ISSN: 1692-7257 - Volumen 2 – Número 48 - 2026

ORIGINAL

RCTA
Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada
UNIPAMPLONA

Electrodeposición y caracterización morfológica de capas de NiSx sobre espuma de níquel

Electrodeposition and morphological characterization of NiSx coatings on nickel foam

Claudia Patricia Parra Medina[1,2]
Edwin García Quintero[3]
Héctor Darío Sánchez Londoño[3]

[1] **Universidad de Antioquia, Facultad de Ingenierías, Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales, Medellín, Antioquia, Colombia.**
[2] **Universidad Militar Nueva Granada, Facultad de Ingenierías, Programa de Ingeniería en Mecatrónica, Bogotá D.C, Colombia.**
[3] **Universidad de Antioquia, Facultad de Ingenierías, Programa de Ingeniería Eléctrica, Medellín, Antioquia, Colombia.**

Recibido: 17 febrero 2026. Revisado: 01 mayo 2026. Aceptado: 23 junio 2026. Publicado: 07 julio 2026.
Autor de correspondencia: Claudia Patricia Parra Medina

Cómo citar: C. P. Parra Medina, E. García Quintero, and H. D. Sánchez Londoño, "Electrodeposición y caracterización morfológica de capas de NiSx sobre espuma de níquel", *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada (RCTA)*, vol. 2, no. 48, jul. 2026, art. no. 4560, doi: 10.24054/rcta.v2i48.4560

Esta obra está bajo una licencia internacional Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0.

Resumen:

En este trabajo se evaluaron dos rutas de electrodeposición para obtener recubrimientos de sulfuro de níquel, NiS_x, sobre sustratos de espuma de níquel. El objetivo fue comparar el efecto de las condiciones de deposición sobre la morfología superficial, el espesor del recubrimiento y la relación elemental Ni/S de las películas obtenidas. La primera ruta se desarrolló mediante electrodeposición potenciodinámica a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1}, entre -0.54 y -1.44 V, durante ocho ciclos. La segunda ruta se realizó mediante dos escalones de densidad de corriente, aplicando 10 mA cm^{-2} durante 90 min y 100 mA cm^{-2} durante 75 min. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, FESEM, y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, EDX. La síntesis 1 produjo una película relativamente uniforme, con morfología granular fina y crecimiento laminar asociado a los ciclos de deposición, con un espesor promedio aproximado de 720 nm y una relación atómica Ni/S cercana a 1:1. La síntesis 2 generó una morfología superficial tipo coliflor, con mayor espesor promedio aproximado de 700 nm y una relación atómica Ni/S cercana a 2.5:1. Estos resultados muestran que las condiciones de electrodeposición modifican de manera significativa la microestructura, el modo de crecimiento y la composición elemental de los recubrimientos NiS_x sobre espuma de níquel. El estudio aporta información experimental útil para el diseño y optimización de películas de sulfuro de níquel obtenidas por electrodeposición.

Palabras clave: electrodeposición, sulfuro de níquel; espuma de níquel; recubrimientos NiSx; FESEM; EDX; morfología superficial; relación Ni/S.

Abstract:

This work evaluates two electrodeposition routes for obtaining nickel-sulfur (NiS_x) coatings on nickel foam substrates. The objective was to compare the effect of deposition conditions on surface morphology, coating thickness, and elemental Ni/S ratio of the resulting films. The first route was developed using potentiodynamic electrodeposition at a scan rate of 5 mV s^{-1}, between -0.54 and -1.44 V, for eight cycles. The second route was carried out using two current density steps, applying 10 mA cm^{-2} for 90 min and 100 mA cm^{-2} for 75 min. The resulting coatings were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Synthesis 1 produced a relatively uniform film with a fine granular morphology and lamellar growth associated with deposition cycles, with an average thickness of approximately 720 nm and a Ni/S atomic ratio close to 1:1. Synthesis 2 generated a cauliflower-like surface morphology, with a greater average thickness of approximately 700 nm and a Ni/S atomic ratio close to 2.5:1. These results show that the electrodeposition conditions significantly modify the microstructure, growth mode, and elemental composition of NiS_x coatings on nickel foam. This study provides useful experimental information for the design and optimization of nickel-sulfur films obtained by electrodeposition.

Keywords: electrodeposition; nickel sulfide; nickel foam; NiSx coatings; FESEM; EDX; surface morphology; Ni/S ratio.

INTRODUCCIÓN

La producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua se ha consolidado como una alternativa de interés para el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles, especialmente cuando se acopla con electricidad proveniente de fuentes renovables[1],[11]. Sin embargo, la implementación de estos sistemas aún enfrenta desafíos relacionados con el costo, la disponibilidad, la actividad y la estabilidad de los materiales empleados como electrodos, particularmente en condiciones de operación exigentes o en electrolitos que contienen especies agresivas[1],[4],[11],[16], [21]–[24],[28].

