

Obtención de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis usando nanocompositos de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido

Autor: Iveth Vanessa Ayala Vilorio

Director: Enrique Mejía Ospino

Codirector: Ely Dannier Valbuena Niño

Maestría en Ingeniería de Materiales

Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM)

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales

Universidad Industrial de Santander (UIS)

Bucaramanga, 2025

### Dedicatoria

A Dios, Él me eligió, y al Él le entrego el honor.

A mi esposo, quien tejió conmigo este sueño entre silencios, risas, café y amor.

Gracias por ser certeza en medio del caos, brújula en el desorden y  
hogar en cada paso de esta investigación.

A mis padres Iveth y Luis, por su esfuerzo, amor y apoyo incondicional, este  
logro es el eco de sus valores y enseñanzas sembradas en mí desde  
siempre. Gracias por ser mi refugio e impulso.

A mis suegros José y Luz, quienes me abrazaron como una más de sus hijos.

A Alena, por ser fuente de paz y alegría, haces que este mundo se sienta más cálido,  
suave y brillante. Especialmente gracias por tu aporte manual en esta  
investigación. Tu presencia fue un recordatorio constante  
de que la ciencia también se alimenta del amor.

A la familia Rubio Becerra, que sin saberlo fueron bálsamo en medio del caos.  
Gracias por abrirnos su hogar y corazón, por cada trasnochada  
e invitación llena de risas.

A mis amigos, Laura, Yesenia y Howard, por el apoyo sincero, las risas  
espontáneas y el café compartido como ritual de resistencia.

### **Agradecimientos**

Al Profesor Enrique Mejía Ospino, por su paciencia, apoyo, disposición y dedicación en hacer de la academia un lugar donde no sólo se forman profesionales, sino personas.

A Ely Dannier Valbuena Niño por el apoyo, la guía y la enseñanza en cada parte de este proceso.

Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) y al profesor Rafael Cabanzo, por darme el acceso a un espacio de colaboración y aprendizaje mutuo.

A todos los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por la pasión en la orientación y formación del estudiante.

A la Universidad Industrial de Santander por otorgarme el privilegio de ser parte de su comunidad universitaria y brindar un sustancial proceso de formación.

Al profesional encargado del SEM Carlos Alberto Villareal y al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	16
1. Estado del Arte .....	17
1.1 Energías.....	17
1.1.1 Hidrógeno .....	18
1.1.2 Fuentes de Obtención de Hidrógeno Molecular .....	19
1.2 Fotoelectrocatalisis.....	20
1.2.1 Producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno a partir de la escisión del agua.....	21
2. Hipótesis .....	30
3. Objetivos.....	30
3.1 Objetivo General .....	30
3.2 Objetivos Específicos .....	30
4. Metodología.....	31
4.1 Reactivos .....	31
4.2 Síntesis del óxido de grafeno .....	32
4.3 Síntesis del dióxido de titanio .....	32
4.4 Síntesis del nanocomposito de dióxido de titanio con óxido de grafeno reducido .....	33
4.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales .....	33
4.5.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier.....	34
4.5.2 Espectroscopía Raman.....	34
4.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible.....	34
4.5.4 Microscopía electrónica de Barrido.....	34

4.6 Montaje fotoelectrocatalítico.....	35
4.6.1 Caja de aislamiento.....	35
4.6.2 Sistema de iluminación.....	35
4.6.3 Celda Fotoelectrocatalítica .....	36
4.7 Formación de los Fotoelectrodos .....	37
5. Resultados y análisis.....	39
5.1 Caracterización fisicoquímica.....	39
5.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier .....	39
5.1.2 Espectroscopía Raman.....	40
5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible.....	42
5.2 Caracterización fotoelectroquímica.....	44
5.2.1 Voltamperometría de barrido lineal.....	44
5.2.2 Voltamperotías Cíclicas .....	52
5.2.2.1 Mediciones de Voltametría Cíclica del dióxido de titanio.....	52
5.2.2.2 Mediciones de Voltametría Cíclica del nanocomposito $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10%.....	57
5.2.2.3 Mediciones de Voltametría Cíclica del nanocomposito $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15%.....	61
5.2.2.3 Análisis comparativo de las mediciones voltamperométricas. ....	63
5.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	65
5.2.3 Análisis cinético de la reacción de evolución de hidrógeno mediante pendientes de Tafel.....	68
5.2.3.1 Mecanismos de la HER.....	69
5.2.3.2 Consideraciones experimentales y determinación del sobrepotencial.....	70
5.2.3.3 Resultados y análisis de las pendientes de Tafel. ....	71

5.3 Cuantificación de la producción de Hidrógeno.....	74
5.4 Microscopía electrónica de barrido.....	76
Conclusiones.....	84
Recomendaciones.....	85

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Valores de band gap determinados para el TiO <sub>2</sub> , rGO y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO. .....	43
<b>Tabla 2.</b> Densidad de corriente catódica del el TiO <sub>2</sub> y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO, a partir de las mediciones LSV. ....	51
<b>Tabla 3.</b> Valores de Rc y Rct del TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y TiO <sub>2</sub> /rGO-15% en distintas condiciones de iluminación.....	68
<b>Tabla 4.</b> Valores de las pendientes de Tafel para el TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y TiO <sub>2</sub> /rGO-15% bajo diferentes condiciones de iluminación.....	73
<b>Tabla 5.</b> Valores de producción de hidrógeno usando TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y TiO <sub>2</sub> /rGO-15%.76	76

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema de un sistema PEC de fotoelectrodo único en configuración (a) con un fotoánodo (b) con un fotocátodo.....	22
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática del diagrama de bandas de energía en un SC.....	24
<b>Figura 3.</b> Diagrama de potencial de band gap de semiconductores con referencia al electrodo estándar de hidrógeno. ....	25
<b>Figura 4.</b> Modelo estructural del óxido de grafeno.....	27
<b>Figura 5.</b> Esquema General del desarrollo experimental de la investigación.....	31
<b>Figura 6.</b> Proceso de síntesis del GO. ....	32
<b>Figura 7.</b> Caja de aislamiento (a) externa (b) interna y (c) sistema de iluminación. ....	36
<b>Figura 8.</b> Celda PEC (a) representativa estructuralmente (b) usada en los ensayos experimentales. ....	37
<b>Figura 9.</b> Fotoelectrodos fabricados para el desarrollo experimental.....	38
<b>Figura 10.</b> Espectros FTIR de los materiales precursores (TiO <sub>2</sub> y rGO) y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO.....	40
<b>Figura 11.</b> Espectros Raman de los materiales precursores (TiO <sub>2</sub> y rGO) y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO.....	41
<b>Figura 12.</b> Estimación del band gap mediante gráficas de Tauc para el TiO <sub>2</sub> , rGO y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO.....	43
<b>Figura 13.</b> Mediciones LSV para el TiO <sub>2</sub> y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO en ausencia de iluminación. ....	45

<b>Figura 14.</b> Mediciones LSV para el TiO <sub>2</sub> y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO bajo irradiación visible. .....	48
<b>Figura 15.</b> Mediciones LSV para el TiO <sub>2</sub> y los nanocompositos TiO <sub>2</sub> /rGO bajo irradiación UV. .....	50
<b>Figura 16.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> bajo distintas condiciones de iluminación. ....	53
<b>Figura 17.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de (a) Oscuridad, (b Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV. ....	56
<b>Figura 18.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> /rGO-10% bajo distintas condiciones de iluminación. ....	58
<b>Figura 19.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> /rGO-10% a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de (a) Oscuridad, (b Iluminación con luz visible y (c) iluminación con luz UV. ....	60
<b>Figura 20.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> /rGO-15% bajo distintas condiciones de iluminación. ....	61
<b>Figura 21.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> /rGO-15% a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de a) Oscuridad, b) Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV. ....	62
<b>Figura 22.</b> Curvas CV del TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y TiO <sub>2</sub> /rGO-15% en condiciones de a) oscuridad b) Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV. ....	64
<b>Figura 23.</b> Diagramas de Nyquist de a) TiO <sub>2</sub> , b) TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y c) TiO <sub>2</sub> /rGO-15% bajo distintas condiciones de iluminación.....	66
<b>Figura 24.</b> Pendientes de Tafel del a) TiO <sub>2</sub> , b) TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y c) TiO <sub>2</sub> /rGO-15% bajo distintas condiciones de iluminación.....	72
<b>Figura 25.</b> Producción de hidrógeno usando TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /rGO-10% y TiO <sub>2</sub> /rGO-15%. ....	75
<b>Figura 26.</b> Resultados a) SEM y b) EDS del TiO <sub>2</sub> .....	77
<b>Figura 27.</b> Resultados a) SEM y b) EDS del GO.....	79
<b>Figura 28.</b> Resultados a) SEM y b) EDS del TiO <sub>2</sub> /rGO-10%.....	81

**Figura 29.** Resultados a) SEM y b) EDS del TiO<sub>2</sub>/rGO-15%..... 83

## Glosario

**Band Gap o banda prohibida:** Energía mínima que un electrón necesita para pasar de la banda de valencia a la de conducción en un semiconductor.

**Banda de Conducción (BC):** Nivel de energía donde los electrones pueden moverse libremente y conducir electricidad. En semiconductores, es la banda que los electrones ocupan tras ser excitados.

**Banda de Valencia (BV):** Nivel de energía de los electrones fuertemente unidos a los átomos. Es la banda de menor energía donde se encuentran los electrones antes de ser excitados.

**Densidad de Corriente:** Medida de la corriente eléctrica por unidad de área de un material.

**Dióxido de titanio:** Semiconductor inorgánico abundante y no tóxico, con propiedades fotocatalíticas notables, lo que significa que puede acelerar reacciones químicas al absorber luz.

**Electrones ( $e^-$ ):** Partículas subatómicas con carga negativa.

**Energía Convencional:** Fuentes de energía no renovables como carbón, petróleo y gas natural.

**Energía Nueva:** Fuentes de energía alternativas y sostenibles, como la solar o eólica, con bajo impacto ambiental. Incluyen tecnologías emergentes y el hidrógeno "verde".

**Escisión del Agua:** Proceso de descomposición de la molécula de agua ( $H_2O$ ) en hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ).

**Fotocatalizador:** Material que usa la energía de la luz para acelerar una reacción química sin consumirse. Típicamente un semiconductor que genera pares electrón-hueco.

**Fotocatálisis:** Proceso que usa la luz para impulsar reacciones químicas, como la producción de hidrógeno.

**Fotoelectrocatalisis (PEC):** Proceso híbrido que combina luz y un potencial eléctrico para mejorar la eficiencia de las reacciones.

**Fotoelectrodo:** Electrodo hecho de material semiconductor que absorbe fotones y genera pares electrón-hueco. Componente clave en sistemas fotoelectroquímicos.

**Hidrógeno Molecular ( $H_2$ ):** Molécula limpia de alta densidad energética. Su combustión solo produce agua, haciéndolo un vector energético clave para la descarbonización.

**Hidrógeno Verde:** Hidrógeno producido por electrólisis del agua utilizando exclusivamente energía de fuentes renovables. No genera emisiones de gases de efecto invernadero.

**Huecos ( $h^+$ ):** Vacantes con carga positiva en la banda de valencia de un semiconductor, generadas cuando un electrón la abandona. Actúan como portadores de carga positivos.

**Nanocomposito:** Material compuesto por al menos una fase con dimensiones en la escala nanométrica.

**Óxido de Grafeno (GO):** Derivado del grafito con grupos oxigenados, precursor del rGO.

**Óxido de Grafeno Reducido (rGO):** Óxido de grafeno al que se le han eliminado grupos oxigenados, recuperando su conductividad.

