tecnología estratégica para la transición energética global, permitiendo transformar la energía renovable en un vector energético limpio, el cual, ha sido denominado hidrogeno verde. Este proceso consiste en la descomposición electroquímica del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en hidrógeno (ecuación 1) y oxígeno (ecuación 2) mediante la aplicación de una corriente (Capurso et al., 2021).



La reacción de evolución de hidrogeno (HER) es la semirreacción de la reducción que ocurre en el cátodo del electrocatalizador, que se encarga de disminuir el sobrepotencial para que la reacción suceda, generando así, que la eficiencia dependa de la naturalidad de este. Comúnmente, los catalizadores más eficientes para la electrolisis del agua han sido metales nobles como el platino. Sin embargo, el alto costo de este metal noble junto a su escasez limita la implementación de este a gran escala. Por lo tanto, se ha investigado el desarrollo de otros metales como catalizadores para la electrolisis del agua, entre estos se destacan el níquel, hierro y cobalto, los cuales, tienen una relación costo-beneficio favorable (Trotochaud et al., 2014).

La HER en medio alcalino presenta un mecanismo más complejo debido a la desorción de las moléculas de agua. Este proceso se da por medio de 3 etapas fundamentales, donde el primer paso, llamado Volmer el cual, corresponde a la descarga electroquímica del agua y la formación del hidrógeno adsorbido, el paso de Heyrovsky que consiste en la desorción electroquímica del hidrógeno y, por último, el paso de Tafel que implica la recombinación química de dos especies de hidrogeno adsorbido formando hidrogeno molecular. Según las

condiciones del sistema que se trabaje y el material del electrodo, el mecanismo puede estar controlado por cualquiera de estos pasos (Tilak & Chen, 1993) (Krstajić et al., 2001).

El níquel es ampliamente utilizado como electrocatalizador para la HER en medios alcalinos debidos a su bajo costo, estabilidad química y energía de adsorción de hidrogeno, Aun así, su actividad catalítica es inferior a la de metales nobles como el platino, generando la investigación en materiales alternativos basados en aleaciones y compuestos que mejoren el desempeño. En estudios recientes, las aleaciones de níquel son las mayormente estudiadas, entre estas se encuentra la aleación de NiFe (Yao et al., 2026).

La implementación de Fe en la matriz de níquel genera un efecto sinérgico que mejora la actividad catalítica hacia la HER. Este efecto se atribuye a modificaciones en la estructura electrónica del material, lo cual, favorece la adsorción y desorción del hidrogeno y el número de sitios activos disponibles. Además, se ha observado en estudios anteriores que el Fe facilita la disociación del agua y el níquel contribuye a la adsorción de hidrogeno, lo cual, la aleación de NiFe optimiza el proceso. Por último, estos estudios han presentado un mejor desempeño electrocatalítico en comparación de los recubrimientos de solo níquel, donde han registrado mayores densidades de corriente y valores menor de sobrepotenciales. (Ullal & Hegde, 2014).

Otros estudios han mostrado que un factor determinante sobre la eficiencia de la HER es la estructura superficial y la porosidad del electrodo. Al incrementar la porosidad del electrodo, aumenta significativamente el área superficial electroquímica, lo cual, genera una mayor cantidad de sitios activos para la reacción. A su vez, la estructura del poro también influye en el transporte de masa y la liberación de las burbujas de hidrogeno, generando una disminución en la resistencia difusional y mejorando la eficiencia del proceso. Por lo tanto, al controlar la

estructura tridimensional del electrodo, se obtiene una mayor actividad catalítica y se mejora la accesibilidad del recubrimiento a los sitios activos (Siwek et al., 2018) (Dong et al., 2011).

La evaluación del desempeño electroquímico de los electrodos emplea diversas técnicas experimentales para analizar la cinética de la reacción, entre esas técnicas se encuentra la voltamperometría cíclica implementada para estudiar los procesos redox del sistema implementado y a su vez, para hallar el área electroquímicamente activa (ECSA) mediante el análisis de la capacitancia de la doble capa del electrodo. La espectroscopía de impedancia electroquímica permite analizar la resistencia a la transferencia de carga y los fenómenos de difusión, proporcionando la información acerca de los mecanismos de reacción y las propiedades de la interfaz electrodo-electrolito. Por último, el análisis de las curvas Tafel permite determinar parámetros cinéticos fundamentales y establecer el mecanismo predominante de la HER, mientras que la voltamperometría lineal de barrido se implementa para conocer el valor del sobrepotencial utilizado para la actividad catalítica de los distintos materiales utilizados en los electrodos (Tilak & Chen, 1993) (Krstajić et al., 2001).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización morfológica de materiales, ya que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie mediante la interacción de un haz de electrones con la muestra. Esta técnica proporciona información detallada sobre la topografía, tamaño de grano, distribución de poros y estructura superficial de los electrodos, aspectos fundamentales en el análisis de materiales electrocatalíticos. Por otro lado, la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), acoplada al SEM, permite realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo, identificando la composición química y la distribución de los elementos presentes en la superficie del material. La combinación de ambas técnicas es esencial para establecer relaciones entre la

microestructura, la composición y el desempeño electroquímico de los electrodos (Goldstein et al., 2017)

### 3. Metodología

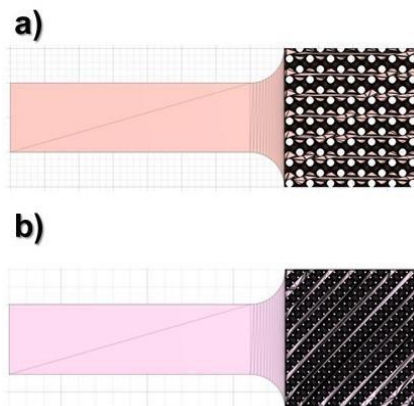
Para cumplir los objetivos anteriormente planteados, se realizó la metodología que describe el diseño geométrico, fabricación de electrodos, recubrimiento de los electrodos y la caracterización de estos.

#### 3.1 Diseño de los modelos 3D

La construcción de las probetas se realizó por medio del software CAD Autodesk Fusion 360. En este se diseñó una probeta con dimensiones 20mm x 20mm x 3mm en la zona del depósito, y de 40mm x 10mm x 3mm en la zona para sujetarla, como se observa en la figura 1. los 2 tipos de porosidades se utilizó el entramado volumétrico en Fusion 360 de las estructuras Giroide y Schwartz con una porosidad del 70%.