La electrólisis del agua involucra dos semirreacciones principales: la reacción de evolución de hidrógeno, HER, y la reacción de evolución de oxígeno, OER. La OER suele considerarse el proceso más limitante desde el punto de vista cinético, debido a su mecanismo multielectrónico y a la participación de intermediarios oxigenados adsorbidos sobre la superficie del electrodo [5]–[8]. Por esta razón, se han investigado diferentes familias de materiales basados en metales de transición, incluyendo óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, fosfuros, sulfuros, seleniuros y heteroestructuras multicomponente, como alternativas a los electrocatalizadores basados en metales nobles[5],[9],[10], [12]–[19],[29],[31].

En particular, los materiales basados en níquel han sido ampliamente estudiados debido a su abundancia relativa, conductividad, compatibilidad con sustratos metálicos y capacidad para formar fases activas o precursoras mediante rutas electroquímicas. Sistemas como NiFe, NiFe-LDH, NiS_x, NiS y NiS_2 y heteroestructuras relacionadas han sido reportados como materiales de interés en aplicaciones electroquímicas, especialmente por la posibilidad de modificar su morfología, composición e interfaz con el sustrato[3],[4], [15]–[18],[20],[21],[24],[29],[30].

La operación en medios salinos o asociados con electrólisis de agua de mar introduce retos adicionales, debido a la presencia de iones cloruro, la competencia entre procesos anódicos, la posible formación de especies cloradas y los fenómenos de corrosión o degradación superficial del electrodo[1],[4],[11],[16], [21]–[24],[28]. Estos antecedentes justifican el interés general por desarrollar materiales soportados sobre sustratos conductores y con recubrimientos capaces de modificar la superficie del electrodo. No obstante, para atribuir actividad HER, actividad OER, selectividad o estabilidad electroquímica, se requieren técnicas específicas como voltamperometría, curvas de polarización, impedancia electroquímica, ensayos de estabilidad o cuantificación de productos. En consecuencia, en el presente trabajo estos antecedentes se emplean únicamente como contexto tecnológico, no como evidencia de desempeño electrocatalítico de las películas obtenidas.

La espuma de níquel constituye un sustrato tridimensional de interés para el crecimiento de recubrimientos funcionales, debido a su estructura porosa, conductividad eléctrica y disponibilidad superficial para la nucleación de materiales depositados. Estas características han favorecido su uso como soporte para óxidos, hidróxidos, fosfuros, sulfuros y heteroestructuras de metales de transición [2]–[4],[15],[17],[20],[25],[30]. Sin embargo, la obtención de recubrimientos reproducibles sobre este tipo de sustrato requiere comprender cómo las condiciones de síntesis modifican la morfología, el espesor, la continuidad y la composición elemental de la capa depositada.

Entre las rutas de síntesis disponibles, la electrodeposición ofrece ventajas relevantes para la preparación de recubrimientos sobre sustratos conductores, ya que permite controlar variables como el potencial aplicado, la densidad de corriente, la velocidad de barrido, el tiempo de deposición, el número de ciclos y la composición del baño electrolítico[2],[18],[34],[35]. Estas variables influyen sobre la nucleación, el crecimiento, la coalescencia y la compactación de las películas, generando cambios en la rugosidad, el espesor, la adherencia, el modo de crecimiento y la composición elemental del recubrimiento. Por tanto, la electrodeposición no solo es una ruta de fabricación de materiales de interés funcional, sino también una estrategia útil para estudiar la relación entre condiciones de síntesis y microestructura de películas depositadas.

Los sulfuros de níquel, NiS_x, pertenecen a la familia de los calcogenuros de metales de transición y pueden presentar composiciones, morfologías y relaciones Ni/S variables dependiendo del método de síntesis. Se han reportado materiales relacionados con NiS, NiS_2, Ni_3S_2 y heteroestructuras de sulfuros metálicos, algunos de ellos soportados sobre espuma de níquel o combinados con otras fases de metales de transición[3],[4],[17],[20], [24]–[26],[30]. Otros calcogenuros y materiales nanoestructurados, como MoS_2, WSe_2 y sistemas híbridos, también han sido estudiados en diferentes contextos electroquímicos, lo que evidencia el interés general por controlar la morfología y composición de este tipo de materiales [25]–[27].

No obstante, la identificación de fases específicas de sulfuros de níquel requiere técnicas estructurales complementarias, como difracción de rayos X, XRD. Por esta razón, los análisis basados únicamente en microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, FESEM, y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, EDX, deben interpretarse como evidencia morfológica y composicional, pero no como confirmación cristalográfica definitiva de una fase particular. Esta distinción es importante porque la relación elemental Ni/S obtenida por EDX puede sugerir composiciones compatibles con determinadas fases de sulfuros de níquel, pero no permite confirmar por sí sola la estructura cristalina del recubrimiento.

La literatura también muestra que las propiedades morfológicas y composicionales de materiales basados en níquel pueden depender significativamente de la ruta de síntesis empleada. Se han desarrollado estrategias basadas en electrodeposición, formación de heteroestructuras, modificación interfacial y construcción de arreglos tridimensionales para modificar la superficie

de electrodos soportados sobre níquel[2],[3],[15],[18],[20],[29],[30],[34],[35]. Sin embargo, antes de discutir el desempeño funcional de estos materiales, es necesario establecer con claridad las características básicas de la película formada, incluyendo uniformidad del depósito, espesor, modo de crecimiento, morfología superficial y composición elemental.