**Sobrepotencial ( $\eta$ ):** Diferencia entre el potencial real de una reacción electroquímica y su potencial teórico de equilibrio.

**Recombinación de Pares Electrón-Hueco:** Fenómeno en semiconductores donde electrones y huecos fotogenerados se anulan mutuamente. Reduce la eficiencia al disipar energía como calor.

**Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER):** Reacción de reducción en la que protones o agua se convierten en hidrógeno molecular.

**Reacción de Evolución de Oxígeno (OER):** Reacción de oxidación en la que el agua se convierte en oxígeno molecular.

**Semiconductor (SC):** Material cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de un conductor (como los metales) y la de un aislante. Posee una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, separadas por un "band gap".

**Sol-Gel:** Método químico para fabricar materiales inorgánicos mediante una solución coloidal (sol) que se gelifica. Permite obtener materiales puros con morfología controlada.

**Tafel (Pendientes de Tafel):** Análisis cinético de la relación sobrepotencial-corriente en reacciones electroquímicas. Indica el mecanismo y la eficiencia catalítica de los materiales.

## Resumen

**Título:** Obtención de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis usando nanocompositos de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido \*

**Autor:** Iveth Vanessa Ayala Viloría\*\*

**Palabras Clave:** Energías alternativas, hidrógeno verde, fotoelectrocatalisis, reacción de evolución de hidrógeno, fotocátodos.

**Descripción:** El problema actual de la contaminación ambiental derivada de las fuentes de energía convencionales ha impulsado la transición hacia alternativas energéticas óptimas y respetuosas con el medio ambiente, entre las que destaca el hidrógeno molecular generado mediante procesos verdes. En este estudio, se sintetizaron y evaluaron nanocompositos de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido como fotoelectrodos para la generación de hidrógeno, a partir del agua mediante la técnica de fotoelectrocatalisis. Los materiales fueron sintetizados a través del método in-situ sol-gel, con distintas proporciones de óxido de grafeno reducido y caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía Raman, espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS y Microscopía electrónica de barrido. Se observó una fuerte interacción entre los precursores, un estrechamiento del band gap y una mejora en la absorción de luz visible. Los ensayos fotoelectroquímicos en diferentes condiciones de iluminación evidenciaron un incremento notable en la densidad de corriente y una reducción del sobrepotencial para el inicio de la reacción de evolución de hidrógeno en los nanocompositos, destacándose los sistemas con 10% y 15% de rGO. En general, Los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  demostraron una actividad fotoelectrocatalítica eficiente como fotocátodos para la producción sostenible de hidrógeno a partir del agua, asistida por luz visible.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: Enrique Mejía Ospino. Doctor en Química. Codirector: Ely Dannier Valbuena Niño. Doctor en Ingeniería Mecánica.

### Abstract

**Title:** Hydrogen Production via Photoelectrocatalysis Using Titanium Dioxide and Reduced Graphene Oxide Nanocomposites\*

**Author:** Iveth Vanessa Ayala Viloría\*\*

**Key Words:** Alternative energy, green hydrogen, photoelectrocatalysis, hydrogen evolution reaction, photocathodes.

**Description:** The current issue of environmental pollution caused by conventional energy sources has driven the transition toward optimal and environmentally friendly alternatives, among which molecular hydrogen produced through green processes stands out. In this study, titanium dioxide and reduced graphene oxide nanocomposites were synthesized and evaluated as photoelectrodes for hydrogen generation from water via photoelectrocatalysis. The materials were synthesized using the in-situ sol-gel method with different proportions of reduced graphene oxide and were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, and scanning electron microscopy. A strong interaction between the precursors, a narrowing of the band gap, and improved visible light absorption were observed. Photoelectrochemical tests under different lighting conditions showed a significant increase in current density and a reduction in the overpotential required to initiate the hydrogen evolution reaction in the nanocomposites, with the 10% and 15% rGO systems showing the best performance. Overall, the TiO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites demonstrated efficient photoelectrocatalytic activity as photocathodes for sustainable hydrogen production from water under visible light irradiation.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Master's Degree in Materials Engineering. Director: Enrique Mejía Ospino. PhD in Chemistry. Co-director: Ely Dannier Valbuena Niño. PhD in Mechanical Engineering.

## Introducción

El elevado consumo energético a nivel mundial genera una preocupación acerca de las limitantes y efectos contaminantes producidos por las fuentes de energía provenientes de combustibles fósiles; este tipo de combustible con reserva limitada y con un desfavorable impacto ambiental, genera emisiones de gases de efecto invernadero durante el proceso de producción y aplicación que afecta la calidad de vida de la sociedad (Arellano & Bautista, 2018). Por consiguiente, es de interés encontrar fuentes de energías alternativas efectivas que implementen procesos de producción amigables con el medio ambiente y mitiguen la emisión de contaminantes.

El hidrógeno molecular, considerado como “la fuente de energía por excelencia” a causa de la gran densidad energética, atrae la atención de la comunidad científica por la alta eficiencia de conversión de energía, abundancia, sostenibilidad, entre otras propiedades que posicionan al hidrógeno como una de las alternativas más prometedoras de energía limpia (Dincer and Acar 2015). Sin embargo, uno de los desafíos que conlleva este vector energético es que el hidrógeno no se encuentra naturalmente en forma molecular, sino como parte de distintos compuestos (agua, biomasa, hidrocarburos, etc.); por tanto, es indispensable implementar un método de separación mediante procesos verdes, que mantenga las propiedades aprovechables del hidrógeno molecular.

Actualmente, los métodos industriales de obtención de hidrógeno molecular se basan en mecanismos de baja eficiencia con emisiones contaminantes, ya que se fundamentan en el reformado de vapor de gas natural y gases residuales de la gasolina (Arellano and Bautista 2018); en este aspecto, algunos estudios proponen la producción de hidrógeno fotocatalítico a partir del agua (Dincer 2012). Si bien es cierto, el agua es la materia prima más apropiada en la producción del hidrógeno molecular, pero el proceso fotocatalítico no es significativamente eficiente debido a la considerable tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados en los

semiconductores. Por otro lado, la fotoelectrocatalisis influye favorablemente en la minimización del fenómeno de recombinación a causa de la separación y continuo flujo de cargas provocado por el circuito externo (Ozer et al. 2017).

Adicionalmente, se ha demostrado que los sistemas híbridos formados a partir de la combinación de materiales grafénicos con el semiconductor, mejoran el rendimiento fotoelectroquímico al incluir propiedades como gran área superficial, alta conductividad y por tanto, mayor movilidad de electrones derivando en una reducción del fenómeno de recombinación (Sawal et al., 2023; Shejale et al., 2021; Xia et al., 2022).

El presente trabajo de investigación se centra en el diseño, síntesis y evaluación de nanocompositos basados en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de grafeno reducido (rGO), con el propósito de mejorar el desempeño de los fotoelectrodos en la producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis. Esta estrategia busca aprovechar la alta estabilidad y actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , junto con la elevada movilidad electrónica y área superficial del rGO, para optimizar la transferencia de carga y extender la absorción de luz hacia el espectro visible.

## **1. Estado del Arte**

Con el objetivo de proporcionar una comprensión contextual detallada y actualizada de la presente investigación, a continuación, se expone la respectiva revisión literaria.

### **1.1 Energías**

Actualmente, la energía empleada a nivel mundial puede clasificarse en energía convencional y energía nueva. La energía convencional es implementada diariamente en procesos tecnológicos e industriales establecidos décadas atrás; su obtención incluye recursos hídricos renovables y, otras fuentes no renovables como el carbón, petróleo y gas natural (siendo los últimos

mencionados la base principal del consumo energético en nuestra sociedad). La denominada energía nueva, es aquella recién implementada o en desarrollo, enfocada en procesos y usos de bajo impacto ambiental y, propuesta como futuro sustituto de la energía convencional; ésta abarca la energía solar, eólica, geotérmica, oceánica y energía a partir de hidrógeno. Las propiedades destacables de las nuevas energías, es que son renovables y de fácil acceso debido a la amplia distribución de recursos. Entre ellas, el hidrógeno molecular se considera la opción más atractiva como futura energía primaria, dadas sus ventajas y su desarrollo respetuoso con el medio ambiente (Guanabara et al., 2022). Cabe resaltar que, en Colombia las investigaciones promotoras de las energías limpias, se alinean con el objetivo número 7 de los Objetivos de desarrollo sostenibles denominado “Energía asequible y no contaminante” aportando al avance del conocimiento y la implementación de tecnologías energéticas más sostenibles y dando paso a una vía potencial para mejorar progresivamente el acceso a fuentes de energía con menor impacto ambiental, especialmente en contextos donde la cobertura eléctrica es limitada o ambientalmente costosa.

### ***1.1.1 Hidrógeno***

El hidrógeno molecular ha emergido como un vector energético esencial en la estrategia global hacia una matriz energética más sostenible, renovable y con bajo impacto a la huella de carbono. La característica más atractiva del hidrógeno como fuente de energía radica en la alta densidad energética por unidad de masa (alrededor de 120-142 MJ/kg), casi tres veces superior a la de los combustibles fósiles como la gasolina, lo que lo convierte en una opción viable para aplicaciones que requieren alta eficiencia energética (Barbir, 2013). Además, es no tóxica y el único subproducto de combustión es el vapor de agua, es decir, no genera emisiones contaminantes ni gases de efecto invernadero (Jacobson, 2009). Una revisión detallada del papel del hidrógeno en la transición energética se encuentra en el trabajo realizado por la International Energy Agency

(IEA), que concluye que el hidrógeno limpio puede evitar hasta 6 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> al año para 2050 si se implementa a gran escala, y destaca que su desarrollo es técnicamente viable y económicamente competitivo bajo políticas adecuadas de apoyo y regulación (International Energy Agency, 2021).

Ahora bien, es de público conocimiento que el hidrógeno es el elemento químico más abundante en el universo, sin embargo, debido a la alta reactividad, no se encuentra naturalmente en su forma molecular, sino que hace parte de diversos compuestos como el agua, hidrocarburos, biomasas, etc., por tanto, es necesario implementar métodos de separación y obtención de hidrógeno para su uso como vector energético (Dincer & Zamfirescu, 2016).

### ***1.1.2 Fuentes de Obtención de Hidrógeno Molecular***

Cerca del 95% de la producción de hidrógeno actual, se basa en fuentes no renovables (carbón, petróleo, gas natural, etc.) y se obtiene a partir de métodos como el reformado y la gasificación. Este producto es considerado como “hidrógeno gris”, pues continúa siendo dependiente de combustibles fósiles y su obtención es la menos respetuosa con el medio ambiente. Existen procesos que, aunque mantienen el uso de combustibles fósiles como materia prima, disminuyen la emisión de carbono después del reformado con un método denominado “captura y almacenamiento”, generando así, el “hidrógeno azul o bajo en carbono”. El “hidrógeno verde” por su parte, es la alternativa más amigable con el medio ambiente, producida a partir de energías renovables y fuentes naturales; una alternativa altamente eficiente y sostenible que, sin embargo, es la menos común del mercado. Los porcentajes de producción mundial de hidrógeno correspondientes a fuentes renovables abarcan únicamente el 4% y 1% provenientes de la electrólisis del agua y biomasa respectivamente (Das et al., 2008).