#### Figura 1.

*Probetas diseñadas en el Software CAD Autodesk Fusion 360 para a) Giroide 70% y b) Schwartz70%.*



#### 3.2 Fabricación de los electrodos por medio de impresión 3D.

Una vez obtenidos los archivos en formato STL de los 2 tipos de electrodos a utilizar, se procedió a importar al software FlashPrint con el fin de modificar y ajustar los parámetros del

archivo para su impresión. Los parámetros de impresión de las probetas fueron los siguientes: temperatura de extrusión de 220°C, temperatura de la cama de 60°C, densidad de relleno del 100%, altura de capa de 0.1mm y velocidad de impresión de 50 mm/s.

Para la impresión de las 28 probetas se utilizó la impresora 3D FLASHFORGE y el filamento PLA/Carbon black (el cual se obtuvo en PROTOPASTA, ver ficha técnica en [Apéndice A](#)), el cual, es un material conductor. La cantidad de probetas se estableció considerando los estudios que iban a ser realizados, generando 4 deposiciones por cada tipo de recubrimiento y tipo de probeta establecida.

### **3.3 Recubrimiento de níquel hierro**

Antes de llevar a cabo el recubrimiento de las probetas, se realizó la funcionalización superficial de estas utilizando una solución de ácido sulfúrico 1M. Para este proceso se sumergió la parte cuadrada de la probeta en la solución durante 30 minutos utilizando el ultrasonido. Seguido a esto, las probetas se enjuagaron con agua desionizada y se sometieron nuevamente al ultrasonido durante 15 minutos en agua desionizada.

Para la preparación de las soluciones del recubrimiento se realizaron 2 soluciones madre: la primera de 0.25M NaNO<sub>3</sub> y 0.1M Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (R-A CHEMICALS con 99% de pureza) y la segunda de 0.25M NaNO<sub>3</sub> y 0.1M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O (LOBA CHEMIE PVT. LTD con 98% de pureza), donde cada una fue burbujeada con N<sub>2</sub> durante 10 minutos para eliminar el oxígeno disuelto.

Seguido a esto, para la obtención de los recubrimientos se implementó un proceso de electrodeposición utilizando el potencióstato galvanostato marca AUTOLAB, donde se utilizó una celda de tres electrodos: alambre de platino como contra electrodo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y la probeta como electrodo de trabajo, como se observa en la

figura 2. Para el proceso de deposición se fijó un potencial de  $-1V$  durante un tiempo de 15 minutos por recubrimiento. Por último, se empleó un beaker de 50ml donde se añadían las soluciones madre según la relación del recubrimiento a realizar.

**Figura 2.**

*Montaje experimental de la celda para la electrodeposición de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%*



### 3.4 Caracterización de las probetas

#### 3.4.1 Pruebas electroquímicas

Para la caracterización electroquímica de los electrodos recubiertos con Ni Fe en distintas proporciones, se realizaron distintas pruebas utilizando el potenciostato galvanostato marca AUTOLAB referencia 204. En este caso, se estableció una celda con 3 electrodos: electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia, electrodo de grafito como contraelectrodo y la probeta a evaluar como electrodo de trabajo, como se observa en la Figura 3.

Primero, se llevó a cabo la prueba de impedancia potencioestática, aplicando un barrido de frecuencias en un rango de  $1 \times 10^6$  Hz hasta 0.1 Hz. Esta prueba se realizó con el fin de obtener el

diagrama de Nyquist para conocer los valores de resistencia de carga ( $R_{ct}$ ) y resistencia de la solución ( $R_{sl}$ ), determinados por medio del semicírculo formado.

**Figura 3.**

*Montaje experimental de la celda para la caracterización electroquímica de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%.*



Seguido a esto, se realizó la prueba de voltamperometría cíclica potenciostática en un rango de  $-0.1$  V a  $0.9$  V de 5 ciclos, para identificar las reacciones redox del electrodo y establecer el rango de potencial de la siguiente voltamperometría cíclica potenciostática, en la cual, se utilizaron 8 velocidades de barrido de 5 ciclos cada una:  $0.005$ ,  $0.01$ ,  $0.015$ ,  $0.02$ ,  $0.025$ ,  $0.03$ ,  $0.04$  y  $0.05$  V/s. Por medio de esta última voltamperometría cíclica potenciostática se buscaba conocer la capacitancia en Faradios/cm<sup>2</sup>, por medio de la regresión lineal de  $i$  vs V/s en un potencial específico para cada probeta. La pendiente de la regresión lineal, se dividió en el valor de la capacitancia de un electrodo plano de hidróxido de Níquel para hallar el área activa de cada probeta, evaluando de esta forma, la capacidad de almacenamiento de carga.

Luego, se realizó la voltamperometría de barrido lineal en un rango de potencial de -0.01 V a -1.8V con una velocidad de barrido de 0.000166V/s, donde se obtuvo la gráfica de la curva de polarización anódica/catódica, para determinar las pendientes de Tafel. Por último, se realizó nuevamente una voltamperometría de barrido lineal en un rango de 0V a -1.8V con una velocidad de barrido de 0.01V/s.

### **3.4.2 Caracterización morfológica y química**

Para la caracterización morfológica de los recubrimientos de NiFe obtenidos en esta investigación, se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM) a 400X utilizando el microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, las imágenes se tomaron en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 20kV y en espectroscopia de dispersión de energía (EDS) se utilizó un voltaje de aceleración de 20kV con un detector EDAX APOLO X resolución 126.1 e V y el software EDX Genesis para el electrodo Giroide 70% con composición 10%Fe-90%Ni, al cual, se le cubrió con una capa de oro para poder realizar los ensayos anteriormente mencionados.

## **4. Resultados y discusiones.**

En el siguiente capítulo se explicarán los resultados obtenidos por medio de la caracterización electroquímica y morfológica de los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70%.

