



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES

**ELECTRODOS EN/NiFe-LDH PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO:
EFECTO DE LOS IONES DEL AGUA DE MAR Y LA CONCENTRACIÓN
ALCALINA EN SU EFICIENCIA Y ESTABILIDAD**



POR
SERGIO ARIEL OLAVE RODRÍGUEZ

Profesor guía:
Dra. Claudia Carrasco C.

Co-guía:
Dr. Javier Núñez G.

Informe de memoria de título para optar al título de:
Ingeniero Civil de Materiales

Enero 2026
Concepción (Chile)
© 2026 Sergio Ariel Olave Rodríguez



Tabla de contenido

<i>Índice de tablas</i>	4
<i>Índice de figuras</i>	4
AGRADECIMIENTOS	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	10
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	12
1.1 Hipótesis	16
1.2 Objetivo general	16
1.3 Objetivos específicos	16
CAPITULO 2: ESTADO DEL ARTE	17
2.1 Electrólisis del agua de mar	17
2.2 Efecto de los iones presentes en el agua de mar	18
CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 Síntesis hidrotermal de NiFe-LDH	34
3.2 Preparación de soluciones experimentales	35
3.3 Técnicas de caracterización electroquímica	37
3.4 Caracterización de los electrodos	39
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
4.1 Análisis preliminares (ECSA, Rs, DRX)	41
4.2 Primera parte: efecto de los iones presentes en agua de mar en eficiencia y estabilidad del NiFe-LDH	45
4.2.1 Ensayos electroquímicos	45
4.2.2 Análisis de los electrolitos	50
4.2.3 Análisis del material anódico	54
4.2.4 Conclusión primera parte	62
4.3.1 Ensayos electroquímicos	66
4.3.2 Análisis de los electrolitos (3 M y 5 M KOH)	75
4.3.3 Análisis del material anódico (3 M y 5 M KOH)	77
4.4 Conclusión segunda parte	85

CAPITULO 5: CONCLUSIONES (Parte 1 y Parte 2)	87
REFERENCIAS	89
ANEXO A. Caracterización complementaria	94
A.1 Caracterización electroquímica	94
A.2 Análisis composicional (ICP-OES)	96
A.3 Caracterización morfológica y elemental (SEM/EDS)	102

Índice de tablas

Tabla 1. Estudios destacados de NiFe LDH	30
Tabla 2. Masas y concentraciones utilizadas para obtención de EN/NiFe-LDH mediante proceso hidrotermal.	35
Tabla 3. Composición de las soluciones utilizadas.....	36
Tabla 4. Potenciales de inicio de la REO en soluciones con 1 M KOH.	47
Tabla 5. Concentración de iones en la solución de agua de mar sin tratamiento. .	52
Tabla 6. Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 3 M KOH.....	68
Tabla 7. <i>Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 5 M KOH.</i>	70
Tabla 8. Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 7 M KOH.....	71

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de Pourbaix del Cloro [15].	19
Figura 2. Diagrama de Pourbaix del Bromo [15].	21
Figura 3. Diagrama de Pourbaix a) Magnesio y b) Calcio [15].	23
Figura 4. Esquema general del diseño experimental.....	34
Figura 5. a) Curvas de voltametría cíclica en zona no farádica para la estimación de Cdl; b) Gráfico de densidad de corriente (J) en función de la velocidad de barrido. El ajuste lineal entregó una pendiente de 5,22 mF/cm ² (R ² = 0,99), correspondiente a la capacitancia del electrodo.	42
Figura 6. Difractogramas de rayos X (XRD) de los electrodos EN/NiFe-LDH. La muestra M-0 corresponde a espuma de níquel sin modificar, mientras que las muestras M-1, M-2 y M-3 corresponden a electrodos de espuma de níquel recubiertos con NiFe-LDH.	43

Figura 7. Micrografías SEM de electrodos de espuma de níquel (EN) recubiertos con hidróxido doble laminar de níquel-hierro (NiFe-LDH).	44
Figura 8. Curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) registradas en soluciones con 1 M KOH y distintas composiciones iónicas, medidas en un rango de potencial de 0 a 1,8 V vs. ERH.	46
Figura 9. A) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 1 M KOH y diferentes iones. B) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica.	50
Figura 10. Imágenes SEM del EN/NiFe-LDH: recubrimiento sin ensayo y tras 50 h en distintas soluciones.	56
Figura 11. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución base 1 M KOH + CaCl ₂	58
Figura 12. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución simulada 1 M KOH.	60
Figura 13. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución de agua de mar 1 M KOH.	61
Figura 14. a) Curvas de voltametría cíclica registradas en soluciones con 3 M KOH bajo distintas composiciones iónicas. b) Curvas de voltametría cíclica registradas en soluciones con 5 M KOH bajo distintas composiciones iónicas. c) Curvas de voltametría cíclica registradas en soluciones con 7 M de KOH bajo distintas composiciones iónicas.	67
Figura 15. a) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 1 M KOH y diferentes iones. b) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 1 M KOH. c) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 3 M KOH y diferentes iones. d) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 3 M KOH. e) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 5 M KOH y diferentes iones. f) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 5 M KOH.	73
Figura 16. Imágenes SEM de los electrodos EN/NiFe-LDH tras 50 horas de operación en distintas soluciones iónicas preparadas en 3 M y 5 M KOH.	79
Figura 17. Imágenes SEM y mapeo elemental de Ca (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.	82
Figura 18. Imágenes SEM y mapeo elemental de Na (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.	84



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer y dedicar este trabajo a mis padres, hermanos y a mi polola, quienes me brindaron apoyo constante, comprensión y motivación a lo largo de todo este proceso.

Agradezco al proyecto Fondecyt Regular N° 1251285, cuyo financiamiento permitió el desarrollo del presente trabajo de investigación, así como al Centro de Investigación en Energía Solar (SERC), Proyecto FONDAP 1523A0006, por el respaldo institucional y las facilidades otorgadas.

Expreso un especial agradecimiento a la profesora Claudia Carrasco, por la confianza depositada en mi trabajo, su permanente disposición, paciencia y valiosas orientaciones durante el desarrollo de esta memoria de título. Asimismo, agradezco a Javier Núñez por sus enseñanzas, su dedicación, tiempo y apoyo constante, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo y comprensión de este trabajo.

Finalmente, agradezco a mis compañeros y compañeras del laboratorio, quienes siempre mostraron disposición y compromiso, contribuyendo a un ambiente de trabajo colaborativo.

RESUMEN

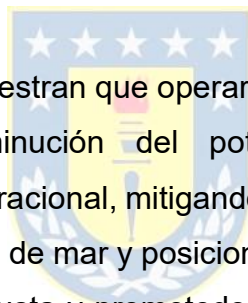
En este trabajo se abordó uno de los principales desafíos de la electrólisis de agua de mar: la presencia de iones que deterioran los electrodos y reducen la eficiencia del proceso. Considerando que aproximadamente el 96,5 % del agua disponible a nivel global corresponde a agua salada, y que el uso de agua dulce implica costos energéticos y ambientales asociados a su purificación, la electrólisis directa de agua de mar surge como una alternativa tecnológicamente relevante para la producción de hidrógeno verde.

El objetivo de esta memoria de título fue evaluar el desempeño de electrodos de espuma de níquel recubiertos con hidróxido doble laminar de níquel y hierro (EN/NiFe-LDH) frente a los principales iones presentes en el agua de mar (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}), tanto de forma individual como combinada, y bajo distintas concentraciones de KOH ($1\text{--}7\text{ mol L}^{-1}$). Los electrodos fueron sintetizados mediante un método hidrotermal y caracterizados mediante voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica, ensayos de estabilidad a 10 mA durante 50 h, análisis iónico por ICP-OES y microscopía electrónica con mapeo elemental.

En 1 M KOH, el Ca^{2+} fue el ion con mayor impacto negativo sobre el desempeño electroquímico del electrodo. El potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno (REO) aumentó desde 1,564 V vs. ERH en la solución base hasta 1,578 V vs. ERH en presencia de Ca^{2+} , con un desplazamiento de $\approx 14\text{ mV}$, el mayor entre todas las especies evaluadas. Este efecto se mantuvo durante los ensayos de estabilidad, donde el Ca^{2+} generó un incremento de potencial cercano a 30 mV tras 50 h de operación, mientras que la solución base y la solución con Mg^{2+} mostraron variaciones prácticamente nulas (0-2 mV). Al aumentar la alcalinidad a 3 M y 5 M KOH, el impacto de los iones del agua de mar se redujo de forma

consistente, observándose potenciales de inicio de la REO más bajos (1,484 V vs. ERH en 5 M) y variaciones de potencial inferiores a 10 mV después de operación por 50 h, incluso en presencia de Ca^{2+} y en agua de mar real.

Los análisis por ICP-OES realizados al electrolito mostraron que las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} disminuyen principalmente durante la etapa de decantación con KOH, mientras que la electrólisis genera variaciones adicionales menores. Los iones SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ permanecieron mayoritariamente en solución. Tras los ensayos electroquímicos se detectaron trazas de Fe (13-16 mg L^{-1}), asociadas a una disolución superficial leve del recubrimiento, sin detección apreciable de Ni, lo que confirma la buena estabilidad estructural del NiFe-LDH bajo las condiciones evaluadas.



En conjunto, los resultados muestran que operar con 5 mol L^{-1} de KOH ofreció el mejor equilibrio entre disminución del potencial de inicio, estabilidad electroquímica y viabilidad operacional, mitigando de manera efectiva los efectos adversos de los iones del agua de mar y posicionando a los electrodos EN/NiFe-LDH como una alternativa robusta y prometedora para la electrólisis directa de agua de mar.

ABSTRACT

This study addressed one of the main challenges of seawater electrolysis: the presence of ions that damage electrodes and reduce the efficiency of the process. Considering that approximately 96.5% of the water available globally is saltwater, and that the use of freshwater involves energy and environmental costs associated with its purification, direct seawater electrolysis emerges as a technologically relevant alternative for the production of green hydrogen.

The objective of this thesis was to evaluate the performance of nickel foam electrodes coated with double-layered nickel-iron hydroxide (EN/NiFe-LDH) against the main ions present in seawater (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-}), both individually and in combination, and under different KOH concentrations (1-7 mol L^{-1}). The electrodes were synthesized using a hydrothermal method and characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, stability tests at 10 mA for 50 h, ionic analysis by ICP-OES, and electron microscopy with elemental mapping.

In 1 M KOH, Ca^{2+} was the ion with the greatest negative impact on the electrochemical performance of the electrode. The onset potential of the oxygen evolution reaction (OER) increased from 1.564 V vs. ERH in the base solution to 1.578 V vs. ERH in the presence of Ca^{2+} , with a shift of ≈ 14 mV, the largest among all the species evaluated. This effect was maintained during stability tests, where Ca^{2+} generated a potential increase of close to 30 mV after 50 h of operation, while the base solution and the solution with Mg^{2+} showed virtually no variations (0-2 mV). By increasing the alkalinity to 3 M and 5 M KOH, the impact of seawater ions was consistently reduced, with lower OER onset potentials (1,484 V vs. ERH in 5 M) and potential variations of less than 10 mV after 50 h of operation, even in the presence of Ca^{2+} and in real seawater.

ICP-OES analyses performed on the electrolyte showed that Mg^{2+} and Ca^{2+} concentrations decrease mainly during the KOH settling stage, while electrolysis generates minor additional variations. SO_4^{2-} , Na^+ , and K^+ ions remained mostly in solution. After the electrochemical tests, traces of Fe (13-16 mg L⁻¹) were detected, associated with slight surface dissolution of the coating, with no appreciable detection of Ni, confirming the good structural stability of NiFe-LDH under the conditions evaluated.

Overall, the results show that operating with 5 mol L⁻¹ of KOH offered the best balance between decrease in starting potential, electrochemical stability, and operational viability, effectively mitigating the adverse effects of seawater ions and positioning EN/NiFe-LDH electrodes as a robust and promising alternative for direct seawater electrolysis.



CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la transición hacia energías renovables ha tomado mucha fuerza en todo el mundo, y Chile no se ha quedado atrás. El país ha avanzado rápido en energía solar, eólica y otras tecnologías limpias, algo que se nota claramente cuando se revisan los datos más recientes. Según el Reporte de Proyectos en Construcción del Ministerio de Energía (marzo de 2025), hay 120 proyectos renovables en plena construcción, por un total de USD 6.655 millones. Es una cifra que muestra que la transición energética no es solo un discurso, sino un proceso que ya está en movimiento. Ahora, al mirar el panorama del hidrógeno verde, la historia es distinta: es una tecnología que asoma como protagonista del futuro, pero que en la práctica sigue dando sus primeros pasos en Chile. La mayoría de los proyectos están todavía en evaluación ambiental o en etapas de diseño, así que el potencial está ahí, pero aún no se despliega a gran escala [1].

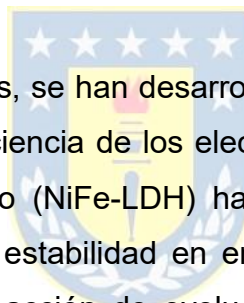
El hidrógeno verde se obtiene al separar las moléculas de agua usando electricidad que viene de fuentes renovables. En palabras simples, es un proceso donde el agua se divide para formar oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo, sin generar gases contaminantes ni residuos peligrosos en el camino. Por lo mismo, se ha convertido en una de las alternativas más atractivas para reducir emisiones y avanzar hacia un sistema energético más limpio. Es una tecnología que no solo promete buenos resultados en el papel, sino que además encaja muy bien con el tipo de energías que Chile ya está desarrollando.

Aunque en la electrólisis convencional se emplea agua pura o ultrapura, su utilización presenta limitaciones relevantes, asociadas no solo a los costos de purificación, sino principalmente al uso de agua dulce. Desde el punto de vista químico, la producción de 1 kg de hidrógeno por electrólisis requiere aproximadamente 9 L de agua; sin embargo, en condiciones operativas reales

este valor suele incrementarse hasta $10\text{--}20\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, debido a pérdidas asociadas a procesos de purificación, enfriamiento y operación del sistema [2]. En consecuencia, la electrólisis, particularmente cuando se basa en agua dulce, representa una demanda significativa de recursos hídricos en regiones afectadas por estrés hídrico. En un país donde esta problemática es cada vez más evidente, el uso de agua tratada para la producción de hidrógeno puede generar tensiones sociales y ambientales, especialmente en territorios donde el recurso es limitado y compite directamente con usos esenciales. En Chile, más del 50 % de las comunas se encuentran bajo condiciones de escasez hídrica, concentrando aproximadamente el 47,5 % de la población, según antecedentes oficiales de la Dirección General de Aguas. Si bien esta cifra corresponde a los últimos reportes consolidados a nivel nacional, estudios hidrológicos recientes indican que gran parte de las cuencas de la zona central continúan presentando niveles de estrés hídrico altos a extremos ($\text{WSI} > 40\text{--}70\%$), asociados a la persistencia de la megasequía y a escenarios climáticos desfavorables. Este contexto refuerza la necesidad de evitar el uso de agua dulce en procesos industriales intensivos, promoviendo alternativas como el aprovechamiento del agua de mar [3]. Por lo mismo, utilizar el agua de mar como alternativa tiene mucho sentido. Es abundante, está disponible en gran parte del territorio y permitiría producir hidrógeno sin seguir presionando las fuentes de agua dulce. El uso directo de agua de mar en electrólisis introduce un impacto cuantificable sobre la estabilidad y la vida útil de los electrodos debido a su alta concentración de iones agresivos, en particular cloruros, presentes típicamente en concentraciones del orden de $\sim 0,5\text{ M}$ [10]. Estudios experimentales han demostrado que, en ausencia de estrategias de mitigación, electrodos anódicos operando en agua de mar experimentan una degradación acelerada, asociada a incrementos sostenidos del potencial y pérdida progresiva de actividad catalítica en escalas de tiempo cortas, del orden de decenas de horas [8]. En contraste, materiales basados en NiFe-LDH y otros sistemas Ni-based pueden mantener una operación estable

durante más de 100 h, e incluso cientos de horas, cuando se evalúan en electrolitos alcalinos libres de cloruros bajo condiciones controladas [27,28].

Asimismo, la presencia de Cl^- restringe el rango de potencial seguro de operación debido a la competencia con la reacción de evolución de cloro, lo que incrementa el sobrepotencial requerido para la reacción de evolución de oxígeno y acelera los procesos de corrosión del ánodo [9]. Esta reducción de la vida útil efectiva obliga a recurrir a recubrimientos protectores, etapas de pretratamiento del electrolito o reemplazos más frecuentes de electrodos, incrementando de manera directa los costos operacionales y de mantenimiento, y consolidando a los cloruros como uno de los principales obstáculos tecnológicos para la electrólisis directa de agua de mar [9,12].



Para superar estas limitaciones, se han desarrollado materiales avanzados que mejoran la resistencia y la eficiencia de los electrodos. Entre ellos, el hidróxido doble laminar de níquel hierro (NiFe-LDH) ha demostrado ser un candidato prometedor, debido a su alta estabilidad en entornos salinos y su destacada actividad catalítica hacia la reacción de evolución de oxígeno (REO), lo que contribuye a inhibir la reacción de evolución de cloro (REC) y, por ende, a mejorar la selectividad y durabilidad del sistema electrolítico.

Aunque se ha avanzado bastante en el desarrollo de catalizadores capaces de funcionar en medios complejos, todavía hay varias preguntas abiertas sobre cuánto daño producen realmente los iones del agua de mar y de qué forma lo hacen. Cuando todos estos iones, cloruros, sulfatos, calcio, magnesio, bromuros están presentes al mismo tiempo, pueden generar efectos combinados que no siempre son fáciles de anticipar, pueden bajar la eficiencia, desgastar la superficie del electrodo o incluso desviar parte de las reacciones. El problema es que no existe un acuerdo claro sobre cuáles son los más dañinos ni cómo

interactúan entre sí en condiciones alcalinas durante largos periodos. Justamente por eso es tan importante estudiar su impacto por separado y también en conjunto, para entender bien qué está pasando y qué materiales son realmente capaces de resistir un ambiente marino sin disminuir rendimiento.

En esta memoria de título se analizan específicamente los efectos de los principales iones presentes en el agua de mar (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}). Los aniones haluro (Cl^- y Br^-) son ampliamente reconocidos por su carácter agresivo hacia superficies metálicas, favoreciendo procesos de corrosión localizada. El ion sulfato (SO_4^{2-}), si bien no es tan agresivo por sí mismo, influye en los mecanismos de corrosión en combinación con otras especies. Por otra parte, los cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} tienden a precipitar en medios alcalinos, pudiendo modificar la estabilidad de las capas superficiales y afectar indirectamente el desempeño de los electrodos. El objetivo es establecer cuáles de ellos afectan en mayor medida el desempeño y la estabilidad del sistema. Además, se estudia el efecto de la alcalinidad del medio mediante la variación de la concentración de KOH (1 M, 3 M, 5 M y 7 M), con el fin de entender cómo la intensidad del medio alcalino influye en el deterioro o protección del recubrimiento catalítico. Asimismo, se compara el rendimiento de los electrodos de espuma de níquel recubierta con NiFe-LDH (EN/NiFe-LDH) con otros materiales reportados en la literatura, con el objetivo de determinar sus ventajas en términos de durabilidad y eficiencia catalítica. Este trabajo busca contribuir al desarrollo de tecnologías más sostenibles para la producción de hidrógeno verde, promoviendo el uso del agua de mar como un recurso abundante y accesible para su implementación a gran escala.

1.1 Hipótesis

Entre los principales iones presentes en el agua de mar (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}), solo algunos generan un deterioro significativo en electrodos EN/NiFe-LDH. Sin embargo, la acción conjunta de estos iones puede producir efectos sinérgicos que modifiquen el comportamiento de los electrodos durante la electrólisis de agua de mar. De igual forma, la alcalinidad del medio no solo regula la concentración efectiva de dichos iones, sino que también afecta directamente la eficiencia y estabilidad de los electrodos.

1.2 Objetivo general

Evaluar la influencia de los principales iones presentes en el agua de mar (Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-}), así como la variación en la concentración de KOH, en el desempeño de electrodos de EN/NiFe-LDH durante la electrólisis en medios salinos simulados y reales, con énfasis en su estabilidad y eficiencia catalítica.

1.3 Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología reproducible para la síntesis de electrodos de EN/NiFe-LDH mediante un proceso hidrotermal.
- Determinar el efecto de los distintos iones analizados en la eficiencia electrocatalítica de los electrodos EN/NiFe-LDH, medida como sobrepotencial de evolución de oxígeno.
- Analizar la estabilidad de los electrodos a lo largo del tiempo, identificando los iones presentes en el agua de mar que generan mayor degradación del sistema y sus efectos sinérgicos.
- Evaluar los efectos de la alcalinidad del agua de mar, simulada y real, en la eficiencia electrocatalítica y la estabilidad de los electrodos EN/NiFe-LDH.

CAPITULO 2: ESTADO DEL ARTE

La electrólisis del agua es una tecnología que, si bien se conoce desde hace décadas, ha retomado protagonismo en la actualidad debido a su capacidad para producir hidrógeno sin generar emisiones de carbono. Este proceso consiste en la descomposición del agua (H_2O) en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos. En el ánodo tiene lugar la reacción de evolución de oxígeno (REO), mientras que en el cátodo se produce la reacción de evolución de hidrógeno (REH) [4]. El problema es que, para que todo funcione bien y los electrodos no se deterioren, normalmente se necesita agua pura o ultrapura, lo que complica mucho su uso a gran escala.

La escasez global de agua dulce refuerza la necesidad de buscar fuentes alternativas. Menos del 3,5 % del agua del planeta es dulce, y gran parte se encuentra en glaciares o capas de hielo, dejando disponible solo una fracción para el consumo humano, la agricultura y la industria [4]. Según la ONU, este año más de la mitad de la población mundial vivirá en zonas con estrés hídrico [5], producto del cambio climático, el crecimiento demográfico y la expansión industrial [6]. En este contexto, el uso de agua de mar, que representa aproximadamente el 96,5 % del total hídrico del planeta, se presenta como una solución viable y sostenible para la producción de H_2 , reduciendo la presión sobre los recursos de agua dulce y promoviendo una gestión hídrica más equilibrada.

2.1 Electrólisis del agua de mar

Frente a los crecientes desafíos en la producción de H_2 , la electrólisis del agua de mar ha ganado atención como una opción viable, aunque no exenta de complicaciones técnicas [7]. Su composición presenta altas concentraciones de iones como cloruro (54,3 %), sodio (30,2 %), sulfato (7,6 %), magnesio (3,7 %), calcio (1,2 %) y bromuro (0,2 %), mientras que el resto corresponde a elementos

presentes en menor proporción [10]. Varios de estos iones pueden comprometer tanto la eficiencia del proceso como la estabilidad del sistema electrolítico, ya sea por inducir reacciones secundarias o por afectar la superficie activa de los electrodos. En particular, los aniones haluros, como Cl^- y Br^- , pueden generar especies oxidantes no deseadas, como el hipoclorito, que consumen parte de la energía aplicada y aceleran la degradación del ánodo por corrosión [8,9]. Por su parte, cationes como Mg^{2+} y Ca^{2+} tienden a precipitar en forma de hidróxidos o carbonatos sobre la superficie del electrodo, bloqueando los sitios activos y dificultando la REO. En contraste, el sodio (Na^+), a pesar de su alta concentración, no interfiere en el proceso, ya que su potencial estándar de reducción (-2,713 V vs. el electrodo estándar de hidrógeno, ESH) es demasiado negativo para que su reducción ocurra en las condiciones de operación [13]. Aunque los efectos de estos iones son conocidos, su mitigación se ha centrado en la reacción del Cl^- , para lo cual se ha propuesto el uso de electrodos recubiertos con materiales selectivos hacia la REO o resistentes a la corrosión, lo que permite reducir la formación de especies cloradas y aumentar la vida útil del sistema [11,12]. A continuación, se analiza el efecto individual de los principales iones presentes en el agua de mar sobre el rendimiento y la estabilidad del sistema electrolítico.

2.2 Efecto de los iones presentes en el agua de mar

En esta sección se analiza el efecto individual de los principales iones presentes en el agua de mar, con énfasis en su potencial corrosivo y en su influencia sobre la formación de productos secundarios durante la electrólisis. Si bien la literatura se ha concentrado mayoritariamente en el estudio de iones cloruro y, en menor medida, de cationes como calcio y magnesio, el efecto específico del ion sulfato (SO_4^{2-}) sobre electrodos tipo NiFe-LDH ha sido escasamente abordado en condiciones comparables. Esta ausencia de antecedentes claros y sistemáticos

no constituye un motivo de exclusión, sino que representa una brecha de conocimiento relevante, particularmente considerando la presencia significativa de sulfatos en el agua de mar real. En este contexto, el análisis del comportamiento del SO_4^{2-} se incorpora en la presente tesis como una pregunta de investigación, orientada a evaluar su impacto electroquímico y su posible rol en la estabilidad y desempeño de los electrodos NiFe-LDH bajo condiciones de electrólisis alcalina.

Cloruros: La presencia de iones cloruro (Cl^-) constituye uno de los factores más críticos que influyen en la electrólisis de agua de mar, debido a su impacto tanto termodinámico como cinético sobre el sistema.

Desde un punto de vista termodinámico, el comportamiento del cloro en función del pH y del potencial puede analizarse mediante el diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 1. En condiciones alcalinas ($\text{pH} > 7$), el Cl^- no se oxida preferentemente a cloro gaseoso, sino que da lugar a la formación de hipoclorito (ClO^-), el cual corresponde a la especie estable en este rango de pH y potencial. Este análisis permite identificar que, bajo condiciones típicas de electrólisis alcalina, la reacción de evolución de cloro ocurre como reacción competitiva frente a la REO, estableciendo un límite termodinámico para la ventana de operación segura.

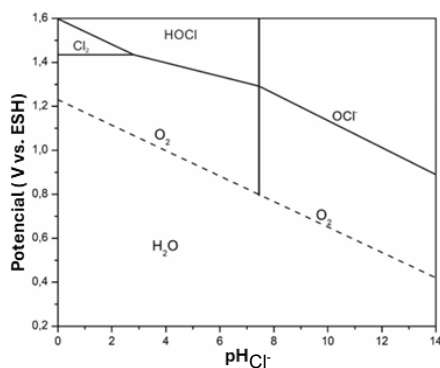


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del Cloro [15].

En medio alcalino, la diferencia de potencial termodinámico entre la REO y la reacción de evolución de cloro (REC) es del orden de 0,48 V, lo que define una ventana electroquímica relativamente amplia en la cual la evolución de oxígeno es energéticamente favorecida antes de la activación de reacciones cloradas. No obstante, esta ventaja termodinámica no garantiza por sí sola una operación selectiva hacia la REO.

Desde el punto de vista cinético, la situación resulta determinante para el comportamiento real del sistema. Mientras que la REO involucra un proceso multietapa con transferencia global de cuatro electrones, la formación de especies cloradas corresponde a un proceso global de dos electrones, lo que le confiere una cinética intrínsecamente más rápida. Como consecuencia, aun cuando la formación de ClO^- sea menos favorable termodinámicamente, puede competir efectivamente con la REO a potenciales elevados, especialmente en superficies catalíticas susceptibles a la adsorción de cloruros. Este fenómeno acelera procesos de corrosión anódica, favorece la formación de subproductos y reduce tanto la eficiencia como la vida útil de los electrodos.

El material del electrodo desempeña un rol decisivo, ya que debe explotar la ventana termodinámica disponible e imponer barreras cinéticas que inhiban la formación de especies cloradas, favoreciendo selectivamente la evolución de oxígeno. Por ello, el impacto del Cl^- no puede entenderse únicamente desde el equilibrio termodinámico, sino que requiere una evaluación conjunta de los efectos cinéticos que gobiernan la selectividad y la estabilidad del sistema durante la operación prolongada.

Bromuros: Los iones bromuro (Br^-), aunque presentes en menor proporción que los cloruros en el agua de mar, también representan un riesgo durante la

electrólisis en medios alcalinos debido a su impacto tanto termodinámico como cinético sobre el sistema.

Desde un punto de vista termodinámico, el comportamiento del bromo en función del pH y del potencial puede analizarse mediante el diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 2. En condiciones ácidas, el Br⁻ se oxida preferentemente a bromo molecular (Br₂); sin embargo, en medios alcalinos, la especie predominante es el hipobromito (BrO⁻). Como se observa en el diagrama, la formación de BrO⁻ constituye una reacción competitiva frente a la reacción de evolución de oxígeno (REO), estableciendo un límite termodinámico para la ventana de operación segura. En términos cuantitativos, a pH 9 la formación de BrO⁻ puede iniciarse a potenciales cercanos a 1,15 V vs. ECS ($\approx 1,39$ V vs. ESH), y este umbral disminuye al aumentar el pH, alcanzando valores del orden de 1,0 V vs. ECS ($\approx 1,24$ V vs. ESH) a pH 10. Al igual que en el caso de los cloruros, estos valores indican que, desde el equilibrio termodinámico, la REO resulta más favorable dentro de un cierto rango de potencial.