El agua representa la fuente más abundante para la obtención de hidrógeno, por lo que su uso como materia prima ha despertado un creciente interés en la comunidad científica debido a su disponibilidad y potencial para una producción sostenible. Uno de los métodos propuestos altamente relevante para la hidrólisis del agua es la fotocatalisis, ya que es un proceso de bajo impacto ambiental, que involucra la luz solar como fuente de energía; no obstante, este proceso es poco eficiente, debido a i) la energía necesaria para excitar los electrones de los fotocatalizadores sólo comprende longitudes de onda de la región ultravioleta (UV), correspondiente únicamente al 4% de la luz solar; ii) la alta recombinación de los pares electrón-hueco en los fotocatalizadores (Shakeel Ahmad et al., 2017). Por tanto, una de las principales alternativas para mitigar las limitaciones anteriormente mencionadas y mejorar la eficiencia de obtención de hidrógeno, es la fotoelectrocatalisis.

## **1.2 Fotoelectrocatalisis**

La fotoelectrocatalisis (PEC, por las siglas en inglés) es un proceso que permite llevar a cabo reacciones químicas impulsadas por la energía luminosa, en un sistema que contiene un flujo de corriente eléctrica a través de un circuito externo. La PEC integra principios tanto de la electroquímica como de la fotocatalisis, en donde existe una sinergia entre la energía solar y la energía eléctrica aplicada, de esta manera la incorporación de la energía lumínica reduce significativamente la demanda energética del sistema, favoreciendo procesos más sostenibles; así mismo, la aplicación de un potencial externo mejora la eficiencia global al disminuir la recombinación de portadores de carga, un fenómeno común que limita el rendimiento de procesos fotocatalíticos convencionales (Bessegato et al., 2015a; Lianos, 2011).

En el estudio realizado por Carreño-Lizcano et al., se evaluó la degradación fotoelectrocatalítica de fenol, demostrando experimentalmente que el proceso fotoelectrocatalítico

superó significativamente a otros procesos convencionales como la fotólisis, la electrocatalisis y la fotocatalisis, alcanzando un rendimiento de degradación del 41% (más del doble que los demás métodos evaluados). Los autores afirman que los resultados posicionan a la fotoelectrocatalisis como una alternativa altamente prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas (Carreño-Lizcano et al., 2020).

Así mismo, debido a las propiedades y ventajas destacadas de la PEC, se ha aplicado exitosamente en otros procesos de interés, como la obtención de hidrógeno a partir de la disociación del agua. En 1972, Fujishima y Honda, evidenciaron pioneramente que un ánodo semiconductor de  $\text{TiO}_2$  irradiado con luz ultravioleta lograba generar una corriente fotoinducida cuando se conectaba a un cátodo de platino (Pt), logrando así la escisión del agua en una celda PEC bajo la acción de una fuente de energía externa (Fujishima & Honda, 1972).

### ***1.2.1 Producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno a partir de la escisión del agua***

En un sistema PEC, la conversión de energía solar en energía química se logra mediante la excitación de un semiconductor (fotoelectrodo) al absorber fotones con energía igual o superior a su banda prohibida (band gap), generando pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), cuya separación eficiente es clave para que participen en reacciones redox en la interfaz semiconductor-electrolito. Una celda PEC de fotoelectrodo único puede consistir en un fotoánodo emparejado con un cátodo metálico (Figura 1 (a)), o un fotocátodo emparejado con un ánodo metálico (Figura 1 (b)) (Ahmed & Dincer, 2019; W. Zhou et al., 2025). En la configuración más común, un fotoánodo absorbe la luz, generando huecos que oxidan el agua para liberar oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), mientras que los electrones viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo metálico, donde se reducen los protones ( $\text{H}^+$ ) para formar hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ). Las reacciones que describen este proceso, en condiciones de pH neutro, son:

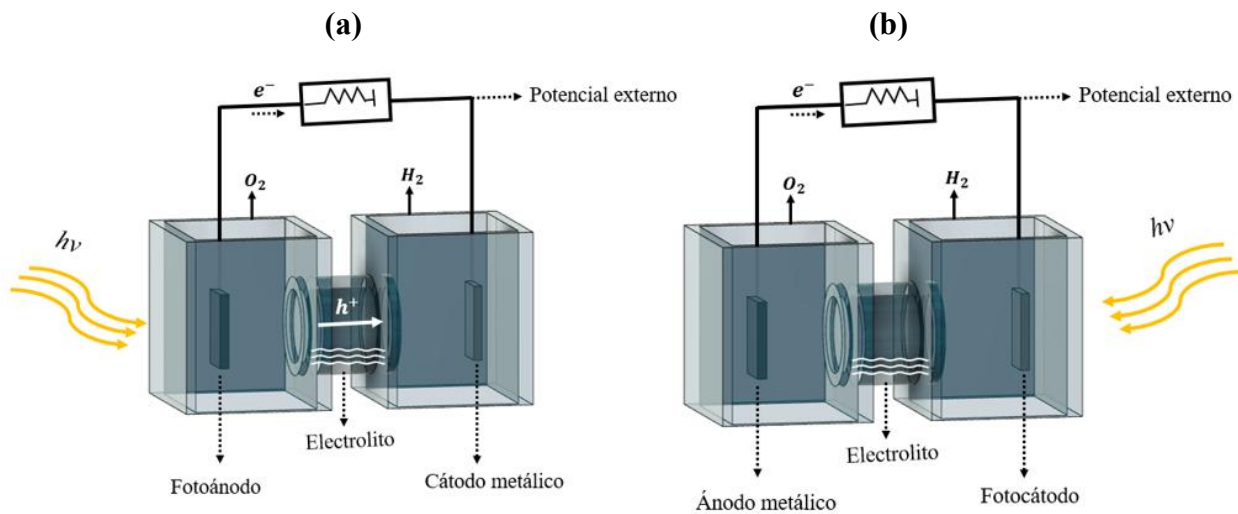


Adicionalmente, el sistema puede emplear un fotocátodo, en donde los electrones fotogenerados en la banda de conducción reducen directamente el agua en la interfase semiconductor-electrolito (X. Li et al., 2025). En este caso, las reacciones involucradas son las siguientes:



**Figura 1.**

Esquema de un sistema PEC de fotoelectrodo único en configuración (a) con un fotoánodo (b) con un fotocátodo.



*Nota.* Adaptado de “A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions”, Ahmed M, Dincer I, 2019 (Ahmed & Dincer, 2019).

Existen diversas investigaciones en donde se ha implementado la PEC como método promisor para la producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua. Saquib, et al.

desarrollaron un fotoelectrodo ternario de Ag/TiO<sub>2</sub>/rGO implementado como fotocátodo en un sistema PEC de tres electrodos. El heterocompuesto mostró un aumento de hasta 13 veces en la densidad de fotocorriente bajo irradiación visible comparada con la obtenida en oscuridad, indicando mayor eficiencia en la separación de cargas y, por tanto, en la evolución de hidrógeno al incluir la contribución de la energía lumínica (Saquib et al., 2020).

Así mismo, el material implementado como fotoelectrodo puede influir significativamente en el rendimiento de los diferentes procesos PEC, Zeng, et al., Sintetizaron un fotocátodo de nanohilos de Cu<sub>2</sub>O recubiertos con TiO<sub>2</sub>, logrando una unión p-n que mejoró significativamente la estabilidad y eficiencia fotoelectroquímica. El recubrimiento de TiO<sub>2</sub> protegió al Cu<sub>2</sub>O de la fotocorrosión y permitió una mayor separación de cargas, duplicando la densidad de corriente, aumentando la eficiencia faradaica hasta un 93.9% e incrementando la producción de hidrógeno hasta 10 veces más (64,2  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), en comparación con los nanohilos de Cu<sub>2</sub>O sin recubrir (Zeng et al., 2024).

### **1.2.2 Semiconductores**

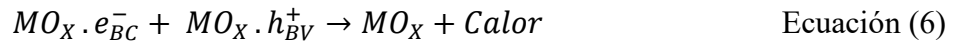
Los semiconductores (SCs) poseen una estructura electrónica caracterizada por dos bandas: la de valencia (BV, el nivel de energía más bajo) y la de conducción (BC, nivel más alto de energía), separadas por la denominada “energía de banda prohibida” o band gap ( $E_{bg}$ ) (ver Figura 2). En estado fundamental los SCs actúan como aislantes, pero presentan la capacidad de convertirse en conductores, cuando se induce la formación de portadores de carga, generalmente por medio de la fotoexcitación (Linsebigler et al., 1995).

Cuando una superficie semiconductor es irradiada por un fotón lo suficientemente energético para superar la energía de la banda prohibida, conduce a la formación de un par

electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) por la promoción de un electrón desde la BV a la BC, como se muestra en la Ecuación (5), donde el semiconductor está representado por  $MO_x$  (Bessegato et al., 2015b).

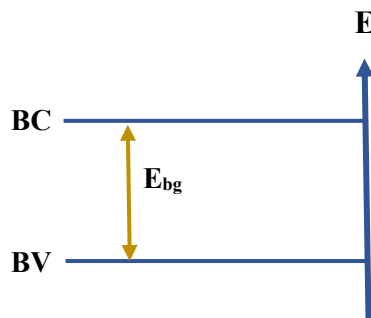


Sin embargo, las especies fotogeneradas pueden “recombinarse” rápidamente llegando a su estado inicial, e impidiendo el flujo de electrones en la superficie (Ecuación (6)).



### Figura 2.

*Representación esquemática del diagrama de bandas de energía en un SC.*

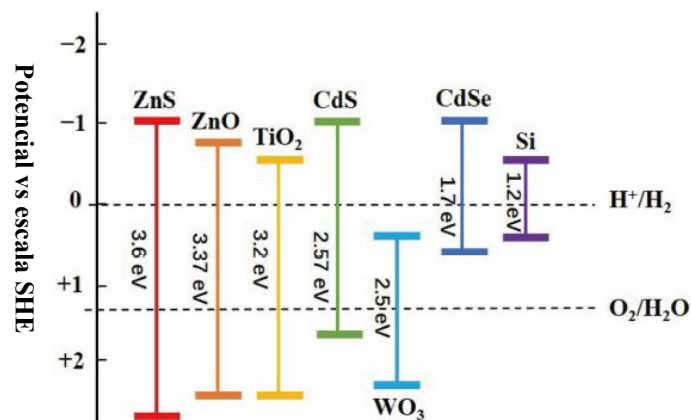


Como se ha mencionado anteriormente, La PEC disminuye el fenómeno de la recombinación al aplicar un potencial externo que favorece la separación y transporte de cargas. La selección de un SC para un proceso fotoelectrocatalítico es de gran relevancia, pues su estructura de banda debe ser lo suficientemente amplia, para coincidir con el potencial necesario en la óxido-reducción de la sustancia a disociar, pero sin exceder los valores mínimos necesarios, de modo que los electrones puedan ser fotoexcitados con facilidad. En el caso del agua, es necesario un SC con una banda de conducción más negativa que el potencial de reducción  $H^+/H_2$  y una banda de valencia más positiva que el potencial de oxidación del  $O_2/H_2O$ , en otras palabras, la energía de banda prohibida debe ser mayor a 1.23 eV, para que ocurra la disociación del agua (Grätzel, 2001), en la Figura 3 se observa un diagrama de potencial de los materiales comúnmente

utilizados en la PEC para la escisión del agua, vs el electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Otro aspecto adicional a tener en cuenta, es que el band gap del SC no debería distanciarse significativamente de los valores de energía del espectro de la luz solar, de modo que se logre una eficiente fotoexcitación de los electrones a partir de la radiación solar (Navarro et al., 2009).