### **4.1 Electrodeposición potencioestática**

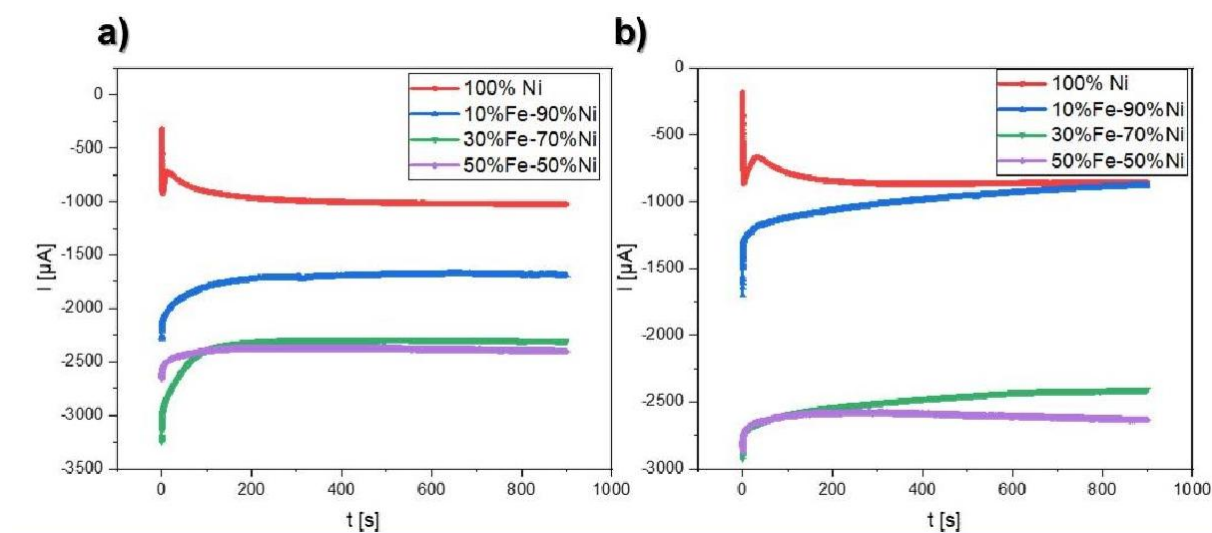
La electrodeposición potencioestática se realizó fijando un potencial de -1V durante un periodo de 15 minutos, se registró la variación de corriente en función del tiempo cada segundo como se observa en la figura 4.

En ambos tipos de electrodos, se evidenció una caída pronunciada de corriente al principio de la electrodeposición seguido de un incremento en la corriente debido a la carga de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo-electrolito. Seguido a esto, se muestra una estabilización continua en la corriente, el cual, hace referencia al agotamiento difusional de la capa de Nernst alrededor de los núcleos en crecimiento. Por último, se observa que hay una estabilización en la corriente, debido a que entró al régimen quasi-estacionario.

Por otra parte, en la figura 4a se observan las cronoamperometrías de las electrodeposiciones de los electrodos Giroide 70%, en esta se evidenció que, al ir aumentando la cantidad de Fe en la aleación del recubrimiento, se alcanzaban valores más altos de corrientes. Este comportamiento también se observó en los electrodos Schwartz 70% mostrados en la figura 4b. Por último, los electrodos Giroide 70% presentaron valores de corriente más altos que los electrodos Schwartz 70%, por esto, se espera un mejor desempeño electrocatalítico, ya que tiene una mejor accesibilidad al electrolito en este tipo de estructura a comparación de Schwartz 70%.

#### Figura 4.

*Cronoamperometría de la electrodeposición de níquel y las aleaciones de níquel hierro sobre las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70% aplicando un potencial de 1V.*

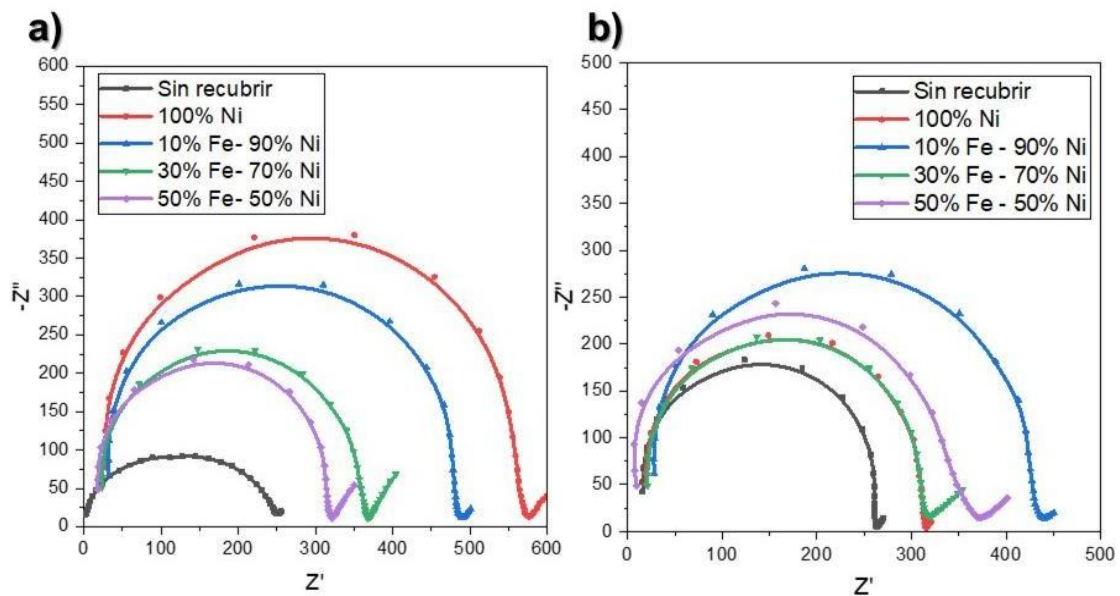


## 4.2 Análisis de impedancia

En la figura 5 se presentan los diagramas de Nyquist de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70% donde los semicírculos brindan la información acerca de la transferencia de carga y la resistencia a la solución, estos datos fueron ajustados por medio del software Zview utilizando el circuito mostrado en la figura 6.