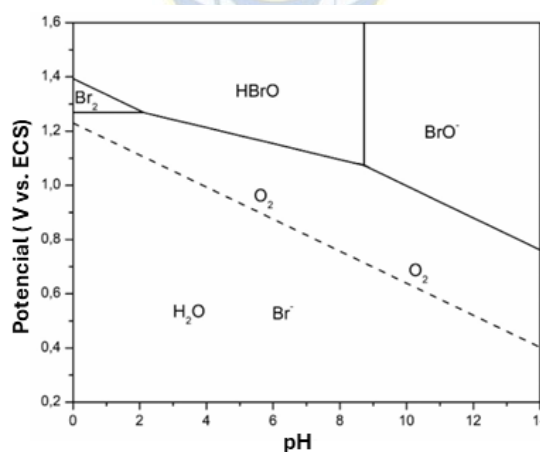


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del Bromo [15].

Desde el punto de vista cinético, la situación adquiere mayor relevancia para el comportamiento real del sistema. La reacción de evolución de bromuros (REB) involucra un menor número de electrones en comparación con la REO, lo que le confiere una cinética intrínsecamente más rápida. Como consecuencia, aun cuando la formación de BrO^- sea menos favorable desde un punto de vista termodinámico, puede competir eficazmente con la REO a potenciales relativamente bajos, especialmente en condiciones de alta polarización anódica.

La generación de BrO^- implica la formación de una especie altamente oxidante, capaz de atacar la superficie del ánodo, comprometiendo su integridad y reduciendo su durabilidad. Por ello, el control cinético del proceso resulta fundamental, siendo necesario operar dentro de una ventana de potencial adecuada y emplear materiales de ánodo con alta selectividad hacia la REO, de modo de minimizar la formación de productos secundarios perjudiciales y preservar la estabilidad del sistema [14-15].

Magnesio y Calcio: Los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} , presentes en el agua de mar, influyen en la electrólisis principalmente a través de fenómenos asociados a la precipitación de hidróxidos, afectando el sistema desde una perspectiva tanto termodinámica como cinética. A diferencia de los haluros, estos cationes no participan en reacciones electroquímicas competitivas directas, pero su comportamiento condiciona de manera relevante el desempeño y la estabilidad del sistema.

Desde un punto de vista termodinámico, la presencia de Mg^{2+} y Ca^{2+} en medios alcalinos conduce a la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cuando el pH del electrolito supera los valores de estabilidad de dichas especies, como se muestra en los diagramas de Pourbaix de la Figura 3. En condiciones típicas de electrólisis alcalina, el aumento local del pH, particularmente en las cercanías del cátodo donde tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno (REH), favorece esta

precipitación de carácter químico. En este contexto, el magnesio precipita a valores de pH superiores a 9,1, mientras que el calcio lo hace a pH mayores a 12,3. Sin embargo, debido a su menor producto de solubilidad (Kps), el Mg(OH)_2 puede formarse más fácilmente que el Ca(OH)_2 a un mismo pH.

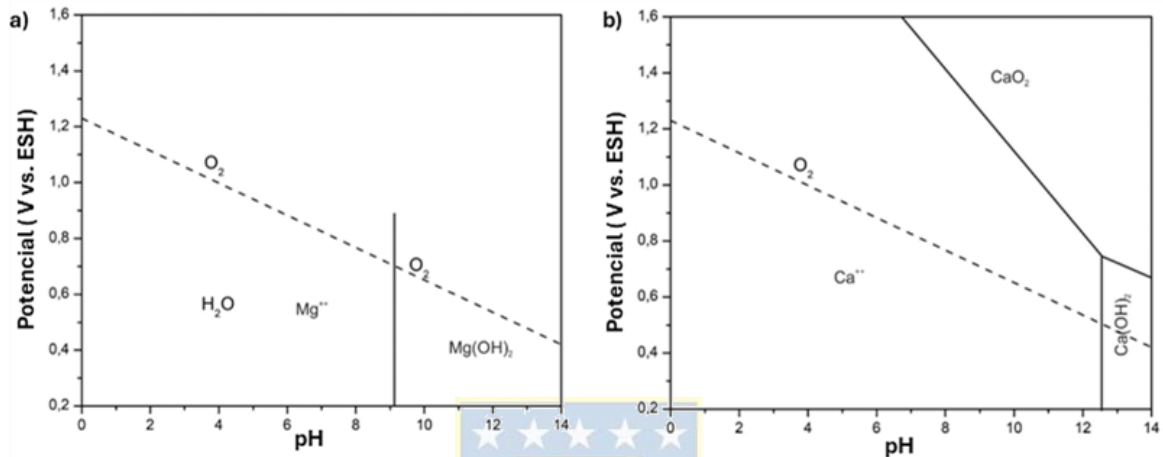


Figura 3. Diagrama de Pourbaix a) Magnesio y b) Calcio [15].

Desde el punto de vista cinético, la formación y acumulación de estos precipitados adquiere un rol determinante en el comportamiento real del sistema. Los hidróxidos formados pueden migrar y adherirse a las superficies de los electrodos, especialmente bajo condiciones de baja agitación, generando barreras físicas que dificultan la transferencia de carga y aumentan la resistencia interfacial. Asimismo, su presencia ha sido asociada a fenómenos de corrosión localizada, como la corrosión por picado, particularmente en medios que contienen iones agresivos como el Cl^- . En este sentido, se ha reportado que concentraciones de Ca(OH)_2 tan bajas como 1,02 mM son suficientes para provocar daño en electrodos de Fe-Mn-Ni, mientras que concentraciones comparables de Mg(OH)_2 ($\approx 0,46$ mM) no generan efectos negativos relevantes, evidenciando un impacto cinético más severo asociado al calcio [16-17].

La presencia de Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 no solo compromete la eficiencia electroquímica del sistema, sino que también incrementa la frecuencia de mantenimiento requerida para la limpieza de electrodos y membranas, afectando la viabilidad operativa y económica a largo plazo. Dado que estos procesos de precipitación no pueden evitarse completamente, se han propuesto estrategias previas, como la adición controlada de KOH, para inducir la formación temprana de los precipitados y permitir su remoción mediante decantación o filtrado. Este enfoque reduce la concentración de estos cationes antes de la electrólisis, mejorando la estabilidad del sistema y mitigando el deterioro de sus componentes.

2.2.1. Impacto del uso de agua de mar y de la alcalinidad (KOH) en el potencial y la estabilidad durante la REO

El uso de agua de mar como electrolito introduce un entorno iónico complejo que suele traducirse en mayores requerimientos de sobrepotencial para sostener la REO y en una disminución de la estabilidad del electrodo. Este comportamiento se atribuye principalmente a la menor conductividad del medio en ausencia de soporte alcalino, a la presencia de especies que pueden bloquear la superficie activa y a la ocurrencia de reacciones competitivas asociadas a aniones del agua de mar. En este contexto, una revisión reciente reporta que, en agua de mar sin buffer (sin adición de KOH), un electrodo NiFe-LDH soportado sobre colector carbonoso (NiFe-LDH/CC) operado a $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ experimentó un aumento del sobrepotencial de 370 mV en 10 h, correspondiente a una tasa de degradación de $37 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$, lo que evidencia una pérdida de estabilidad significativa bajo estas condiciones [18].

En respuesta a estas limitaciones, una estrategia ampliamente reportada consiste en incrementar la alcalinidad del electrolito mediante la adición de KOH, lo que permite mejorar la conductividad iónica y amortiguar las variaciones locales de pH en la interfase electrodo/electrolito, reduciendo así los procesos de

degradación asociados a cambios de pH y a la formación local de precipitados. En este contexto, el informe técnico del JRC indica que la incorporación de un buffer de pH, como KOH, constituye una de las estrategias más empleadas en la literatura para estabilizar la operación de sistemas de electrólisis de agua de mar [19]. En concordancia con lo anterior, se han reportado estudios en los que el uso de KOH no solo cumple el rol de electrolito soporte, sino que además permite implementar un pretratamiento del agua de mar mediante precipitación y separación de cationes alcalinotérreos, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} . En un caso representativo, se utilizó agua de mar real (Incheon, Corea del Sur) a la cual se añadió KOH hasta alcanzar pH 13, induciendo la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, seguida de la separación del precipitado mediante centrifugación (filtrated by centrifugation). Bajo estas condiciones se reportó un sobrepotencial inferior a 480 mV a $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y ensayos de durabilidad de hasta 100 h, junto con la supresión de especies cloradas no deseadas [19]. Este tipo de antecedente permite sustentar, en el estado del arte, que la alcalinización previa con KOH puede emplearse como una etapa de acondicionamiento del agua de mar, basada en la precipitación y separación de especies alcalinotérreas, antes de evaluar el desempeño y la estabilidad electroquímica. Asimismo, la literatura evidencia que la concentración de KOH constituye una variable crítica que influye directamente en el potencial requerido y en la estabilidad observada en sistemas de agua de mar, indicando que, a medida que disminuye la concentración de KOH y aumenta la fracción de agua de mar, el sobrepotencial requerido se incrementa, en concordancia con la menor conductividad del medio y el aumento de las pérdidas óhmicas.

En este contexto, se ha reportado que, para alcanzar $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en 1 M KOH + agua de mar, se requiere un sobrepotencial de 355 mV, valor 72 mV mayor que el observado en 6 M KOH + agua de mar. Adicionalmente, en el mismo análisis se cuantifica la degradación temporal, con incrementos de +18 mV tras 100 h y

+71 mV tras 500 h, lo que proporciona una métrica directa de estabilidad bajo operación prolongada [18].

En conjunto, estos resultados permiten sustentar cuantitativamente que (i) el uso directo de agua de mar sin soporte alcalino puede deteriorar rápidamente la estabilidad ($\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$), (ii) la adición de KOH constituye una estrategia recurrente para estabilizar el sistema y (iii) la variación de la concentración de KOH modifica de manera significativa el potencial requerido (ΔmV) y la estabilidad en el tiempo (h). En este escenario, el diseño y la selección del electrodo adquieren un rol determinante para mitigar estos efectos y sostener un desempeño electroquímico estable en medios alcalinos y salinos.

2.3 Electrodo para la electrólisis del agua de mar

Los materiales más utilizados para los electrodos son aquellos con alta conductividad eléctrica, estabilidad química y, especialmente, elevada eficiencia electrocatalítica. Esta eficiencia electrocatalítica se refiere a la capacidad del electrodo para acelerar las reacciones electroquímicas, como la REH y la REO, utilizando menos energía adicional (sobrepotencial).

En la electrólisis de agua de mar, los estudios se han enfocado principalmente en la resistencia de los electrodos al Cl^- , ya que este es el ion corrosivo más abundante en este medio. Sin embargo, otros iones presentes, como el Br^- , Mg^{2+} y Ca^{2+} , también juegan un papel importante en la corrosión de los electrodos, aunque su impacto no ha sido estudiado con la misma profundidad.

En los estudios sobre electrólisis de agua de mar, los metales nobles como el Ir, Ru y Pt han sido ampliamente utilizados debido a su alta resistencia a la corrosión y su excelente rendimiento electrocatalítico. Estos metales destacan en entornos salinos porque mantienen su estabilidad en presencia de iones agresivos. Sin embargo, el principal obstáculo para su implementación a gran escala es su

elevado costo [20]. La investigación ha centrado sus esfuerzos en identificar alternativas más económicas que mantengan un rendimiento similar. En este contexto, el níquel ha surgido como una opción prometedora. Para los electrodos a base de Ni, en un entorno con cloro, la reacción inicial generalmente implica la formación de una capa pasiva de óxido de níquel (NiO), lo que conlleva el engrosamiento de esta capa protectora. Si bien el ion Cl^- no reacciona fácilmente con la capa de pasivación, puede difundir en el interior de la red cristalina del níquel, provocando corrosión localizada y profunda a lo largo de la dirección vertical del electrodo [21]. Por otro lado, el Br^- tiende a producir reacciones de corrosión en múltiples puntos superficiales, creando corrosión más amplia pero menos profunda en la dirección horizontal [9]. En los electrolitos de agua de mar reales, se produce un estado de corrosión mixta, donde la interacción de ambos iones genera una degradación más compleja del material; si bien existen antecedentes puntuales en la literatura, el fenómeno no ha sido abordado en profundidad, especialmente en sistemas basados en NiFe-LDH.

Las aleaciones de Ni con metales nobles como el Pt, Ir y Ru han sido investigadas debido a su notable estabilidad y resistencia a la corrosión en condiciones extremas, como las que se encuentran en la electrólisis del agua de mar [22, 23]. Estas aleaciones presentan una alta eficiencia electrocatalítica tanto para la REO como para la REH. No obstante, su principal limitación radica en su elevado costo, lo que ha restringido su implementación a gran escala en la producción de H_2 verde.

Otras combinaciones de Ni con elementos como el cobalto (Co) y el manganeso (Mn) en forma de LDH también han sido exploradas. Estas aleaciones han demostrado un mejor desempeño en términos de resistencia a la corrosión y actividad catalítica, particularmente en la REO [24, 25]. No obstante, los costos elevados de algunos de estos materiales, en particular el Co, han limitado su

viabilidad, lo que ha impulsado la investigación hacia soluciones más accesibles que puedan mantener o mejorar el rendimiento.

Las aleaciones de NiFe se han consolidado como una alternativa prometedora para la electrólisis de agua de mar, ya que la incorporación de hierro al níquel mejora tanto la resistencia a la corrosión como la actividad catalítica frente a la REO, logrando un mejor desempeño que el Ni puro en medios altamente corrosivos [26]. En esta línea, los recubrimientos NiFe-LDH han demostrado superar a materiales tradicionales como IrO_2 y RuO_2 , no solo por su eficiencia electrocatalítica, sino también por su mayor estabilidad durante la operación. Diversas investigaciones reportan que estos materiales pueden alcanzar densidades de corriente de 100 mA/cm^2 con un sobrepotencial de apenas 234 mV, manteniéndose estables por más de 500 h [27], mientras que otros estudios documentan un desempeño igualmente notable en agua de mar, donde logran sostener 10 mA/cm^2 con un sobrepotencial de 238 mV durante 165 h de operación continua, superando incluso a catalizadores nobles como RuO_2 en estas condiciones [28]. Esta combinación de durabilidad, eficiencia y resistencia a la corrosión convierte al NiFe-LDH en un material clave para aplicaciones sostenibles en la producción de hidrógeno verde a partir de agua de mar.

Finalmente, cabe señalar que las rutas de síntesis de NiFe-LDH son diversas, incluyendo variantes hidrotermales, solvotermales y electroquímicas, entre otras. En la Tabla 1 se resumen los principales procedimientos reportados en la literatura, junto con sus condiciones experimentales y resultados electroquímicos más relevantes.

En función de los antecedentes revisados en la tabla 1, en esta memoria se optó por emplear la síntesis hidrotermal para la obtención de NiFe-LDH sobre espuma de níquel. Esta ruta fue seleccionada por su sencillez, bajo costo y alta reproducibilidad. Asimismo, se trata de la metodología más ampliamente validada

en la literatura para estudios comparativos de OER en condiciones de agua de mar, lo que asegura una base sólida para contrastar los resultados propios con los reportados previamente. De este modo, se establece una continuidad entre el análisis bibliográfico y la estrategia experimental adoptada en el presente trabajo.



Tabla 1. Estudios destacados de NiFe LDH

Referencias	Forma de obtención (síntesis)	Principales conclusiones
[30]	Hidrotermal. 2 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 80 mL de NaOH (12 mmol). Se añaden 1.04 mmol Na_2CO_3 y 1 mmol CTAB, agitado 30 min (950 rpm). Reacción hidrotermal a 180 °C, 24 h, luego enfriamiento a 28 °C.	OER (1 M KOH): $\eta = 260 \text{ mV @ } 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel $76 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. HER (1 M KOH): $\eta = 138 \text{ mV @ } 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel $83 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Estabilidad: 100 h con pérdida <5% (OER/HER); en celda de dos electrodos, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 1.57 V por 150 h. Morfología: nanoesferas interconectadas, alta ECSA y buena cristalinidad.
[31]	Hidrotermal (Ce-W dopado NiFe-LDH). Precursores: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en agua desionizada. Sustrato: espuma de NiFe lavada. Condiciones: reacción en autoclave a 160 °C durante 8 h.	Simulación de agua de mar: $\eta(\text{OER}) = 187 \text{ mV @ } 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. El catalizador operó 100 h a $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin degradación significativa, mostrando alta resistencia
[32]	Hidrotermal en dos etapas. - NiFe-LDH precursor: 0.75 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.25 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 5.0 mmol urea + 5.0 mmol NH_4F en 25 mL H_2O. Reacción en autoclave Teflón con espuma de Ni pretratada (HCl 3 M, 30 min). Condiciones: 120 °C, 12 h. - Codoping Co/W: 0.5 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0.5 mmol $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + 1.26 mmol urea en 25 mL H_2O. Autoclave a 120 °C, 12 h con el NiFe-LDH ya formado. Lavado y secado a 60 °C, 12 h Agua desionizada: 25 mL	OER (1 M KOH): $\text{W}_{0.5}\text{Co}_{0.5}@\text{NiFe-LDH}$ alcanzó $\eta = 263 \text{ mV @ } 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $284 \text{ mV @ } 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, con pendiente Tafel de $55.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (vs. $104 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ del NiFe-LDH puro). Estabilidad: ensayo de 24 h a $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin deterioro significativo; curvas LSV casi idénticas antes y después.

Con base en lo anterior, esta tesis se centra exclusivamente en el estudio del NiFe-LDH sin modificaciones, con el fin de caracterizar su comportamiento en condiciones representativas del agua de mar. A diferencia de investigaciones que optimizan el material desde el inicio, aquí se busca aislar el efecto de los iones Cl^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , individualmente y en conjunto, para establecer una referencia sólida que permita comprender su impacto real sobre el desempeño del electrodo.

CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe los materiales, el procedimiento de síntesis y las técnicas electroquímicas utilizadas para desarrollar electrodos de espuma de níquel recubiertos con hidróxidos dobles laminares de níquel y hierro (EN/NiFe-LDH), orientados a su aplicación en la electrólisis de agua de mar. La selección de materiales, parámetros de síntesis y metodologías de caracterización se fundamenta en criterios ampliamente reportados en la literatura científica.

El plan experimental se estructuró en dos etapas complementarias.

En la primera etapa se evaluó el efecto de distintos iones característicos del agua de mar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Br^- , SO_4^{2-} y Cl^-), tanto de forma individual como en mezclas simuladas y en agua de mar natural filtrada. En todos los casos, las soluciones fueron sometidas a un pretratamiento alcalino consistente con el enfoque ampliamente descrito en la literatura para electrólisis de agua de mar, en el cual la operación en medios altamente alcalinos induce la precipitación de especies como Ca^{2+} y Mg^{2+} [9-12-17]. En este trabajo, dicho comportamiento fue aprovechado mediante la adición de 1 M de KOH para promover la formación de los hidróxidos correspondientes, seguida de un proceso de filtrado previo a la electrólisis. El objetivo de esta etapa fue identificar cuáles de estas especies iónicas presentan el mayor impacto sobre la REO y sobre la estabilidad de los electrodos.

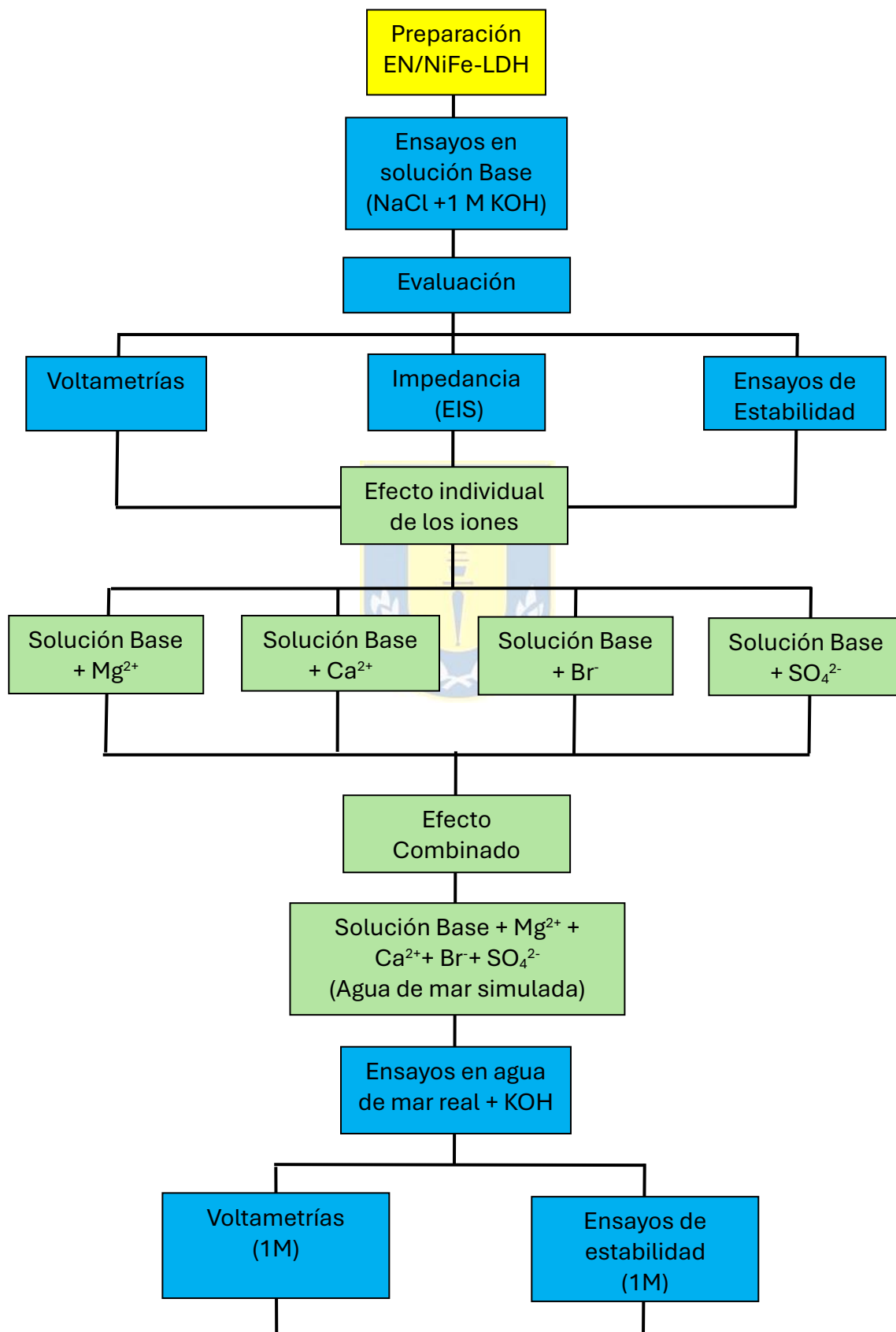
En la segunda etapa, a partir de los resultados obtenidos en soluciones alcalinizadas con 1 M de KOH, se estudió nuevamente el comportamiento de los distintos iones a mayores concentraciones de KOH (3 M, 5 M y 7 M). La elección de este rango de alcalinidad se fundamenta en antecedentes reportados en la literatura, donde concentraciones elevadas de KOH son utilizadas para mejorar la cinética de la reacción de evolución de oxígeno, ampliar la ventana de

operación frente a reacciones parasitarias y favorecer la precipitación de especies como Ca^{2+} y Mg^{2+} , permitiendo evaluar condiciones progresivamente más exigentes. En particular, la concentración de 7 M se incluyó como un límite superior de alcalinidad, con el objetivo de analizar el comportamiento del sistema bajo condiciones extremas, sin perder la condición de electrólisis alcalina.

En todos los casos, los ensayos se realizaron en presencia de KOH, manteniendo constante el enfoque experimental adoptado en la primera etapa. El objetivo de esta fase fue determinar si el aumento de la alcalinidad contribuye a mitigar el efecto inhibitorio de los iones presentes y a mejorar la estabilidad del sistema. Asimismo, se otorgó especial énfasis al ion más perjudicial identificado en la etapa inicial, evaluando en mayor detalle su influencia sobre la actividad catalítica y la estabilidad del electrodo bajo condiciones de alta alcalinidad.

A continuación, se presenta un esquema general del enfoque experimental adoptado:





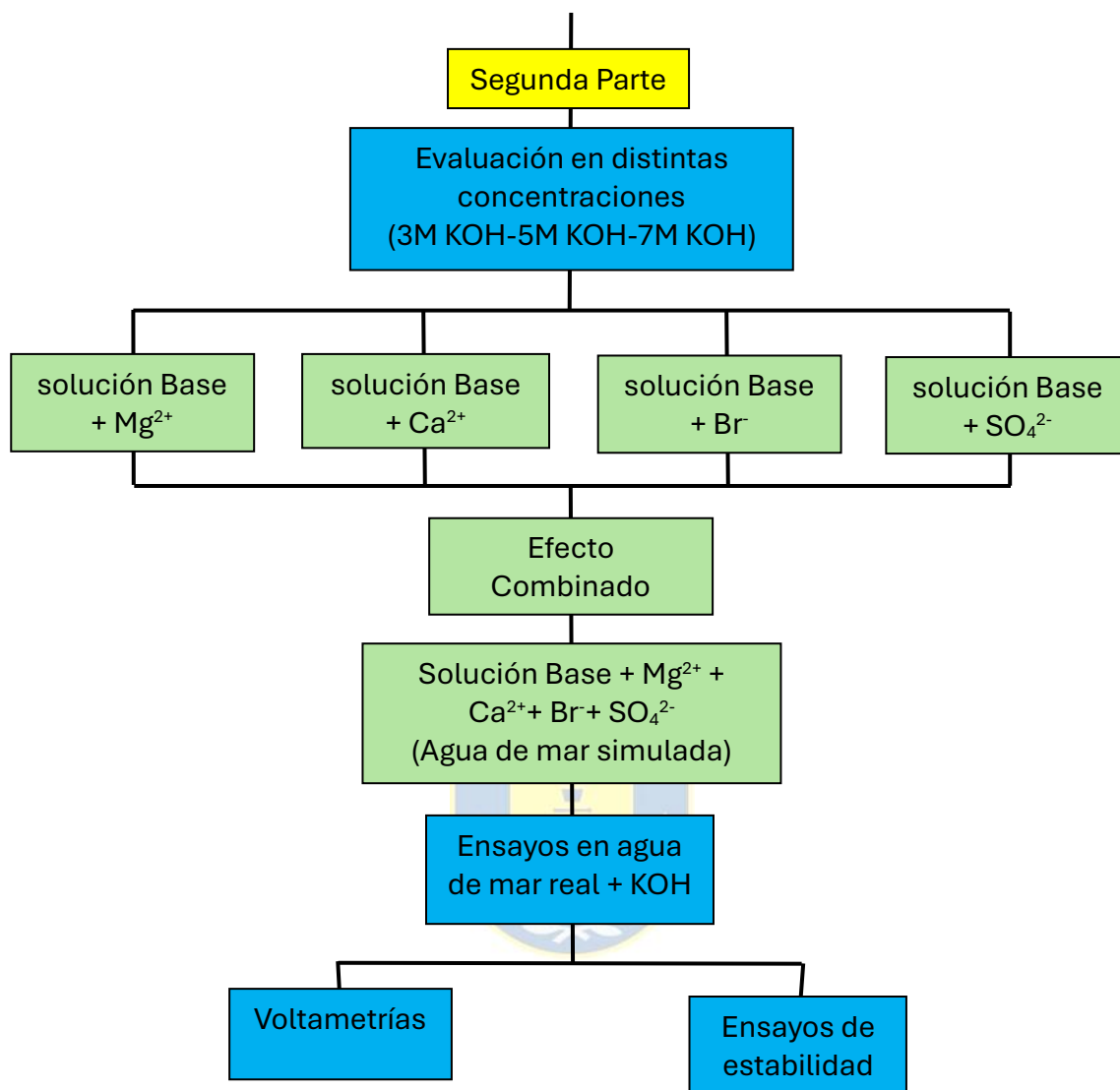


Figura 4. Esquema general del diseño experimental.

3.1 Síntesis hidrotermal de NiFe-LDH

Se utilizaron láminas de EN de $1 \times 1 \times 0,3$ cm como ánodos. El procedimiento de limpieza se realizó acorde al reporte de Guo et al. [29]: los electrodos se limpiaron mediante inmersión en HCl 1 M por 10 min, seguido de tres ciclos alternados de ultrasonido de 3 min en agua desionizada y etanol. Posteriormente, las EN se

secaron en una mufla a 60 °C durante 12 h y se almacenaron en un desecador para evitar su oxidación.

Para la síntesis de EN/NiFe-LDH se utilizó la técnica hidrotermal, ya que permite obtener películas homogéneas y bien adheridas sobre superficies metálicas porosas, así como por su simplicidad experimental [29, 30, 33]. La composición de la solución inicial se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Masas y concentraciones utilizadas para obtención de EN/NiFe-LDH mediante proceso hidrotermal.

Reactivos	Masa utilizada (g)	Concentración final (mM)
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,2192	20
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0,2902	20
Urea (CH ₄ N ₂ O)	1,1532	320
NH ₄ F	0,3556	160

La mezcla fue agitada durante 10 min y posteriormente transferida a un reactor de teflón de 100 ml que contenía los electrodos de níquel previamente limpiados. El sistema fue sometido a un tratamiento térmico a 120 °C durante 12 h. Tras el enfriamiento natural, los electrodos se extrajeron y se realizó una limpieza final mediante ultrasonido durante 2 min, primero en agua desionizada y luego en etanol, para eliminar posibles residuos no adheridos al sustrato [29]. Los electrodos fueron sintetizados y acondicionados bajo condiciones idénticas, aplicando el mismo protocolo de limpieza, síntesis hidrotermal y secado

3.2 Preparación de soluciones experimentales

La Figura 4 muestra un esquema general del diseño experimental seguido para evaluar el efecto de diferentes especies iónicas sobre el desempeño del EN/NiFe-LDH en electrólisis alcalina. Las soluciones se prepararon en 200 ml de agua

destilada con NaCl y distintas concentraciones de KOH (1 M en la primera etapa y 3 M, 5 M y 7 M en la segunda), utilizadas para alcanzar un pH básico favorable para la REO, de manera de tener una ventana respecto de la $REC \geq 0,48$ V y además favorecer la precipitación de Ca^{2+} y Mg^{2+} . A esta base se agregaron individualmente $MgCl_2$, $CaCl_2$, KBr y Na_2SO_4 , representando los principales iones del agua de mar. Posteriormente, se formuló una solución con todos estos iones combinados como una simulación más completa del medio real. Finalmente, el mismo protocolo se aplicó a muestras de agua de mar natural, ajustadas con KOH a concentraciones de 1 M, 3 M, 5 M y 7 M, con el fin de evaluar el desempeño de los electrodos en condiciones reales y considerar posibles efectos adicionales propios de la matriz natural.