**Figura 3.**

*Diagrama de potencial de band gap de semiconductores con referencia al electrodo estándar de hidrógeno.*



*Nota.* Adaptado de “*Photo(electro)catalytic Water Splitting for Hydrogen Production: Mechanism, Design, Optimization, and Economy*”, Li X, et al., 2025 (X. Li et al., 2025)

**1.2.2.1 Dióxido de Titanio como Fotoelectrodo.** El uso del TiO<sub>2</sub> como fotoelectrocatalizador se ha mantenido vigente a lo largo del tiempo debido a su disponibilidad, inercia química, bajo costo, no toxicidad y a su potencial de banda de valencia, que permite la oxidación del agua (Bessegato et al., 2015b; Ozer et al., 2017).

Diversas estrategias han sido exploradas para mejorar la eficiencia de los SC en procesos fotoelectroquímicos, incluyendo modificaciones estructurales y morfológicas que favorecen la formación de compuestos más fotoactivos, estables y receptivos (Shejale et al., 2021). En este

contexto, se ha comprobado que los fotoelectrodos basados en SC nanoestructurados superan en rendimiento a las películas delgadas, debido a su mayor área superficial y eficiencia en la separación de cargas (Bessegato et al., 2015b; Paramasivam et al., 2012). Además, particularmente en el caso del TiO<sub>2</sub>, la fase anatasa ha demostrado una mayor actividad fotocatalítica, pues presenta mayor absorción en el rango de longitud de onda visible. (Mo & Ching, 1995).

Una estrategia efectiva para mejorar la actividad fotoelectrocatalítica del TiO<sub>2</sub> es su acoplamiento con otro semiconductor o conductor, formando una heteroestructura. Este enfoque favorece la separación eficiente de pares electrón-hueco y amplía el rango de absorción del espectro solar. Como ejemplo, Tu et al., desarrollaron un fotoánodo basado en una heterounión de nanovarillas de TiO<sub>2</sub> y sulfuro de cadmio (CdS) dopado con nitrógeno; como resultado, la densidad de fotocorriente se incrementó 2.87 veces respecto al TiO<sub>2</sub> puro y la tasa de producción de hidrógeno alcanzó 42.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , evidenciando una mejora significativa en la actividad fotoelectrocatalítica, atribuida al acoplamiento del TiO<sub>2</sub> con otros materiales (Tu et al., 2025).

### 1.3 Funcionalización entre Materiales Grafénicos y Semiconductores

La integración de materiales grafénicos con semiconductores fotoactivos ha demostrado ser una vía altamente efectiva para mejorar el rendimiento fotocatalítico en sistemas híbridos y heteroestructurales (Chang & Wu, 2013; L. Wang et al., 2017a).

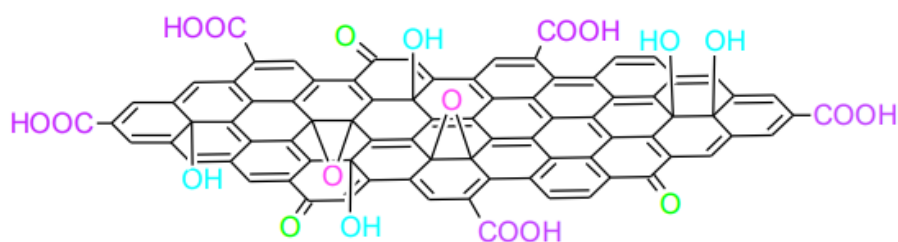
El grafeno, es una lámina monoatómica plana con estructura bidimensional (2D), de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes  $sp^2$  (es decir, una monocapa del grafito). Su estructura química promueve alta movilidad electrónica a través del potencial periódico de la red cristalina, asociado a los electrones  $\pi$  deslocalizados (Macclesh del Pino Pérez, 2016). Las propiedades del grafeno como: extensa área superficial (que permite mayor contacto interfacial con otros compuestos), alta estabilidad química, resistencia mecánica y conductividad eléctrica,

hacen de sí un material versátil para la optimización de los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos (Ozer et al., 2017).

En la revisión realizada por Padmanabhan et al., se afirma que la combinación de TiO<sub>2</sub> con grafeno mejora significativamente el rendimiento fotocatalítico en aplicaciones ambientales. Los autores atribuyen el incremento en la eficiencia a la capacidad del grafeno para actuar como una “esponja de electrones”, reduciendo la recombinación de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> en el TiO<sub>2</sub> y, en consecuencia, favoreciendo procesos como la descomposición de contaminantes. Además, se indica que la incorporación de grafeno contribuye a evitar la agregación de partículas de TiO<sub>2</sub>, mejorando la estabilidad del composito durante múltiples ciclos de uso (Padmanabhan et al., 2021).

#### Figura 4.

*Modelo estructural del óxido de grafeno.*



*Nota.* Adaptado de “*Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG) empleando técnicas espectroscópicas y microscopía*”, Gómez Iván, 2012 (Gómez Robayo Iván Darío, 2012).

La oxidación del grafito y su posterior exfoliación química o mecánica, genera óxido de grafeno (GO) (Macclesh del Pino Pérez, 2016), una monocapa del grafito con grupos funcionales oxigenados enlazados a través de la red bidimensional y en la periferia de la estructura carbonada (ver Figura 4). La presencia de grupos funcionales oxigenados en el GO provee puntos de anclaje para la unión de otros materiales como semiconductores, no obstante, la abundancia de estos

puntos afecta la movilidad electrónica laminar al interrumpir la conjugación conductora deslocalizada (Yang et al., 2014). La reducción del GO (es decir, óxido de grafeno reducido, rGO), elimina gran parte de los grupos funcionales de la red atómica, restableciendo en gran medida la conductividad eléctrica del material (Pablo et al., 2021).

Fan et al. desarrollaron un nanocomposito de  $\text{TiO}_2$  y rGO aplicado a un proceso fotocatalítico para la producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua. La inclusión del rGO para la formación del nanocomposito permitió aumentar la tasa de producción de hidrógeno de  $6.8 \mu\text{mol/h}$  ( $\text{TiO}_2$  puro) a aproximadamente  $74 \mu\text{mol/h}$ , evidenciando un incremento de casi una orden de magnitud (más de diez veces). El desempeño se atribuye al comportamiento del rGO como “sumidero de electrones” que permite la rápida transferencia de electrones desde el  $\text{TiO}_2$  hacia la superficie del rGO, reduciendo así la recombinación de pares de carga y, en consecuencia, incrementando la disponibilidad de electrones para reducir las moléculas de agua. Además, los autores afirman que, la fuerte interacción entre  $\text{TiO}_2$  y rGO puede mejorar la dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , aumentando la superficie activa y facilitando las reacciones de superficie (Fan et al., 2011).

Con base en un principio análogo, Bharath G, et al. sintetizaron un fotocátodo compuesto por  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  modificado con nanopartículas de plata para la reducción fotoelectrocatalítica de  $\text{CO}_2$  a metanol. El material alcanzó una densidad de corriente de  $23.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , una eficiencia farádica del 60.5% y una producción máxima de metanol de  $85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $-0.7 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . La mejora en el rendimiento se atribuyó a la alta conductividad del rGO, gran superficie específica ( $144 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la capacidad como soporte estructural para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y Ag, así como a la sinergia en la separación de cargas y la estabilización del sistema durante múltiples ciclos (Bharath et al., 2021).

Cabe mencionar que el método de síntesis del nanocompósito también representa un aspecto determinante para el funcionamiento óptimo del material. Por ejemplo, en un estudio previamente publicado, las caracterizaciones fisicoquímicas evidenciaron una mayor interacción entre los materiales acoplados ( $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ ) cuando se utilizó el método sol-gel in situ, en comparación con el proceso Solvotérmico (Ayala et al., 2024).

En general, el uso de compositos grafénicos ha demostrado aumentar la eficiencia en el rendimiento fotoelectrocatalítico mediante una alta densidad electrónica (ya que logra mitigar la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ ) y una extensión del rango de absorción de las longitudes de onda de la luz solar (Ozer et al., 2017; L. Wang et al., 2017b).

## **2. Hipótesis**

Es posible mejorar la eficiencia de obtención de hidrógeno molecular al usar un nanocomposito de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido como fotoelectrodo en un proceso fotoelectrocatalítico.

## **3. Objetivos**

A continuación, se presentan detalladamente el objetivo general y los específicos de la presente propuesta de investigación.

### **3.1 Objetivo General**

Obtener un fotoelectrodo a partir de nanocompositos de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido con la finalidad de producir hidrógeno molecular mediante fotoelectrocatalisis.

### **3.2 Objetivos Específicos**

Fabricar un nanocomposito por medio de la unión de nanopartículas de dióxido de titanio y nanoláminas de óxido de grafeno reducido, para su uso potencial como material precursor en la formación de fotoelectrodos.

Producir un fotoelectrodo a partir del nanocomposito sintetizado de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido con la finalidad de usarlo en un proceso fotoelectrocatalítico.

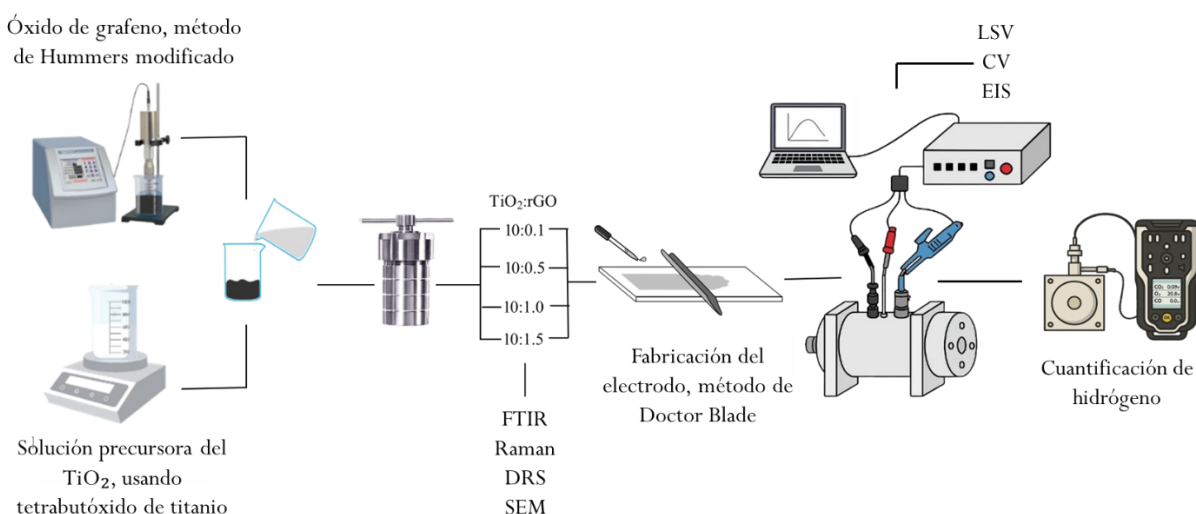
Evaluar el fotoelectrodo mediante la técnica de Fotoelectrocatalisis con el propósito de determinar los parámetros óptimos para la obtención de hidrógeno molecular.

## 4. Metodología

En esta sección se describe el desarrollo experimental realizado en la presente investigación, especificando los materiales/reactivos, procedimientos y condiciones bajo las que se llevaron a cabo los ensayos, con el fin de alcanzar los objetivos planteados. Un esquema general del proceso metodológico se muestra en la Figura 5.