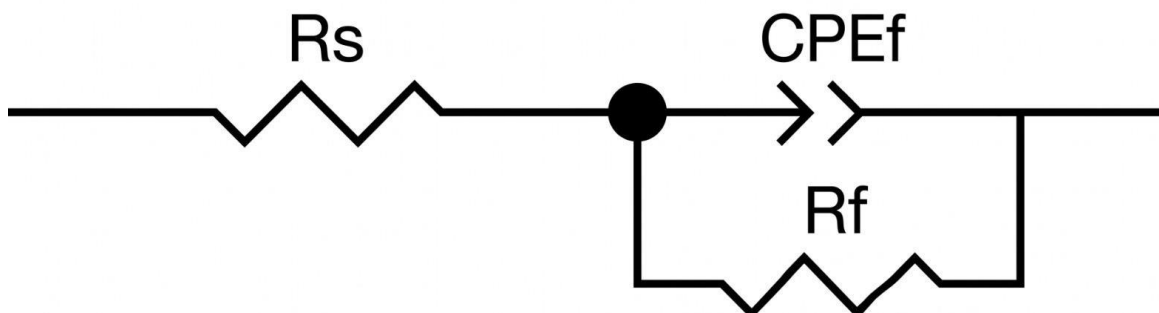
**Figura 5.**

*Curvas de impedancia de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%.*



**Figura 6.**

*Circuito equivalente para las probetas Giroide 70% y Schwartz 70%.*



En el caso de la Figura 5a se presenta el diagrama de Nyquist de las probetas Giroide 70%, en esta se observa que el semicírculo de menor diámetro es el de la probeta sin recubrir seguido de 50%Fe–50%Ni < 30%Fe–70%Ni < 10%Fe–90%Ni < 100%Ni, por lo tanto, entre las probetas Giroide 70% a las cuales se les realizó el recubrimiento la que presenta una menor resistencia a la transferencia de carga es la 50%Fe-50%Ni.

Por otro lado, en el caso de las probetas Schwartz 70% presentadas en la figura 5b, el comportamiento de las probetas es distinto, debido a que el menor diámetro es de la probeta sin recubrir seguido de 30%Fe-70%Ni < 100%Ni < 50%Fe-50%Ni < 10%Fe-90%Ni, de esta forma, la menor resistencia a la transferencia de carga la presenta la probeta 30%Fe-70%Ni.

En el caso de ambas probetas; Giroide 70% y Schwartz 70%, se observó que, al aumentar la cantidad de Fe presente en el recubrimiento, disminuía el valor de  $R_{ct}$  (Ver **Apéndice B**).

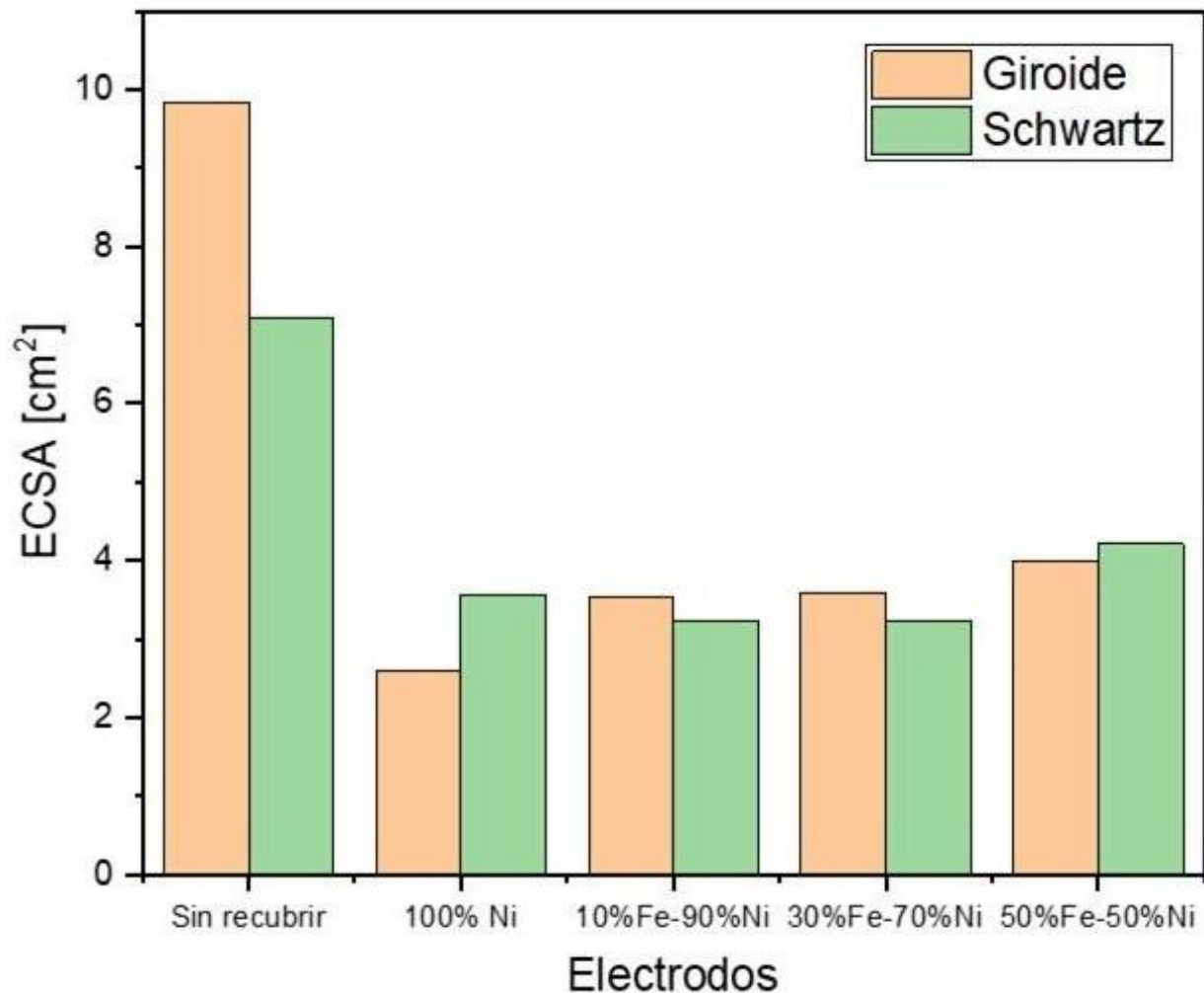
### 4.3 Análisis de área activa

El área superficial electroquímicamente activa (ECSA) de las probetas utilizadas en el estudio (con y sin recubrimiento) se halló por medio de voltamperometría cíclica para hallar la porción de la superficie de las probetas que participan activamente en las reacciones. En la figura 7 se pueden observar los gráficos de barras con los valores del área activa calculada para los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70% donde se observó que, en las probetas Giroide 70% al aumentar el porcentaje de hierro en la aleación del recubrimiento, aumentaba el área activa de las probetas, dando valores de  $3.98 \text{ cm}^2$  para la probeta Giroide 70% 50%Fe-50%Ni. Por otro lado, en el caso de las probetas Schwartz 70% se observa que la probeta de 50%Fe-50%N tiene mayor área activa comparado con los demás electrodos, sin embargo, la probeta Schwartz 70% 50%Fe-

50%Ni al igual que la probeta Giroide 70% presenta la mayor área activa con un valor de 4.22 cm<sup>2</sup> para (Ver [Apéndice B](#)).