La formulación general se realizó siguiendo la Norma estándar ASTM D1141, que proporciona las concentraciones típicas de los compuestos mayoritarios presentes en el agua oceánica. La Tabla 3 resume la concentración utilizada en cada una de estas formulaciones.

Tabla 3. Composición de las soluciones utilizadas.

Solución	Concentración
Base (NaCl + KOH)	NaCl: 0.5 M – KOH: 1M, 3M, 5M, 7M
Base + $MgCl_2$ (0.0256 M)	
Base + $CaCl_2$ (0.00789 M)	
Base + KBr (0.000849 M)	
Base + Na_2SO_4 (0.02879 M)	
Base + Na_2SO_4 + KBr + $CaCl_2$ + $MgCl_2$	
Mar + KOH	KOH: 1M, 3M, 5M, 7M

Con el fin de minimizar la interferencia de precipitados, cada solución fue dejada en reposo durante 12 horas para permitir su decantación, y posteriormente

filtrada mediante papel filtro cuantitativo de porosidad media (Macherey-Nagel, grado 393, Ø 110 mm). Este procedimiento se fundamenta en que iones como Ca^{2+} y Mg^{2+} precipitan de forma directa como hidróxidos en medio alcalino, según sus respectivos productos de solubilidad (Kps). La presencia de estos precipitados puede favorecer la pasivación de la superficie activa del electrodo y comprometer su desempeño electroquímico [17].

3.3 Técnicas de caracterización electroquímica

El montaje experimental utilizado fue una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato, compuesta por un electrodo de trabajo de EN/NiFe-LDH, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito, todos sumergidos en la disolución electrolítica correspondiente. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente controlada ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Para cada condición experimental se realizaron al menos tres réplicas independientes. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el mismo equipo y parámetros operacionales para todos los ensayos, minimizando posibles variaciones derivadas del montaje o de la preparación de las soluciones.

Los potenciales fueron medidos utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl y posteriormente convertidos a la escala del electrodo reversible de hidrógeno (ERH), con el fin de permitir la comparación directa con resultados reportados en la literatura. La conversión se realizó considerando el potencial estándar del electrodo de referencia y el pH de la solución electrolítica, de acuerdo con la ecuación (1):

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}} + E^{\circ}_{\text{Ag} / \text{AgCl}} + 0,059 * \text{pH} \quad (1)$$

donde $E^0_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ corresponde al potencial estándar del electrodo Ag/AgCl, cuyo valor depende de la concentración de KCl del electrodo comercial utilizado; en este caso, se consideró un valor de 0,210 V.

Para evaluar el rendimiento de los electrodos sintetizados se emplearon tres técnicas electroquímicas, voltametría cíclica (VC), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y cronopotenciometría de larga duración. Estas técnicas permiten caracterizar la actividad catalítica, los procesos de transferencia de carga, así como la estabilidad del electrodo bajo condiciones prolongadas de funcionamiento. Se utilizó voltametría cíclica (VC) para identificar el potencial de inicio aparente de la REO en las distintas condiciones experimentales. Este análisis permitió definir de manera comparativa el rango de trabajo electroquímico y determinar el potencial a partir del cual comienza a observarse una corriente anódica significativa, asociada a la activación de la REO. Las mediciones se realizaron en un rango de potencial entre 0 y 1,8 V vs. Ag/AgCl, a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, registrando ciclos completos de ida y vuelta del potencial. Para el análisis del potencial de inicio se consideró exclusivamente el barrido anódico, a fin de evitar efectos asociados a histéresis o contribuciones capacitivas del barrido catódico. Para cada condición experimental se realizaron ciclos sucesivos, a partir de los cuales se obtuvo una respuesta representativa, utilizada posteriormente para el análisis comparativo.

La EIS fue utilizada para obtener parámetros clave del sistema, en particular la resistencia de solución (R_s), a partir del primer punto del espectro de Nyquist. Esta medición se realizó aplicando una perturbación de 10 mV en un rango de frecuencias 100 kHz a 0,1 Hz. La R_s obtenida fue utilizada con dos propósitos principales, primero, para estimar el área superficial electroactiva (ECSA, del inglés Electrochemically Active Surface Area) a través de la constante dieléctrica de la doble capa (Cdl), y segundo, para corregir la caída óhmica en las curvas de VC [34]. Esta corrección fue fundamental, ya que en todos los electrolitos existe

una R_s que provoca una caída de potencial parcial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, lo que impide que la totalidad de la corriente aplicada se traduzca en la reacción electrocatalítica. Para cuantificar y corregir este efecto, se utilizó la ecuación (2):

$$E_{\text{real}} = E_{\text{medido}} - i * R_s \quad (2)$$

Donde E_{real} representa el potencial corregido, E_{medido} el valor experimental obtenido, i la corriente instantánea y R_s la resistencia de solución determinada por EIS. De este modo, se logró una representación más precisa del comportamiento electroquímico del sistema [35].

Para evaluar la estabilidad de los electrodos, se realizaron ensayos de cronopotenciometría aplicando una corriente constante de 10 mA durante un periodo de 50 h, tal como lo señalan diferentes investigaciones [36, 37]. Con el fin de mantener constante el volumen del sistema y compensar la evaporación natural, cada 24 h se añadieron aproximadamente 3 mL de la misma solución. Esta reposición permitió conservar estables tanto la concentración como las condiciones experimentales durante todo el periodo de análisis.

3.4 Caracterización de los electrodos

Para caracterizar los electrodos EN/NiFe-LDH se realizaron inicialmente análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre una muestra base, sin exposición previa a condiciones electroquímicas. El análisis cristalográfico se llevó a cabo mediante un difractómetro BRUKER axs, utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a 40 kV y 40 mA, en un rango de ángulo 2θ entre 2° y 90° , con un paso de $0,02^\circ$. Por su parte, el análisis morfológico se efectuó mediante SEM (JEOL JSM-6010PLUS/LA) operando a un voltaje de aceleración de 20 kV, complementado con espectroscopía de dispersión de

energía de rayos X (EDS) para la identificación semi-cuantitativa de los elementos presentes.

Posteriormente, con el objetivo de evaluar los efectos de los diferentes iones presentes en las soluciones simuladas y reales, se realizaron nuevamente análisis SEM-EDS y mapeo elemental sobre los electrodos que fueron sometidos a pruebas de estabilidad. Estas caracterizaciones permitieron identificar alteraciones en la morfología, pérdida o degradación del recubrimiento y acumulación de especies iónicas sobre la superficie del material, revelando el impacto específico de cada condición alcalina evaluada.



CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con los electrodos EN/NiFe-LDH en soluciones alcalinas que contienen distintos iones. Para ordenar la discusión, se dividió el análisis en dos etapas. La primera corresponde a los ensayos en 1 M KOH, que sirven como punto de partida para identificar qué ion causa la mayor degradación. La segunda etapa incluye las concentraciones más altas, 3 M, 5 M y 7 M KOH, donde se evalúa cómo cambia el comportamiento del sistema cuando la alcalinidad aumenta. En cada conjunto de pruebas se incorporó voltametrías, impedancias, ensayos de estabilidad, composición iónica y análisis morfológico, lo que permite ver con bastante claridad cómo responde el recubrimiento frente a cada especie y compararlas entre sí. De esta manera, la primera etapa entrega el diagnóstico inicial, mientras que la segunda permite ver si el efecto de los iones se atenúa, se mantiene o cambia cuando el medio se vuelve más alcalino.

4.1 Análisis preliminares (ECSA, R_s , DRX)

Antes de analizar el efecto de los iones sobre la degradación de los ánodos EN/NiFe-LDH, fue necesario caracterizar parámetros base del sistema, como la superficie electroactiva del sustrato y la resistencia de la solución. Para estimar ECSA se empleó VC en la región no farádica a distintas velocidades de barrido, utilizando EN sin recubrimiento. Esta decisión se fundamenta en que el área electroactiva del sustrato base proporciona un punto de referencia inicial, ya que en el electrodo recubierto con NiFe-LDH aparecen contribuciones pseudocapacitivas adicionales asociadas a los procesos redox superficiales del material activo, lo que impide una estimación absoluta y directamente comparable del área real accesible. En este sentido, el valor obtenido en el sustrato debe considerarse como un dato de referencia, mientras que los incrementos observados en electrodos recubiertos se interpretan de manera

cualitativa, como indicativos de una mayor disponibilidad de sitios activos. En la Figura 5a se presentan las curvas de potencial-corriente obtenidas a velocidades de barrido entre 10 y 200 mV/s. A partir de estas curvas, se extrajeron los valores de densidad de corriente (J) en 0,05 V para cada velocidad de barrido, y se graficaron contra la velocidad de escaneo, como se muestra en la Figura 5b. De la pendiente de esta recta se obtuvo un valor de $C_{dl} = 5,22 \text{ mF/cm}^2$.

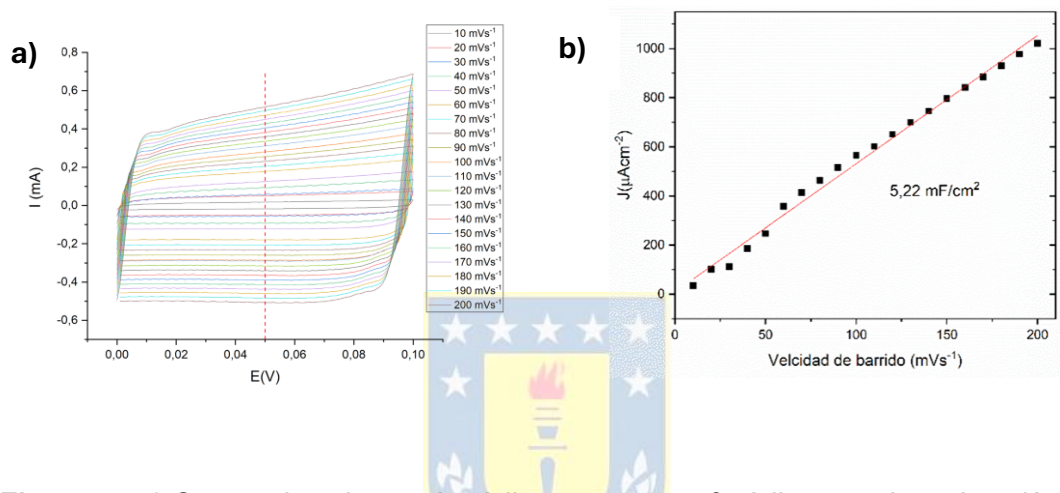


Figura 5. a) Curvas de voltametría cíclica en zona no farádica para la estimación de C_{dl} ; b) Gráfico de densidad de corriente (J) en función de la velocidad de barrido. El ajuste lineal entregó una pendiente de $5,22 \text{ mF/cm}^2$ ($R^2 = 0,99$), correspondiente a la capacitancia del electrodo.

Usando C_s de $0,04 \text{ mF/cm}^2$ reportada para níquel de 1 cm^2 , se calculó ECSA utilizando las siguientes ecuaciones (2, 3) [38]:

$$\text{ECSA} = A \cdot (C_{dl} / C_s) \quad (2)$$

$$\text{ECSA} = 1 \cdot (5,22 / 0,04) = 130,5 \text{ cm}^2 \quad (3)$$

Este valor representa un aumento de más de 130 veces respecto al área geométrica, lo cual demuestra la alta porosidad y superficie activa de la espuma de níquel, incluso sin modificación superficial.

La EIS fue utilizada para determinar la R_s , parámetro fundamental para corregir la caída óhmica en las curvas de VC. El diagrama de Nyquist para la solución base con 1 M KOH se presenta en los Anexos (Figura A.1). A partir del primer punto donde inicia el semicírculo sobre el eje real se estimó $R_s = 1,976 \Omega$; con este valor se corrigieron las curvas de VC aplicando el 50 % de R_s (Ecs 4, 5), con el propósito de suprimir la caída óhmica del electrolito y representar con mayor precisión los potenciales del sistema.

$$E_{\text{real}} = E_{\text{medido}} - i \cdot R_s \quad (4)$$

$$\text{Valor de compensación aplicado: } 0,5 \times 1,976 = 0,988 \Omega \quad (5)$$

Por otra parte, para confirmar la formación del recubrimiento NiFe-LDH sobre la EN, se realizó DRX en un rango de 2θ entre 5° y 80° , utilizando radiación Cu K α .

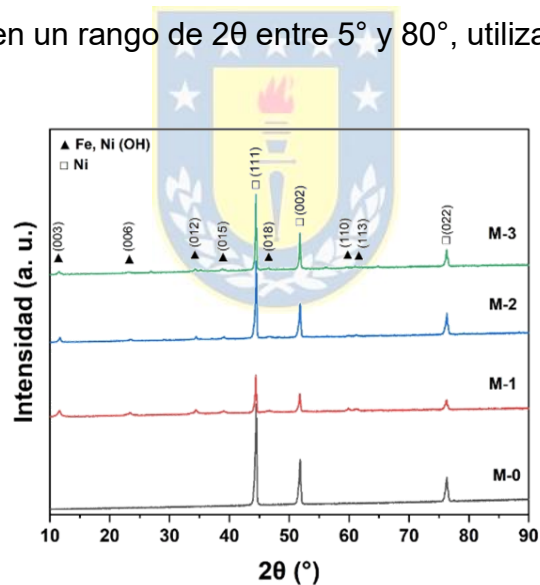


Figura 6. Difractogramas de rayos X (XRD) de los electrodos EN/NiFe-LDH. La muestra M-0 corresponde a espuma de níquel sin modificar, mientras que las muestras M-1, M-2 y M-3 corresponden a electrodos de espuma de níquel recubiertos con NiFe-LDH.

En la Figura 6 se presentan los patrones de difracción para las muestras M-0, M-1, M-2 y M-3. En M-0, los picos intensos en $2\theta = 44.5^\circ$ (111), 51.8° (200) y 76.4° (220) corresponden al Ni metálico (JCPDS 04-0850). En las muestras recubiertas

(M-1 a M-3) aparecen, además de los picos del Ni, nuevas reflexiones en $2\theta \approx 11.3^\circ$ (003), 22.8° (006), 34.3° (012), 38.7° (015), 59.7° (110) y 61.1° (113), asociadas a la fase NiFe-LDH (JCPDS 40-0215). La aparición de estos picos confirma la formación exitosa de la estructura NiFe-LDH sobre la superficie de la espuma de níquel y la reproducibilidad del proceso de obtención de esta fase.

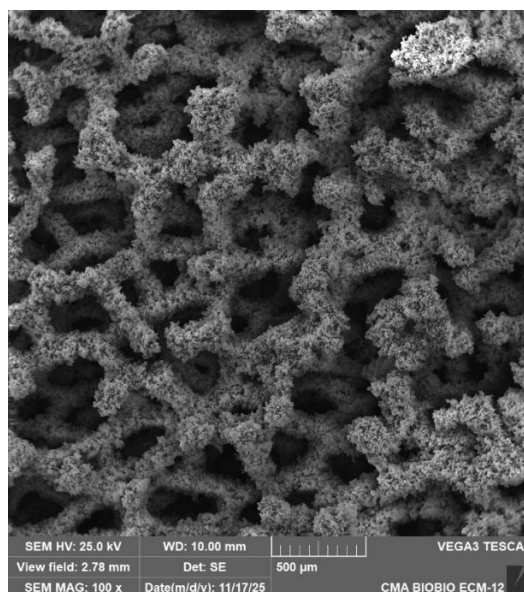


Figura 7. Micrografías SEM de electrodos de espuma de níquel (EN) recubiertos con hidróxido doble laminar de níquel-hierro (NiFe-LDH).

La similitud en la posición e intensidad relativa de estas reflexiones entre M-1, M-2 y M-3 indica una buena reproducibilidad estructural del recubrimiento. No obstante, dado que la difracción de rayos X entrega información promedio del volumen analizado, la homogeneidad superficial del recubrimiento se evalúa de manera complementaria mediante microscopía SEM. El análisis SEM fue realizado en las tres muestras recubiertas (M-1, M-2 y M-3), observándose en todos los casos una morfología similar y una cobertura homogénea del NiFe-LDH sobre la espuma de níquel, por este motivo, se presenta una micrografía representativa. En la figura 7 se observa una cobertura continua del NiFe-LDH sobre la espuma de níquel, con una distribución homogénea del recubrimiento a

escala micrométrica, lo que respalda que las señales observadas por DRX corresponden efectivamente a un recubrimiento extendido y no a depósitos localizados. Los resultados de DRX y SEM confirman tanto la formación de la fase NiFe-LDH como la homogeneidad y reproducibilidad del recubrimiento obtenido.

4.2 Primera parte: efecto de los iones presentes en agua de mar en eficiencia y estabilidad del NiFe-LDH

4.2.1 Ensayos electroquímicos

En la Figura 8 se muestran las curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) obtenidas para el sistema EN/NiFe-LDH en soluciones de NaCl + 1 M KOH y distintas composiciones iónicas. Los potenciales fueron medidos inicialmente respecto a un electrodo Ag/AgCl y posteriormente convertidos a la escala del electrodo reversible de hidrógeno (ERH). Cabe destacar que las curvas fueron corregidas utilizando el 50 % del valor de la resistencia de solución ($R_s = 1,976 \Omega$), determinada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a partir de la intersección de alta frecuencia del diagrama de Nyquist. Esta estrategia, aplicada de manera sistemática a todas las condiciones experimentales, permite compensar parcialmente la caída óhmica, reduciendo la sobreestimación del potencial sin incurrir en riesgos de sobre corrección [35].

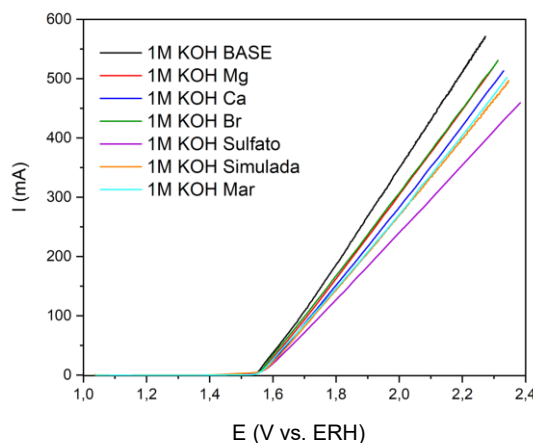


Figura 8. Curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) registradas en soluciones con 1 M KOH y distintas composiciones iónicas, medidas en un rango de potencial de 0 a 1,8 V vs. ERH.

La curva correspondiente a la solución base (KOH + NaCl), identificada en la Figura 8 por el trazo de color negro, presenta el menor potencial de inicio (onset) para la REO, con una activación observable en torno a 1,5 V vs. ERH. A partir de este potencial, se observa un incremento progresivo de la corriente anódica, asociado a una pendiente relativamente más pronunciada en comparación con el resto de las soluciones evaluadas. Este comportamiento indica una cinética de la REO más favorable bajo esta condición específica; sin embargo, el desempeño electrocatalítico sigue siendo limitado, por lo que esta condición se utiliza principalmente como referencia para evaluar el efecto de las distintas especies iónicas incorporadas.

En comparación, la adición de CaCl_2 y Na_2SO_4 , identificadas en la Figura 8 por los trazos de color azul y morado, produce un leve desplazamiento del potencial de inicio hacia valores más positivos en relación con la solución base. Asimismo, ambas curvas presentan densidades de corriente menores a igual potencial, lo que sugiere una cinética de la reacción de evolución de oxígeno menos favorable bajo estas condiciones. Los valores de potencial de inicio asociados a cada

sistema se encuentran detallados en la Tabla 4, permitiendo una comparación cuantitativa directa entre las distintas condiciones evaluadas.

Tabla 4. Potenciales de inicio de la REO en soluciones con 1 M KOH.

Solución	Potencial de inicio (V vs ERH) $\pm 0,005$ V	Pendiente
Base (NaCl + KOH)	1,5641	794,15 mA/V
Base + MgCl ₂	1,5644	703,37 mA/V
Base + KBr	1,5674	697,76 mA/V
Base + CaCl ₂	1,5782	668,63 mA/V
Base + Na ₂ SO ₄	1,5772	561,00 mA/V
Simulada	1,5762	623,05 mA/V
Agua de mar	1,5762	633,02 mA/V

Las soluciones con KBr y MgCl₂ presentan un comportamiento prácticamente idéntico entre sí, mostrando curvas muy próximas y con pendientes similares. No obstante, en comparación con la solución base, ambas se encuentran ligeramente desplazadas hacia mayores potenciales, lo que indica un desempeño electroquímico algo menos favorable. Esto sugiere que, bajo estas condiciones, ni Br⁻ ni Mg²⁺ generan un efecto severo sobre la actividad catalítica, aunque sí introducen una ligera pérdida de eficiencia respecto de la base.

La curva de la solución simulada, que contiene todos los iones, presenta un comportamiento intermedio: es prácticamente coincidente con la obtenida para el agua de mar natural filtrada y con 1 M KOH añadido, pero muestra una cinética más favorable que la observada en la solución con sulfato. Este resultado indica que la formulación simulada reproduce de manera adecuada el comportamiento del agua de mar real, confirmando su validez como medio de referencia para los

ensayos. En ambos casos, los potenciales de inicio de la REO son muy similares, lo que respalda la correspondencia entre ambas condiciones (Tabla 4).

El desempeño catalítico puede evaluarse considerando dos aspectos complementarios: el potencial de inicio de la REO, que refleja la capacidad del sistema para activar el proceso con menor energía, y la pendiente de la curva anódica, que indica la eficiencia cinética del catalizador una vez iniciada la reacción. Bajo estos criterios, el orden de desempeño observado es: Base > Mg^{2+} $\approx$ Br > Ca^{2+} > Agua de mar $\approx$ Simulada > SO_4^{2-} . Como se aprecia de los datos de la Tabla 4, las soluciones que mantienen potenciales de inicio más bajos y pendientes más pronunciadas corresponden a aquellas en las que los iones ejercen un efecto menos perjudicial sobre la actividad catalítica, lo que se traduce en una mayor eficiencia global del sistema.

En particular, se ha señalado que el Ca^{2+} puede reaccionar con los grupos hidroxilo durante la REO, generando especies de baja conductividad que dificultan el acceso de agua y iones hidroxilo al sitio activo del electrodo. Por otro lado, el ion SO_4^{2-} también puede adsorberse sobre la superficie del electrodo, formando capas que afectan el transporte iónico y la disponibilidad de sitios activos. No obstante, los resultados experimentales muestran que la presencia aislada de SO_4^{2-} genera un efecto más perjudicial sobre la cinética de la REO que cuando este ion se encuentra en conjunto con otras especies presentes en la solución. Este comportamiento sugiere la existencia de interacciones iónicas que podrían atenuar el efecto inhibitorio del sulfato, ya sea mediante competencia por sitios de adsorción o por la formación de especies menos activas electroquímicamente. En particular, en presencia de Ca^{2+} puede generarse CaSO_4 , una sal de baja solubilidad que tiende a precipitar, modificando la disponibilidad del ion sulfato libre en solución y su interacción directa con la superficie del electrodo.

Bajo este marco, se evaluó la estabilidad a 1 M KOH. La evolución del potencial durante 50 h para EN/NiFe-LDH en distintas especies iónicas se presenta en la Figura 9a, mientras que la Figura 9b resume el cambio de potencial neto ($\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$) para cada condición.

Como se observa en la Figura 9a, durante 50 h de operación continua no se aprecian variaciones abruptas de potencial, sino solo pequeñas perturbaciones atribuibles a la reposición de electrolito. En general, las curvas muestran una evolución estable en el tiempo, sin caídas pronunciadas ni aumentos que indiquen desactivación repentina del catalizador.

Complementariamente, en la Figura 9b se observa que el mayor incremento de voltaje corresponde al sistema con Ca^{2+} (~30 mV), seguido de Br^- (~25 mV) y la solución simulada (~25 mV). La muestra de agua de mar también presenta un aumento considerable (~23 mV). El sistema con SO_4^{2-} exhibe un incremento intermedio (~15 mV), coherente con su efecto moderado sobre la actividad. En contraste, el sistema conteniendo Mg^{2+} presenta el menor cambio (~9 mV), evidenciando su mejor desempeño relativo. Finalmente, la solución base muestra una leve disminución del potencial (-2.3 mV), indicando estabilidad o incluso una ligera activación superficial. En este contexto, un valor de ΔV positivo implica que el potencial de inicio de la REO aumentó tras el ensayo prolongado, lo que se asocia a una pérdida de eficiencia catalítica atribuida a la formación de depósitos pasivantes o al deterioro superficial del electrodo. Por el contrario, un ΔV negativo o cercano a cero sugiere buena estabilidad o incluso mejora superficial, como la exposición de nuevos sitios activos, lo cual es deseable para aplicaciones prolongadas de electrólisis.

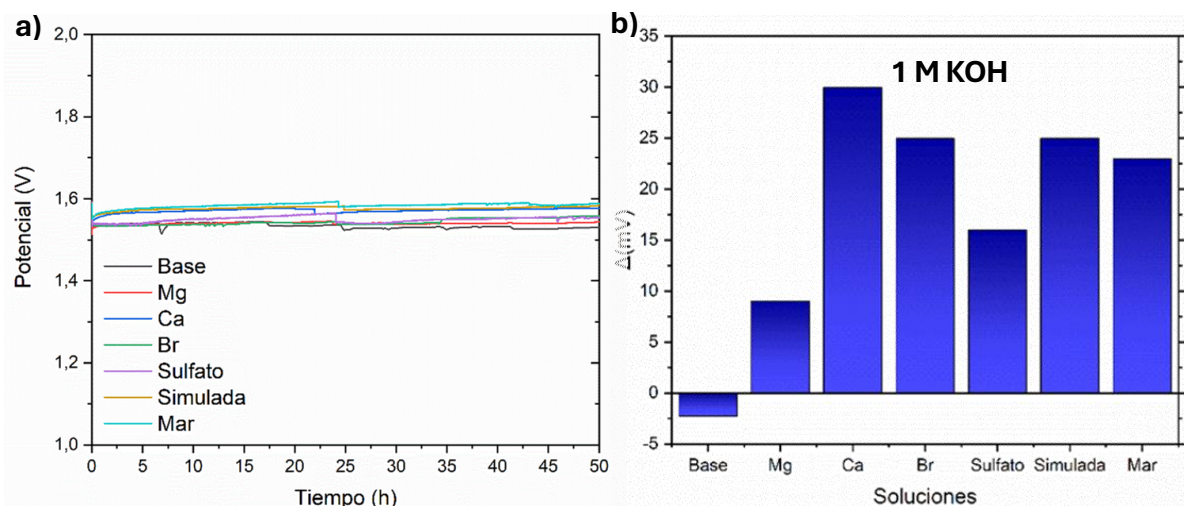


Figura 9. A) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 1 M KOH y diferentes iones. B) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica.

Los resultados electroquímicos muestran que la presencia de especies iónicas induce alteraciones detectables en la actividad y estabilidad del sistema EN/NiFe-LDH, con una magnitud fuertemente dependiente de la naturaleza del ion. En este contexto, el Ca^{2+} se identifica como la especie individual más perjudicial, mientras que Mg^{2+} y Br^- presentan efectos secundarios y SO_4^{2-} un impacto principalmente cinético. Esta jerarquía constituye la base para el análisis morfológico y composicional del material anódico desarrollado en la sección siguiente.

4.2.2 Análisis de los electrolitos

En este apartado se analizan las concentraciones de los principales iones presentes en las soluciones con 1 M KOH, comparando los valores teóricos calculados a partir de las masas iniciales de cada sal con los resultados experimentales obtenidos mediante ICP-OES. Se consideran tanto las soluciones decantadas como aquellas posteriores a los ensayos de estabilidad, con el objetivo de evaluar la variación en la concentración de cada ion bajo condiciones

alcalinas e identificar posibles procesos de precipitación, retención o pérdida iónica que afecten la disponibilidad del electrolito.

El Mg^{2+} experimenta una remoción prácticamente completa tras el pretratamiento en 1 M KOH, con una disminución cercana al 99 %, coherente con la muy baja solubilidad del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en medio alcalino. Si bien la concentración residual es superior a la prevista por equilibrio termodinámico ($K_{ps} \approx 5,6 \times 10^{-12}$), este comportamiento indica que el sistema no alcanza un equilibrio ideal y que una fracción de los precipitados permanece en suspensión tras la decantación. Posterior al ensayo de estabilidad se observa una disminución adicional, atribuible a precipitación adicional favorecida por la generación local de OH^- durante la electrólisis y/o a retención en la matriz del electrodo. Considerando el bajo contenido final de Mg^{2+} , no se espera una interacción significativa de este ion con la superficie del ánodo.