### Figura 5.

*Esquema General del desarrollo experimental de la investigación.*



### 4.1 Reactivos

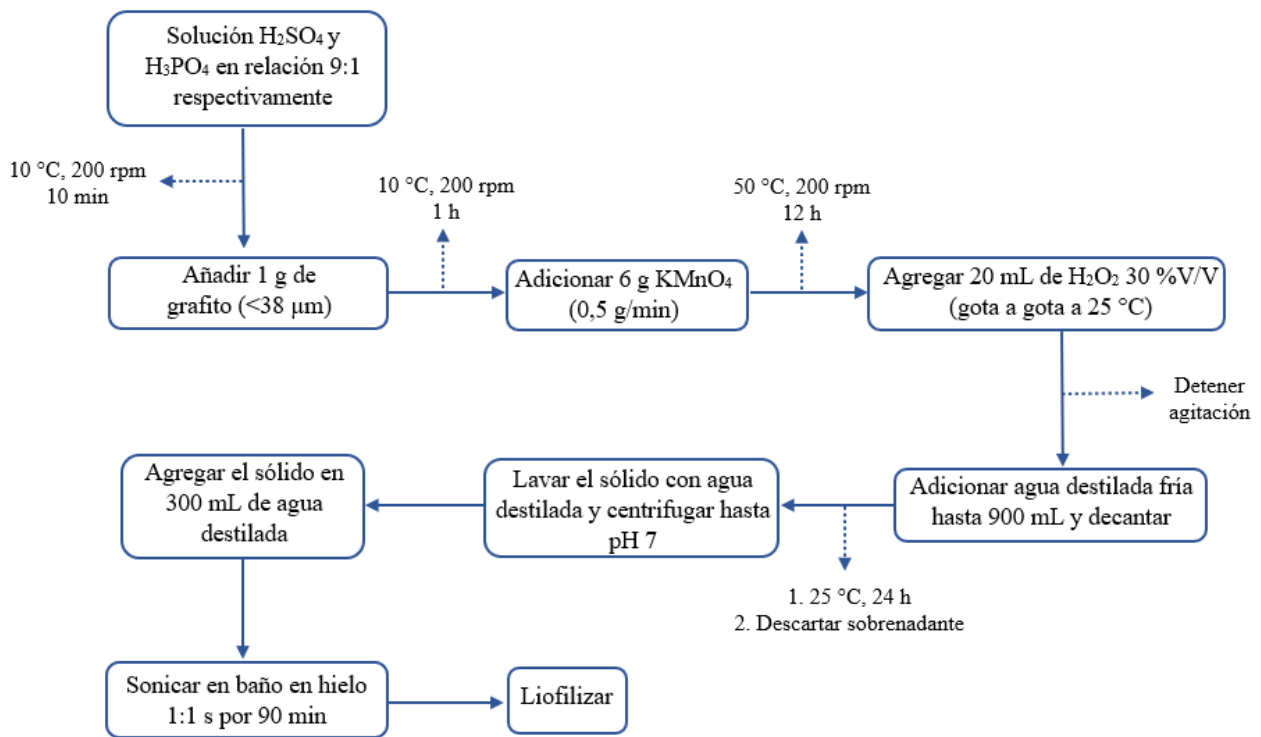
Los reactivos usados en la fase experimental fueron los siguientes: Grafito, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>), peróxido de hidrógeno 30% V/V (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), tetrabutóxido de titanio (TBT), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), Acetilacetona (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), Tritón™ X-100 y sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Todos los compuestos fueron utilizados sin purificación adicional y se adquirieron con grado analítico, garantizando así su idoneidad para los procedimientos de síntesis y caracterización realizados.

## 4.2 Síntesis del óxido de grafeno

La síntesis del GO se realizó siguiendo el método de Hummers modificado (Marcano et al., 2010), cuyo proceso se especifica en la Figura 6. En términos generales, el método inicia con grafito prístino previamente tamizado ( $<38 \mu\text{m}$ ), el cual se trata mediante un proceso de intercalación en condiciones específicas para garantizar una separación óptima entre las láminas del grafito. A continuación, mediante un agente oxidante se genera el óxido de grafito, el cual es finalmente exfoliado para la obtención del óxido de grafeno (Cao et al., 2014; Cepeda, 2021).

**Figura 6.**

*Proceso de síntesis del GO.*



## 4.3 Síntesis del dióxido de titanio

El  $\text{TiO}_2$  se sintetizó por medio del método sol-gel, usando como precursor el tetrabutoóxido de titanio (TBT) de la siguiente manera: Se disolvió el TBT en etanol (99 %) por 15 minutos con

agitación constante y luego se añadió agua destilada gota a gota, en una relación TBT:etanol:agua 1:20,2:1,5. La solución se mantuvo durante 1 h con agitación magnética. Posteriormente se dejó envejecer el gel por 72 h a 60 °C, y se finalizó con una calcinación a 600 °C por 1 h (Catauro et al., 2018).

#### **4.4 Síntesis del nanocomposito de dióxido de titanio con óxido de grafeno reducido**

Manteniendo como precursor el TBT, se realizó la síntesis del  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  mediante un proceso in-situ sol-gel; en consecuencia, se disolvió el TBT en etanol con agitación constante por 15 minutos seguido de la adición gota a gota de agua destilada, en una relación TBT:etanol:agua 1:20,2:1,5. Una cantidad porcentual correspondiente de GO en relación con el TBT se dispersó en 20 mL de agua destilada y 10 mL de etanol con sonicación por 90 min. Posteriormente, se agregó muy lentamente la solución precursora en el GO dispersado y se mantuvo en agitación constante por 2 h. La solución obtenida se llevó a un autoclave y se sometió a 180 °C por 24 h, finalmente el sólido resultante ( $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  1%,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  5%,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  15%) se lavó y se secó a 70 °C por 12 h (Awang & Talalah, 2019; Hikmah et al., 2023).

#### **4.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales**

Con el fin de estudiar las propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de los nanomateriales sintetizados; el GO,  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  se caracterizaron mediante técnicas analíticas especificadas en las siguientes secciones. Adicionalmente, se emplearon técnicas fotoelectroquímicas complementarias con el objetivo de identificar los nanocompositos con mayor actividad fotoelectrocatalítica. A partir de estos resultados, se seleccionaron las muestras más destacadas para un análisis morfológico mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### ***4.5.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier.***

La identificación de los grupos funcionales, propios de cada material sintetizado, se realizó mediante el análisis espectroscópico FTIR. Se usó un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 (Thermo Scientific) operando en modo de transmitancia, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , velocidad óptica de 0.4747  $\text{cm/s}$ , y un total de 64 escaneos.

#### ***4.5.2 Espectroscopía Raman.***

Con la finalidad de complementar la caracterización estructural, se obtuvieron los espectros Raman utilizando un microscopio LabRam Evolution (Horiba) con una fuente láser de 532 nm como longitud de onda incidente. Las mediciones se realizaron con un objetivo de 100X, un tiempo de integración de 1 segundo por espectro y un total de 20 escaneos acumulados para mejorar la relación señal/ruido.

#### ***4.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible***

Se evaluaron las propiedades ópticas de los materiales mediante un espectrofotómetro UV-2600 (Shimadzu), acoplado a una esfera integradora ISR-2600. Las mediciones se realizaron en el rango de 200-850 nm, con una resolución de 0.5 nm.

#### ***4.5.4 Microscopía electrónica de Barrido***

Se realizó el análisis morfológico y químico de las muestras sintetizadas, mediante un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FEG) modelo QUANTA FEG 650. Las muestras fueron preparadas depositándolas sobre *stubs* metálicos, adheridas mediante cinta de carbón conductora y recubiertas con una fina capa de oro para mejorar la conductividad eléctrica y obtener imágenes de alta calidad. Las micrografías se obtuvieron bajo condiciones de alto vacío, utilizando un voltaje de aceleración de 30 kV. El equipo contaba con dos detectores: el detector Everhart-Thornley (ETD) para la adquisición de imágenes mediante electrones secundarios (SE), y el

detector de electrones retrodispersados (BSED) tipo SSD para revelar contrastes relacionados con la composición atómica. Para el análisis elemental, se utilizó un sistema de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) con detector EDAX APOLO X, con una resolución de 126.1 eV (línea Mn  $K\alpha$ ), operado con el software EDX Genesis.

#### **4.6 Montaje fotoelectrocatalítico**

La actividad fotoelectrocatalítica del  $TiO_2$  y de los nanocompositos sintetizados se evaluó empleando un sistema experimental compuesto por los elementos que se describen a continuación.

##### ***4.6.1 Caja de aislamiento***

Se construyó una estructura cúbica como caja de aislamiento para las pruebas fotoelectrocatalíticas, diseñada con una cubierta de aluminio en la cual se alojó la celda fotoelectroquímica, el sistema de iluminación, el mecanismo de refrigeración y el cableado asociado, como se muestra en la figura 7(a y b). La estructura funcionó como una barrera de contención para la radiación ultravioleta, evitando la dispersión al exterior y a su vez, como una caja de Faraday, minimizando la interferencia de señales electromagnéticas externas y garantizando la estabilidad y precisión de las mediciones fotoelectrocatalíticas.

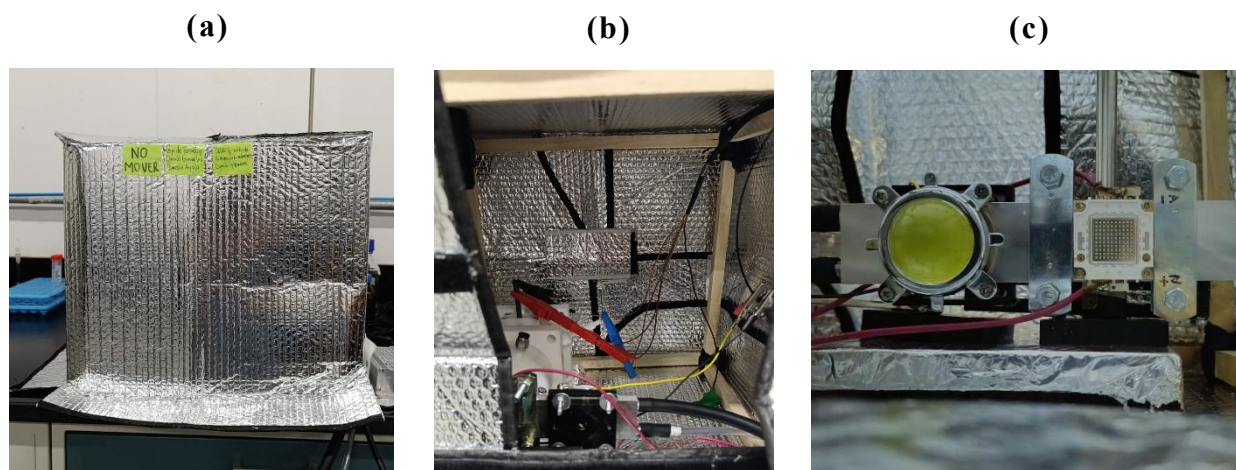
##### ***4.6.2 Sistema de iluminación***

Se emplearon dos lámparas LED de alta potencia (100 W), una que cubría la región del espectro visible y otra que emitía en el rango ultravioleta, con un pico de irradiación centrado en 375 nm. Para evitar variaciones de temperatura durante los ensayos fotoelectroquímicos, los LED fueron soportados sobre una placa de refrigeración líquida (ver Figura 7 (c)), la cual prevenía el sobrecalentamiento de los dispositivos y contribuía a mantener condiciones térmicas estables en la celda. Ambos módulos fueron alimentados mediante una fuente de corriente regulada, que permitía un control preciso del voltaje y la intensidad de cada lámpara. Esta configuración

garantizó una irradiación constante a lo largo de los experimentos, minimizando posibles fluctuaciones que comprometieran la estabilidad del sistema o la confiabilidad de los resultados.