**Figura 7.**

*Gráfico de barras de los valores de ECSA para los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70%.*



#### 4.4 Análisis de voltamperometría de barrido lineal (LSV)

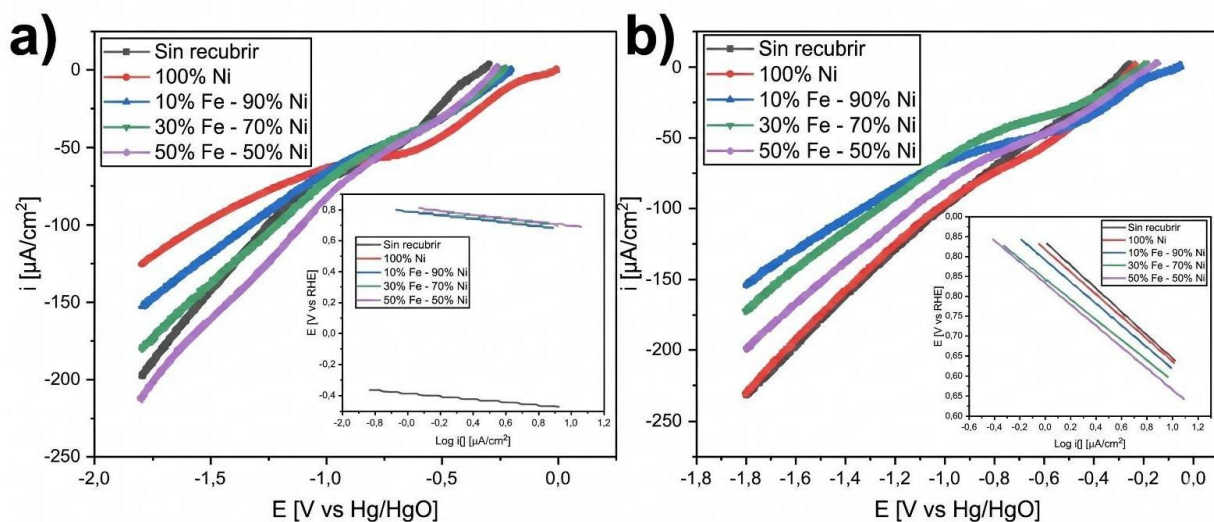
La figura 8a y 8b presenta las curvas de la voltamperometría de barrido lineal (LSV) para Giroide 70% y Schwartz 70% respectivamente, las cuales, permiten estudiar la cinética de las reacciones redox, en un rango de -1.8 a 0V para una solución de NaOH 1M. En este caso, se

evaluó el rendimiento de las probetas observando el potencial de los electrodos a una densidad de corriente de  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ .

En los electrodos Giroide 70%, se observa que el menor potencial a la densidad de corriente establecida se da en el caso del recubrimiento de 50%Fe-50%Ni con un valor de  $-1.11 \text{ V}$ , seguido de 30%Fe-70%Ni, sin recubrir, 10%Fe-90%Ni y 100% con valores de  $-1.21 \text{ V}$ ,  $-1.25 \text{ V}$ ,  $-1.33 \text{ V}$  y  $-1.54 \text{ V}$  respectivamente.

**Figura 8.**

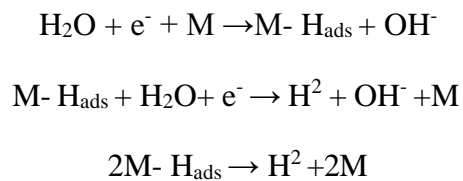
*Voltamperometría de barrido lineal (LSV) y pendientes Tafel de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%.*



En los electrodos Schwartz 70%, se observó que el menor potencial a la densidad de corriente establecida fue para la probeta sin recubrir con un valor de  $-1.01 \text{ V}$ , seguida de la probeta recubierta con 100%Ni, 50%Fe-50%Ni, 30%Fe-70%Ni y 10%Fe-90%Ni con valores de  $-1.03 \text{ V}$ ,  $-1.13 \text{ V}$ ,  $-1.27 \text{ V}$  y  $-1.33 \text{ V}$  respectivamente.

#### 4.5 Análisis de las pendientes Tafel

La reacción de evolución de hidrogeno en medio alcalino transcurre mediante la secuencia de pasos elementales establecidos en la literatura. El primer paso, llamado Volmer, se da por medio de la adsorción electroquímica de hidrogeno, el segundo paso es la reacción de Heyrovsky donde se da la desorción electroquímica y por último paso, se tiene la reacción de Tafel donde se da la recombinación química. Los valores establecidos para cada paso, son los siguientes 120mV/dec, 40mV/dec y 30mV/dec respectivamente y están regidos por las siguientes ecuaciones.



En el [Apéndice B](#) se puede observar la tabla con los valores de las pendientes Tafel para las probetas Giroide 70% y Schwartz 70% donde en el caso de los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70% se observan valores próximos a 120mV/dec, haciendo al paso de Volmer como la etapa determinante de la velocidad. En cuanto a los electrodos Giroide 70%, se observó que aquellos electrodos de menor pendiente fueron las probetas sin recubrir, 30%Fe-70%Ni y 50%Fe-50%Ni con valores de 86.7mV/dec, 93.28mV/dec y 99.16mV/dec respectivamente, presentando de esta forma condiciones mayormente favorables para la HER. Además, se observó que a comparación del electrodo de 100%Ni, al agregar Fe a la aleación del recubrimiento mejora la cinética del electrodo disminuyendo la pendiente Tafel.

Por otra parte, los electrodos Schwartz 70% presentaron una variación menor en los valores de sus pendientes Tafel, siendo la menor la del electrodo 30%Fe-70%Ni con un valor de 103.13mV/dec seguido de la probeta sin recubrir, 100%Ni, 50%Fe-50%Ni y 10%Fe-90%Ni. En

cuanto al comportamiento observado en la probeta Giroide 70%, en los electrodos Schwartz 70% se observó una menor sensibilidad a los cambios de composición del recubrimiento.