El Ca^{2+} también presenta una remoción parcial tras el pretratamiento en 1 M KOH, coherente con la precipitación esperable en medio alcalino. Durante el ensayo de estabilidad se registra una disminución adicional leve, lo que indica que una fracción del calcio permanece disponible en solución. Esta disponibilidad residual explica su mayor interacción con la superficie del electrodo y su impacto más marcado sobre el desempeño electroquímico observado a esta concentración de KOH.

En contraste, el contenido de S, determinado como azufre total, se mantiene prácticamente constante antes y después del ensayo, confirmando que el ion sulfato permanece mayoritariamente soluble y estable en 1 M KOH, sin evidencias de precipitación. De manera similar, el Cl^- no presenta pérdidas significativas, comportamiento coherente con su alta solubilidad en medio alcalino. Las variaciones menores detectadas para ambos aniones se asocian a adsorción superficial débil o a incertidumbres analíticas.

El análisis de la solución de agua de mar simulada en 1 M KOH muestra un comportamiento análogo (ver Anexo A figura A.6). El Mg^{2+} se mantiene en niveles muy bajos tras el pretratamiento y disminuye levemente tras el ensayo, descartándose una interacción relevante con el electrodo. El Ca^{2+} presenta una reducción adicional mínima durante la operación, indicando una concentración residual prácticamente estable, mientras que el sulfato permanece mayoritariamente soluble.

Respecto a los elementos metálicos del recubrimiento, el Fe se detecta únicamente en las soluciones post-ensayo, lo que se asocia a una disolución superficial mínima del recubrimiento EN/NiFe-LDH durante la electrólisis. La baja magnitud de las concentraciones medidas, junto con la ausencia de Ni en solución, indica que este proceso es acotado y no corresponde a una degradación estructural significativa del material activo. Por su parte, el Na^+ se mantiene prácticamente constante, mientras que el K^+ presenta una leve disminución; dado que este último corresponde al electrolito de soporte, su comportamiento se analiza con mayor detalle en la segunda etapa del estudio.

Las figuras comparativas teórico-experimental y los valores individuales por muestra, se presentan en el Anexo A (figuras A.5 – A.6), como información de respaldo que no modifica las tendencias discutidas en esta sección.

Para el agua de mar natural, antes de realizar cualquier tratamiento, se determinó su composición iónica mediante ICP-OES. Los valores promedio (mg/L) de K, S (determinado como S total), Na, Ca y Mg se presentan en la Tabla 5 y se utilizan únicamente como línea base para las comparaciones posteriores.

Tabla 5. Concentración de iones en la solución de agua de mar sin tratamiento.

Muestras	K (mg/L)	S (mg/L)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
MAR	563,75	947	9062,5	373	1280

Esta información se emplea como referencia para evaluar el efecto del pretratamiento alcalino y de la electrólisis sobre la composición iónica del agua de mar. A continuación, se analizan los resultados correspondientes al agua de mar natural ajustada a 1 M KOH.

Tras el pretratamiento con 1 M KOH, el Mg^{2+} se mantiene en niveles muy bajos y presenta una disminución adicional luego del ensayo de estabilidad, lo que descarta una interacción relevante de este ion con la superficie del electrodo bajo estas condiciones. El Ca^{2+} exhibe una disminución leve tras el pretratamiento y se mantiene prácticamente estable durante la operación, aunque su concentración residual es claramente mayor que en la solución de agua de mar simulada. Este comportamiento sugiere la presencia de efectos de matriz propios del agua de mar natural, que favorecen una mayor fracción de calcio disuelto en comparación con sistemas simulados.

En el caso del S, determinado como azufre total, la variación observada es mínima antes y después del ensayo, consistente con la alta solubilidad del ion sulfato en 1 M KOH y con la ausencia de procesos de precipitación relevantes. Este comportamiento es coherente con lo observado previamente en las soluciones individuales y en la solución simulada.

Respecto a los elementos metálicos del recubrimiento, el Fe se detecta únicamente en la etapa post-ensayo, lo que se asocia a una disolución superficial mínima del recubrimiento EN/NiFe-LDH durante la electrólisis. En el caso del agua de mar natural, la magnitud del Fe detectado es incluso menor que la observada en la solución simulada, lo que indica un desgaste aún más acotado

del material activo. La ausencia de Ni en solución respalda la buena estabilidad estructural del recubrimiento bajo estas condiciones.

Finalmente, el Na^+ se mantiene elevado y prácticamente constante, con valores superiores a los de la solución simulada, en concordancia con su alta concentración inicial en el agua de mar natural y su comportamiento químicamente inerte en el sistema. El K^+ presenta una disminución leve tras el ensayo, coherente con su rol como electrolito de soporte añadido y con lo observado en las demás condiciones evaluadas.

Los gráficos comparativos detallados de concentraciones iónicas antes y después del pretratamiento y del ensayo de estabilidad correspondientes al agua de mar natural en 1 M KOH se presentan en el Anexo A (Figura A.7), como información de respaldo que no modifica las tendencias discutidas en esta sección.

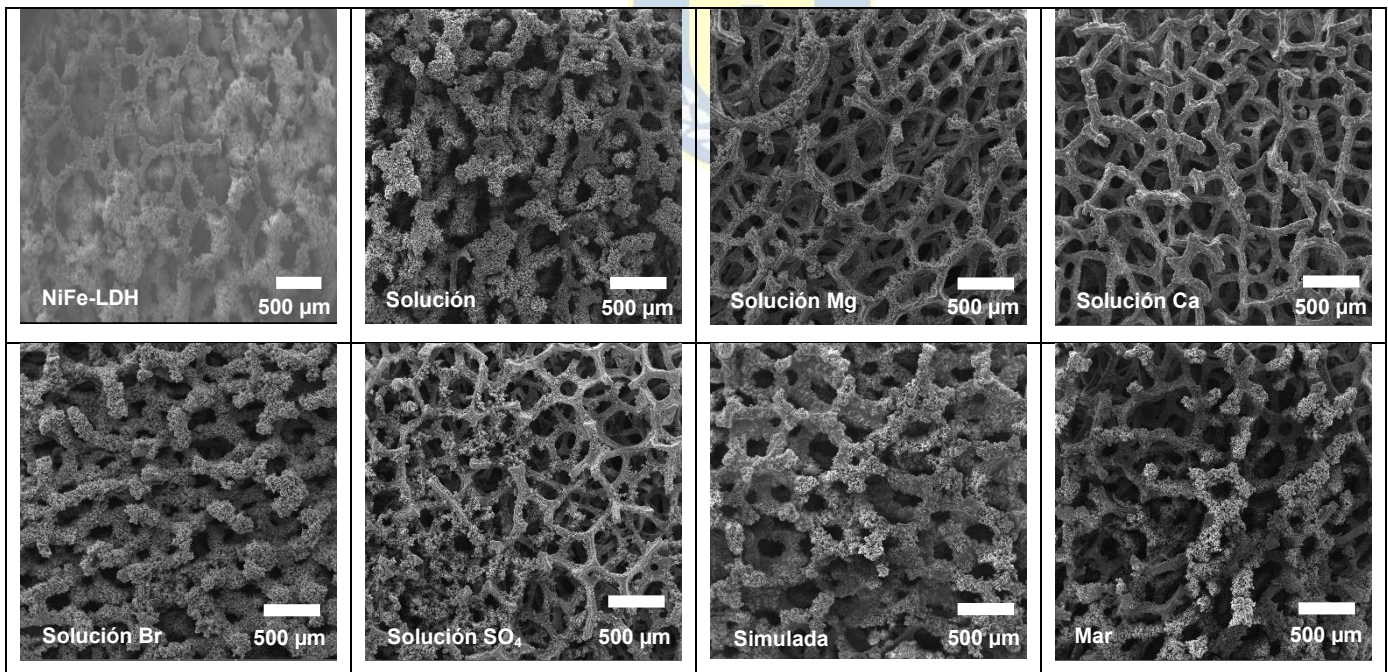
4.2.3 Análisis del material anódico

Para visualizar los efectos específicos de cada ion sobre la superficie de los electrodos EN/NiFe-LDH, se realizaron análisis mediante SEM-EDS. Se observan alteraciones morfológicas que varían según la especie iónica presente en el medio, desde superficies limpias y bien definidas hasta zonas con acumulación de depósitos, pérdida de uniformidad o evidencia de degradación estructural.

En la Figura 10 se presentan micrografías SEM de los electrodos EN/NiFe-LDH después del tratamiento electroquímico. Las imágenes superiores, obtenidas a una magnificación correspondiente a una escala de 500 μm , muestran la estructura general del sustrato de espuma de níquel y la distribución global del recubrimiento. Por su parte, las imágenes inferiores, a 20 μm , revelan en mayor detalle la morfología superficial del recubrimiento NiFe-LDH.

El electrodo sin ensayo muestra la morfología globular característica del NiFe-LDH, la cual se conserva en la solución base y en presencia de Mg^{2+} , evidenciando una alta estabilidad superficial. En contraste, la presencia de Ca^{2+} induce la formación de depósitos compactos localizados que cubren parcialmente el recubrimiento, reduciendo la porosidad visible. Los electrodos operados en soluciones con Br^- y SO_4^{2-} muestran modificaciones superficiales de menor magnitud, con conservación parcial de la morfología original.

En la solución simulada y en el agua de mar natural se observan las alteraciones más severas, caracterizadas por acumulaciones densas y estructuras fibrilares que enmascaran el recubrimiento NiFe-LDH. Estas observaciones indican que la acción combinada de múltiples especies iónicas genera un mayor grado de pasivación superficial, en concordancia con el deterioro electroquímico observado en estas condiciones.



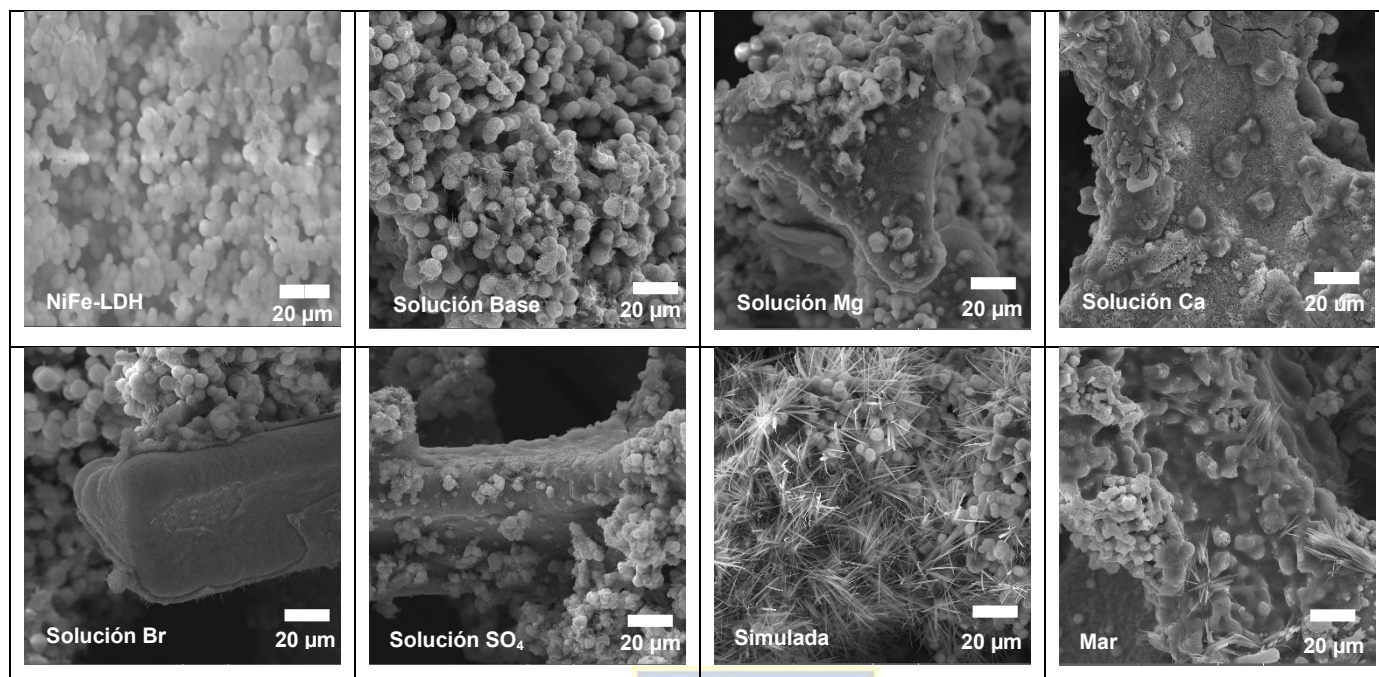


Figura 10. Imágenes SEM del EN/NiFe-LDH: recubrimiento sin ensayo y tras 50 h en distintas soluciones.

El mapeo elemental EDS de la muestra base (EN/NiFe-LDH en 1 M KOH) confirma una distribución homogénea de Ni, Fe y O sobre la superficie, sin evidencias de degradación del recubrimiento tras el ensayo de estabilidad. Las señales de K, Na y Cl se atribuyen a residuos del electrolito retenido y cristalizado durante el secado, sin formación de capas pasivas ni acumulaciones extensas. Estos resultados confirman que, en ausencia de especies interferentes, el recubrimiento NiFe-LDH mantiene su integridad estructural y electroquímica. El mapeo completo se presenta en el Anexo A (Figura A.11).

El análisis SEM-EDS del electrodo operado en presencia de Mg^{2+} muestra que el recubrimiento NiFe-LDH conserva su morfología globular característica, sin evidencias de formación de capas bloqueantes ni acumulaciones extensas. La señal de Mg es débil y localizada, consistente con depósitos superficiales puntuales, mientras que Ni y Fe se distribuyen homogéneamente sobre los glóbulos del recubrimiento. Este comportamiento confirma que el Mg^{2+} no genera

pasivación significativa y explica su bajo impacto sobre el potencial de inicio y la estabilidad electroquímica observada (ΔV reducido). El mapeo completo se presenta en el Anexo A (Figura A.12).

En la Figura 11 que corresponde al electrolito que contiene Ca^{2+} se aprecia un cambio morfológico marcado respecto de las condiciones previas; emergen agregados densos de apariencia cristalina distribuidos de forma heterogénea. Los mapas EDS muestran enriquecimiento localizado de Ca, con señal mínima en la matriz, esto indica deposición superficial selectiva que oculta el relieve del LDH. El Ni y Fe conservan una distribución amplia en la base, pero su intensidad disminuye en las zonas cubiertas por Ca, lo que evidencia bloqueo parcial de la superficie activa. El K aparece en zonas localizadas con buena intensidad, mientras que el Fe es más tenue y difuso. El Na y Cl tienden a co-localizar, compatibles con residuos de electrolito retenidos y cristalizados al secar. El O co-localiza tanto con las regiones ricas en Ni/Fe (oxihidróxidos del LDH) como con los depósitos de Ca; además, se observan partículas blancas donde aparece O pero no Ca, posiblemente como residuos salinos oxigenados lo que sugiere la presencia de especies oxigenadas residuales del electrolito, como hidróxidos o carbonatos alcalinos. La cobertura del calcio que se ve en SEM/EDS explica el deterioro electroquímico, se observa un mayor potencial de inicio para la REO y un ΔV elevado en 50 h, por lo tanto, la evidencia morfológica y elemental coincide con el rendimiento medido.

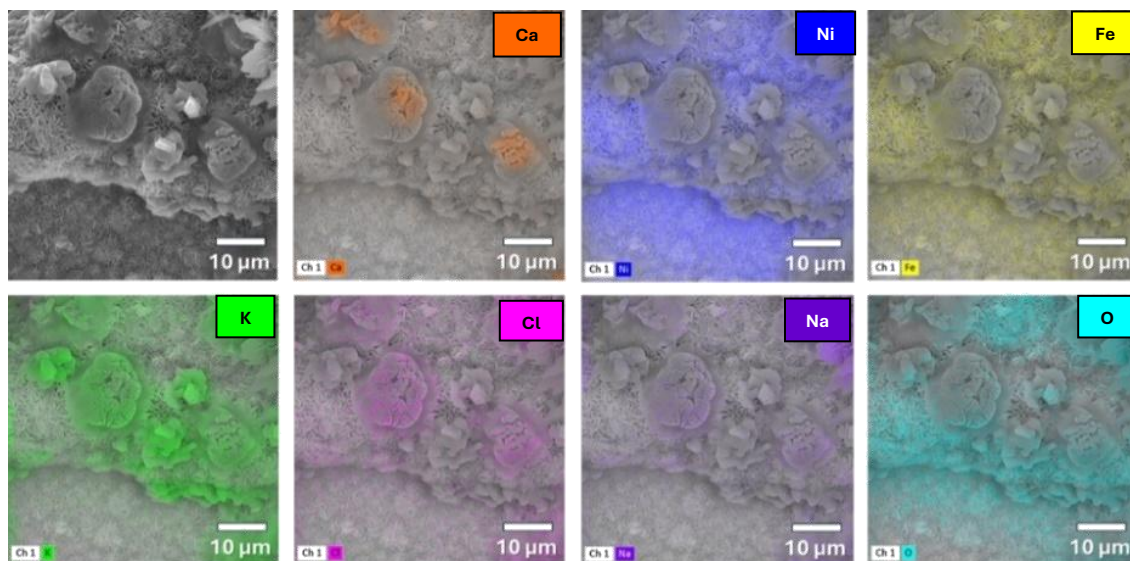


Figura 11. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución base 1 M KOH + CaCl₂.

En presencia de Br⁻ no se observan depósitos sólidos ni acumulaciones atribuibles a este anión. Sin embargo, el análisis SEM/EDS evidencia una pérdida parcial de Fe del recubrimiento NiFe-LDH y la desaparición de la morfología globular característica, lo que explica el aumento del sobrepotencial y el ΔV intermedio observado durante el ensayo de estabilidad. Este comportamiento indica una degradación moderada asociada al empobrecimiento del recubrimiento, más que a procesos de pasivación superficial. El mapeo completo se presenta en el Anexo A (Figura A.13).

En presencia de SO₄²⁻, el recubrimiento NiFe-LDH conserva en gran medida su morfología y la distribución de Ni/Fe se mantiene homogénea. La señal de S es tenue y dispersa, sin evidencias de depósitos sólidos; por tanto, el efecto observado se asocia principalmente a procesos interfaciales/adsorción, coherente con la menor pendiente en LSV y el ΔV reducido. El mapeo EDS se presenta en el Anexo A (Figura A.14).

La Figura 12 muestra el mapeo EDS del electrodo tras la prueba de estabilidad en la solución de agua de mar simulada. La superficie se encuentra densamente recubierta por estructuras fibrilares tipo aguja, que ocultan en gran medida la morfología original del recubrimiento. Esta formación particular puede atribuirse a la sinergia entre los múltiples iones presentes, especialmente por la co-localización de Na y O en estructuras aciculares, atribuibles a depósitos secundarios ricos en sodio formados bajo condiciones altamente alcalinas [39]. Estas estructuras bloquean los sitios activos del catalizador, lo que se correlaciona con la pérdida de eficiencia observada. Si bien Ni y Fe aún están presentes y distribuidos homogéneamente, el recubrimiento ha sido cubierto por depósitos secundarios que disminuyen su exposición efectiva. El Ca presenta señales localizadas, lo que sugiere la formación de precipitados, mientras que el Mg muestra una señal débil y dispersa, reflejando una interacción más limitada. El K y Cl se detectan nuevamente superpuestos en áreas específicas, compatibles con la presencia de residuos de KCl como en casos anteriores.

Por otro lado, el S y el Br aparecen con distribución uniforme y baja intensidad, sin formar acumulaciones visibles. Este escenario concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas de agua de mar simulada, ya que el potencial de inicio fue alto, lo que refleja una actividad catalítica reducida, el ΔV tras 50 h fue intermedio/alto, lo que indica una pérdida progresiva de estabilidad, además la formación de acículas de sodio y precipitados cálcicos observada en SEM/EDS producen un bloqueo parcial de sitios activos, elevando el sobrepotencial; los recubrimiento progresivo por depósitos secundarios producen el aumento de ΔV en el largo plazo. Los datos morfológicos y electroquímicos coinciden en señalar que la solución simulada genera una condición de pasivación superficial, donde la acción combinada de varios iones reduce la eficiencia y estabilidad del catalizador.

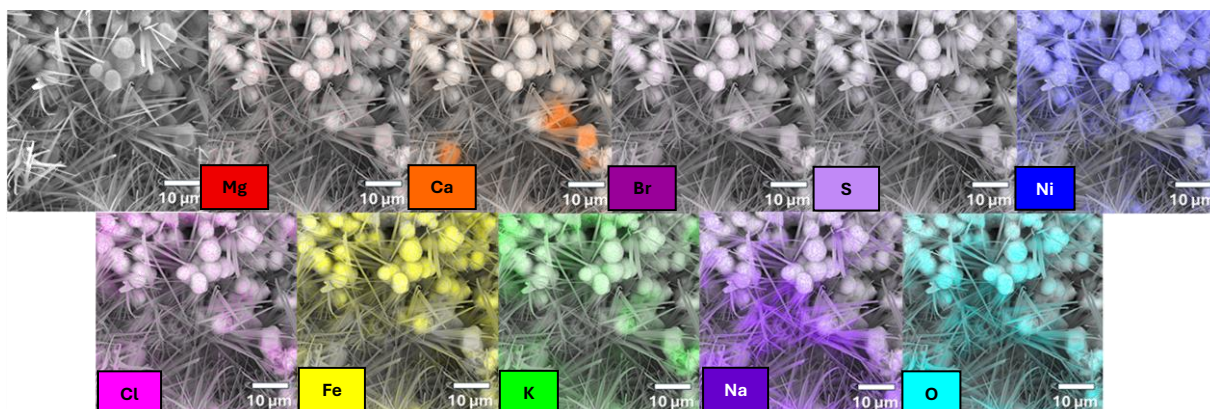


Figura 12. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución simulada 1 M KOH.

La Figura 13 muestra el mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en agua de mar natural pretratada con 1 M KOH. Morfológicamente, se observan estructuras laminares y fibrilares bien definidas, junto con formaciones compactas y esféricas distribuidas en distintas zonas, que corresponden al propio recubrimiento de NiFe-LDH, aún reconocible después de la electrólisis. El Ca presenta una señal intensa y localizada, indicando la formación de precipitados ricos en calcio, posiblemente Ca(OH)_2 . En contraste, el Mg muestra una señal tenue y difusa, confirmando su baja afinidad por formar productos adherentes. Ni, Fe y O se mantienen presentes, aunque parcialmente cubiertos por depósitos secundarios. En la muestra de agua de mar, el K y Cl aparecen ampliamente distribuidos y co-localizados, con mayor intensidad que en otras condiciones. Esto concuerda con lo reportado en la literatura, donde se señala que ambos iones tienden a cristalizar conjuntamente como KCl, particularmente durante la evaporación del electrolito residual retenido en los poros o sobre la superficie del electrodo [39]. Por tanto, la presencia de estos microcristales se interpreta principalmente como un efecto del secado posterior a la electrólisis, más que como un producto de reacción formado in situ.

Por otro lado, el S y Br muestran distribuciones irregulares, sin formar depósitos masivos, aunque evidenciando su retención superficial. Las estructuras aciculares continúan asociándose a zonas ricas en Na y O, lo que sugiere la presencia de compuestos de sodio, como óxidos o hidróxidos. Este escenario morfológico coincide con los resultados electroquímicos del agua de mar natural, un potencial de inicio que se encuentra entre los más altos, lo que indica pérdida de actividad inicial y un ΔV de 50 h elevado, reflejando una pérdida progresiva de estabilidad. La combinación de precipitados ricos en Ca y de estructuras aciculares asociadas a sodio explica este comportamiento. Estos depósitos ocultan parcialmente sitios activos, elevan el sobrepotencial y generan un bloqueo progresivo de la superficie, lo que se manifiesta en la evolución del ΔV . En conjunto, los ensayos morfológicos y electroquímicos muestran que el agua de mar natural constituye una de las condiciones más agresivas y complejas evaluadas, debido a la acción simultánea de múltiples especies iónicas.

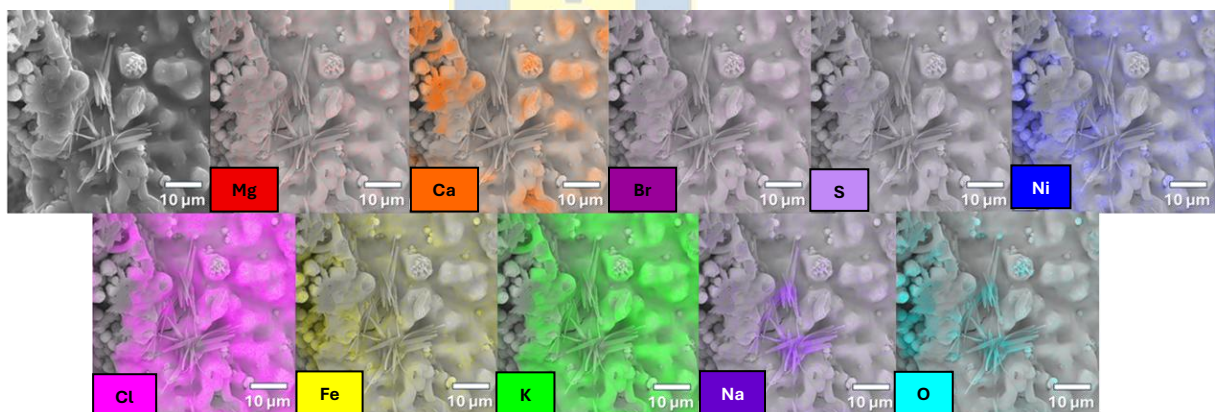


Figura 13. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución de agua de mar 1 M KOH.

Mientras que condiciones como la solución base y la presencia de Mg permitieron conservar una morfología limpia y estable, otras como la presencia de Ca, la solución simulada y la de agua de mar real promovieron la formación de depósitos

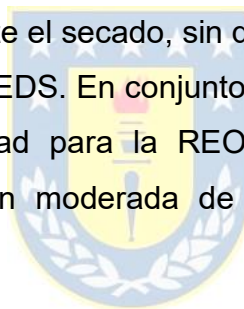
compactos o estructuras fibrilares que recubren parcialmente el catalizador. En particular, la co-localización recurrente de K y Cl, junto con la aparición de acículas asociadas a Na y O, evidencia la formación de depósitos secundarios sobre la superficie. Estas fases cristalinas adicionales, ajenas al recubrimiento original de NiFe-LDH, contribuyen a la pérdida de actividad electrocatalítica al bloquear parcialmente los sitios activos.

4.2.4 Conclusión primera parte

En condiciones de 1 M KOH, el sistema con Ca^{2+} presentó los mayores incrementos de ΔV (≈ 30 mV) y los sobrepotenciales más altos para la REO, en contraste con Mg^{2+} , que mostró variaciones inferiores a 10 mV.

En términos del comportamiento electroquímico, el Ca^{2+} se identifica como la especie iónica más perjudicial, ya que induce los mayores sobrepotenciales para la REO y un incremento significativo de ΔV durante los ensayos de estabilidad prolongada, lo que refleja una pérdida relevante de estabilidad del sistema. En contraste, el Mg^{2+} no genera efectos negativos apreciables ni en el potencial de inicio de la REO ni en la evolución de ΔV , por lo que puede considerarse un ion de baja interferencia bajo las condiciones evaluadas. Por su parte, los iones SO_4^{2-} y Br^- presentan comportamientos diferenciados en la etapa inicial, donde el Br^- muestra un potencial de inicio cercano al de la solución base, mientras que el SO_4^{2-} exhibe un mayor sobrepotencial; sin embargo, durante la operación ambos sistemas evidencian un aumento comparable de ΔV , indicando un efecto cinético que limita la estabilidad y conduce a un comportamiento final similar. Finalmente, tanto la solución simulada como el agua de mar natural presentan un desempeño intermedio a alto, aunque con una tendencia marcada a la pérdida de estabilidad asociada a la acción simultánea de múltiples especies iónicas y a la formación de depósitos secundarios que reducen progresivamente el área electroactiva [19].

Aunque todos los iones estaban presentes en la solución, no todos precipitaron ni se detectaron con la misma intensidad sobre la superficie anódica. El Mg^{2+} permaneció mayoritariamente en solución, presentando una señal superficial tenue, lo que es consistente con su escasa interferencia electroquímica. En contraste, el Ca^{2+} se detectó mediante señales intensas y localizadas en EDS, evidenciando la formación de depósitos ricos en calcio sobre la superficie, los cuales contribuyen a la obstrucción parcial de sitios activos [18]. Por su parte, K y Cl se detectan de manera co-localizada en microdepósitos discretos, cuya presencia se asocia principalmente a la cristalización del electrolito residual durante el secado posterior a la electrólisis, dada su alta solubilidad en el medio. Asimismo, Na y O co-localizan en formaciones aciculares, indicativas de especies ricas en sodio formadas durante el secado, sin que sea posible asignar una fase específica a partir del análisis EDS. En conjunto, estos depósitos no determinan de manera directa la actividad para la REO, pero contribuyen al bloqueo superficial y a una afectación moderada de la estabilidad, reflejada en la evolución del ΔV .