### Figura 7.

*Caja de aislamiento (a) externa (b) interna y (c) sistema de iluminación.*

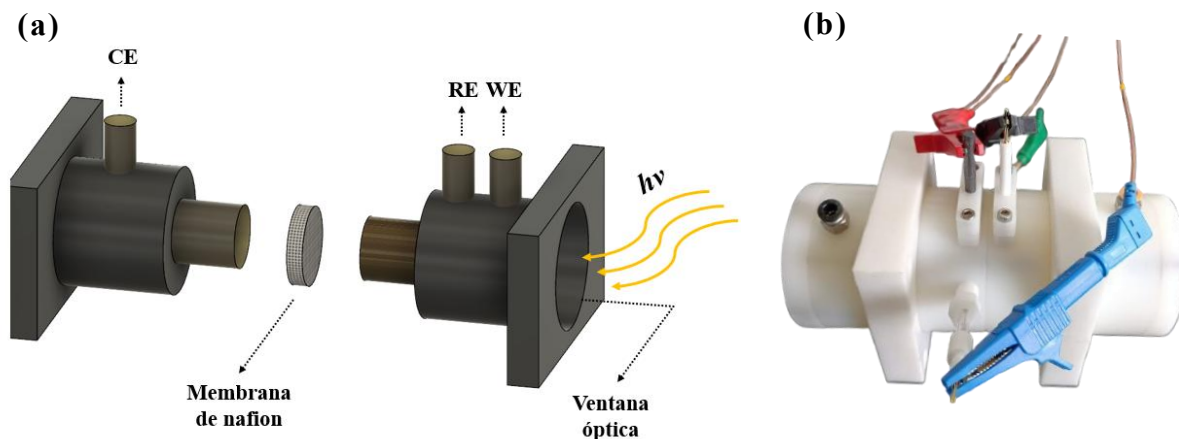


#### 4.6.3 Celda Fotoelectrocatalítica

Los procesos fotoelectrocatalíticos se llevaron a cabo en una celda de compartimentos separados, con una membrana de Nafion ubicada en la zona intermedia (ver Figura 8(a)), la cual permitía el paso de protones y, al mismo tiempo, restringía la reacción entre los productos iónicos fotogenerados. Uno de los compartimentos incluía una ventana óptica para la irradiación del fotoelectrodo, así como espacios designados para el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE). Además, disponía de una entrada para el gas de arrastre y una salida para el gas generado. El segundo compartimento alojaba el contraelectrodo (CE) y contaba con una salida independiente para los gases producidos en esa sección. Esta configuración, mostrada en la Figura 8(b), permitió mantener condiciones experimentales controladas y evaluar de forma eficiente el comportamiento fotoelectrocatalítico.

**Figura 8.**

Celda PEC (a) representativa estructuralmente (b) usada en los ensayos experimentales.

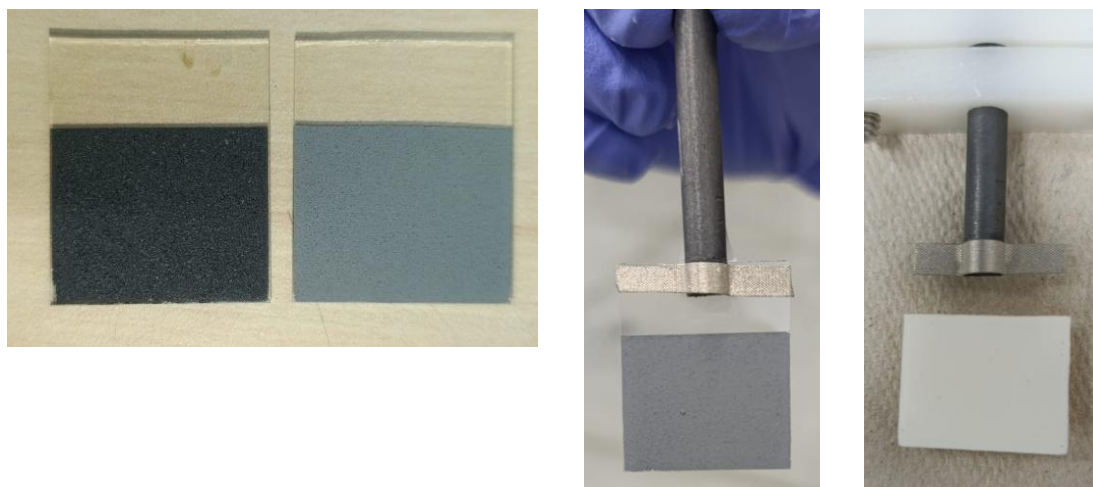


#### 4.7 Formación de los Foelectrodos

El fotoelectrodo se fabricó mediante la técnica *doctor Blade* (recubrimiento con cuchilla), utilizando como sustrato una placa de óxido de indio dopado con estaño (ITO). Inicialmente, la placa de ITO se limpió mediante una suspensión en 2-propanol durante 20 minutos. La solución de recubrimiento se preparó dispersando 0,5 g del material en una mezcla compuesta por 2,5 mL de agua destilada, 0,1 mL de acetilacetona y una gota de Tritón X-100, la cual se mantuvo en agitación constante a 500 rpm hasta alcanzar una homogenización completa. El recubrimiento se aplicó a temperatura ambiente, con una velocidad de desplazamiento de 10 mm/s, controlando el espesor mediante el ajuste del espacio entre los bordes de la cuchilla. Finalmente, el recubrimiento se secó a 80 °C durante 20 minutos y se sometió a un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 hora, con el propósito de eliminar los solventes residuales y mejorar la adherencia del material al sustrato. Varios ejemplos de los fotoelectrodos finalizados y dispuestos para los procesos fotoelectroquímicos, se muestran en la Figura 9.

**Figura 9.**

*Fotoelectrodos fabricados para el desarrollo experimental.*

**4.8 Caracterización Fotoelectroquímica**

La caracterización fotoelectroquímica de los materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT204, operado mediante el software NOVA 2.1. El sistema electroquímico de tres electrodos estuvo conformado por un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M), un contraelectrodo de platino y los electrodos de trabajo previamente fabricados (fotoelectrodos), en un medio acuoso de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, implementado como electrolito. Se realizaron pruebas de voltametría lineal (LSV), voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), con el objetivo de evaluar el comportamiento eléctrico, la respuesta fotoactiva y las propiedades interfaciales de los materiales. Todas las mediciones se efectuaron en condiciones de oscuridad, bajo irradiación con luz visible y con luz ultravioleta. Además, cada ensayo fue realizado por triplicado para garantizar la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados. Finalmente, se detectó y cuantificó el H<sub>2</sub> obtenido mediante un detector de gases Dräger X-am 8000.

## 5. Resultados y análisis

A continuación, se presentan los análisis correspondientes a la caracterización fisicoquímica y al comportamiento fotoelectroquímico de los materiales sintetizados, con base en los datos obtenidos experimentalmente.

### 5.1 Caracterización fisicoquímica

Para analizar las propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de los materiales obtenidos se llevaron a cabo distintas técnicas de caracterización fisicoquímica sobre el GO, el TiO<sub>2</sub> y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO sintetizados.

#### 5.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

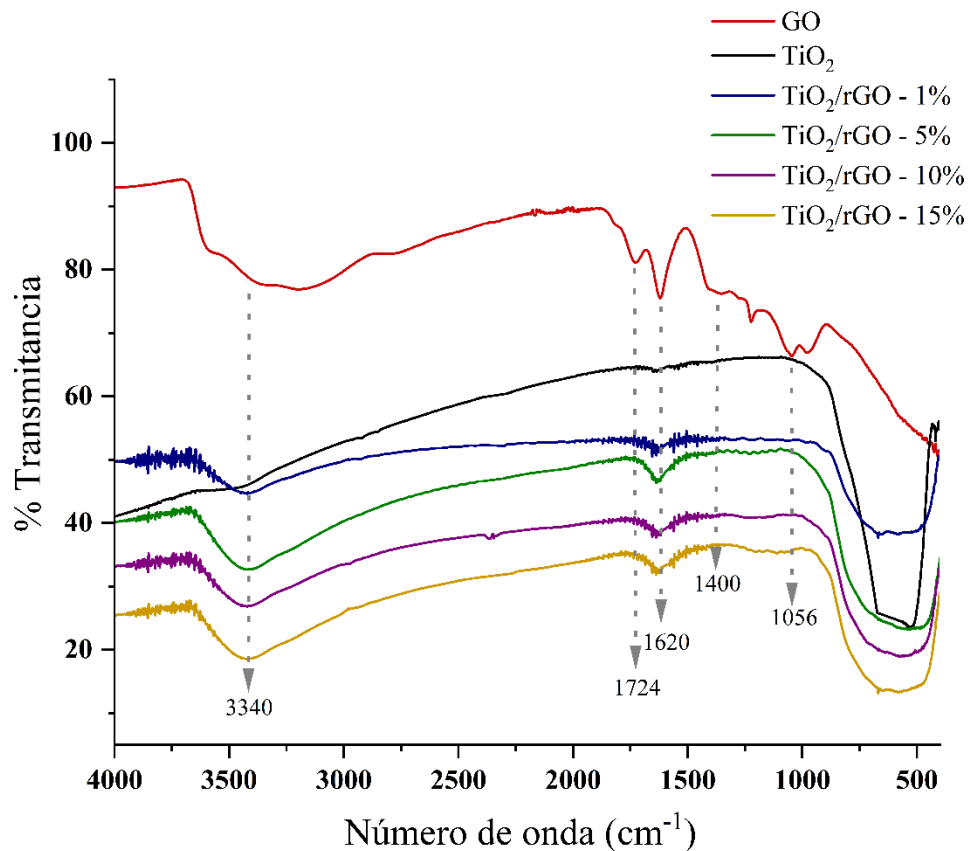
La Figura 10 muestra los espectros FTIR del GO, TiO<sub>2</sub>, y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO-1%, TiO<sub>2</sub>/rGO-5%, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15% en el rango de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>. Las bandas características del GO se ubican en 3340 cm<sup>-1</sup> y 1724 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) y carbonilo (-C=O), respectivamente. Adicionalmente, se observa una banda en 1620 cm<sup>-1</sup> asociada a las vibraciones de los anillos aromáticos grafiticos no oxidados, así como señales en 1400 cm<sup>-1</sup> y 1223 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a la tensión de los enlaces C-OH (alcoholes) y -C-O-C- (epoxi), respectivamente (Cao et al., 2014), finalmente, se identifica el pico generado por la tensión de los enlaces C-O en 1056 cm<sup>-1</sup>. Por su parte, el TiO<sub>2</sub> presenta una única banda de absorción característica en 581 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti (Ye et al., 2020).

A partir de los espectros de TiO<sub>2</sub>/rGO-1%, TiO<sub>2</sub>/rGO-5%, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15%, se evidencia que, aunque se conservan las bandas correspondientes a los materiales GO y TiO<sub>2</sub>, los picos asociados a los grupos funcionales oxigenados del GO disminuyen drásticamente, indicando una correcta reducción del GO en los nanocompositos, mediante el método in-situ sol-

gel (Van Cuong et al., 2022; Ye et al., 2020). Así mismo, es posible observar que el pico en  $581\text{ cm}^{-1}$  generado por las vibraciones de los enlaces Ti–O–Ti muestra un ensanchamiento y un leve desplazamiento de su posición media hacia  $620\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo una interacción entre los componentes precursores, atribuido a posibles efectos estructurales o electrónicos inducidos por la incorporación del rGO en la matriz de  $\text{TiO}_2$ .