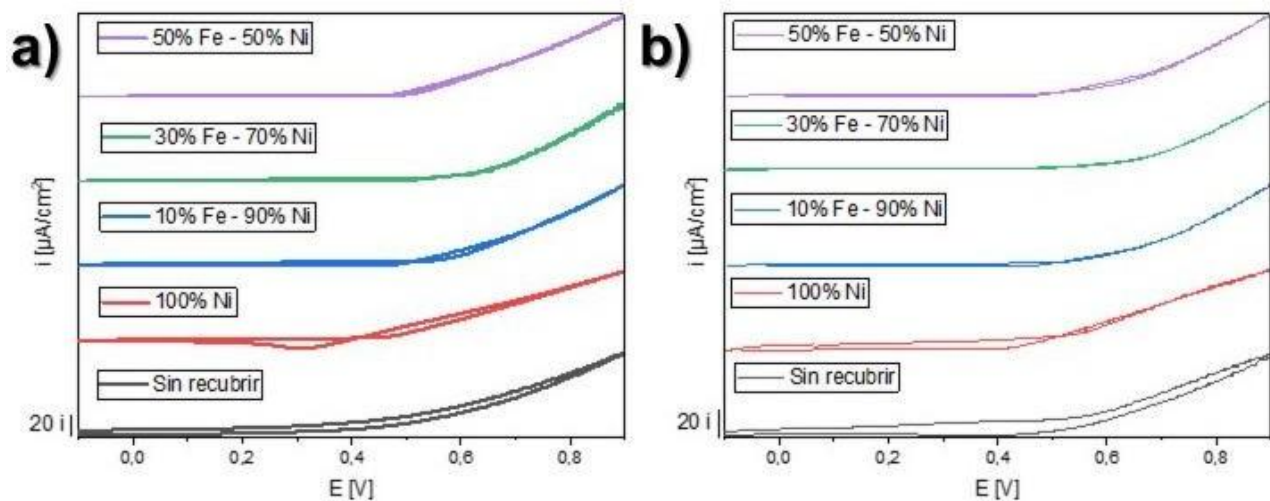
Por último, la composición 30%Fe-70%Ni se estableció con el mejor desempeño electrocatalítico para la HER en ambos electrodos, siendo el mejor el de la estructura Giroide 70%.

#### 4.6 Análisis de voltamperometría cíclica (CV)

La figura 9a y 9b muestran los voltamperogramas de las probetas Giroide 70% y Schwartz 70% respectivamente, en un rango de potencial de -0.1V a 0.9V. En ambos tipos de electrodos, se observa que las probetas sin recubrir tienen una forma rectangular-ovalada sin picos faradaicos pronunciados, debido a la naturaleza del PLA Carbon black.

**Figura 9.**

*Voltamperometrías cíclicas de las probetas a) Giroide 70% y b) Schwartz 70%.*



Asimismo, se observa que en los electrodos recubiertos con 100%Ni en el rango de 0.35V-0.55V aparece un pico redox el cual, está atribuido al par  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ ).

Por otra parte, los electrodos con las aleaciones de Ni-Fe mostraron un comportamiento similar, debido a que, al aumentar el porcentaje de Fe en el recubrimiento, aumentaba la

densidad de corriente. A su vez, se observó el desplazamiento del pico de oxidación de  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  hacia los potenciales más positivos a mayor contenido de Fe. Según Acharya et al. (2019) este fenómeno es debido a que iones  $\text{Fe}^{3+}$  inhiben parcialmente la conversión electroquímica de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a  $\text{NiOOH}$ , debido a que ocupa sitios vecinos con alta carga.

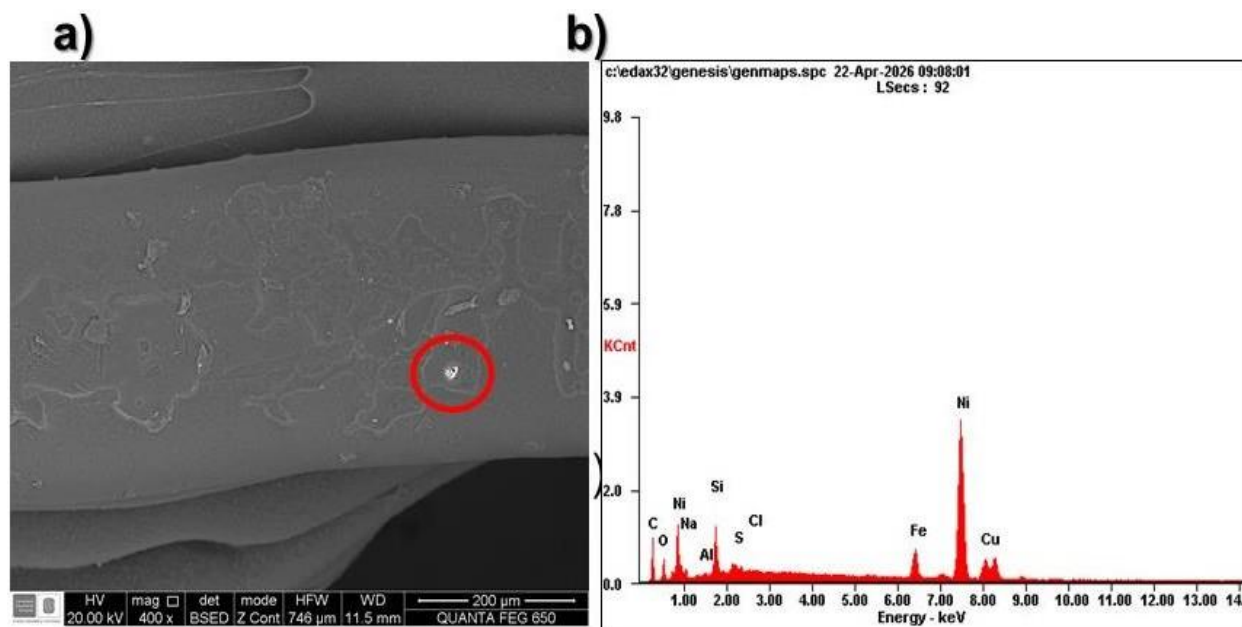
También, se observó que el recubrimiento de 50%Fe-50%Ni tenía valores mayores de densidad de corriente a diferencia de las demás aleaciones, asimismo obtuvieron una mayor transferencia de carga debido a que tiene corrientes más altas a potenciales equivalentes, implicando una menor resistencia a la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. Esto a su vez se relaciona con que estos electrodos eran los que tenían un valor de ECSA más alto. Por último, comparando los resultados de los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70% para este tipo de aleación, se encontró que la estructura porosa Giroide 70% favorece a la accesibilidad del electrolito y la transferencia de carga frente a la estructura de Schwartz 70%.