En condiciones con Ca^{2+} y en agua de mar simulada y natural, se observa una cobertura parcial del recubrimiento NiFe-LDH por formaciones compactas, lo que se refleja en una menor exposición superficial de Ni y Fe en el mapeo EDS y, en consecuencia, en una reducción del área catalítica accesible. En las soluciones con SO_4^{2-} y Br^- no se evidencian depósitos ni precipitados sobre la superficie anódica; sin embargo, se observan modificaciones morfológicas superficiales de baja magnitud, asociadas a un aumento progresivo de ΔV durante la operación, atribuible principalmente a efectos cinéticos e interfaciales desfavorables más que a un bloqueo físico de sitios activos. En contraste, la solución simulada y el agua de mar natural generan modificaciones superficiales más complejas, de tipo fibrilar, laminar y compacto, vinculadas a la acción simultánea de múltiples

especies iónicas y a la presencia de depósitos ricos en Ca, Na y O, lo que reduce la exposición efectiva del NiFe-LDH y se traduce en un mayor sobrepotencial y un ΔV elevado [19]. En este contexto, el Ca^{2+} se identifica como la especie iónica más agresiva, mientras que el Mg^{2+} presenta una interferencia mínima, y los iones SO_4^{2-} y Br^- afectan el desempeño principalmente a través de mecanismos cinéticos e interfaciales. La acción combinada de especies en el agua simulada y el agua de mar natural genera recubrimientos secundarios complejos que comprometen la estabilidad electroquímica del sistema. Sobre esta base, la segunda parte del estudio aborda estrategias de mitigación y desempeño bajo condiciones de mayor alcalinidad, orientadas a reducir el impacto del Ca^{2+} y limitar la formación de depósitos secundarios.

Si bien no se identifican estudios en la literatura que reproduzcan exactamente las condiciones experimentales evaluadas en esta primera parte del trabajo (1 M KOH y análisis iónico individual), las tendencias observadas son coherentes con investigaciones previas sobre electrólisis de agua de mar real o simulada bajo condiciones alcalinas [19]. En particular, se ha reportado que la presencia de Ca^{2+} constituye uno de los principales factores de degradación anódica, debido a la formación de depósitos superficiales que incrementan el sobrepotencial y reducen la estabilidad durante la operación prolongada, mientras que el Mg^{2+} presenta un impacto significativamente menor en comparación con el Ca^{2+} bajo condiciones alcalinas [18]. Asimismo, trabajos que incorporan etapas de alcalinización y precipitación previa mediante adición de KOH describen una mejora en la estabilidad del ánodo al mitigar la acción de cationes alcalinotérreos, lo que refuerza la interpretación de que el comportamiento observado a 1 M KOH corresponde a un escenario de mayor susceptibilidad a la interferencia iónica, particularmente asociada al Ca^{2+} . Estas similitudes indican que los mecanismos identificados en esta primera etapa se encuentran en línea con las tendencias generales reportadas para la electrólisis de agua de mar.

4.3 Segunda parte: efecto de la alcalinidad en eficiencia y estabilidad del EN/NiFe-LDH

Considerando que en la primera etapa experimental se identificó al Ca^{2+} como el ion con mayor impacto negativo sobre el desempeño de los electrodos EN/NiFe-LDH, la segunda parte de este estudio se orienta a evaluar cómo la variación de la alcalinidad del medio influye en su comportamiento y en la interacción con el resto de las especies iónicas presentes. El objetivo principal es determinar si el aumento de la concentración alcalina favorece la precipitación del calcio en solución, reduciendo así su acumulación sobre la superficie del electrodo y, por ende, su efecto perjudicial. Para ello, se repiten los ensayos electroquímicos, de estabilidad, análisis composicional y caracterización morfológica en condiciones equivalentes a las de la primera etapa, incorporando como variable el incremento de la molaridad de KOH. Aunque el énfasis se coloca en el Ca^{2+} por ser el ion más crítico, también se analizan las respuestas de Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- , la solución simulada y el agua de mar natural, con el fin de evaluar tendencias generales y posibles sinergias o antagonismos entre iones bajo condiciones más alcalinas.

En medio alcalino, la reacción de evolución de oxígeno (REO) ocurre a través de una secuencia de etapas elementales que involucran la adsorción y desprotonación progresiva de especies hidroxilo sobre la superficie del catalizador. De forma general, el mecanismo puede describirse mediante la formación sucesiva de intermediarios adsorbidos ($^*\text{OH}$, $^*\text{O}$ y $^*\text{OOH}$), donde en cada una de las etapas participa directamente el ion OH^- como reactivo o facilitador de la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. Si bien el potencial de equilibrio de la REO está determinado por consideraciones termodinámicas y no depende directamente de la concentración de OH^- , la cinética del proceso sí se ve fuertemente influenciada por su disponibilidad, ya que controla la velocidad de formación de los intermediarios y las barreras de activación asociadas.

Por lo tanto, el aumento de la alcalinidad del electrolito puede reducir las limitaciones cinéticas de la REO, favorecer un inicio de la REO a menores sobrepotenciales y mejorar la estabilidad operativa del sistema, sin modificar el potencial termodinámico de equilibrio. Sobre esta base, a continuación se presentan los resultados electroquímicos obtenidos al incrementar la concentración de KOH, analizando su efecto sobre la eficiencia catalítica y la estabilidad de los electrodos EN/NiFe-LDH en presencia de distintas especies iónicas.

4.3.1 Ensayos electroquímicos

Los resultados del ensayo de impedancia electroquímica (EIS): Se representan mediante diagramas de Nyquist correspondientes a las soluciones base empleadas en los ensayos de electrólisis (Anexo A, Figuras A.2, A.3, A.4). A partir del primer punto de intersección del semicírculo con el eje real se estimaron los valores de R_s , utilizados para la corrección de la caída óhmica según la ecuación 4, compensando el 50 % de R_s en cada caso.

Solución base 3 M KOH: $R_s = 1,036 \Omega$

Valor de compensación aplicado = **0,518 Ω .**

Solución base 5 M KOH: $R_s = 0,8146 \Omega$

Valor de compensación aplicado = **0,407 Ω .**

Solución base 7 M KOH: $R_s = 0,8161 \Omega$

Valor de compensación aplicado = **0,408 Ω .**

Estos valores reflejan una disminución progresiva de la resistencia de la solución con el aumento de la concentración del electrolito, hasta alcanzar un punto de estabilidad a altas concentraciones (>5 M).

La Figura 14 muestra las curvas de LSV corregidas para el sistema EN/NiFe-LDH en soluciones base (NaCl + KOH) y en presencia de diferentes especies iónicas (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Br^- y SO_4^{2-}), además de la solución simulada y el agua de mar

natural. En todos los casos se aplicó una corrección óhmica correspondiente al 50 % del valor de la resistencia de solución (R_s), determinada a partir del análisis de impedancia electroquímica.

En general, al aumentar la concentración de KOH, se observa una disminución del sobrepotencial requerido para alcanzar una determinada densidad de corriente. Si bien este comportamiento se manifiesta como un desplazamiento del potencial de inicio hacia valores aparentemente más bajos, es importante destacar que los potenciales se encuentran expresados en la escala ERH, la cual incorpora explícitamente el efecto del pH. Por lo tanto, este desplazamiento no debe interpretarse como una variación del potencial termodinámico de la REO, sino como una mejora de carácter cinético.

En medios más alcalinos, la mayor disponibilidad de especies OH^- y la mejora en la conductividad del electrolito favorecen las etapas elementales del mecanismo de la REO, reduciendo las barreras cinéticas asociadas a la formación de intermediarios adsorbidos. En consecuencia, a mayores densidades de corriente se observa un menor potencial requerido para sostener la reacción. No obstante, este efecto tiende a estabilizarse a altas concentraciones de KOH, donde la conductividad del medio alcanza un límite práctico y los beneficios cinéticos adicionales se vuelven marginales.

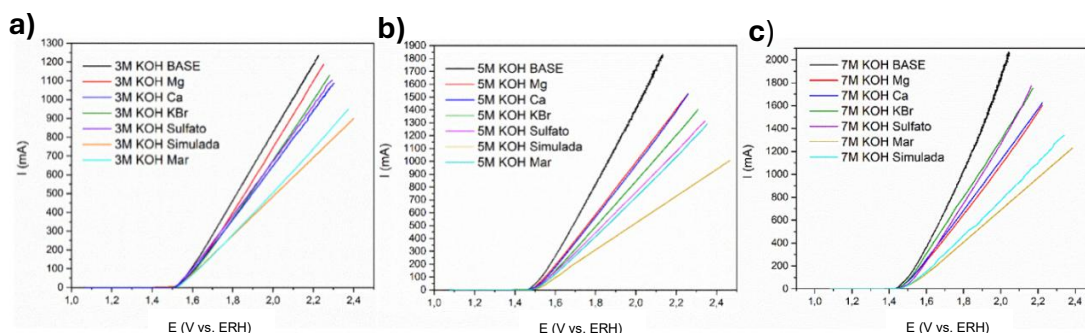


Figura 14. a) Curvas de voltametría cíclica registradas en soluciones con 3 M KOH bajo distintas composiciones iónicas. b) Curvas de voltametría cíclica registradas en

soluciones con 5 M KOH bajo distintas composiciones iónicas. c) Curvas de voltametría cíclica registradas en soluciones con 7 M de KOH bajo distintas composiciones iónicas.

En condiciones de 3 M KOH (Tabla 6), el sistema exhibe una mejora global respecto a 1 M, reflejada principalmente en una disminución del sobrepotencial requerido para sostener la REO y en una respuesta anódica más favorable, consistente con una cinética de reacción mejorada bajo mayor alcalinidad. Dentro de este conjunto, la solución base presenta el mejor desempeño, con un potencial característico de 1,511 V vs ERH y una pendiente anódica más pronunciada en comparación con el resto de las soluciones evaluadas. La adición de MgCl_2 no produce cambios marcados en la respuesta electroquímica respecto a la solución base, observándose un comportamiento comparable dentro del conjunto de curvas, lo que sugiere que el Mg^{2+} no interfiere de manera significativa con la actividad catalítica bajo estas condiciones.

Por su parte, las soluciones con CaCl_2 , KBr y Na_2SO_4 presentan una respuesta electroquímica similar a la de la solución base en términos del potencial característico de activación, lo que indica que el efecto inhibitor observado a menor alcalinidad se atenúa en medios más alcalinos, principalmente por efectos cinéticos. En contraste, las soluciones simuladas y de agua de mar natural muestran una respuesta más limitada, atribuida a una mayor resistencia global del sistema y a la acción simultánea de múltiples especies iónicas, aun cuando su desempeño resulta superior al observado a 1 M KOH.

Tabla 6. *Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 3 M KOH.*

Solución	Potencial de inicio (V vs ERH)	Pendiente
Base (NaCl + KOH)	1,5115	1762 mA/V
Base + MgCl_2	1,5046	1662 mA/V
Base + KBr	1,5085	1494 mA/V

Base + CaCl_2	1,5117	1442 mA/V
Base + Na_2SO_4	1,5076	1464 mA/V
Simulada	1,5378	1010 mA/V
Agua de mar	1,5330	1128 mA/V

En la Tabla 7 se presentan los potenciales característicos y las pendientes obtenidas para las soluciones con 5 M KOH. La solución base mantiene el mejor desempeño del conjunto, evidenciado por el menor potencial requerido para la activación de la REO y la mayor pendiente anódica, lo que indica una respuesta cinética más favorable. La adición de MgCl_2 y CaCl_2 genera desplazamientos mínimos del potencial característico respecto a la solución base; sin embargo, ambas condiciones presentan pendientes menores y una respuesta de corriente ligeramente reducida, lo que refleja un desempeño electroquímico inferior al de la solución base, aunque sin un efecto inhibitor marcado sobre la activación de la REO bajo estas condiciones.

Por su parte, las soluciones con KBr y Na_2SO_4 exhiben pendientes más moderadas, traduciéndose en una respuesta de corriente menos pronunciada en comparación con la solución base. La solución simulada presenta las pendientes más bajas del conjunto, junto con los mayores potenciales característicos, lo que refleja la respuesta electroquímica más limitada a 5 M KOH. En el caso del agua de mar natural, si bien el potencial característico es igualmente elevado, las pendientes resultan comparables a las observadas en la solución con Na_2SO_4 , indicando un desempeño inferior al de la solución base, aunque menos restringido que el de la solución simulada.

En conjunto, la condición de 5 M KOH representa un compromiso favorable entre actividad electroquímica y estabilidad, en el cual el aumento de la alcalinidad mejora la conductividad del sistema y atenúa los efectos inhibidores observados

a menor concentración, sin introducir penalizaciones significativas en la respuesta cinética del electrocatalizador.

Tabla 7. *Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 5 M KOH.*

Solución	Potencial de inicio (V vs ERH)	Pendiente
Base (NaCl + KOH)	1,4838	2826 mA/V
Base + MgCl ₂	1,4926	1997 mA/V
Base + CaCl ₂	1,4992	1985 mA/V
Base + KBr	1,5046	1745 mA/V
Base + Na ₂ SO ₄	1,5088	1557 mA/V
Simulada	1,5200	1060 mA/V
Agua de mar	1,5163	1542 mA/V

La Tabla 8 presenta los potenciales característicos y las pendientes obtenidas para las soluciones con 7 M KOH. En comparación con 5 M, se observa una leve disminución del sobrepotencial requerido para sostener la REO en la mayoría de las condiciones evaluadas, lo que indica una mejora cinética marginal bajo medios altamente alcalinos. La solución base mantiene el mejor desempeño electroquímico del conjunto, con el menor potencial requerido y la mayor pendiente anódica. Las soluciones con KBr y Na₂SO₄ exhiben respuestas anódicas relativamente elevadas, con pendientes cercanas entre sí y menores que la base, mientras que las condiciones con CaCl₂ y MgCl₂ presentan pendientes intermedias.

En contraste, la solución simulada y el agua de mar natural muestran las pendientes más bajas y los mayores potenciales característicos, reflejando una respuesta electroquímica más limitada bajo estas condiciones. En conjunto, si

bien el aumento de la alcalinidad a 7 M permite reducir ligeramente el sobrepotencial requerido para la REO, no se observa una mejora cinética uniforme ni sustancial para todas las soluciones evaluadas.

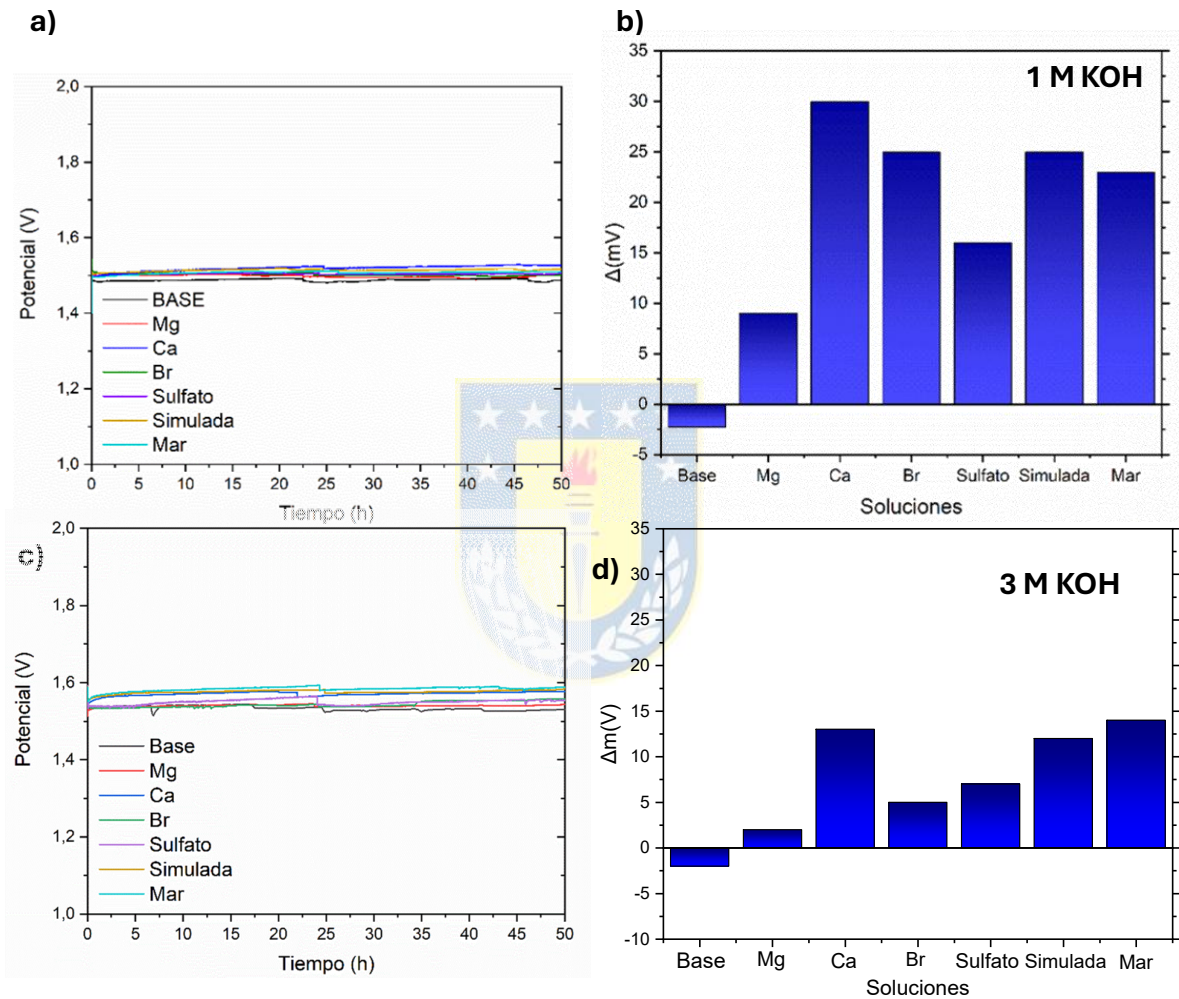
El incremento adicional de la concentración de KOH conduce únicamente a una reducción marginal del sobrepotencial, sin traducirse en una mejora significativa de la actividad o la estabilidad del sistema. Adicionalmente, la resistencia de solución permanece prácticamente constante (0,816 Ω en 7 M frente a 0,815 Ω en 5 M), lo que indica que el aumento de la alcalinidad no aporta beneficios adicionales en términos de conductividad. En este contexto, concentraciones superiores a 5 M KOH no resultan recomendables, ya que incrementan la agresividad del medio y los costos operacionales sin ofrecer mejoras electroquímicas proporcionales.

Tabla 8. Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno en soluciones con 7 M KOH.

Solución	Potencial de inicio (V vs ERH)	Pendiente
Base (NaCl + KOH)	1,4561	3498 mA/V
Base + MgCl ₂	1,4707	2102 mA/V
Base + KBr	1,4655	2473 mA/V
Base + CaCl ₂	1,4686	2172 mA/V
Base + Na ₂ SO ₄	1,4936	2530 mA/V
Simulada	1,4968	1380 mA/V
Agua de mar	1,5025	1568 mA/V

La Figura 15 muestra la evolución del potencial durante 50 h de electrólisis continua para los electrodos EN/NiFe-LDH en soluciones con distintas composiciones iónicas bajo concentraciones de 3 M y 5 M KOH. En todos los casos, se observa que el aumento de la alcalinidad mejora significativamente la

estabilidad del sistema frente a las condiciones de 1 M, evidenciado por pendientes más suaves y menores variaciones de potencial (ΔV), lo que indica una mitigación de los procesos de degradación superficial, incluso en presencia de iones interferentes.



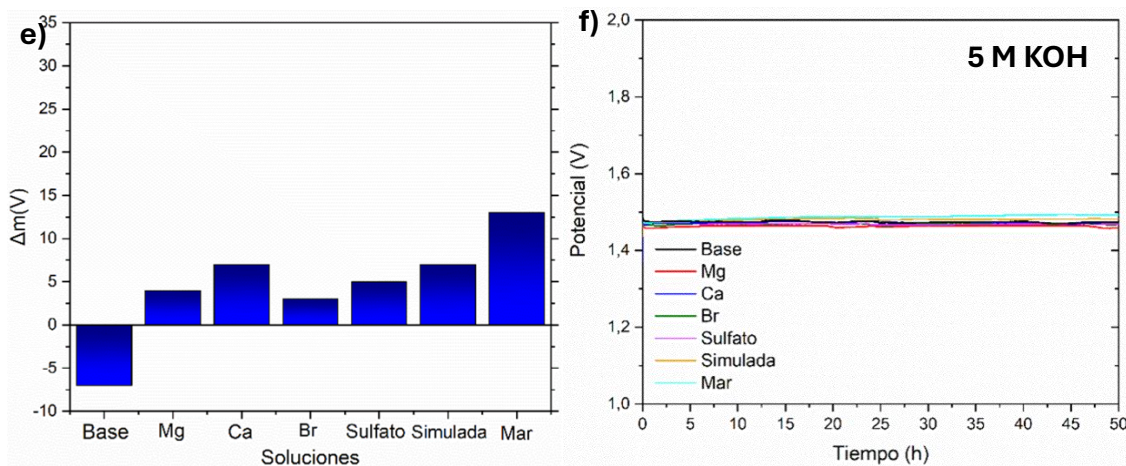
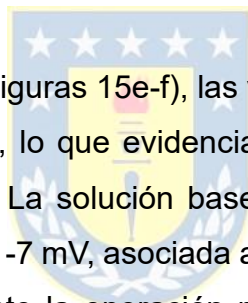


Figura 15. a) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 1 M KOH y diferentes iones. b) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 1 M KOH. c) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 3 M KOH y diferentes iones. d) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 3 M KOH. e) Evolución del potencial durante 50 horas en soluciones con 5 M KOH y diferentes iones. f) Cambio de potencial (ΔV) entre el inicio y el final de las pruebas de estabilidad para cada condición iónica en 5 M KOH.

En 3 M KOH, las curvas de potencial se mantienen notablemente estables durante el ensayo, con variaciones inferiores a 30 mV en todas las condiciones evaluadas (Figura 15c-d), valor que corresponde al máximo incremento observado para Ca^{2+} en 1 M KOH. Las soluciones base (~ -2 mV) y con Mg^{2+} (~ 2 mV) muestran el mejor desempeño, con perfiles prácticamente planos y variaciones mínimas de ΔV , confirmando que estas condiciones no generan acumulaciones perjudiciales ni una pérdida significativa de actividad catalítica. El sistema con Ca^{2+} , si bien continúa presentando uno de los incrementos más elevados (~ 13 mV), exhibe una reducción superior al 50 % respecto a la condición de 1 M, lo que evidencia que el aumento de la alcalinidad atenúa de manera significativa su efecto desestabilizador sobre la superficie del recubrimiento. En cuanto a los aniones, Br^- (~ 5 mV) y SO_4^{2-} (~ 7 mV) muestran respuestas estables, con incrementos reducidos de ΔV , reflejando una clara disminución de su impacto negativo en comparación con condiciones de menor alcalinidad. Por su parte, la

solución simulada (~ 12 mV) presenta una disminución notoria respecto a 1 M, mientras que la solución de agua de mar (~ 14 mV) mantiene un incremento mayor, aunque también inferior al observado a menor concentración, con una evolución temporal del potencial más suave. En conjunto, estos resultados indican que la mayor concentración de OH^- atenúa los efectos combinados de las especies iónicas sobre la superficie del catalizador.

Los resultados a 3 M KOH reflejan así una mejora general en la resistencia electroquímica del sistema, donde Mg^{2+} se confirma como la especie más compatible con el recubrimiento, mientras que Ca^{2+} y la solución de agua de mar continúan mostrando un efecto desestabilizador leve, pero claramente mitigado respecto a 1 M.



En condiciones de 5 M KOH (Figuras 15e-f), las variaciones de potencial son, en general, menores que en 3 M, lo que evidencia un comportamiento altamente estable del sistema catalítico. La solución base presenta una disminución del potencial de aproximadamente -7 mV, asociada a una activación progresiva de la superficie del NiFe-LDH durante la operación prolongada. Las soluciones con Mg^{2+} (~ 4 mV), Br^- (~ 3 mV) y SO_4^{2-} (~ 5 mV) exhiben incrementos muy bajos de ΔV , reflejando un desempeño estable y la ausencia de efectos desestabilizadores relevantes sobre la superficie activa. Por su parte, las condiciones con Ca^{2+} (~ 7 mV) y la solución simulada (~ 7 mV) muestran variaciones moderadas, aunque significativamente menores que las registradas a concentraciones más bajas de KOH. Finalmente, la solución de agua de mar presenta la mayor variación de potencial (~ 13 mV), valor comparable al observado en 3 M, pero considerablemente inferior al registrado en 1 M, confirmando que el aumento de la alcalinidad mejora de manera sustancial la estabilidad del sistema incluso en medios multicomponente.

El análisis comparativo entre 3 M y 5 M KOH confirma que un aumento en la alcalinidad fortalece significativamente la durabilidad electroquímica del sistema EN/NiFe-LDH, ya que reduce de manera evidente las variaciones de potencial y atenúa la interferencia de especies como el Ca^{2+} . Sin embargo, el paso de 5 M a 7 M KOH solo aporta mejoras marginales, aunque el potencial de inicio disminuye levemente, y la cinética no muestra avances proporcionales. Esto implica que, más allá de 5 M, el sistema entra en un régimen de rendimiento prácticamente saturado, donde el incremento de alcalinidad no compensa el mayor costo operativo ni el aumento en la corrosividad del medio. En consecuencia, 5 M KOH se identifica como la concentración óptima, al ofrecer el mejor equilibrio entre eficiencia, estabilidad y viabilidad práctica.

4.3.2 Análisis de los electrolitos (3 M y 5 M KOH)

En esta sección se analizan las concentraciones de los principales iones presentes en soluciones con 3 M y 5 M KOH, comparando los valores teóricos calculados a partir de las masas iniciales con los resultados experimentales obtenidos mediante ICP-OES. Se consideran tanto las soluciones decantadas como aquellas posteriores a los ensayos de estabilidad, con el objetivo de evaluar la variación y permanencia de las especies iónicas bajo condiciones de mayor alcalinidad y su relación con los procesos de precipitación y estabilidad observados.

En términos generales, el incremento de la concentración de KOH intensifica la precipitación de cationes poco solubles, particularmente Mg^{2+} y Ca^{2+} , en concordancia con sus bajos productos de solubilidad. En ambos casos, las concentraciones residuales tras la decantación y posteriores a la prueba de estabilidad son sistemáticamente menores en 5 M que en 3 M y 1 M KOH, lo que confirma que la mayor disponibilidad de OH^- favorece su remoción desde el volumen de la solución. Esta disminución progresiva reduce su fracción soluble

y, por ende, su potencial interacción con la superficie del electrodo, lo que explica la mejora observada en la estabilidad electroquímica del sistema a mayores concentraciones de KOH.

El contenido de S, determinado como azufre total, permanece prácticamente constante entre las soluciones decantadas y aquellas posteriores al ensayo en todo el rango de alcalinidad estudiado. Este comportamiento confirma que el ion sulfato permanece mayoritariamente soluble en medios fuertemente alcalinos, sin evidencias de precipitación, y que las variaciones menores detectadas se asocian a adsorción superficial débil o a incertidumbres analíticas. De manera análoga, las concentraciones de Cl^- no presentan cambios significativos, confirmando su alta estabilidad y solubilidad en el medio alcalino.

Al analizar específicamente la solución de agua de mar simulada, se observa un comportamiento coherente con las tendencias generales descritas. El Mg^{2+} se mantiene en niveles muy bajos tras la decantación y disminuye levemente tras el ensayo de estabilidad, mientras que el Ca^{2+} presenta una reducción progresiva con el aumento de la alcalinidad. Los iones SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ permanecen mayoritariamente en solución, sin evidencias de remoción volumétrica significativa. El Fe se detecta únicamente en las soluciones post-ensayo, con concentraciones del mismo orden de magnitud en 1 M, 3 M y 5 M KOH, lo que se asocia a una disolución superficial leve del recubrimiento EN/NiFe-LDH durante la electrólisis.

El análisis del agua de mar natural en 3 M y 5 M KOH muestra que la etapa de decantación constituye el mecanismo principal de remoción de Mg^{2+} y Ca^{2+} , mientras que la electrólisis genera solo una disminución adicional menor. En particular, las concentraciones finales de ambos cationes son inferiores en 5 M respecto a 3 M, confirmando nuevamente el efecto beneficioso de la mayor alcalinidad. Los iones SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ permanecen mayoritariamente solubles,

sin evidencias de precipitación masiva. El Fe se detecta únicamente tras el ensayo, en concentraciones bajas ($\approx 13\text{-}16 \text{ mg L}^{-1}$), atribuibles a una disolución superficial acotada del recubrimiento, sin indicios de degradación estructural significativa ni de pérdida relevante de estabilidad del catalizador.

Estos resultados confirman que la decantación en medio altamente alcalino es la etapa determinante en la remoción de Mg^{2+} y Ca^{2+} , mientras que los aniones mayoritarios y los cationes alcalinos permanecen esencialmente inalterados en solución. Las formaciones observadas por SEM se interpretan como depósitos superficiales locales asociados principalmente al secado del electrolito residual, sin reflejar cambios relevantes en la composición iónica global. La detección limitada de Fe post-ensayo es coherente con las variaciones moderadas de ΔV observadas durante las pruebas de estabilidad y respalda la adecuada estabilidad electroquímica del sistema incluso a altas concentraciones de KOH.

Las comparaciones detalladas de concentraciones iónicas antes y después de la decantación y de los ensayos de estabilidad para las soluciones individuales, la solución simulada y el agua de mar natural en 3 M y 5 M KOH se presentan en el Anexo A (Figuras A.8 - A.10) como información de respaldo que no modifica las tendencias discutidas en esta sección.