### Figura 10.

*Espectros FTIR de los materiales precursores ( $\text{TiO}_2$  y rGO) y los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ .*



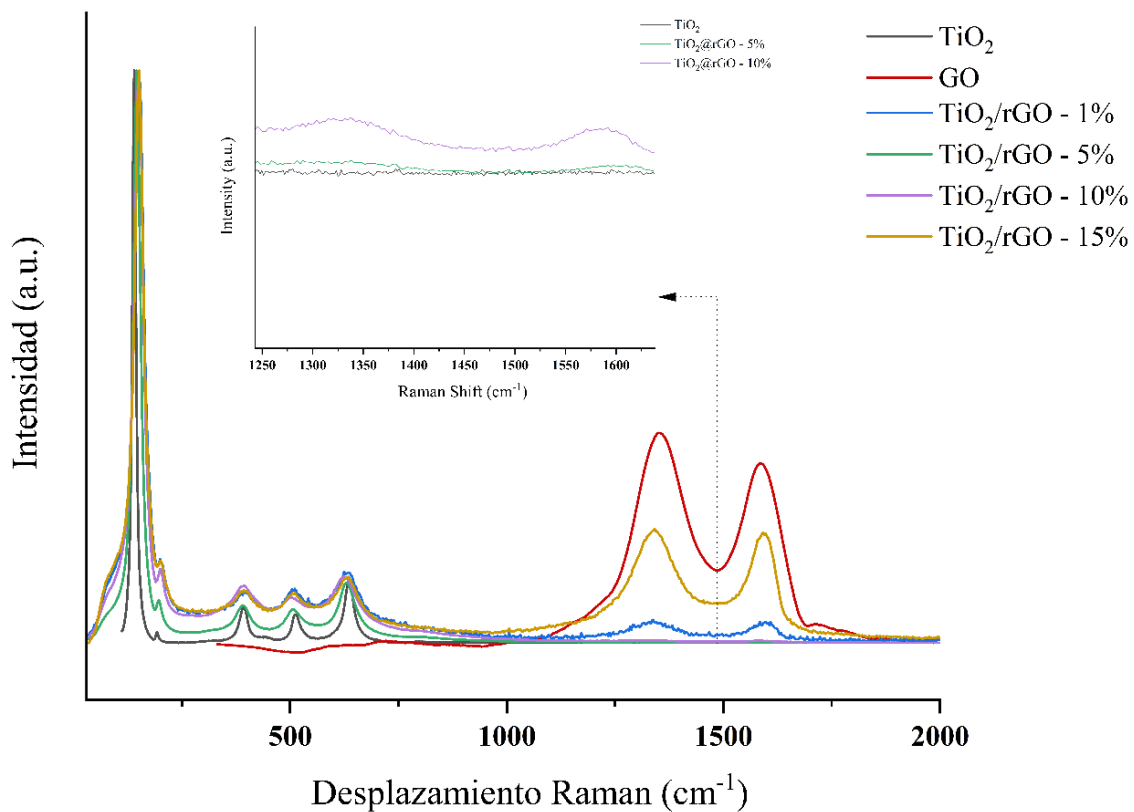
### 5.1.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman del GO,  $\text{TiO}_2$ , y los nanocompositos en las diferentes proporciones, se muestran en la Figura 11. En el espectro obtenido del GO se observan dos picos característicos alrededor de  $1351\text{ cm}^{-1}$  y  $1580\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos D y G, respectivamente. La

banda D se asocia generalmente a vibraciones fuera del plano relacionadas con carbono desordenado y defectos estructurales en el GO, mientras que la banda G se origina del modo  $E_{2g}$  en el centro de la zona, atribuido a átomos de carbono ordenados con enlaces tipo  $sp^2$  (Ramesh Reddy et al., 2021; F. Wang & Zhang, 2011).

**Figura 11.**

*Espectros Raman de los materiales precursores ( $TiO_2$  y rGO) y los nanocompositos  $TiO_2/rGO$ .*



Adicionalmente, se identifican claramente los picos en  $140\text{ cm}^{-1}$ ,  $391\text{ cm}^{-1}$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos Raman  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  y  $E_g$ , respectivamente, característicos de la fase anatasa del  $TiO_2$  (Gonçalves et al., 2019; Van Cuong et al., 2022). Finalmente, en los espectros de  $TiO_2/rGO$ -1%,  $TiO_2/rGO$ -5%,  $TiO_2/rGO$ -10% y  $TiO_2/rGO$ -15% se observan las mismas bandas atribuidas a los materiales  $TiO_2$  y rGO, de manera que se logra evidenciar la

incorporación de ambos componentes en el material híbrido. En comparación con los picos correspondientes a los materiales precursores individualmente, el espectro de los nanocompositos presentó ligeros desplazamientos: las bandas características del  $\text{TiO}_2$  se desplazaron hacia un número de onda más bajo (corrimiento hacia la izquierda), mientras que en el caso del GO, la banda D se desplazó hacia la izquierda y la banda G hacia la derecha. Estos cambios estarían relacionados con una fuerte interacción entre los materiales precursores en la configuración final de los nanocompuestos (H. Wang et al., 2020).

### ***5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible***

Las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida se evaluaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (UV-DRS). Los datos fueron transformados con la función de Kubelka-Munk para obtener una relación proporcional al coeficiente de absorción ( $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ), y posteriormente, se aplicó el método de Tauc para determinar el band gap por extrapolación lineal, como se muestra en la Figura 12.

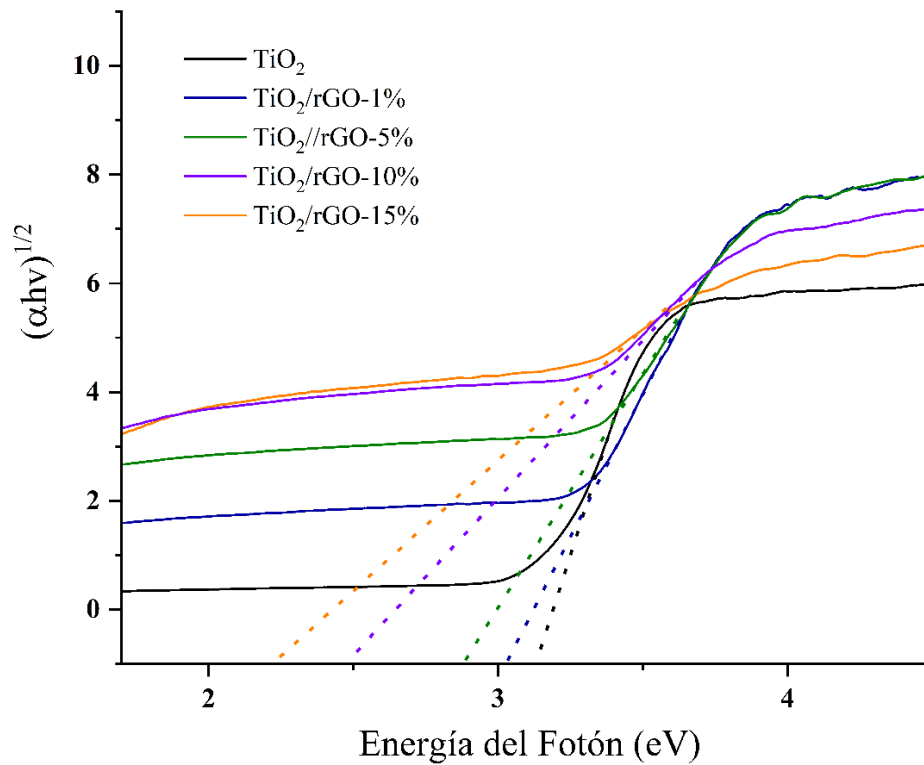
Los valores del band gap para el  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos se presentan en la Tabla 1. El  $\text{TiO}_2$  prístino exhibió el mayor ancho de banda prohibida, con un valor de 3,15 eV, en concordancia con lo reportado en la literatura (Gupta & Melvin, 2017). Al incorporar rGO, se observó un progresivo estrechamiento del band gap, siendo más pronunciado en el nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15 %. Este comportamiento se atribuye a la formación de estados electrónicos adicionales cercanos a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , originados por la interacción entre el semiconductor y los sitios de carbono del rGO (Tolosana-Moranchel et al., 2019), lo cual coincide con los resultados obtenidos mediante las espectroscopías FTIR y Raman.

El estrechamiento del band gap implica una extensión del rango de absorción hacia longitudes de onda mayores en el sistema híbrido, sugiriendo un aprovechamiento más eficiente

de la luz visible, que podría estar asociado a una mayor actividad fotoelectrocatalítica bajo esta región del espectro (Y. Liu, 2014).

**Figura 12.**

*Estimación del band gap mediante gráficas de  $Tauc$  para el  $TiO_2$ , rGO y los nanocompositos  $TiO_2/rGO$ .*



**Tabla 1.**

*Valores de band gap determinados para el  $TiO_2$ , rGO y los nanocompositos  $TiO_2/rGO$ .*

Material	Band gap
$TiO_2$	3.15
$TiO_2/rGO$ - 1%	3.00
$TiO_2/rGO$ - 5%	2.88
$TiO_2/rGO$ - 10%	2.45
$TiO_2/rGO$ - 15%	2.23

## 5.2 Caracterización fotoelectroquímica

Esta sección presenta el estudio de la actividad fotoelectrocatalítica del  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos sintetizados, mediante pruebas electroquímicas (ver sección 4.8) en distintas condiciones de iluminación.

### 5.2.1 Voltamperometría de barrido lineal

Con el propósito de evaluar la actividad fotoelectroquímica de los materiales sintetizados, se llevaron a cabo ensayos de voltamperometría de barrido lineal (LSV), una técnica electroquímica que permite analizar la respuesta fotoelectrocatalítica a partir de la medición de la densidad de corriente en función del potencial aplicado. A través del enfoque de mediciones LSV, es posible obtener información relevante sobre los procesos de transferencia de carga y la eficiencia de las reacciones superficiales involucradas.