#### **4.7 Análisis de SEM**

La figura 10 presenta la micrografía SEM y EDS de la probeta Giroide 70% 50%Fe-50%Ni donde se observó en la figura 10a la micrografía adquirida mediante detector de electrones retrodispersados (BSED) a 400X, que se aprecia la morfología macroscópica del PLA/Carbon black para la estructura Giroide 70% con una deposición heterogénea. En la figura 10b se observa el espectro EDS calculado en la zona de la partícula blanca señalada en la figura 10a, donde el espectro EDS confirma la presencia de Ni y Fe en las zonas de depósito, aunque la señal prominente de C indica que el sustrato PLA/Carbon Black permanece expuesto en la superficie.

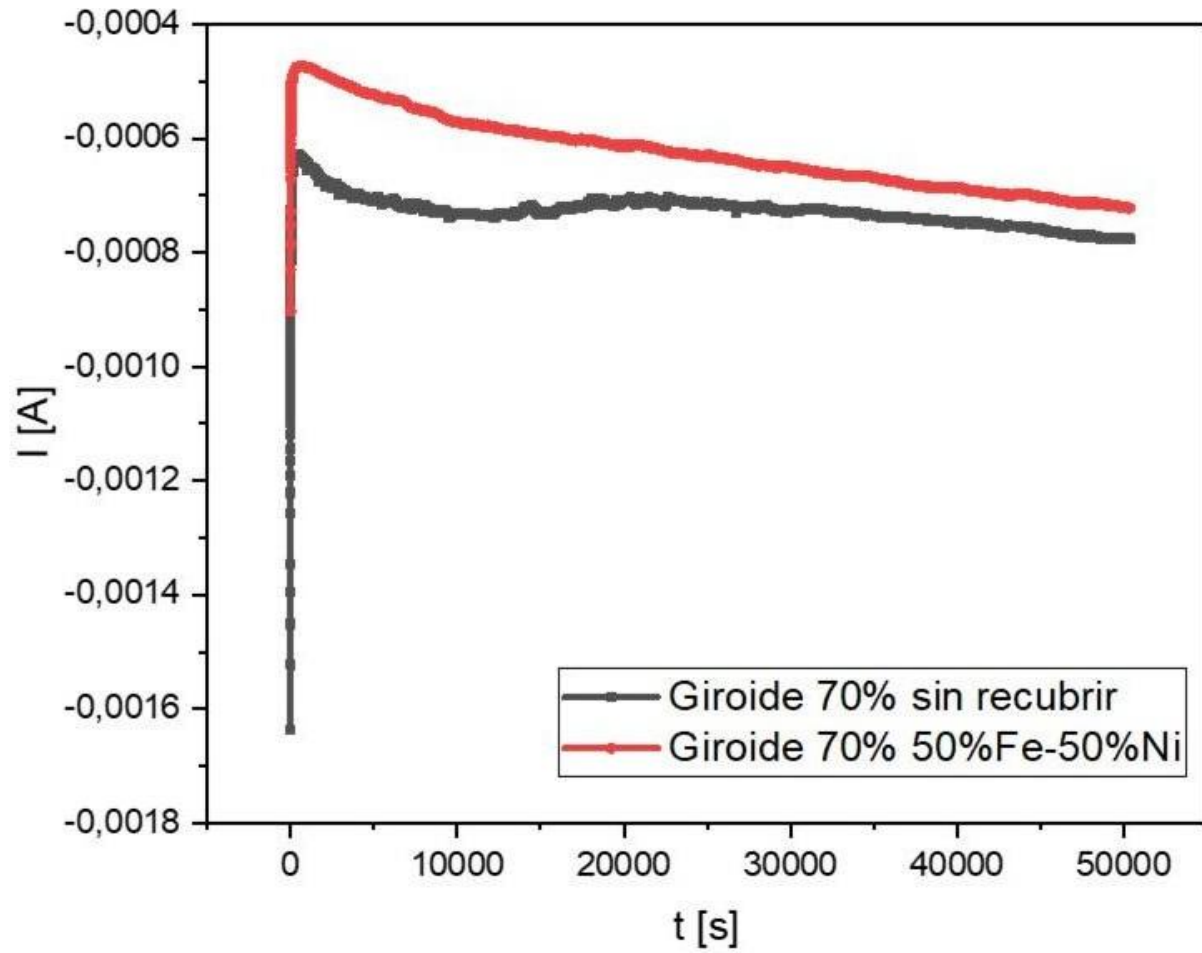
**Figura 10.**

*Probeta Giroide 70% 10%Fe-90%Ni a) Micrografía SEM a 400X y b) Espectro EDS del recubrimiento.*



#### 4.8 Análisis de estabilidad

La prueba de estabilidad se realizó por medio de una cronoamperometría durante 50400 segundos (14 horas) aplicando un potencial de -1.2V para evaluar la estabilidad electrocatalítica de los electrodos bajo condiciones continuas de HER en una solución de NaOH 1M (montaje de la figura 3). En la figura 11 se aprecian las cronoamperometrías de los electrodos Giroide 70% sin recubrir y Giroide 70% 50%Fe-50%Ni, donde en el caso del primero se ve una caída mayor de la corriente a comparación del electrodo Giroide 70% 50%Fe-50%Ni. Luego de esto, se observa que ambas curvas disminuyen la corriente y la probeta sin recubrir tiene mayores corrientes que el electrodo 50%Fe-50%Ni.

**Figura 11.***Curva de estabilidad.*

## 5. Conclusiones

Se fabricaron electrodos conductores de PLA/Carbon black mediante impresión 3D con estructuras definidas tipo Giroide y Schwartz, con una porosidad definida del 70% para cada tipo de estructura donde se obtuvo que los electrodos Giroide 70% lograron mayores corrientes en la electrodeposición y un mejor desempeño electrocatalítico para la HER a comparación de los electrodos Schwartz 70%.