En el ámbito de los trabajos previos relacionados con electrólisis, materiales para OER y modificación de electrodos, se han reportado diferentes enfoques para mejorar la actividad y estabilidad mediante la incorporación de óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, fosfuros, sulfuros, capas interfaciales o estructuras jerárquicas[5],[9],[10], [13]–[18],[21],[22],[29],[31]. También existen antecedentes asociados con el desarrollo de ánodos para electrólisis de agua de mar y con materiales nanoestructurados derivados de óxido de grafeno reducido o nanopartículas metálicas[32],[33]. Estos trabajos sirven como marco general para resaltar la importancia de controlar la microestructura de los recubrimientos, aunque el alcance del presente estudio se limita a la caracterización morfológica y composicional de películas NiS_x electrodepositadas.

A pesar de los avances reportados en materiales basados en níquel y calcogenuros de metales de transición, aún se requiere más información experimental sobre cómo diferentes condiciones de electrodeposición modifican la morfología superficial, el crecimiento transversal, el espesor y la relación elemental Ni/S de recubrimientos NiS_x depositados directamente sobre espuma de níquel. Esta información es relevante porque la microestructura del recubrimiento constituye una etapa previa para cualquier evaluación funcional posterior y permite establecer criterios de síntesis antes de atribuir propiedades electroquímicas específicas.

La brecha que aborda este trabajo se centra en comparar dos rutas de electrodeposición para obtener recubrimientos NiS_x sobre espuma de níquel bajo un mismo enfoque de caracterización morfológica y composicional. La novedad del estudio radica en contrastar una ruta potenciodinámica por ciclos con una ruta por escalones de densidad de corriente, evaluando cómo estas condiciones producen diferencias en la morfología superficial, el modo de crecimiento transversal, el espesor y la relación elemental Ni/S de las películas obtenidas.

Por consiguiente, el objetivo de este trabajo fue sintetizar recubrimientos de sulfuro de níquel, NiS_x, sobre espuma de níquel mediante dos rutas de electrodeposición y comparar el efecto de las condiciones de deposición sobre la morfología, el espesor, el crecimiento transversal y la composición elemental de las películas. La caracterización se realizó mediante FESEM y EDX. La contribución principal del manuscrito consiste en aportar evidencia experimental sobre la relación entre condiciones de electrodeposición, microestructura y relación Ni/S en películas NiS_x, como base para futuros estudios estructurales y electroquímicos.

EL EXPERIMENTO

Se evaluaron dos rutas de electrodeposición para obtener recubrimientos de sulfuro de níquel, NiS_x, sobre sustratos de espuma de níquel. El propósito de esta etapa experimental fue comparar el efecto de las condiciones de deposición sobre la morfología superficial, el crecimiento transversal, el espesor y la composición elemental de las películas obtenidas. La espuma de níquel empleada presentó dimensiones de 1 cm × 1 cm con densidad superficial de 420g/m^2. En la Tabla 1 se resumen los reactivos, concentraciones y condiciones de electrodeposición utilizadas para la síntesis 1 y la síntesis 2.

Tabla 1: Reactivos y características de cada una de las electrodeposiciones realizadas.

N° de síntesis	Reactivos	Concen.	Característica de electrodeposición
Síntesis 1	$Ni(NO_3)_2$	0.5 M	Velocidad=5mV/s con un $V_0 = -0.54V$ y $V_f = -1.44V$ se realizaron 8 ciclos.
	$Na_2S_2O_3$	0.1M	
Síntesis 2	NaH_2PO_2	0.2M	Den. Corrie.1=10mA/cm^{2}durante 90 min Den. Corr.2=100mA/cm^2 durante 75 min
	$NiCl_2$	0.05M	
	$CS(NH_2)_2$	0.1 M	
	NH_4F	0.15M	

Fuente: elaboración propia.

La electrodeposición de la síntesis 1 y 2 se llevó a cabo mediante una celda de dos electrodos, empleando espuma de níquel como electrodo de trabajo y Acero inoxidable SAE 316L como contraelectrodo, como se muestra en la Figura 1a. Al emplearse una configuración de dos electrodos, los valores reportados corresponden al voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, y no a potenciales medidos frente a un electrodo de referencia.

Antes de iniciar el proceso de electrodeposición se limpió la espuma de níquel, para lo cual se sumergió la espuma de níquel desnuda en HCl 1,0 M durante 20 min bajo sonicación, luego se lavó con etanol y agua desionizada abundante y se dejó secar a temperatura ambiente. La espuma de níquel limpia con dimensiones 1 cm x 1 cm y área geométrica expuesta de 1 cm^2, se sumergió en el electrolito y se utilizó como electrodo de trabajo.