4.3.3 Análisis del material anódico (3 M y 5 M KOH)

En la Figura 16 se observa que la morfología del recubrimiento NiFe-LDH depende tanto de la alcalinidad del medio como de la especie iónica presente. A 3 M KOH, el comportamiento es marcadamente dependiente del electrolito. En el electrodo expuesto a la solución base se distinguen cúmulos esféricos característicos del NiFe-LDH distribuidos sobre la superficie, lo que indica una adecuada conservación del recubrimiento tras el ensayo. De forma similar, en la solución con Br^- las esferas del LDH son identificables, aunque acompañadas de partículas adheridas de manera heterogénea, manteniéndose la identidad

morfológica del recubrimiento. En la muestra de agua de mar también se observan regiones donde las esferas del NiFe-LDH permanecen distinguibles, si bien aparecen parcialmente cubiertas por depósitos secundarios.

En contraste, en las soluciones con Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} y en la solución simulada, a 3 M KOH no se distinguen claramente las esferas características del LDH. En estas condiciones, la superficie se observa recubierta por capas o acumulaciones compactas e irregulares que enmascaran la morfología original del recubrimiento, evidenciando una mayor afectación superficial bajo esta alcalinidad intermedia, asociada principalmente a recubrimientos secundarios más que a una pérdida completa del material activo. Al aumentar la alcalinidad a 5 M KOH, todas las condiciones muestran de forma consistente la presencia de cúmulos esféricos del recubrimiento NiFe-LDH, los cuales se observan en mayor cantidad y con mejor definición que en 3 M KOH. Este comportamiento indica una mayor estabilidad morfológica y una mejor preservación del recubrimiento a mayor concentración de OH^- . En la solución base, las esferas aparecen densamente distribuidas, coexistiendo con residuos superficiales atribuibles al electrolito concentrado. En presencia de Mg^{2+} y Ca^{2+} , las esferas del LDH continúan siendo claramente identificables, aunque acompañadas de depósitos compactos y zonas parcialmente cubiertas por material del electrolito, siendo este efecto más marcado en el caso del Ca^{2+} . En las soluciones con SO_4^{2-} y Br^- , el recubrimiento esférico del NiFe-LDH se mantiene visible y relativamente homogéneo, con una cobertura superficial más continua que en 3 M KOH, pero sin pérdida de la identidad morfológica del LDH. La solución simulada presenta aglomeraciones extensas y depósitos adicionales; no obstante, las esferas del NiFe-LDH siguen siendo distinguibles sobre la superficie. En el caso del agua de mar, además de los cúmulos esféricos del LDH, se observan estructuras espinosas asociadas a depósitos ricos en sodio, junto con una cobertura heterogénea que no conduce al colapso completo del recubrimiento.

La comparación entre 3 M y 5 M KOH indica que el aumento de la alcalinidad favorece la reaparición, definición y preservación del recubrimiento esférico de NiFe-LDH, reduciendo el enmascaramiento observado a 3 M KOH y mejorando la estabilidad morfológica incluso en presencia de múltiples especies iónicas, en concordancia con el comportamiento electroquímico observado.

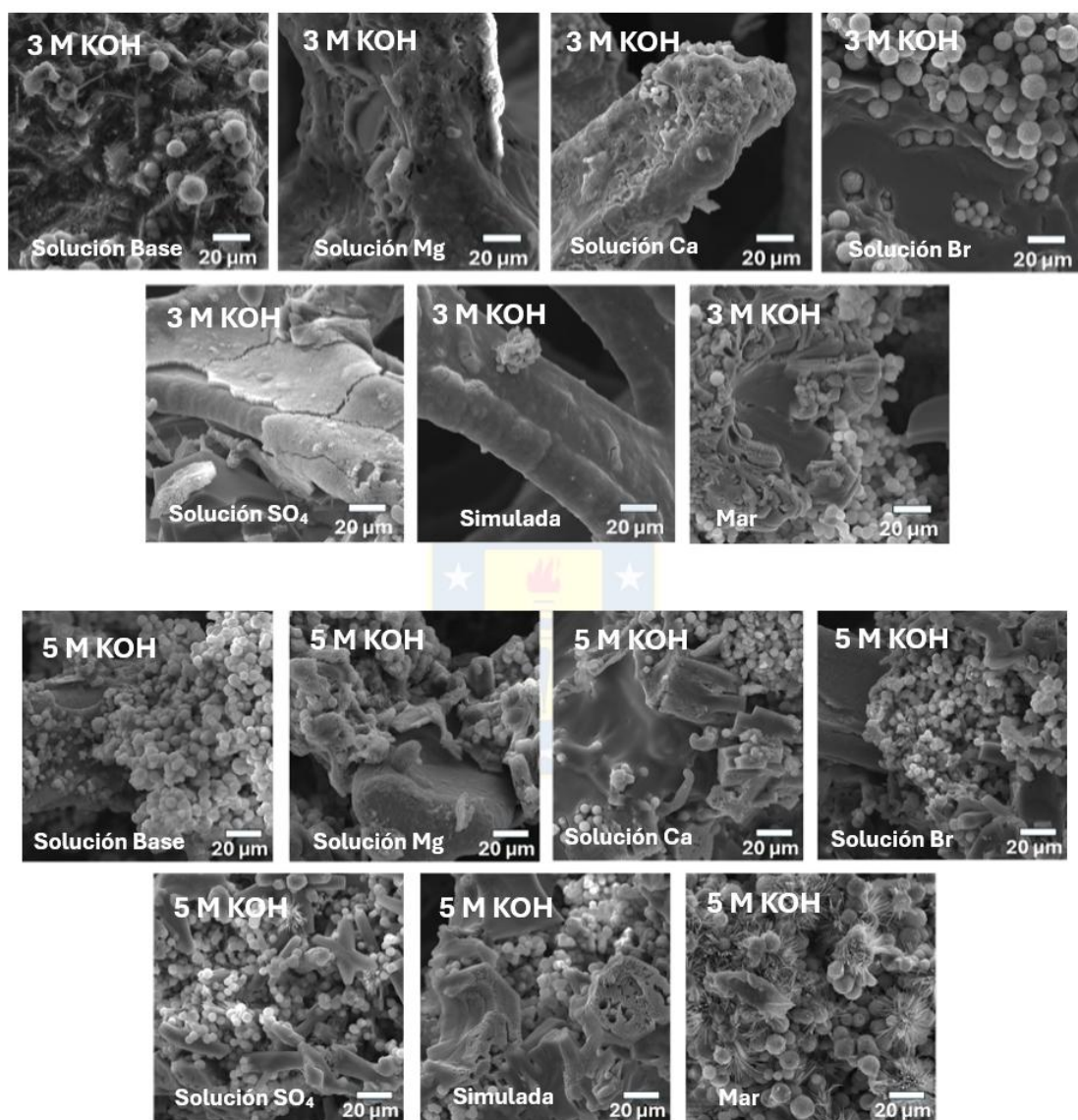


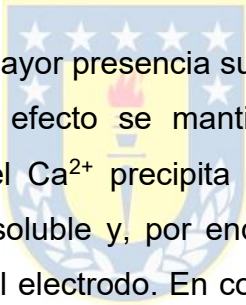
Figura 16. Imágenes SEM de los electrodos EN/NiFe-LDH tras 50 horas de operación en distintas soluciones iónicas preparadas en 3 M y 5 M KOH.

El mapeo elemental de Ni en soluciones con 3 M y 5 M KOH confirma que el aumento de la alcalinidad favorece la preservación del recubrimiento NiFe-LDH. A 3 M KOH, en varias condiciones el recubrimiento aparece parcialmente enmascarado por capas superficiales, mientras que a 5 M KOH las esferas del LDH se distinguen con mayor claridad y continuidad, incluso en sistemas multicomponente. Este comportamiento indica que el aumento de la concentración de OH^- mejora la estabilidad morfológica del material activo, reduciendo el enmascaramiento superficial observado a menor alcalinidad. El mapeo completo se presenta en el Anexo A (Figura A.15).

El mapeo elemental de Fe confirma que la estabilidad del recubrimiento NiFe-LDH depende fuertemente de la alcalinidad del medio y de la especie iónica presente. En la solución base, así como en presencia de Mg^{2+} y Br^- , el Fe co-localiza de manera consistente con las esferas del LDH tanto a 3 M como a 5 M KOH, evidenciando una adecuada preservación del material activo. En contraste, el Ca^{2+} induce el mayor grado de enmascaramiento superficial, particularmente a 3 M KOH, donde la señal de Fe se atenúa bajo capas compactas, mientras que a 5 M KOH este efecto se vuelve más localizado. En sistemas multicomponente (solución simulada y agua de mar), el Fe aparece fuertemente cubierto a 3 M KOH, pero reaparece parcialmente a 5 M KOH, indicando que el aumento de la alcalinidad favorece la recuperación de la exposición del recubrimiento. El mapeo detallado se presenta en el Anexo A (Figura A.16).

El mapeo elemental de Mg, Br y S (Figura A.17) muestra señales de muy baja intensidad en todas las condiciones evaluadas, confirmando su interacción superficial mínima con el recubrimiento NiFe-LDH. En particular, el Mg^{2+} se detecta de forma débil y dispersa tanto a 3 M como a 5 M KOH, coherente con su precipitación mayoritaria tras la decantación. De manera similar, Br^- y SO_4^{2-} no presentan acumulaciones ni depósitos superficiales, lo que concuerda con los resultados de composición iónica y con su bajo impacto electroquímico.

En la Figura 17, el Ca^{2+} se distingue con mayor claridad que los otros iones de baja interacción (Mg , Br^- y S). A 3 M KOH, el calcio se distribuye de forma discontinua, con acumulaciones visibles que cubren parcialmente las esferas del recubrimiento NiFe-LDH. A 5 M KOH, la señal de Ca se concentra en zonas localizadas con formaciones compactas tipo bloque, mientras el resto de la superficie permanece relativamente libre y con las esferas expuestas. Estas acumulaciones se interpretan principalmente como residuos superficiales asociados a un lavado incompleto y al secado del electrolito altamente alcalino, más que como una deposición homogénea del calcio durante la electrólisis. En la solución simulada y en agua de mar se observa un comportamiento análogo, con acumulaciones más intensas a 3 M y una distribución más localizada a 5 M, sin evidencias de una cobertura continua del recubrimiento.



El calcio fue el elemento con mayor presencia superficial entre los iones de baja interacción; sin embargo, su efecto se mantiene acotado. Al aumentar la alcalinidad, la mayor parte del Ca^{2+} precipita en el volumen de la solución, reduciendo su concentración soluble y, por ende, la cantidad disponible para interactuar con la superficie del electrodo. En consecuencia, a concentraciones más altas de KOH su distribución superficial se vuelve más puntual y menos densa, evidenciando una menor fijación efectiva sobre el recubrimiento NiFe-LDH pese a una mayor precipitación global del calcio. Los resultados confirman que el aumento de la alcalinidad favorece la estabilidad del NiFe-LDH al reducir la acumulación de Ca^{2+} en la superficie activa.

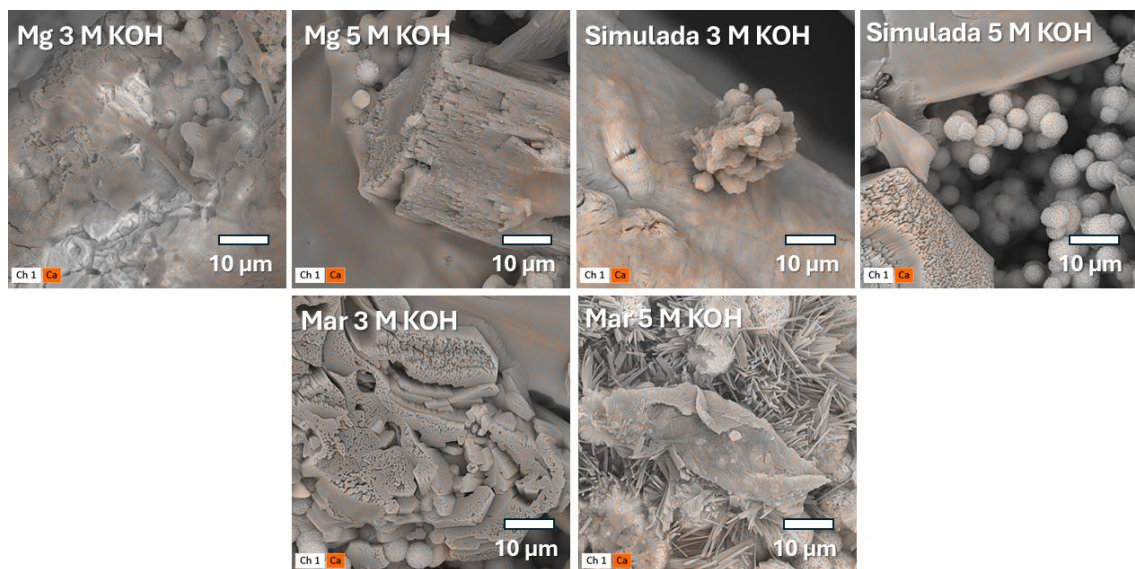


Figura 17. Imágenes SEM y mapeo elemental de Ca (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

El mapeo elemental de K y Cl muestra un comportamiento transversal a todas las condiciones evaluadas, dominado por la concentración del electrolito y por el secado del electrolito residual tras la electrólisis. En ambos casos, no se observan evidencias de una interacción específica con el recubrimiento NiFe-LDH ni de la formación de capas pasivas asociadas a estos iones.

La señal de K se vuelve más extendida y homogénea a medida que aumenta la concentración de KOH, lo que se atribuye principalmente a la mayor cantidad de electrolito presente y a su retención superficial durante el secado, más que a procesos de adsorción preferencial o pasivación del catalizador. De forma consistente, el Cl⁻ presenta una co-localización sistemática con K en todas las condiciones, indicando que su presencia superficial está dominada por la formación de residuos tipo KCl asociados al secado del electrolito residual retenido en la espuma de níquel.

En conjunto, estos resultados confirman que las acumulaciones observadas de K y Cl corresponden principalmente a efectos post-ensayo relacionados con el lavado y secado del electrodo, y no a procesos de degradación o pasivación del recubrimiento NiFe-LDH durante la operación electroquímica. Los mapeos elementales detallados se presentan en el Anexo A (Figuras A.18-A.19).

En la Figura 18 se observa que el Na presenta, en general, una señal tenue y localizada, sin evidencias de una interacción directa con el recubrimiento NiFe-LDH. Las variaciones detectadas dependen principalmente del tipo de solución y de las condiciones de lavado y secado posteriores a la electrólisis, más que de procesos de adsorción o pasivación del material activo.

En las soluciones preparadas en 3 M y 5 M KOH, el Na se detecta preferentemente asociado a estructuras filamentosas superficiales, particularmente en la solución base y en el agua de mar, donde su mayor intensidad es coherente con su elevada concentración inicial en el electrolito. En contraste, en las soluciones con iones individuales, la señal de Na es débil y dispersa, confirmando su escasa afinidad por el recubrimiento.

Estos resultados indican que el sodio no participa activamente en procesos de degradación ni modificación estructural del NiFe-LDH. Su presencia superficial se atribuye principalmente a residuos formados durante el secado del electrolito residual retenido en la espuma de níquel, especialmente cuando el lavado no remueve completamente las sales solubles. En este sentido, la mayor presencia de Na en el medio marino responde a un efecto de matriz y de lavado, más que a una interacción específica con el material anódico.

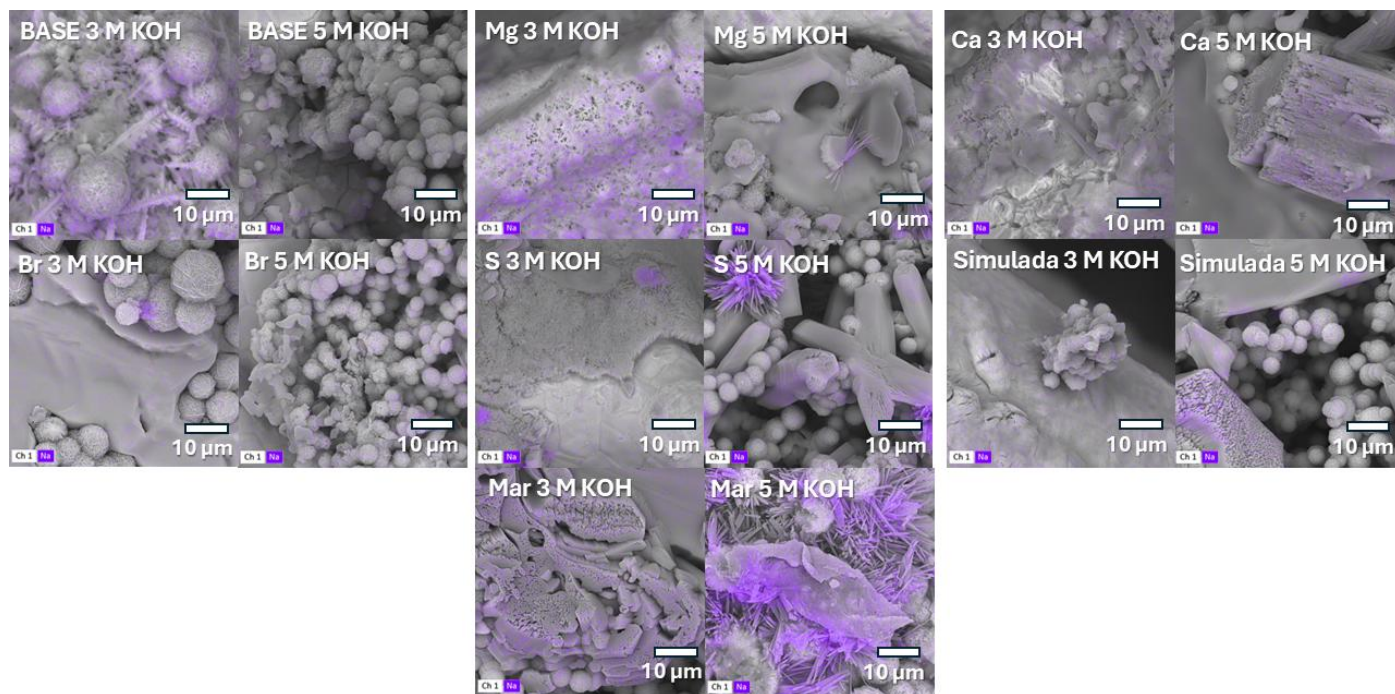


Figura 18. Imágenes SEM y mapeo elemental de Na (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

El mapeo elemental de O fue interpretado de manera cualitativa como indicador de la presencia de fases oxigenadas asociadas tanto al recubrimiento NiFe-LDH como a depósitos secundarios formados durante la electrólisis. En todas las condiciones se observa co-localización de O con Ni y Fe, lo que confirma la persistencia de una fase rica en oxihidróxidos sobre la superficie del electrodo, aun cuando la morfología original del LDH aparece parcialmente enmascarada por depósitos superficiales en ciertas condiciones. Los mapeos detallados se presentan en el Anexo A (Figura A.20).

Los resultados morfológicos y de mapeo elemental indican que el recubrimiento NiFe-LDH permanece presente tras 50 h de operación en medios altamente alcalinos y en presencia de distintas especies iónicas. A 3 M KOH se observa una mayor acumulación superficial y enmascaramiento del recubrimiento, mientras que a 5 M KOH la alcalinidad favorece una mejor preservación morfológica del

LDH. En esta condición, las esferas características del recubrimiento se observan de forma más homogénea y con tamaños aparentemente menores, lo que sugiere una reorganización superficial o un refinamiento morfológico del LDH bajo alta concentración de OH^- , más que un proceso de degradación.

4.4 Conclusión segunda parte

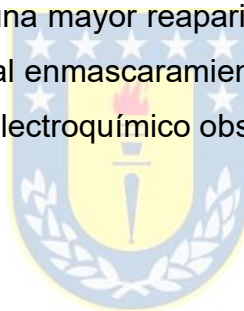
En la segunda parte de este estudio se evaluó el efecto de la alcalinidad (3, 5 y 7 M KOH) sobre la eficiencia y estabilidad de los electrodos EN/NiFe-LDH en presencia de distintas especies iónicas. En términos de transporte iónico, el aumento de KOH redujo la resistencia de solución desde $R_s = 1,976 \, \Omega$ (1 M) a $1,036 \, \Omega$ (3 M) y $0,8146 \, \Omega$ (5 M), manteniéndose prácticamente constante en 7 M ($0,8161 \, \Omega$). Esta tendencia confirma que la mejora de conductividad se vuelve marginal por sobre 5 M, por lo que el aumento adicional de alcalinidad no entrega beneficios relevantes en términos óhmicos.

Electroquímicamente, el incremento de alcalinidad favoreció una respuesta anódica más eficiente, reflejada en menores potenciales característicos y mayores pendientes en la mayoría de las condiciones. En la solución base, el potencial de inicio disminuyó de 1,5115 V (3 M) a 1,4838 V (5 M) y 1,4561 V (7 M), acompañado por un aumento de la pendiente desde 1762 mA/V (3 M) a 2826 mA/V (5 M) y 3498 mA/V (7 M). Sin embargo, al comparar 5 M y 7 M, la mejora adicional es limitada y no es uniforme en todos los electrolitos, lo que indica un régimen de rendimiento cercano a saturación [18,19].

En estabilidad, el efecto de la alcalinidad es aún más claro: en 3 M KOH todas las condiciones presentan variaciones de potencial inferiores a ~ 30 mV, y el sistema con Ca^{2+} reduce su desestabilización desde ~ 30 mV en 1 M a ~ 13 mV en 3 M (reducción $>50\%$). En 5 M KOH, la mayoría de los electrolitos muestran

$\Delta V \leq 7$ mV (por ejemplo: Mg^{2+} ~ 4 mV, Br^- ~ 3 mV, SO_4^{2-} ~ 5 mV, Ca^{2+} ~ 7 mV y simulada ~ 7 mV), mientras que el agua de mar mantiene el mayor cambio (~ 13 mV), aunque muy por debajo de la tendencia observada a 1 M. Estos resultados confirman que la mayor disponibilidad de OH^- mitiga de forma efectiva la interferencia iónica, especialmente la asociada a Ca^{2+} , y mejora la durabilidad electroquímica del sistema [18,19].

En conjunto, 5 M KOH se identifica como la condición óptima del estudio, ya que concentra la principal reducción de R_s ($\approx 0,81 \Omega$), mejora la respuesta cinética (pendientes elevadas) y mantiene ΔV bajo (≤ 7 mV) en la mayoría de los electrolitos, sin los beneficios marginales y el mayor costo/agresividad asociados a 7 M. A nivel morfológico, esta condición también favorece la preservación del recubrimiento, observándose una mayor reaparición y definición de los cúmulos esféricos de NiFe-LDH frente al enmascaramiento más notorio a 3 M, lo que es coherente con el desempeño electroquímico observado.



CAPITULO 5: CONCLUSIONES (Parte 1 y Parte 2)

La metodología desarrollada permitió establecer un protocolo hidrotermal reproducible para la obtención de electrodos EN/NiFe-LDH, generando recubrimientos homogéneos y una respuesta electroquímica base estable. Esto valida el sistema como una plataforma confiable para el estudio sistemático del efecto de especies iónicas en procesos de electrólisis alcalina.

El análisis electroquímico y morfológico demostró que el Ca^{2+} es la especie iónica con mayor impacto negativo sobre el desempeño del sistema. Su presencia se asocia a incrementos significativos del sobrepotencial y del parámetro de estabilidad ΔV , así como a un marcado enmascaramiento superficial del recubrimiento, evidenciado por la atenuación de la señal de Fe en SEM/EDS y la disminución del área catalítica expuesta. Este efecto es particularmente relevante a baja alcalinidad (1 M KOH) y se ve mitigado, aunque no completamente eliminado, al aumentar la concentración de KOH. En contraste, el Mg^{2+} mostró una interferencia mínima, sin formación de depósitos compactos ni deterioro apreciable de la respuesta electroquímica. Desde el punto de vista morfológico, su efecto se limitó a modificaciones superficiales leves y a un mayor grado de enmascaramiento a 3 M KOH, sin evidencias de bloqueo activo ni degradación estructural del NiFe-LDH.

Los aniones Br^- y SO_4^{2-} presentaron un comportamiento intermedio: no generaron precipitados extensos ni bloqueo directo del recubrimiento, pero sí indujeron efectos cinéticos e interfaciales desfavorables que se reflejan en incrementos moderados de ΔV , especialmente a menor alcalinidad. En medios más complejos, como la solución simulada y el agua de mar natural, la acción combinada de múltiples especies iónicas produjo una cobertura superficial más extensa y heterogénea, asociada a una pérdida progresiva de estabilidad electroquímica. No obstante, los análisis SEM/EDS confirmaron que el

recubrimiento NiFe-LDH permanece presente incluso tras 50 h de operación continua, y que el deterioro observado responde principalmente a procesos de enmascaramiento superficial y reorganización morfológica, más que a disolución o colapso estructural del material activo.

La alcalinidad del medio desempeñó un rol decisivo en el desempeño global del sistema. El aumento de la concentración de KOH desde 1 M a 3 M y 5 M redujo el potencial de inicio de la REO y mejoró significativamente la estabilidad temporal, atenuando de forma efectiva la interferencia asociada al Ca^{2+} y disminuyendo la cobertura superficial observada en SEM. En términos cuantitativos, este efecto se tradujo en una reducción de ΔV desde valores cercanos a 30 mV en 1 M KOH a variaciones inferiores a 10 mV en la mayoría de las condiciones evaluadas a 5 M KOH. A 7 M KOH, si bien se registró una disminución adicional leve del potencial de inicio, no se observó una mejora cinética proporcional ni un beneficio claro en estabilidad, por lo que esta condición no resulta ventajosa desde el punto de vista electroquímico ni operativo.

El análisis morfológico permitió además establecer que las señales intensas de K^+ y Cl^- detectadas por SEM/EDS no se correlacionan con el desempeño electroquímico del sistema, y se atribuyen principalmente a residuos del electrolito retenido y cristalizado durante el secado posterior al ensayo, formando depósitos tipo KCl. En consecuencia, estos elementos no representan una interacción directa ni determinante con el recubrimiento NiFe-LDH.

En términos globales, el desempeño promedio de las distintas condiciones siguió la tendencia:

Base $\approx \text{Mg}^{2+} > \text{Br}^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} >$ solución simulada $>$ agua de mar,

confirmando que el incremento controlado de la alcalinidad es un factor clave para preservar la estabilidad del NiFe-LDH y minimizar la interferencia iónica,

especialmente en condiciones que se aproximan al uso real de agua de mar. En este contexto, 5 M KOH se identifica como la condición óptima del estudio, al ofrecer el mejor compromiso entre potencial de inicio, estabilidad electroquímica y control del enmascaramiento superficial, estableciendo una base sólida para futuras estrategias de mitigación y operación en medios complejos.