Se elaboraron recubrimientos en los electrodos Giroide 70% y Schwartz 70% con los recubrimientos de 10%Fe-90%Ni, 30%Fe-70%Ni y 50%Fe-50%Ni y 100%Ni, donde se observó por medio de la electrodeposición potencioestática que, al aumentar el porcentaje de hierro en el recubrimiento, este obtenía mayores valores de corriente en la electrodeposición, indicando una mejora en el proceso de nucleación y mayor material depositado en los recubrimientos.

Los resultados electroquímicos demostraron que tanto la estructura porosa como la composición del recubrimiento influyen de manera conjunta en la actividad electrocatalítica hacia HER. Los análisis de impedancia, área electroquímicamente activa y curvas de polarización mostraron que los electrodos con recubrimientos Ni-Fe presentaron mejor transferencia de carga y mayor actividad catalítica que el recubrimiento de Ni.

La composición 50%Fe-50%Ni presentó el mejor comportamiento entre actividad electrocatalítica y cinética para HER, reflejado en menores pendientes Tafel, menor resistencia a la transferencia de carga y comportamiento favorable en ambas arquitecturas, siendo mejor la estructura Giroide 70%.

Los estudios de voltamperometría cíclica evidenciaron que el aumento del contenido de Fe modificó la respuesta redox asociada a la transición  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  y promovió mayores densidades

de corriente, confirmando que la composición del recubrimiento influye tanto en la actividad electroquímica como en los procesos superficiales relacionados con HER.

Aunque el electrodo Giroide 70% sin recubrir mostró un comportamiento competitivo en algunos parámetros electroquímicos, los recubrimientos Ni-Fe permitieron mejorar la cinética de reacción y, en el caso del recubrimiento 50%Fe–50%Ni, destaca en sus resultados de densidad de corriente, área activa y estabilidad, evidenciando que la modificación superficial mediante electrodeposición optimizando el desempeño de los electrodos.

Las pruebas de estabilidad mostraron que el electrodo Giroide 70% con recubrimiento 50%Fe–50%Ni mantuvo un comportamiento estable durante 14 horas de operación continua, indicando buena durabilidad bajo condiciones de HER.

### Referencias Bibliográficas

- Acharya, P., Nelson, Z. J., Benamara, M., Manso, R. H., Bakovic, S. I. P., Abolhassani, M., Lee, S., Reinhart, B., Chen, J., & Greenlee, L. F. (2019). Chemical Structure of Fe–Ni Nanoparticles for Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. *ACS Omega*, 4(17), 17209-17222. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01692>
- Capurso, T., Stefanizzi, M., Torresi, M., & Camporeale, S. (2021). Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Conversion And Management*, 251, 114898. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114898>
- Dong, H., Lei, T., He, Y., Xu, N., Huang, B., & Liu, C. (2011). Electrochemical performance of porous Ni<sub>3</sub>Al electrodes for hydrogen evolution reaction. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 36(19), 12112-12120. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.115>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Hüner, B., Demir, N., & Kaya, M. F. (2022). Electrodeposition of NiCu bimetal on 3D printed electrodes for hydrogen evolution reactions in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(24), 12136–12146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.009>
- Krstajić, N., Popović, M., Grgur, B., Vojnović, M., & Šepa, D. (2001). On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 512(1-2), 16-26. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(01\)00590-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(01)00590-3)
- Siwek, K., Eugénio, S., Santos, D., Silva, M., & Montemor, M. (2018). 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media.

- International Journal Of Hydrogen Energy, 44(3), 1701-1709.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.070>
- Tilak, B. V., & Chen, C.-. (1993). Generalized analytical expressions for Tafel slope, reaction order and a.c. impedance for the hydrogen evolution reaction (HER): mechanism of HER on platinum in alkaline media. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 23(6), 631-640.  
<https://doi.org/10.1007/bf00721955>
- Ullal, Y., & Hegde, A. C. (2014). Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(20), 10485-10492.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.016>
- Yao, Z., Huang, C., & Wang, Z. (2026). Evolution of Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Performance of Electrodeposited Nickel Electrodes. *Hydrogen*, 7(2), 47.  
<https://doi.org/10.3390/hydrogen7020047>
- Yang, X., Chen, L., Li, Y., Rooke, J. C., Sanchez, C., & Su, B. (2016). Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 481-558. <https://doi.org/10.1039/c6cs00829a>

## Apéndices

### Apéndice A *Ficha técnica PLA/Carbon 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  $\Omega\text{cm}$  results for the conductive PLA are from using the equation  $\rho=RA/L$ , where  $\rho$  is the volume resistivity ( $\Omega\text{cm}$ ), 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 $\Omega$ - 3.5 k $\Omega$ (4.8 $\Omega\text{cm}$ - 8.4 $\Omega\text{cm}$ )	Standard DMM
Protopasta Dissipative Materials	100 k $\Omega$ - 100,000 k $\Omega$ or (10 <sup>5</sup> $\Omega$ - 10 <sup>8</sup> $\Omega$ )	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 mm<sup>3</sup>/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 (°C)	Measured Resistance ( $\Omega$ )	Calculated Volume Resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )
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** *Tabla de los valores calculados de las pruebas electroquímicas a los electrodos estudiados.*

<b>Electrodo</b>	<b>Pendiente Tafel [mV/dec]</b>	<b>Potencial a -0.1mA [V]</b>	<b>ECSA [cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Resistencia [Ohms]</b>
<b>Giroide sin recubrir</b>	86.7	-1.254272461	9.83E+00	254.8
<b>Giroide 100% Ni</b>	122.43	-1.54296875	2.58E+00	505.9
<b>Giroide 10% Fe - 90% Ni</b>	119.02	-1.335144043	3.53E+00	426.4
<b>Giroide 30% Fe - 70% Ni</b>	93.28	-1.217956543	3.58E+00	322.7
<b>Giroide 50% Fe - 50% Ni</b>	99.16	-1.112365723	3.98E+00	279
<b>Schwartz sin recubrir</b>	109.26	-1.016845703	7.08E+00	232.2
<b>Schwartz 100% Ni</b>	109.55	-1.031494141	3.57E+00	278.6
<b>Schwartz 10% Fe - 90% Ni</b>	116.54	-1.335449219	3.23E+00	364.9
<b>Schwartz 30% Fe - 70% Ni</b>	103.13	-1.271057129	3.24E+00	275.3
<b>Schwartz 50% Fe - 50% Ni</b>	110.63	-1.133422852	4.22E+00	305.9