El electrolito para cada electrodeposición se preparó de acuerdo con lo especificado en la Tabla 1 y bajo agitación magnética durante aproximadamente 25 minutos a temperatura ambiente (22 ± 2 °C). La electrodeposición de la síntesis 1 se realizó con una fuente de voltaje variable con una velocidad de 5 mV s^{-1}durante 8 ciclos, iniciando con un voltaje de -0.54 V, hasta -1.44 V.

Después de la electrodeposición, los electrodos de trabajo se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente. La masa de la película depositada fue en promedio 1,5 mg cm^{-2}, determinada a partir de la diferencia de masa de la espuma de níquel antes y después de la electrodeposición. La electrodeposición de la síntesis 2 se realizó con la misma fuente, mediante dos escalones de densidad de corriente 10 mA cm^{-2} durante 90 min y 100 mA cm^{-2} durante 75 minutos, como se muestra en la Figura 1b. Después de la electrodeposición, los electrodos de trabajo se lavaron con agua desionizada y se secaron a temperatura ambiente.

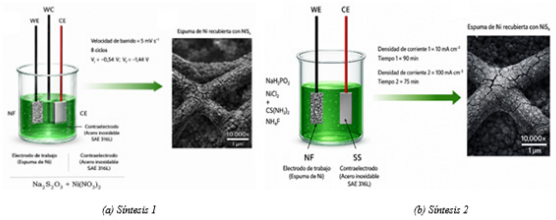


Fig. 1. *Esquema de electrodeposición, (a). Síntesis 1 y (b). Síntesis 2.*
Fuente: Elaboración propia.

El proceso se repitió 22 veces para cada ruta de síntesis, obteniéndose 22 probetas por condición experimental. De este conjunto, se seleccionaron muestras representativas para FESEM-EDX con base en la integridad macroscópica del recubrimiento, ausencia de desprendimiento visible y continuidad superficial. Las mediciones de espesor y tamaño de estructura se realizaron en diferentes zonas de las micrografías disponibles.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, FESEM, y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, EDX, se caracterizó la morfología superficial, la sección transversal y la composición elemental semicuantitativa de las películas electrodepositadas de NiS_x.

En la Figura 2 muestra la caracterización morfológica de la Síntesis 1. La Figura 2a muestra la espuma de níquel recubierta con NiS_x. La micrografía fue adquirida con un potencial de aceleración de 20,00 kV, una magnificación de 200x y una corriente de sonda de 1,6 nA.

En la Figura 2b se observa la capa de NiSx sobre la espuma de níquel a un potencial de aceleración de 20.00 kV con una magnificación de 1000x y una corriente de sonda de 1.6 nA. La presencia de zonas agrietadas o fracturadas permitió observar la sección transversal del recubrimiento y estimar su espesor. En la Figura 2c se observa la morfología superficial de la capa a un potencial de aceleración de 5.00 kV con una magnificación de 20.000x y una corriente de sonda de 0.2 nA, allí se observa que en la superficie han crecido nanoestructuras de grano fino redondeado con diámetro promedio de 180 nm.

En la Figura 2d se presenta un acercamiento de la zona fracturada del recubrimiento de NiSx, a un potencial de aceleración de 5.00 kV con una magnificación de 30.000x y una corriente de sonda de 25 pA. A partir de esta micrografía se estimó un espesor promedio del recubrimiento de 720 nm.

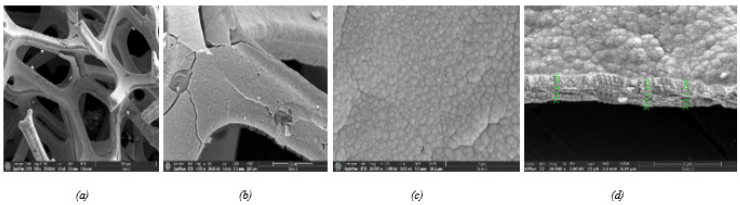
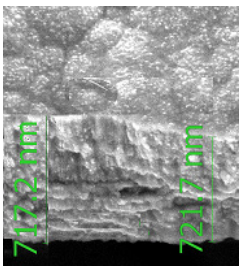


Fig. 2. *Caracterización FESEM de la síntesis 1. (a). Espuma de níquel recubierta con NiSx, (b). Capa de NiSx, (c). Morfología de la superficie de NiSx. (d). Espesor de la capa de NiSx.*
Fuente: elaboración propia.

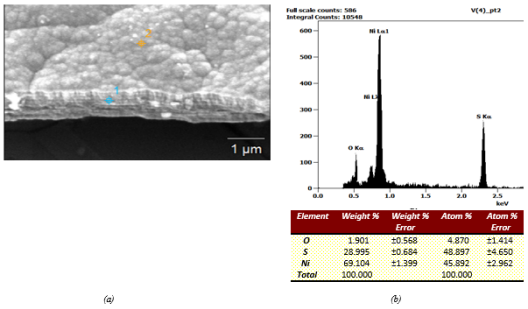
En la sección transversal se observa un crecimiento laminar asociado a los ciclos de electrodeposición. La presencia de ocho subcapas es consistente con los ocho ciclos aplicados durante la síntesis 1. La Figura 3 muestra el crecimiento laminar del recubrimiento y la formación de subcapas asociadas a la repetición de los ciclos de electrodeposición.