REFERENCIAS

1. Ministerio de Energía. (2025, marzo). Reporte de proyectos en construcción e inversión en el sector energía. Gobierno de Chile. https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/reporte_de_proyectos_-_marzo_2025.pdf
2. Ramirez, K., Weiss, T., Kirk, T., & Gamage, C. (2023, August 2). Hydrogen reality check: Distilling green hydrogen's water consumption. Rocky Mountain Institute. <https://rmi.org/hydrogen-reality-check-distilling-green-hydrogens-water-consumption/>
3. Boisier, J. P., Alvarez-Garreton, C., Marinao, R., & Galleguillos, M. (2025). Increasing water stress in Chile revealed by novel datasets of water availability, land use and water use. *Hydrology and Earth System Sciences*, 29, 5185–5212. <https://hess.copernicus.org/articles/29/5185/2025/>
4. iAgua. (2 de Agosto de 2018). *¿Sabías que solo el 0,025% del agua de la Tierra es potable?* . Obtenido de iAgua: <https://www.iagua.es/noticias/fundacion-aquae/sabias-que-solo-0025-agua-tierra-es-potable-infografia-fundacion-aquae>
5. Maceira, A. (23 de mayo de 2024). *¿Cómo se aplica la inteligencia artificial en la gestión del agua?* Obtenido de iAgua: <https://www.iagua.es/respuestas/como-se-aplica-inteligencia-artificial-gestion-agua#:~:text=Adem%C3%A1s%2C%20se%20estima%20que%20para,agua%20supera%20la%20oferta%20disponible.>

6. United Nations. (s.f.). *El agua: en el centro de la crisis climática* | Naciones Unidas. Obtenido de United Nations: <https://www.un.org/es/climatechange/science/climate-issues/water>
7. Ana. (2023 de Marzo de 2023). *El agua del mar: un recurso de interés para la producción de hidrógeno renovable*. Obtenido de Good new energy: <https://goodnewenergy.enagas.es/innovadores/el-agua-del-mar-un-recurso-de-interes-para-la-produccion-de-hidrogeno-renovable/>
8. Qiu, Y., Wang, Y., Lu, Y., Liu, J., Wu, Y., Ma, Q., Lu, Y., Zhu, M., Lin, Y., Zhao, Z., Zhu, Y., Zhang, B., Li, C., Zhang, C., Zhou, Z., Li, Z., Luo, Y., & Jin, Z. (2023). Concerning the stability of seawater electrolysis: a corrosion mechanism study of halide on Ni-based anode <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40563-9>
9. Zhang, Y., Zhang, Y., Li, Z., Yu, E., Ye, H., Li, Z., Guo, X., Zhou, D., Wang, C., Sha, Q., & Kuang, Y. (2024b). A Review of Hydrogen Production via Seawater Electrolysis: Current Status and Challenges. *Catalysts*, 14(10), 691. <https://doi.org/10.3390/catal14100691>
10. Arrecife, M. (2020, 16 diciembre). Composición del agua de mar. Mi Arrecife. <https://www.miarrecife.digital/post/composici%C3%B3n-del-agua-de-mar>
11. Tanveer ul Haq, Y. H. (2022). Strategies of Anode Design for Seawater
12. Lin Chen, C. Y. (2024). Seawater electrolysis for fuels and chemicals production: fundamentals, achievements, and perspectives. *Chemical Society Reviews*.
13. Chemistry LibreTexts. (2022). Standard Reduction Potentials by Value. Recuperado de https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P2%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Value
14. Alhamzah, A. A., Alofi, A. S., Abid, A. A., & Fellows, C. M. (2023). Control of Bromate Formation in Desalinated Seawater Production and Transmission with Ammoniation. *Water*, 15(21), 3858. <https://doi.org/10.3390/w15213858>

15. MILLÁN, M. S. (2022). *DESARROLLO DE UN ÁNODO ELECTROCATALÍTICO PARA ELECTRÓLISIS DE AGUA DE MAR*. Concepción.
16. Tang, J., Li, T., Li, X., Li, Z., Li, C., & Sun, C. (2024). Exploring the surface chemistry of seawater electrolysis using operando spectroscopy. *Science Advances*, 10(13), eadi7755. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adi7755>.
17. Marisol Maril, J.-L. D. (2024). Effect of Mg and Ca precipitates in the stability of Fe-Mn-Ni anodes used in alkaline seawater electrolysis. *science direct*.
18. Corbin, J. R., Hennebel, T., & Walsh, F. C. (2024). Challenges and progress in oxygen evolution reaction catalyst development for seawater electrolysis for hydrogen production. *RSC Advances*, 14(18), 12345–12378. <https://doi.org/10.1039/D3RA08648H>
19. Serafini, M., Weidner, E., & Bolard, J. (2025). Hydrogen production via direct seawater electrolysis: Literature review (EUR 40155 EN). Publications Office of the European Union. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC139661>
20. Yörük, Ö. (2014). Role of Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Springer Link*. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-54622-8_6
21. Zhang, S., Wang, Y., Li, S., Wang, Z., Chen, H., Yi, L., Chen, X., Yang, Q., Xu, W., Wang, A., & Lu, Z. (2023). Concerning the stability of seawater electrolysis: A corrosion mechanism study of halide on Ni-based anode. *Nature Communications*, 14, 4822. <https://www.nature.com/articles/s41467-023-40563-9>
22. Yan, S., Zhong, M., Zhu, W., Li, W., Chen, X., Li, M., Wang, C., & Lu, X. (2022). Controllable fabrication of a nickel–iridium alloy network by galvanic replacement engineering for high-efficiency electrocatalytic water splitting. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9(23), 6225–6236. <https://doi.org/10.1039/d2qi01494g>
23. Sadhanala, H. K., Gupta, A., & Gedanken, A. (2023). A bifunctional electrocatalyst for alkaline seawater splitting using ruthenium doped nickel molybdenum phosphide nanosheets. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(18), 4677–4686. <https://doi.org/10.1039/d3se00472d>

24. An, R., Li, G., & Liu, Z. (2024). Nickel–Cobalt Bimetal Hierarchical Hollow Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution in Seawater. *Materials*, 17(10), 2298. <https://doi.org/10.3390/ma17102298>
25. Lu, X., Pan, J., Lovell, E., Tan, T. H., Ng, Y. H., & Amal, R. (2018). A sea-change: manganese doped nickel/nickel oxide electrocatalysts for hydrogen generation from seawater. *Energy & Environmental Science*, 11(7), 1898–1910. <https://doi.org/10.1039/c8ee00976g>
26. Kang, Q., Lai, D., Tang, W., Lu, Q., & Gao, F. (2021). Intrinsic activity modulation and structural design of NiFe alloy catalysts for an efficient oxygen evolution reaction. *Chemical Science*, 12(11), 3818–3835. <https://doi.org/10.1039/d0sc06716d>
27. Zhang, F., Zhou, J., Chen, X., Zhao, S., Zhao, Y., Tang, Y., Tian, Z., Yang, Q., Slavcheva, E., Lin, Y., & Zhang, Q. (2024). The Recent Progresses of Electrodes and Electrolysers for Seawater Electrolysis. *Nanomaterials*, 14(3), 239. <https://doi.org/10.3390/nano14030239>
28. Guofa Dong, F. X. (2021). NiFe-layered double hydroxide arrays for oxygen evolution reaction in fresh water and seawater. *sciencedirectassets*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468606921002483>
29. Guo, J., Yang, X., Zhang, Q., Zhang, M., & Zhang, Y. (2025). Tailoring nanostructured NiFe-LDH via one-step hydrothermal synthesis: morphology regulation and OER activity. *CrystEngComm*, 27(5), 1421–1429. <https://doi.org/10.1039/D4CE01298D>
30. Baig, N., Ahmad, A., Al-Othman, A., & Altaf, M. (2024). Rational designing of nickel–iron containing layered double hydroxide [NiFe@LDH] electrocatalysts for effective water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49(39), 15931–15944. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.4c01899>
31. Wang, H., Wang, H., Wang, Z., Qiu, J., Wang, B., Guo, R., You, J., Lei, X., & Liu, X. (2024). Recent advances in NiFe layered double hydroxide electrocatalysts for seawater oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 1002, 175368. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824019558>
32. Li, Z., Zhang, Y., Liu, Z., Sun, H., Shi, Z., & Xu, J. (2024). Enhanced electrocatalytic performance of NiFe layered double hydroxide for oxygen evolution reaction by CoW surface codoping. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51(2), 895–903. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319923035103>
33. Senthil, R. A., Pan, J., Yang, X., & Sun, Y. (2018). Nickel foam-supported NiFe layered double hydroxides nanoflakes array as a greatly enhanced

electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(21824–21834).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.015>

34. Fan, K., Chen, H., Ji, Y., Huang, H., Claesson, P. M., Daniel, Q., Philippe, B., Rensmo, H., Li, F., Luo, Y., & Sun, L. (2016). Nickel–vanadium monolayer double hydroxide for efficient electrochemical water oxidation. *Nature Communications*, 7, 11981. <https://doi.org/10.1038/ncomms11981>
35. Anantharaj, S., & Noda, S. (2022). iR drop correction in electrocatalysis: everything one needs to know! *Journal of Materials Chemistry A*, 10(17), 9348–9354. <https://doi.org/10.1039/D2TA01393B>
36. Kong, X., et al. (2021). Tailoring surface and interface electronic structure of NiFe LDH via V doping for enhanced oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160929. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160929>
37. Zhang, H., Huang, Y., Liu, Y., Shi, L., Zhang, C., & Wang, X. (2024). Electrochemical performance of NiFe-LDH@NF in seawater electrolysis: Role of chloride ion corrosion and Fe doping. *Cell Reports Physical Science*, 5(6), 101741. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.101741>
38. McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977–16987. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja407115p>
39. Zhang, C., Yang, L., Fu, J., Wang, Z., & Zhao, Y. (2021). Recent progress in seawater electrolysis for hydrogen evolution in alkaline media. *Ionics*, 27(6), 2631–2645. <https://doi.org/10.1016/j.ionics.2021.02.013>

ANEXO A. Caracterización complementaria

A.1 Caracterización electroquímica

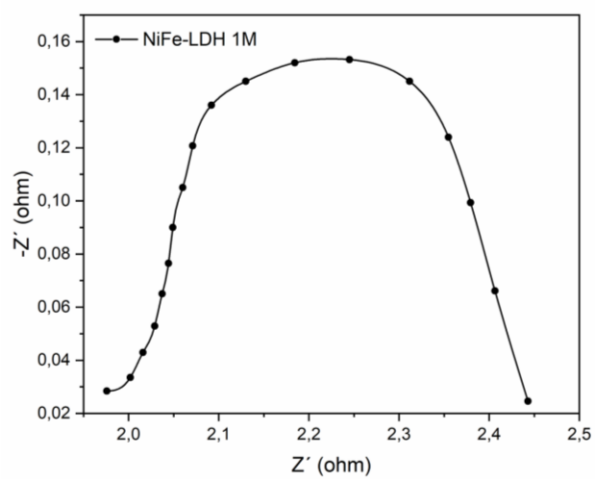


Figura A.1. Diagrama de Nyquist para EN/NiFe-LDH en solución base 1 M KOH.

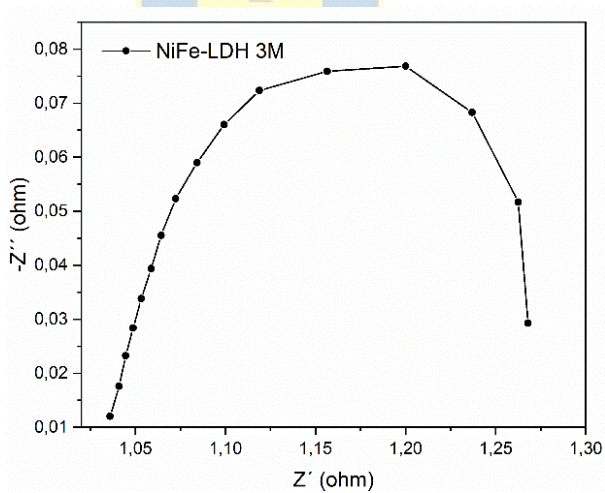


Figura A.2. Diagrama de Nyquist para EN/NiFe-LDH en solución base 3 M KOH.

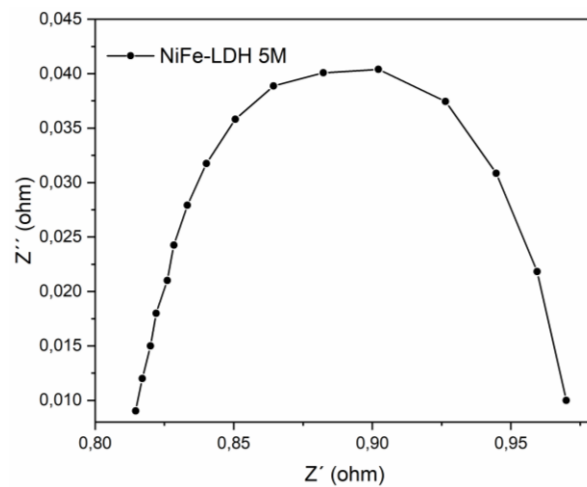


Figura A.3. Diagrama de Nyquist para EN/NiFe-LDH en solución base 5 M KOH.

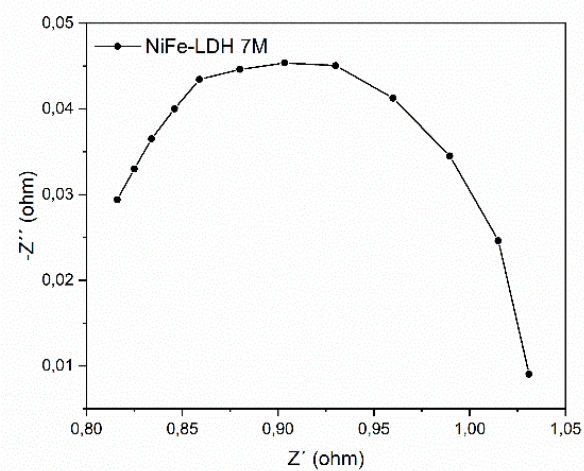


Figura A.4. Diagrama de Nyquist para EN/NiFe-LDH en solución base 7 M KOH.

A.2 Análisis composicional (ICP-OES)

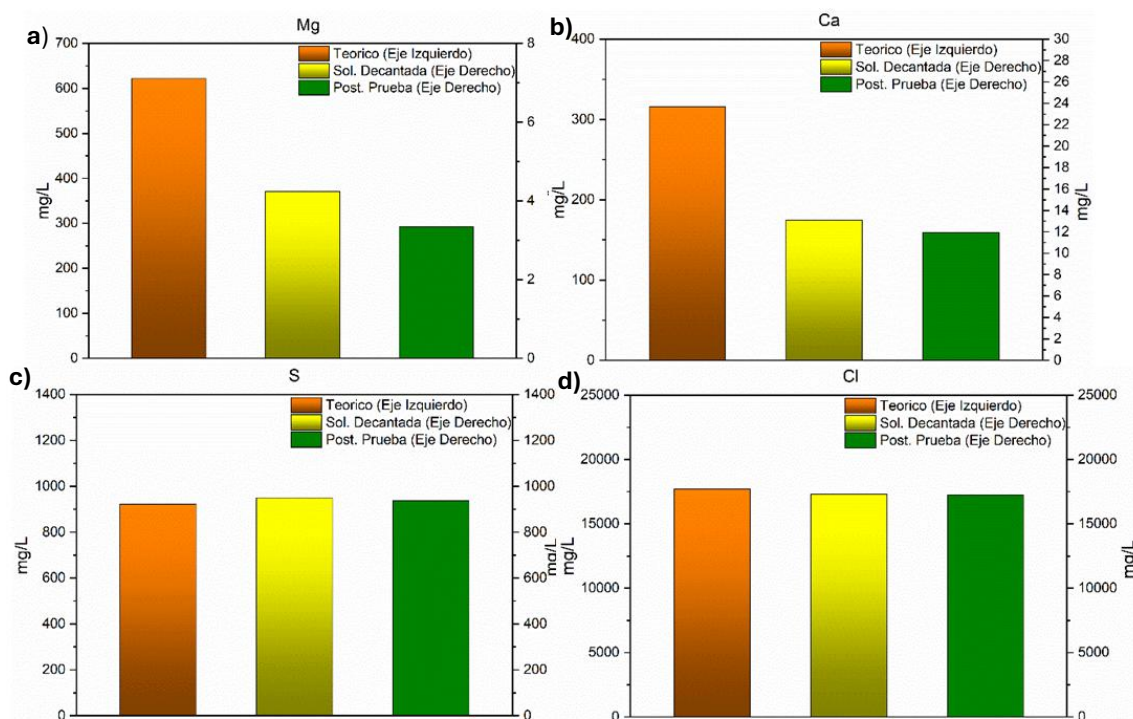


Figura A.5. a) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de iones Mg^{2+} . b) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de iones Ca^{2+} . c) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de iones SO_4^{2-} . d) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de iones Cl^- . (En 1 M KOH antes y después de la prueba de estabilidad.)

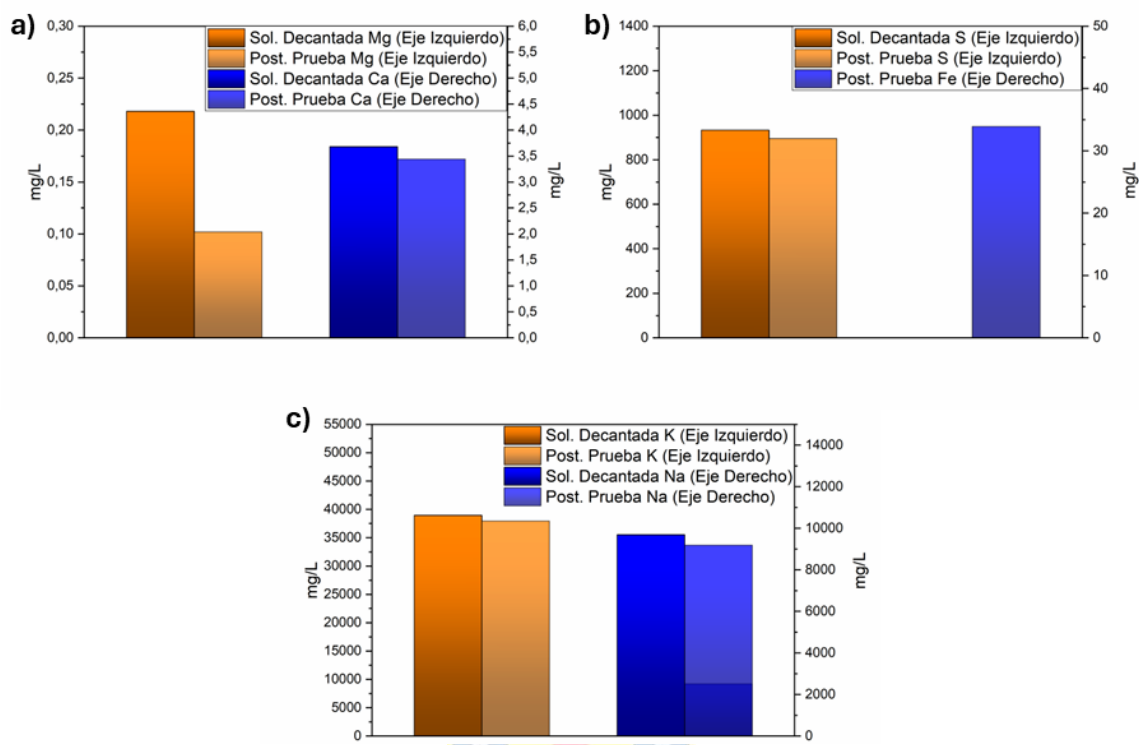


Figura A.6. a) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de Mg^{2+} y Ca^{2+} . b) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de SO_4^{2-} , Ni y Fe. c) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de K^+ y Na^+ (en agua de mar simulada 1 M KOH antes y después de la prueba de estabilidad).

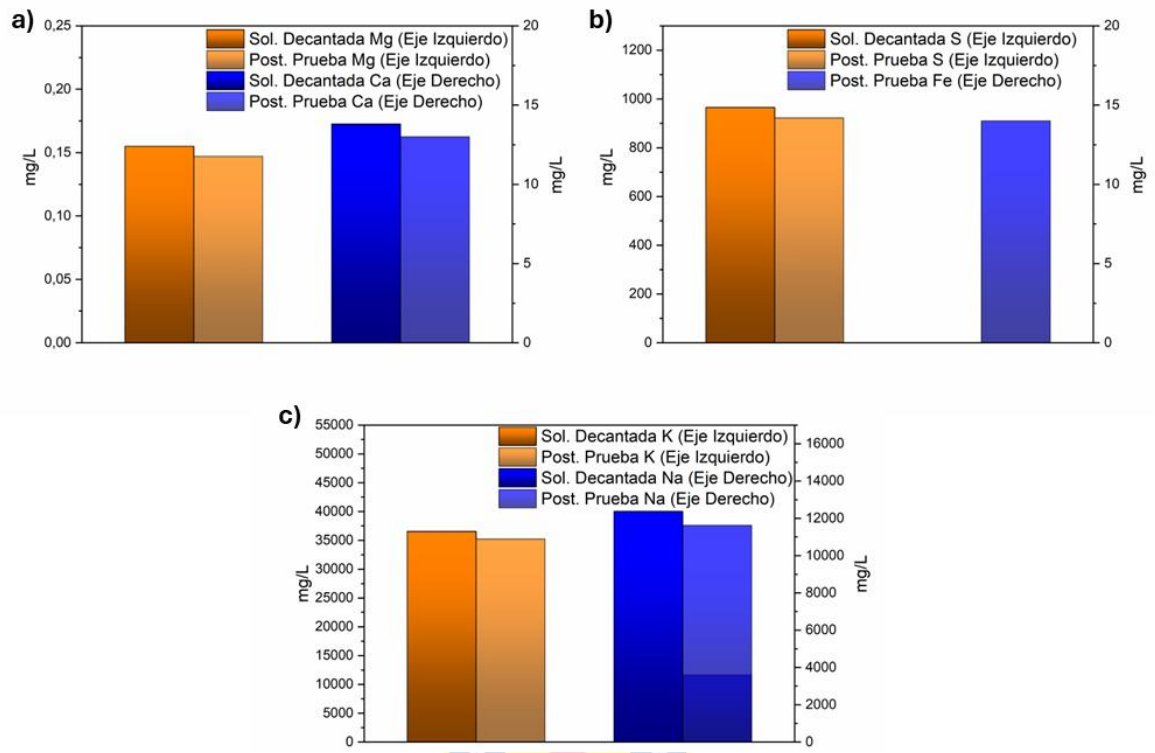


Figura A.7. a) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de Mg^{2+} y Ca^{2+} . b) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de SO_4^{2-} , Ni y Fe. c) Comparación de concentraciones teóricas y experimentales de K^+ y Na^+ (en agua de mar natural 1 M KOH antes y después de la prueba de estabilidad).

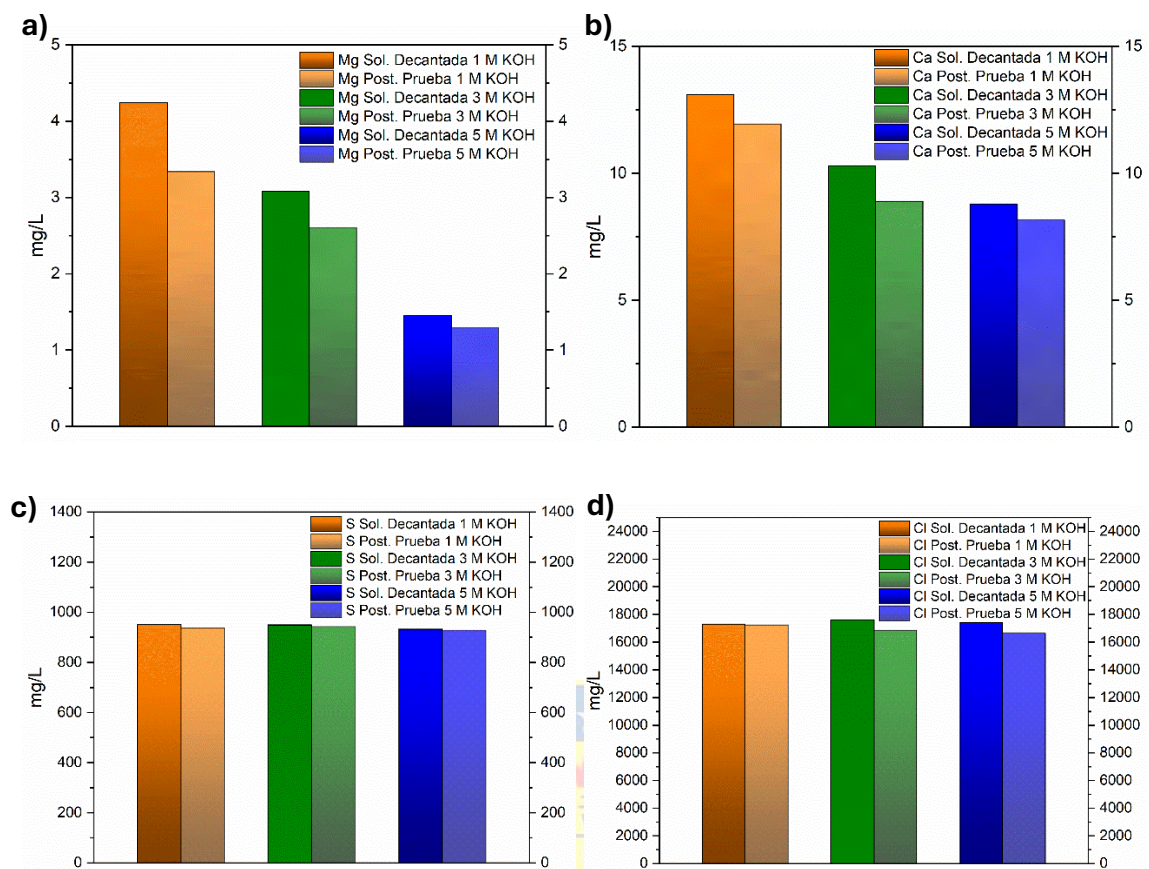


Figura A.8. a) Comparación de concentraciones antes y después de la prueba de estabilidad del ion Mg^{2+} en 1M, 3 M y 5 M KOH. b) Comparación de concentraciones antes y después de la prueba de estabilidad del ion Ca^{2+} en 1M, 3 M y 5 M KOH. c) Comparación de concentraciones antes y después de la prueba de estabilidad del ion SO_4^{2-} en 1M, 3 M y 5 M KOH. d) Comparación de concentraciones antes y después de la prueba de estabilidad del ion Cl^- en 1M, 3 M y 5 M KOH.

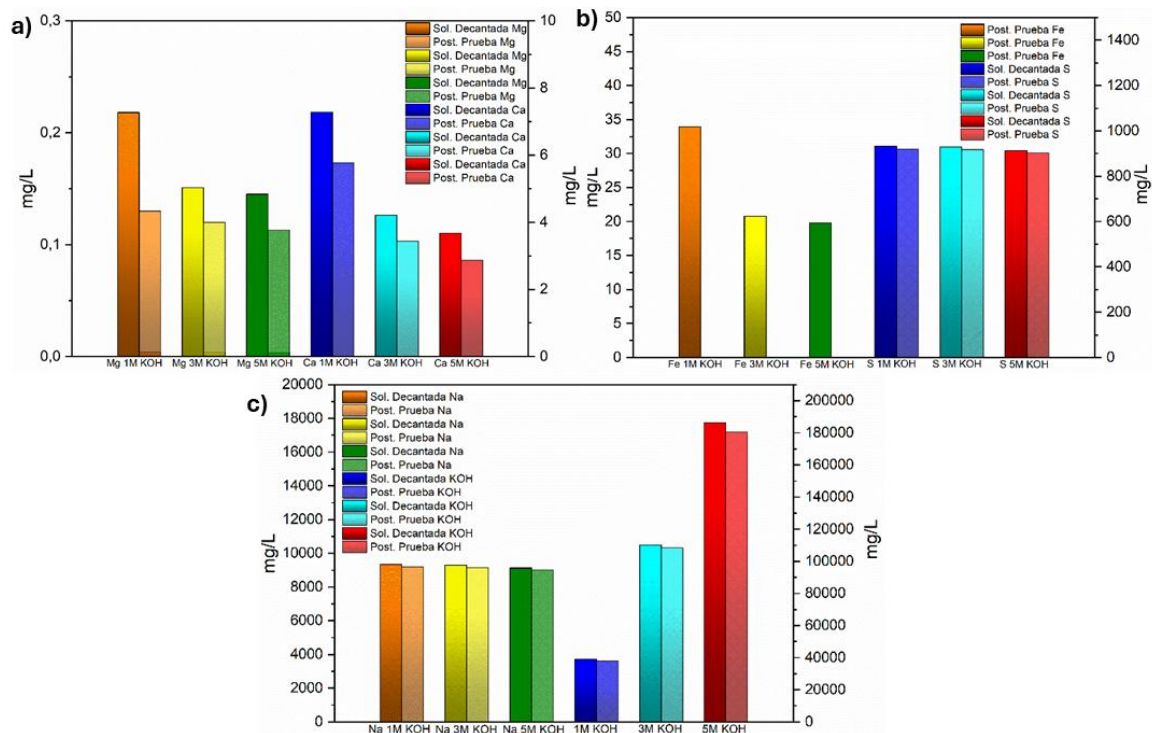


Figura A.9. a) Comparación de concentraciones experimentales de Mg^{2+} y Ca^{2+} . b) Comparación de concentraciones experimentales de SO_4^{2-} y Fe. c) Comparación de concentraciones experimentales de K y Na⁺ (En agua de mar simulada 1M, 3 M y 5 M KOH antes y después de la prueba de estabilidad).

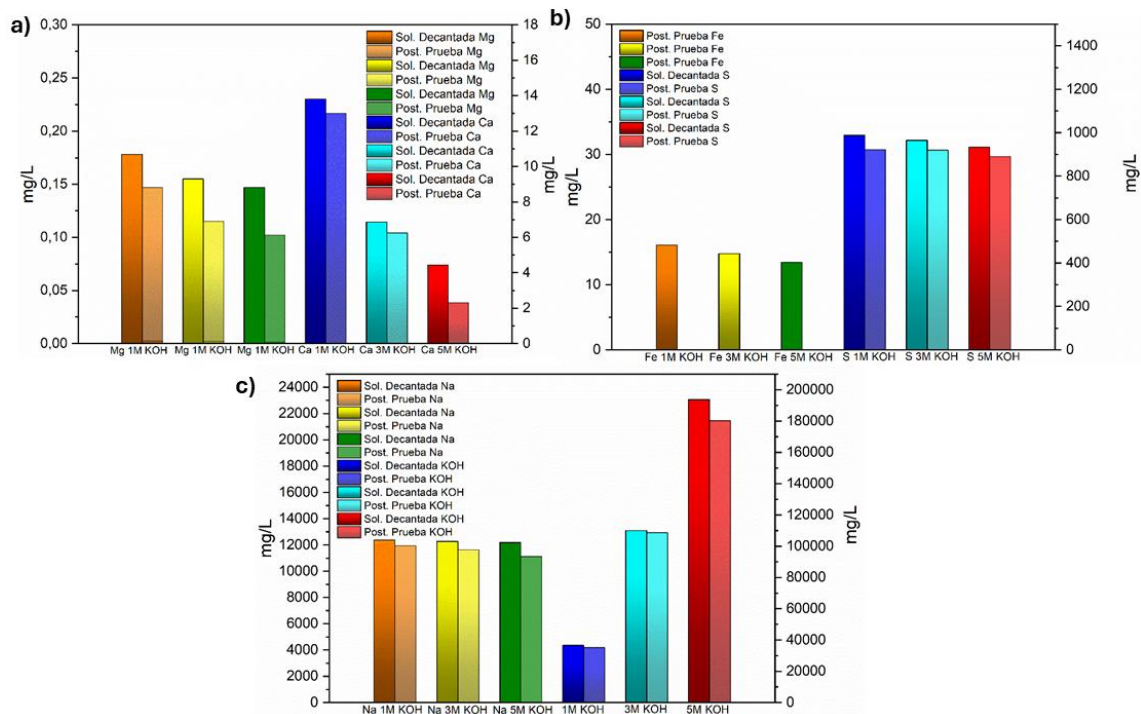


Figura A.10. a) Comparación de concentraciones experimentales de Mg^{2+} y Ca^{2+} . b) Comparación de concentraciones experimentales de SO_4^{2-} y Fe. c) Comparación de concentraciones experimentales de K y Na^+ (En agua de mar real 1M, 3 M y 5 M KOH antes y después de la prueba de estabilidad).