Fuente: elaboración propia.

Se realizó microanálisis EDX sobre el recubrimiento obtenido mediante la síntesis 1, como se muestra en la Figura 4. El microanálisis se realizó en dos regiones representativas: una ubicada en la zona transversal del recubrimiento laminar y otra sobre la superficie de la película.

En la Figura 4a se muestran los puntos seleccionados para el análisis EDX sobre la superficie del recubrimiento obtenido mediante la síntesis 1, mientras que en la Figura 4b se presentan los resultados de composición elemental de la capa.



Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	1.901	±0.568	4.870	±1.414
S	28.995	±0.684	48.897	±4.650
Ni	69.104	±1.399	45.892	±2.962
Total	100.000		100.000	

(a) (b)

Fig. 4. *Microanálisis EDX de la Síntesis 1. (a). Puntos analizados sobre la superficie electrodepositada. (b). Composición de la capa. Fuente: elaboración propia.*

El análisis semicuantitativo mostró una relación atómica Ni/S cercana a 1:1, lo que sugiere una composición compatible con un sulfuro de níquel tipo NiS_x. Sin embargo, esta asignación debe considerarse aproximada, debido a que la técnica EDX permite identificar y estimar la proporción elemental local, pero no confirma por sí sola la fase cristalina del material. Por tanto, la identificación específica de fases de sulfuro de níquel requeriría caracterización estructural complementaria, como difracción de rayos X, XRD[17],[20],[25],[30].

La Figura 5 presenta la caracterización morfológica del recubrimiento obtenido mediante la síntesis 2. En la Figura 5a se observa la espuma de níquel recubierta con NiS_x. Esta micrografía fue adquirida con un potencial de aceleración de 20.00 kV a una magnificación de 200x y una corriente de sonda de 1.6 nA.

En la Figura 5b se observa el recubrimiento de NiS_x depositado sobre la espuma de níquel. La micrografía fue adquirida con un potencial de aceleración de 20,00 kV, una magnificación de 1000x y una corriente de sonda de 1,6 nA. La imagen evidencia una capa relativamente continua sobre el sustrato, con presencia de zonas agrietadas que permitieron observar la sección transversal del recubrimiento y estimar su espesor.

En la Figura 5c se presenta la morfología superficial del recubrimiento, obtenida con un potencial de aceleración de 5,00 kV, una magnificación de 20 000× y una corriente de sonda de 0,2 nA. La superficie muestra una morfología heterogénea, asociada al crecimiento de estructuras granulares sobre la capa electrodepositada. En la Figura 5d se presenta un acercamiento de una zona fracturada del recubrimiento de NiS_x, adquirida con un potencial de aceleración de 5,00 kV, una magnificación de 30 000x y una corriente de sonda de 25 pA. La síntesis 2 generó una morfología superficial tipo coliflor, con un espesor promedio aproximado de 880 nm y subestructuras granulares cercanas a 700 nm.

Adicionalmente, en la Figura 5c se observa un acercamiento de las estructuras tipo coliflor formadas durante la electrodeposición. Esta micrografía fue adquirida con un potencial de aceleración de 5,00 kV y una magnificación de 25 000×. Las estructuras tipo coliflor presentaron un diámetro promedio aproximado de 3 µm.

A su vez, en la Figura 6a se identifican subestructuras granulares que conforman dichas morfologías, con tamaños promedio cercanos a 700 nm. Esta distinción permite diferenciar entre la dimensión global de la estructura tipo coliflor y el tamaño de las unidades granulares que la integran. La Figura 6b muestra la sección transversal del recubrimiento obtenido mediante la síntesis 2. En esta micrografía se observa que durante los dos escalones de electrodeposición se formaron subcapas con morfologías diferenciadas sobre la espuma de níquel. En el primer escalón, correspondiente a una densidad de corriente de

10 mA cm⁻², se obtuvo una subcapa de crecimiento predominantemente columnar. En el segundo escalón, correspondiente a 100 mA cm⁻², se formó una subcapa de grano más grueso, asociada a la morfología tipo coliflor observada en la superficie. La subcapa formada durante el segundo escalón presentó mayor espesor que la obtenida durante el primer escalón, a pesar de haberse depositado durante un tiempo menor.

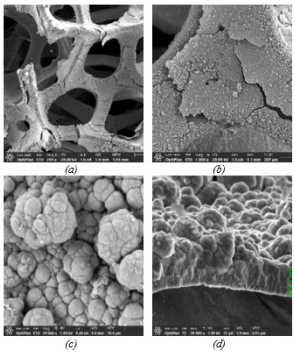


Fig. 5. *Síntesis 2. (a). Espuma de níquel recubierta con NiSx, (b). Capa de NiSx, (c). Morfología de la superficie de NiSx. (d). Espesor de la capa de NiSx.*
Fuente: elaboración propia.