A.3 Caracterización morfológica y elemental (SEM/EDS)

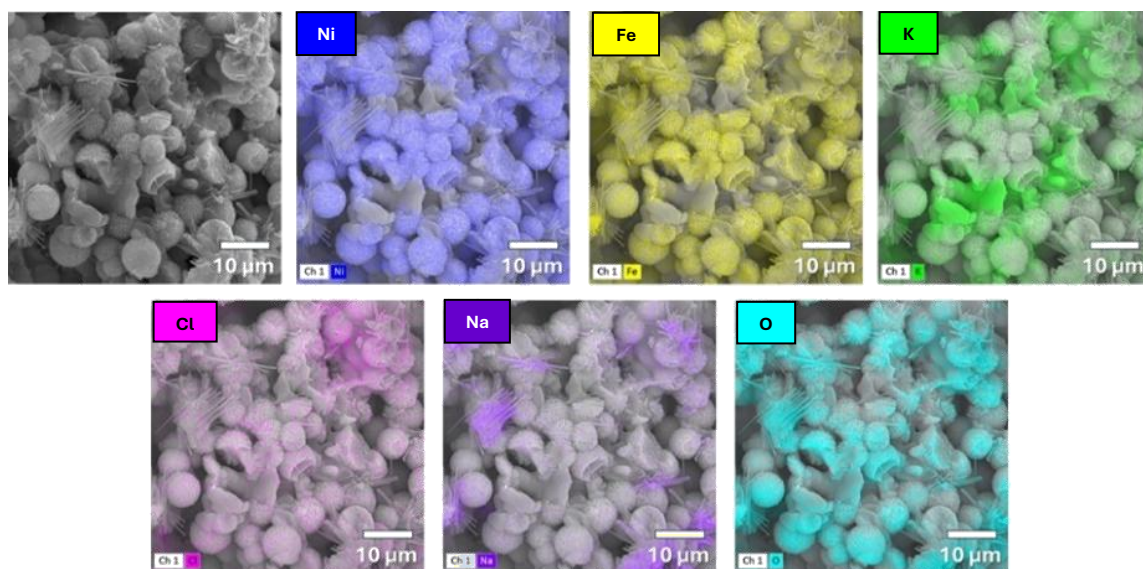


Figura A.11. Mapeo EDS de la muestra base EN/NiFe-LDH luego de la prueba de estabilidad en solución base 1 M KOH.

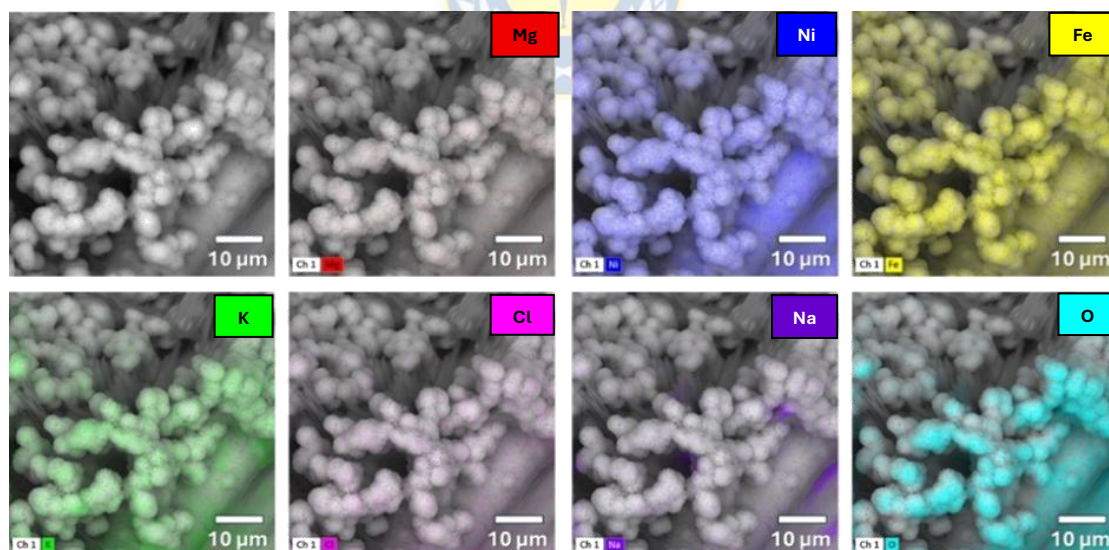


Figura A.12. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución base 1 M de KOH + MgCl_2 .

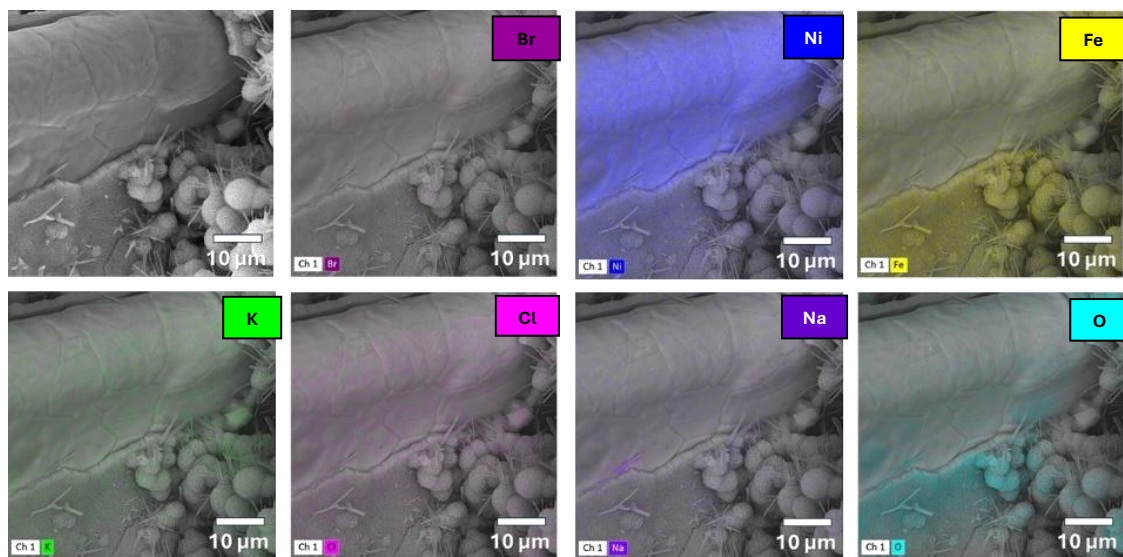


Figura A.13. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución base 1 M KOH + KBr.

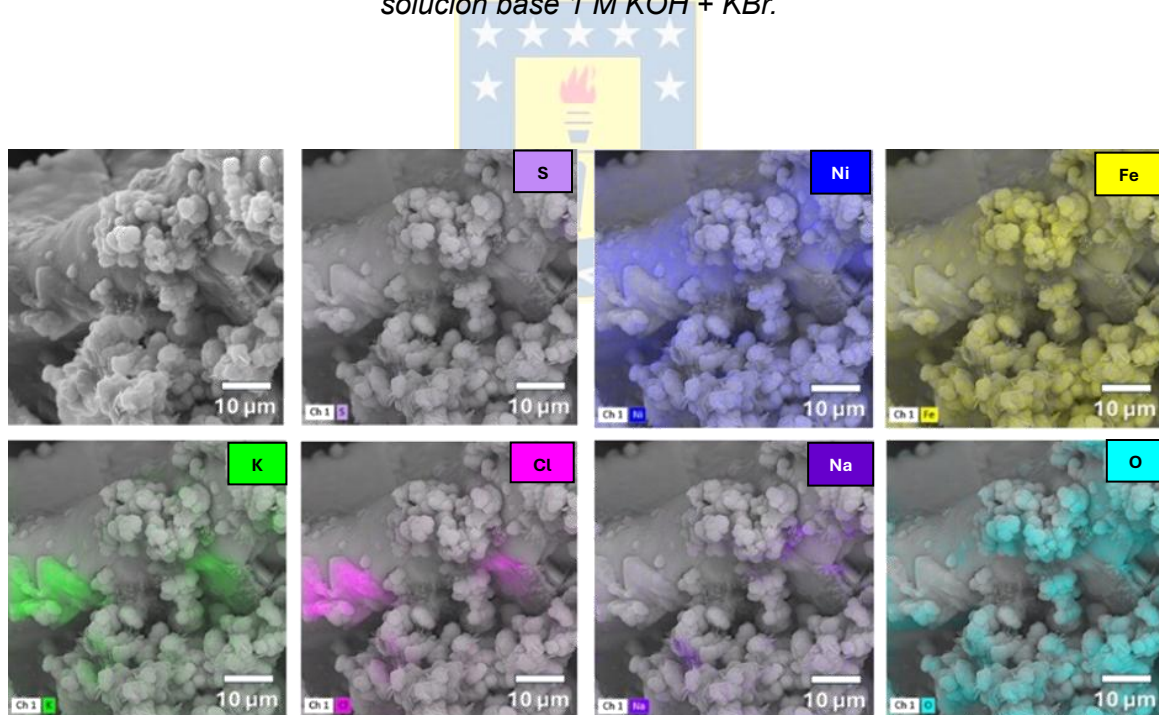


Figura A.14. Mapeo EDS del electrodo EN/NiFe-LDH tras la prueba de estabilidad en solución base 1 M KOH + Na₂SO₄.

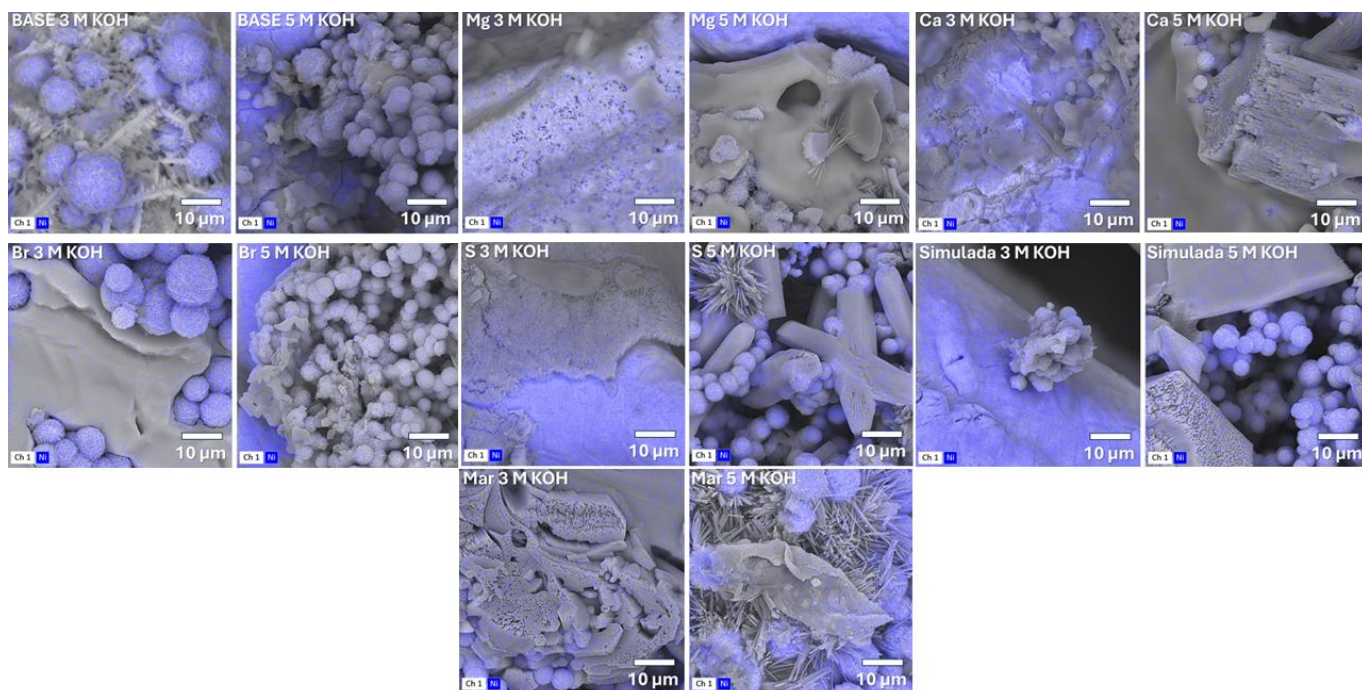


Figura A.15. Imágenes SEM y mapeo elemental de Ni (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

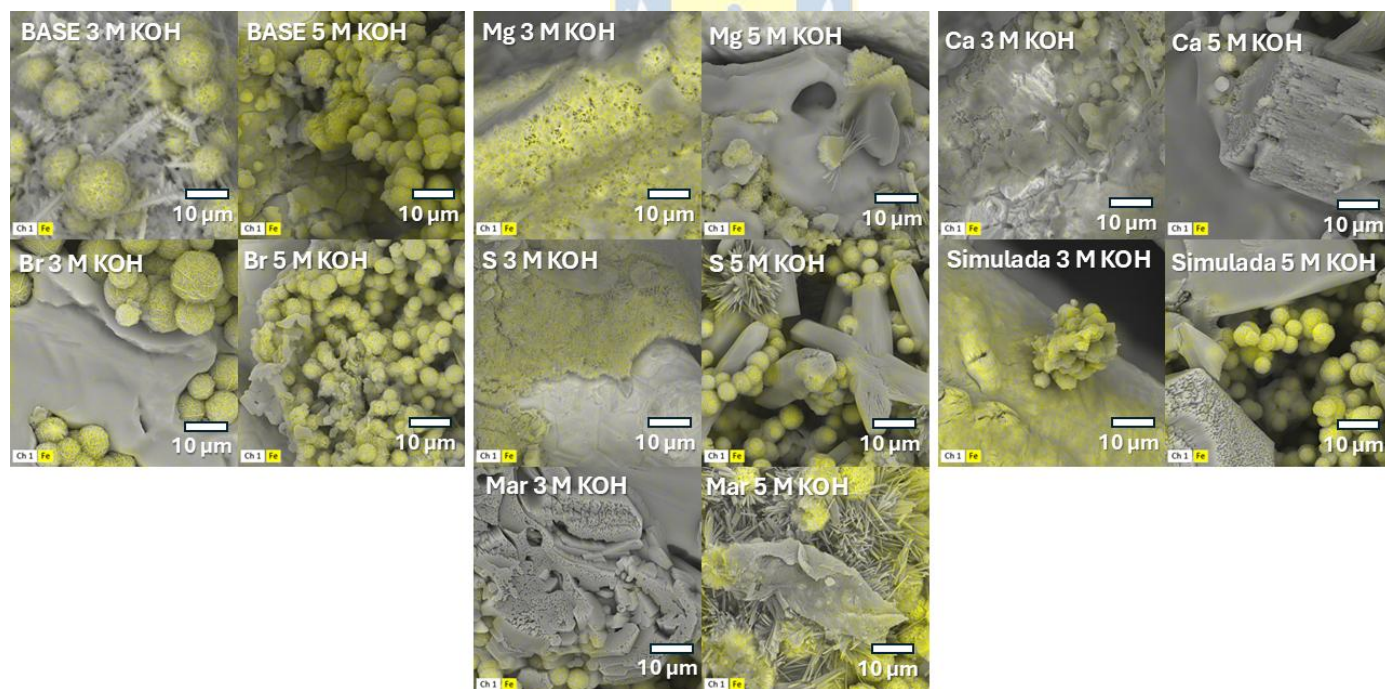


Figura A.16. Imágenes SEM y mapeo elemental de Fe (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

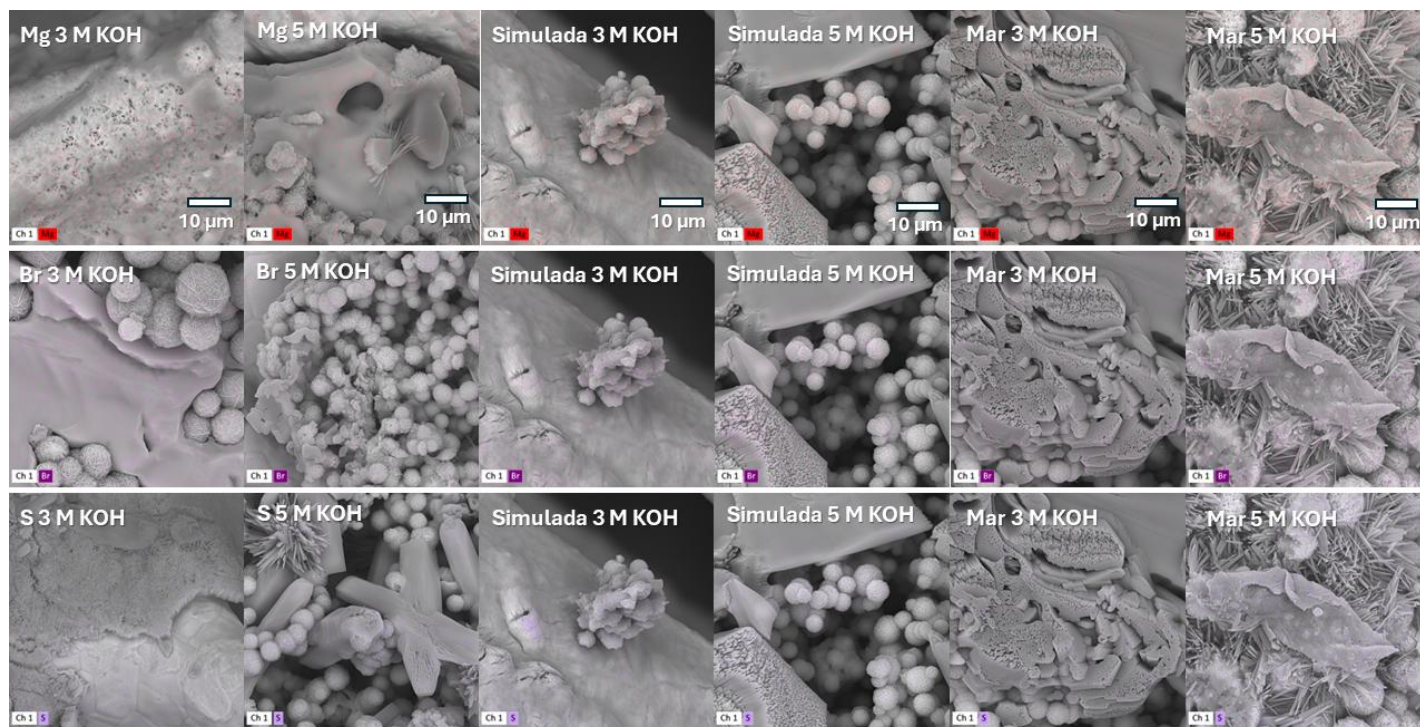


Figura A.17. Imágenes SEM y mapeo elemental (EDS) de Mg, Br y S en los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

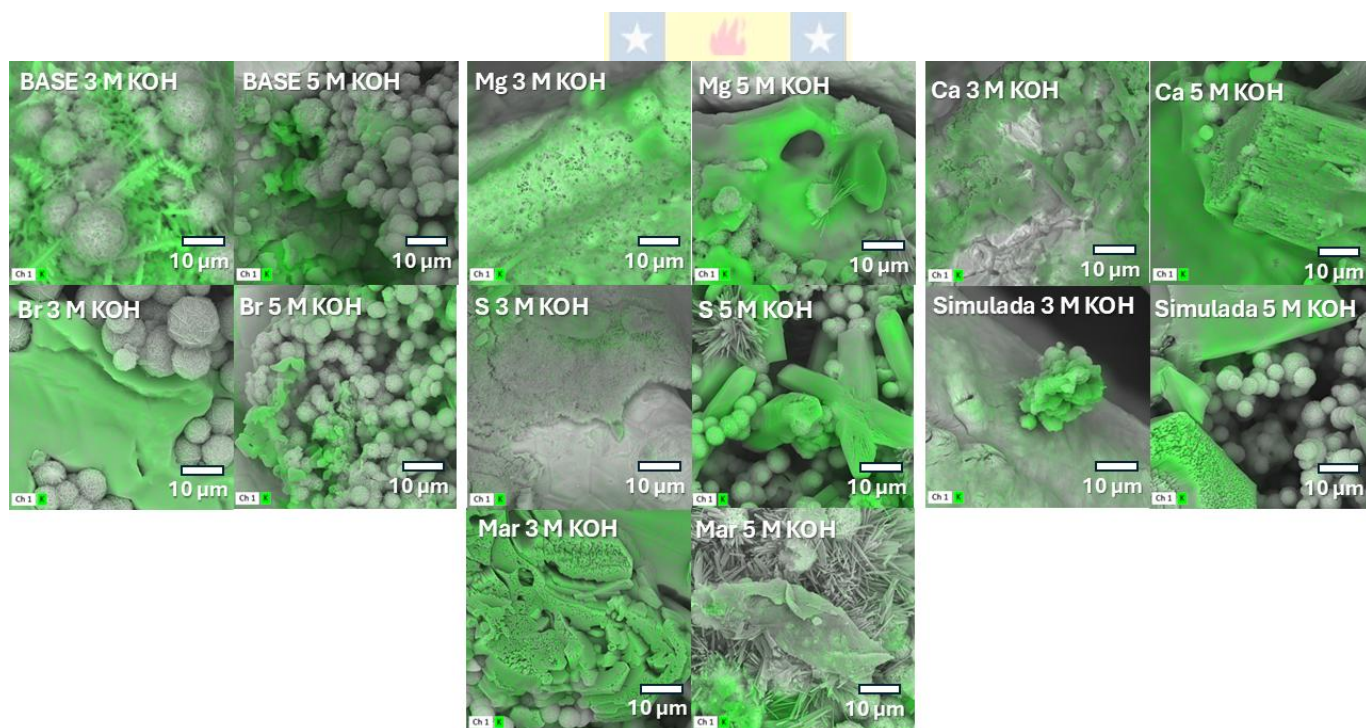


Figura A.18. Imágenes SEM y mapeo elemental de K (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

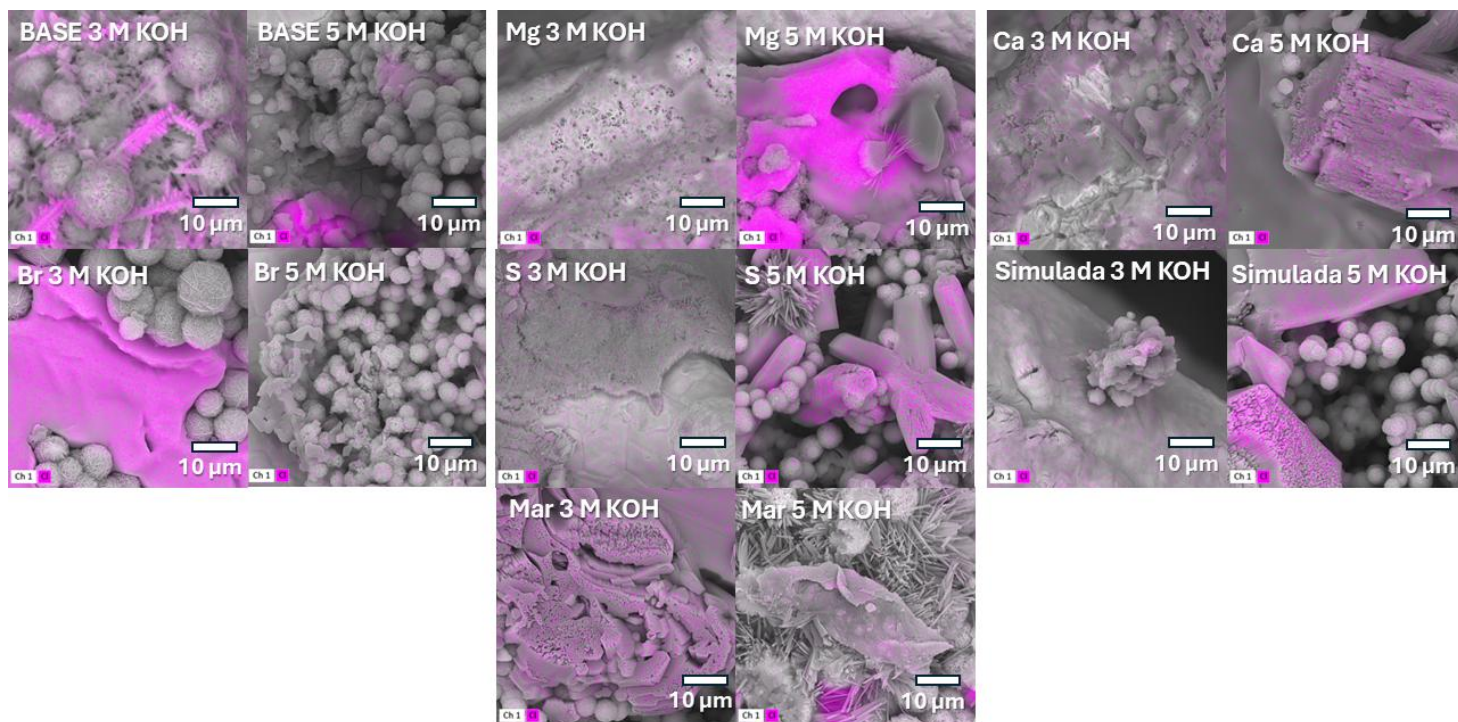


Figura A.19. Imágenes SEM y mapeo elemental de Cl (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

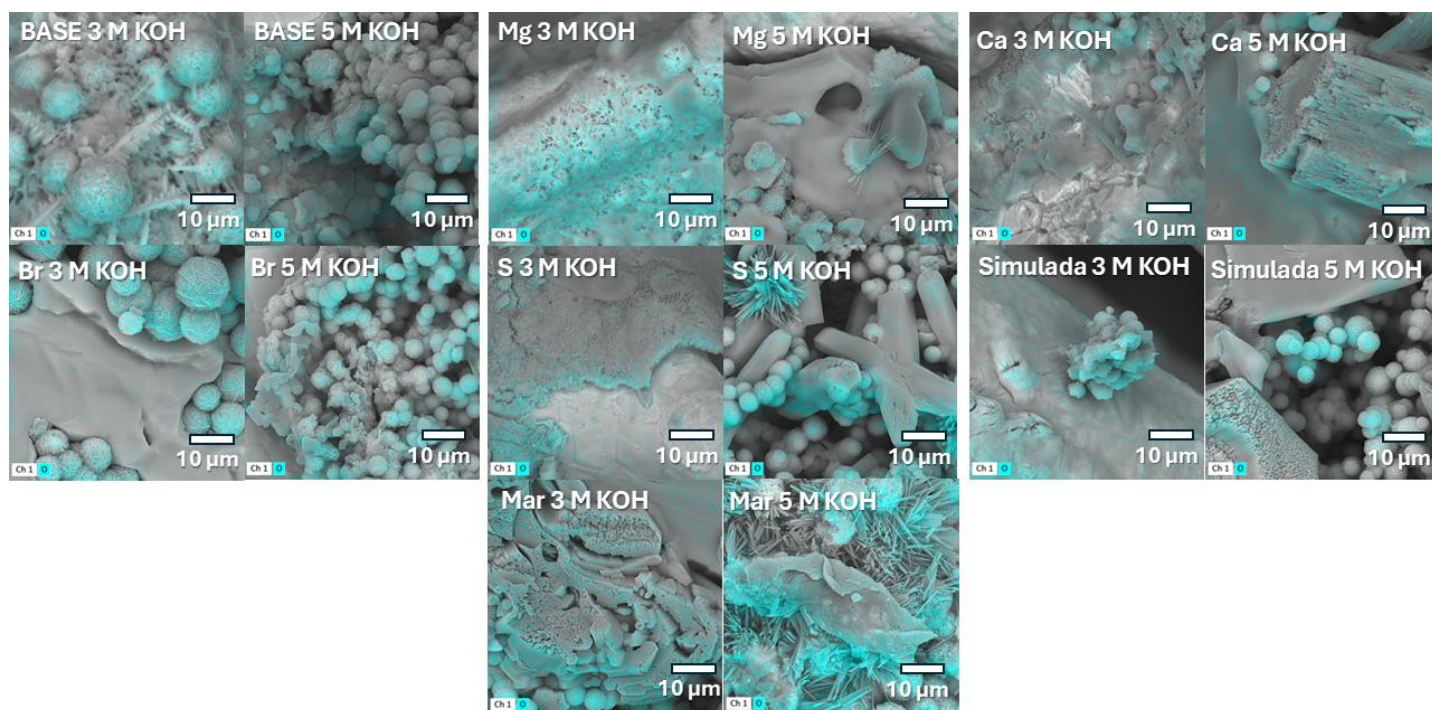


Figura A.20. Imágenes SEM y mapeo elemental de O (EDS) de los electrodos EN/NiFe-LDH después de 50 horas de la prueba de estabilidad en soluciones con 3 M y 5 M KOH.