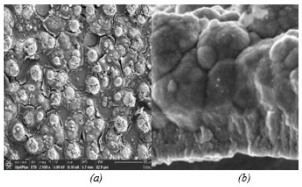
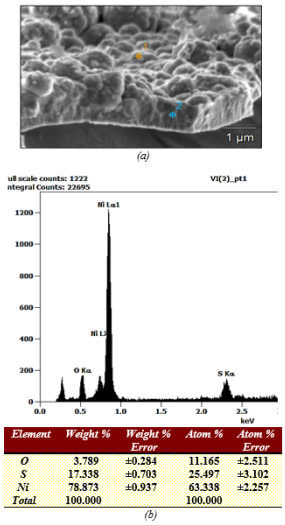


Fig. 6. *Corte transversal de la capa de NiSx de la síntesis 2.*
Fuente: elaboración propia.

Finalmente, se realizó microanálisis mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, EDX, sobre el recubrimiento obtenido mediante la síntesis 2, como se presenta en la Figura 7. El análisis se llevó a cabo en regiones representativas de la película, incluyendo una zona ubicada en la sección transversal de las subcapas formadas durante la electrodeposición y otra sobre la superficie del recubrimiento. En la Figura 7a se muestran los puntos seleccionados para el análisis EDX, mientras que en la Figura 7b se presentan los resultados de composición elemental obtenidos.



Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	3.789	±0.284	11.165	±2.511
S	17.338	±0.703	25.497	±3.102
Ni	78.873	±0.937	63.338	±2.257
Total	100.000		100.000	

Fig. 7. *Microanálisis EDX de la Síntesis 2. (a). Puntos analizados sobre la superficie electrodepositada. (b). Composición de la capa.*

El análisis semicuantitativo evidenció una relación atómica Ni/S cercana a 2,5:1, lo que indica un recubrimiento enriquecido en níquel respecto a la síntesis 1. No obstante, esta relación debe interpretarse como una estimación composicional local, ya que la técnica EDX no permite confirmar por sí sola la fase cristalina del sulfuro de níquel formado. Para dicha confirmación sería necesario complementar el análisis con técnicas estructurales, como difracción de rayos X, XRD.

La comparación entre ambas rutas de electrodeposición muestra que las condiciones de depósito modificaron simultáneamente

la morfología, el espesor y la relación Ni/S del recubrimiento. La síntesis 1 produjo una película de crecimiento laminar, con espesor promedio cercano a 720 nm y relación Ni/S próxima a 1:1. En contraste, la síntesis 2 generó una morfología tipo coliflor, un espesor promedio cercano a 880 nm y una relación Ni/S aproximada de 2,5:1. Estos resultados indican que el incremento de la densidad de corriente en la segunda ruta favoreció un crecimiento más rápido y una composición más rica en níquel, lo cual puede estar asociado con diferencias en la cinética de reducción, transporte de masa y disponibilidad local de especies sulfuradas durante la electrodeposición.

La presencia de oxígeno detectada mediante EDX debe interpretarse como una señal superficial asociada al estado químico y ambiental del recubrimiento, más que como evidencia directa de una fase cristalina específica. En la síntesis 1 se obtuvo un contenido de oxígeno de 4,870 at.%, mientras que en la síntesis 2 este valor aumentó hasta 11,165 at.%. Esta diferencia puede estar relacionada con una mayor exposición superficial de la morfología tipo coliflor obtenida en la síntesis 2, la cual favorece la adsorción de especies oxigenadas, humedad o residuos superficiales después del lavado y secado. Adicionalmente, la presencia de oxígeno puede asociarse con procesos de oxidación superficial del níquel o de los sulfuros de níquel durante el secado y almacenamiento al aire, así como con la posible formación de especies tipo hidróxido u oxihidróxido en la superficie.

También debe considerarse que el análisis EDX es semicuantitativo y sensible a la zona seleccionada, por lo que estos valores deben interpretarse como información composicional local. En consecuencia, la identificación precisa de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos requeriría técnicas complementarias, como XRD, XPS o espectroscopía Raman.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron recubrimientos de sulfuro de níquel, NiS_x, sobre espuma de níquel mediante dos rutas de electrodeposición. La síntesis 1, realizada mediante electrodeposición potenciodinámica por ciclos, produjo una película con morfología superficial de grano fino y geometría redondeada. En la sección transversal se observó un crecimiento laminar, con subcapas asociadas a los ciclos de electrodeposición aplicados.

La síntesis 2, desarrollada mediante dos escalones de densidad de corriente, generó un recubrimiento con morfología superficial tipo coliflor. El análisis transversal evidenció diferencias entre las subcapas formadas durante cada escalón: en el primer escalón, correspondiente a 10 mA cm^{-2}, se observó un crecimiento predominantemente columnar, mientras que en el segundo escalón, correspondiente a 100 mA cm^{-2}, se formó una subcapa de grano más grueso asociada con la morfología tipo coliflor. Estos resultados indican que el aumento de la densidad de corriente favoreció cambios significativos en la morfología y el espesor del recubrimiento.

El microanálisis EDX evidenció la presencia de níquel y azufre en los recubrimientos obtenidos por ambas rutas de síntesis. En la síntesis 1 se obtuvo una relación atómica Ni/S cercana a 1:1, mientras que en la síntesis 2 esta relación fue aproximadamente 2,5:1, lo que indica diferencias composicionales asociadas con las condiciones de electrodeposición. Sin embargo, debido a que EDX proporciona información elemental semicuantitativa, la identificación de fases cristalinas específicas de sulfuro de níquel requiere caracterización estructural complementaria, como difracción de rayos X.

En conjunto, los resultados muestran que las condiciones de electrodeposición influyen directamente en la morfología superficial, el crecimiento transversal, el espesor y la relación elemental Ni/S de las películas de NiS_x depositadas sobre espuma de níquel. Este estudio aporta información experimental útil para el diseño y optimización de recubrimientos de sulfuros de níquel sobre sustratos porosos conductores, como etapa previa a futuras evaluaciones estructurales y electroquímicas.

Como limitación del estudio, se señala que la caracterización realizada se restringió al análisis morfológico y composicional mediante FESEM y EDX. Por tanto, no se confirma la fase cristalina específica de los recubrimientos ni se evalúa su desempeño electroquímico. En futuros trabajos se recomienda complementar estos resultados con XRD, XPS o Raman, así como con técnicas electroquímicas como voltamperometría, impedancia electroquímica, curvas de polarización y ensayos de estabilidad.

REFERENCIAS

[1] J. Mohammed-Ibrahim and H. Moussab, “Recent advances on hydrogen production through seawater electrolysis,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 3, pp. 780–807, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mset.2020.09.005.

[2] R. Li et al., “Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57. Elsevier B.V., pp. 547–566, Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.040.

[3] Y. Yang et al., “The in-situ construction of NiFe sulfide with nanoarray structure on nickel foam as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting,” *J. Alloys Compd.*, vol. 874, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159874.

[4] H. Y. Wang et al., “Synergistically enhanced activity and stability of bifunctional nickel phosphide/sulfide heterointerface electrodes for direct alkaline seawater electrolysis,” *J. Energy Chem.*, vol. 75, pp. 66–73, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.08.019.

[5] A. Higareda, D. L. Hernández-Arellano, L. C. Ordoñez, R. Barbosa, and N. Alonso-Vante, “Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: From Single- to Multielement Materials,” *Catalysts*, vol. 13, no. 10. Multidisciplinary Digital Publishing Institute

(MDPI), Oct. 01, 2023. doi: 10.3390/catal13101346.

[6] T. Reier, H. N. Nong, D. Teschner, R. Schlögl, and P. Strasser, "Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 1. Wiley-VCH Verlag, Jan. 11, 2017. doi: 10.1002/aenm.201601275.

[7] Z. Yan, H. Liu, Z. Hao, M. Yu, X. Chen, and J. Chen, "Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode," *Chemical Science*, vol. 11, no. 39. Royal Society of Chemistry, pp. 10614–10625, Oct. 21, 2020. doi: 10.1039/d0sc01532f.

[8] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J. K. Nørskov, "Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces," *Chem. Phys.*, vol. 319, no. 1–3, pp. 178–184, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.chemphys.2005.05.038.

[9] F. Song et al., "Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 25, pp. 7748–7759, Jun. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b04546.

[10] J. W. D. Ng et al., "Gold-supported cerium-doped NiOx catalysts for water oxidation," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 5, p. 16053, Apr. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.53.

[11] S. Jiang et al., "Recent Advances in Seawater Electrolysis," *Catalysts*, vol. 12, no. 2. MDPI, Feb. 01, 2022. doi: 10.3390/catal12020123.

[12] L. An et al., "Recent Development of Oxygen Evolution Electrocatalysts in Acidic Environment," *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 20, May 2021, doi: 10.1002/adma.202006328.

[13] B. Zhang et al., "Homogeneously dispersed multimetal oxygen-evolving catalysts." [Online]. Available: https://www.science.org

[14] M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, and S. W. Boettcher, "Cobalt-Iron (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts: The Role of Structure and Composition on Activity, Stability, and Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 10, pp. 3638–3648, Mar. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b00281.

[15] X. Lu and C. Zhao, "Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities," *Nat. Commun.*, vol. 6, Mar. 2015, doi: 10.1038/ncomms7616.

[16] B. Zhang et al., "High Corrosion Resistance of NiFe-Layered Double Hydroxide Catalyst for Stable Seawater Electrolysis Promoted by Phosphate Intercalation," *Small*, vol. 18, no. 45, Nov. 2022, doi: 10.1002/smll.202203852.

[17] Y. Li, T. Dai, Q. Wu, X. Lang, L. Zhao, and Q. Jiang, "Design heterostructure of NiS–NiS2 on NiFe layered double hydroxide with Mo doping for efficient overall water splitting," *Mater. Today Energy*, vol. 23, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mtener.2021.100906.

[18] C. G. Morales-Guio, L. Liardet, and X. Hu, "Oxidatively Electrodeposited Thin-Film Transition Metal (Oxy)hydroxides as Oxygen Evolution Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 28, pp. 8946–8957, Jul. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05196.

[19] F. Calle-Vallejo, O. A. Díaz-Morales, M. J. Kolb, and M. T. M. Koper, "Why is bulk thermochemistry a good descriptor for the electrocatalytic activity of transition metal oxides?," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 869–873, Feb. 2015, doi: 10.1021/cs5016657.

[20] B. Cui et al., "Heterogeneous lamellar-edged Fe-Ni(OH)2/Ni3S2 nanoarray for efficient and stable seawater oxidation," *Nano Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 1149–1155, Apr. 2021, doi: 10.1007/s12274-020-3164-3.

[21] A. R. Jadhav et al., "Stable complete seawater electrolysis by using interfacial chloride ion blocking layer on catalyst surface," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 46, pp. 24501–24514, Dec. 2020, doi: 10.1039/d0ta08543j.

[22] F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, and P. Strasser, "Design Criteria, Operating Conditions, and Nickel-Iron Hydroxide Catalyst Materials for Selective Seawater Electrolysis," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 9, pp. 962–972, May 2016, doi: 10.1002/cssc.201501581.

[23] S. H. Hsu et al., "An Earth-Abundant Catalyst-Based Seawater Photoelectrolysis System with 17.9% Solar-to-Hydrogen Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 18, May 2018, doi: 10.1002/adma.201707261.

[24] Y. Kuang et al., "Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 116, no. 14, pp. 6624–6629, Apr. 2019, doi: 10.1073/pnas.1900556116.

[25] J. Lin et al., "Defect-Rich Heterogeneous MoS2/NiS2 Nanosheets Electrocatalysts for Efficient Overall Water Splitting," *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 14, Jul. 2019, doi: 10.1002/advs.201900246.

[26] Y. Fang et al., "Experiments combined with theoretical research on the effect of hydrogen evolution by the nanosheet of NiS–CdS–CN catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 12, pp. 7724–7737, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.098.

[27] K. Share, J. Lewis, L. Oakes, R. E. Carter, A. P. Cohn, and C. L. Pint, "Tungsten diselenide (WSe2) as a high capacity, low overpotential conversion electrode for sodium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 123, pp. 101262–101267, 2015, doi: 10.1039/c5ra19717a.

[28] Z. Kato, N. Kumagai, K. Asami, and K. Hashimoto, "The Effect of Tungsten Addition to the Intermediate IrO2 Layer of Mn-Mo-O/IrO2/Ti Electrodes on the Performance for Oxygen Evolution in Seawater Electrolysis," *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2005-02, no. 8, pp. 377–377, 2006, doi: 10.1149/ma2005-02/8/377.

[29] D. Zhou et al., "Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Identification and tailoring of active sites, and superaerophobic nanoarray electrode assembly," *Chemical Society Reviews*, vol. 50, no. 15. Royal Society of Chemistry, pp. 8790–8817, Aug. 07, 2021. doi: 10.1039/d1cs00186h.

[30] G. Zhang et al., "Design and construction of hierarchical Ni3S2 @V-doped NiMn-LDH heterostructure on rGO/Ni foam as an advanced electrode for battery-supercapacitor hybrid devices," *J. Alloys Compd.*, vol. 896, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163125.

[31] W. D. Chemelewski, H. C. Lee, J. F. Lin, A. J. Bard, and C. B. Mullins, "Amorphous FeOOH oxygen evolution reaction catalyst for photoelectrochemical water splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 7, pp. 2843–2850, Feb. 2014, doi: 10.1021/ja411835a.

[32] Marisol Soledad Maril Millán, "Desarrollo de un ánodo electrocatalítico para electrólisis de agua de mar," 2022.

[33] Rodríguez Rodríguez Jordi, "Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido Funcionalizado con Nanopartículas Metálicas.

Aplicación en el Desarrollo de Sensores Amperométricos Basados en Materiales Nanoestructurados," 2020.

[34] C. Wang, Y. Wu, Z. Zhou, J. Wang, S. Pei, and S. Liu, "Electrodeposited amorphous nickel–iron phosphide and sulfide derived films for electrocatalytic oxygen evolution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 97, pp. 40849–40859, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.200.

[35] M. J. Kenney et al., "An electrodeposition approach to metal/metal oxide heterostructures for active hydrogen evolution catalysts in near-neutral electrolytes," Nano Res., 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2379-7.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por el apoyo brindado durante su formación doctoral, en cuyo marco se desarrolló esta investigación. Asimismo, agradece a la Universidad Militar Nueva Granada (UMNG) por las condiciones académicas que facilitaron la preparación parcial del presente manuscrito durante su vinculación con la institución.

FINANCIACIÓN

La Universidad de Antioquia financió los estudios doctorales de Claudia Patricia Parra Medina, de los cuales se deriva este trabajo, a través de la Beca Fondo Doctoral UdeA otorgada en el año 2022.

CONFLICTOS DE INTERÉS

No existen

CONTRIBUCIÓN DE AUTORÍA

Redacción - borrador original: Claudia Patricia Parra Medina, Edwin García Quintero, Héctor Darío Sánchez Londoño.

Redacción - revisión y edición: Claudia Patricia Parra Medina, Edwin García Quintero, Héctor Darío Sánchez Londoño.