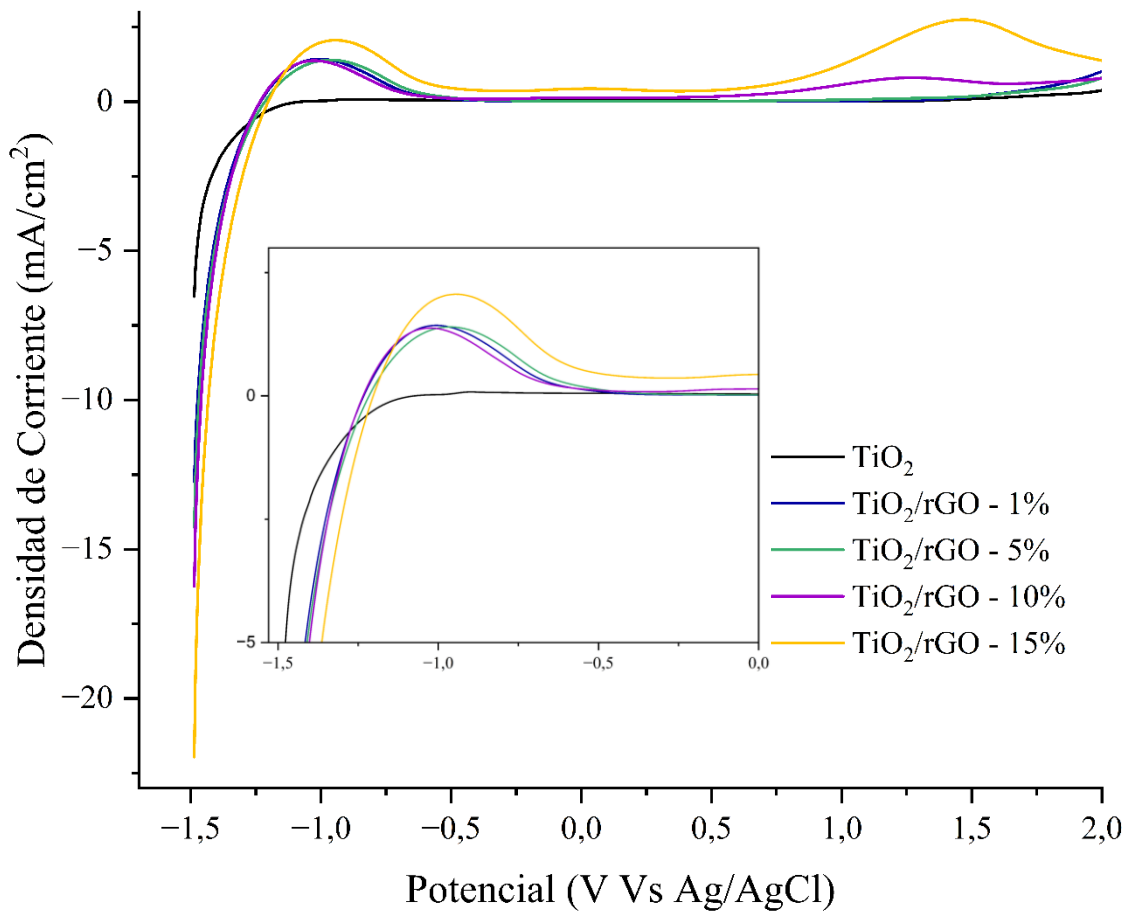
Se estudiaron los voltamogramas LSV del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -1%,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -5%,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% para evaluar la influencia del contenido de rGO en la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales. Las pruebas se realizaron bajo distintas condiciones de iluminación, con la finalidad de observar la densidad de corriente fotogenerada, así como el efecto de la radiación sobre el desempeño de los materiales, especialmente, en los procesos redox superficiales. Los barridos voltamétricos se ejecutaron en dirección anódica, en un intervalo de potencial de  $-1.5\text{ V}$  a  $2.0\text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), con una velocidad de escaneo de  $25\text{ mV/s}$ , permitiendo observar inicialmente los procesos de reducción del electrolito y posteriormente los de oxidación.

La Figura 13 muestra el voltamograma del  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos sintetizados en ausencia de luz, evidenciando la actividad electroquímica intrínseca de los materiales. En la región catódica del voltamograma, se observa una pendiente descendiente pronunciada, atribuida a la reacción de evolución de hidrógeno (HER), ya que se manifiesta en el rango de potencial negativo

característico del proceso (aproximadamente  $-0.5$  V a  $-1.5$  V vs. Ag/AgCl) y en un entorno sin especies electroactivas relevantes en el electrolito (Bazargan & Hankins, 2022).

**Figura 13.**

*Mediciones LSV para el  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  en ausencia de iluminación.*



Los resultados LSV evidencian que la densidad de corriente se encuentra significativamente influenciada por la cantidad de rGO en el material, es decir, a medida que aumenta el porcentaje de rGO en el nanocomposito, aumenta la densidad de corriente asociada a la HER. Como se indica en la Tabla 2, el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% presentó la mayor respuesta, con una densidad de corriente que supera en más de tres veces el valor registrado para el  $\text{TiO}_2$  puro. El comportamiento de los nanocompositos se debe a varios factores sinérgicos entre los materiales

precursores ( $\text{TiO}_2$  y rGO), incluyendo: la elevada conductividad eléctrica del rGO, que favorece la movilidad de carga; la fuerte interacción del material híbrido, que facilita la distribución de los electrones y el incremento en el área superficial específica del material, que amplía la interfaz electrodo-electrolito y mejora la adsorción de especies reactivas, contribuyendo así a una mayor eficiencia en el proceso electroquímico (Bharath et al., 2021; Khan, 2024).

Adicionalmente, los nanocompositos muestran un desplazamiento en el inicio de la HER hacia potenciales menos negativos en comparación con el  $\text{TiO}_2$  prístino, indicando una disminución en el sobrepotencial requerido para iniciar la reacción y, por tanto, una mejora en la actividad catalítica del sistema. En particular, el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% exhibe el mayor corrimiento del potencial hacia valores más positivos en el inicio de la HER, lo cual sugiere una cinética más favorable y una mayor eficiencia para catalizar la reacción en condiciones oscuras, posiblemente a causa de una interfaz más eficiente para la transferencia de carga y a una mayor disponibilidad de sitios activos, facilitados por el contenido superior de rGO en el material (Padmanabhan et al., 2021).

En la región anódica del voltamograma, los materiales evaluados exhiben una respuesta electroquímica asociada a procesos de oxidación superficial, entre los que destaca la reacción de evolución de oxígeno (OER), típica en medios acuosos bajo condiciones suficientemente oxidantes. Aunque la densidad de corriente en esta región es notablemente menor que en la zona catódica, se observa un incremento relacionado con el contenido de rGO, lo cual sugiere una mayor participación de sitios activos en los nanocompositos y una mayor eficiencia en la transferencia de carga también en procesos oxidativos, aún en condiciones no fotoasistidas.

No obstante, en los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% se presenta una curva característica en forma de pico con un aumento inicial en la densidad de corriente, seguido

de una caída a potenciales más positivos. La señal en forma ascendente se asocia a procesos oxidativos intensificados, que podrían corresponder a la OER, favorecida por la alta conductividad electrónica del rGO; la disminución de la densidad de corriente a mayores potenciales, puede atribuirse por un lado, a la acumulación de burbujas de oxígeno sobre la superficie del electrodo, lo que genera un bloqueo físico de los sitios activos y reduce temporalmente el área electroquímicamente disponible (G. Li & Zhou, 2018; X. Liu & Dai, 2016), y por otro, a una acumulación temporal de carga, reflejando un comportamiento capacitivo o pseudocapacitivo (Velasco et al., 2021).

Los voltamogramas del TiO<sub>2</sub> y los nanocompuestos bajo irradiación con luz visible se presentan en la Figura 14. De manera similar a lo observado en condiciones de oscuridad, la densidad de corriente aumenta progresivamente con el contenido de rGO en el nanocompuesto, destacando el TiO<sub>2</sub>/rGO-15%, que alcanza el valor máximo de densidad de corriente catódica (-24,1 mA/cm<sup>2</sup> en -1,5 V vs Ag/AgCl) y cuya respuesta supera en más de cinco veces la del TiO<sub>2</sub> puro (ver Tabla 2).

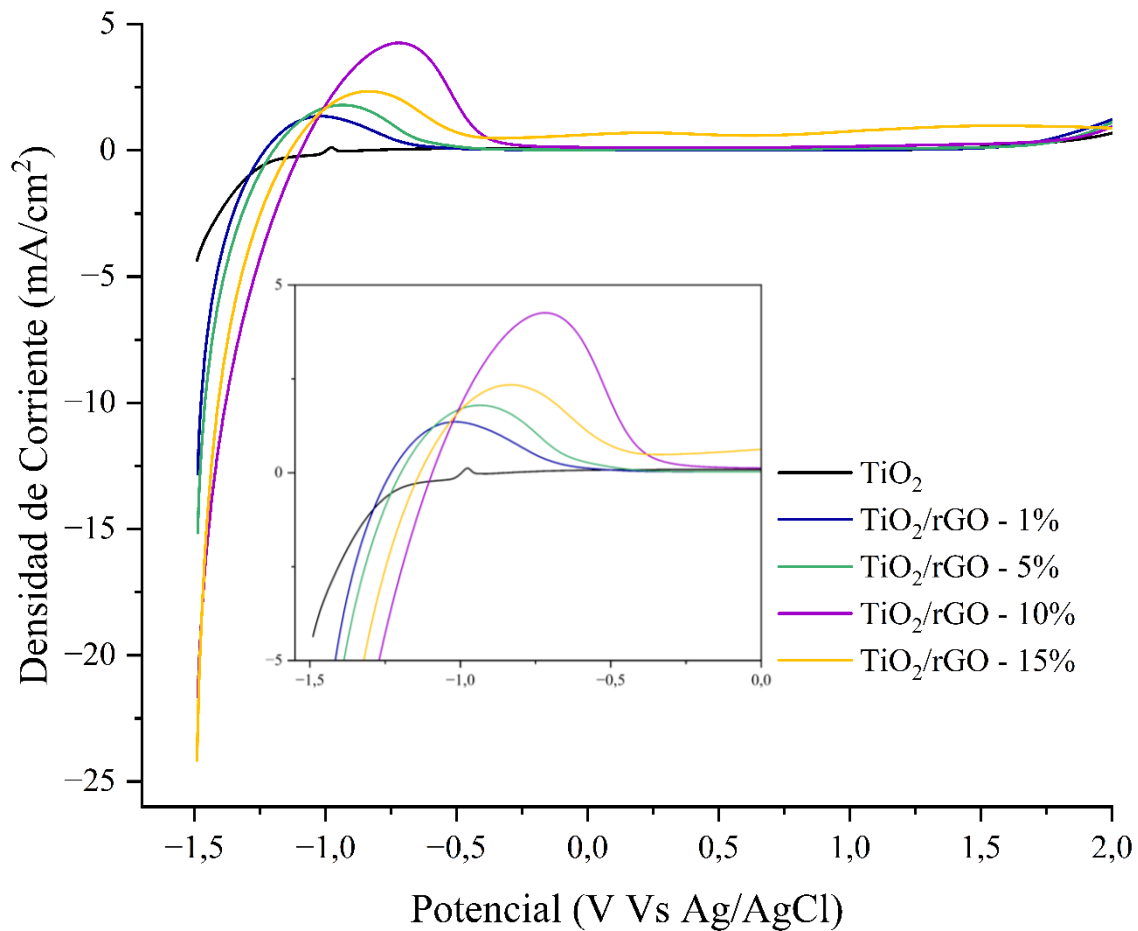
Adicionalmente, se observa un incremento significativo en la densidad de corriente con respecto a los ensayos realizados en ausencia de luz, lo que indica una actividad fotoelectrocatalítica eficiente de los materiales bajo iluminación con luz visible. No obstante, al comparar la diferencia entre las curvas en iluminación y oscuridad, es decir, la densidad de corriente atribuible únicamente al efecto de la irradiación visible, se observa que el nanocompuesto TiO<sub>2</sub>/rGO-10% exhibe la mayor respuesta fotogenerada.

Continuando con la zona catódica, es posible observar que todos los nanocompositos presentan un corrimiento hacia potenciales más positivos para el inicio de la HER en comparación

con el  $\text{TiO}_2$  sin modificar, indicando una mejora en la actividad fotoelectrocatalítica para la obtención de  $\text{H}_2$ , pues requiere un menor sobrepotencial para generar la reacción.

**Figura 14.**

*Mediciones LSV para el  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  bajo irradiación visible.*



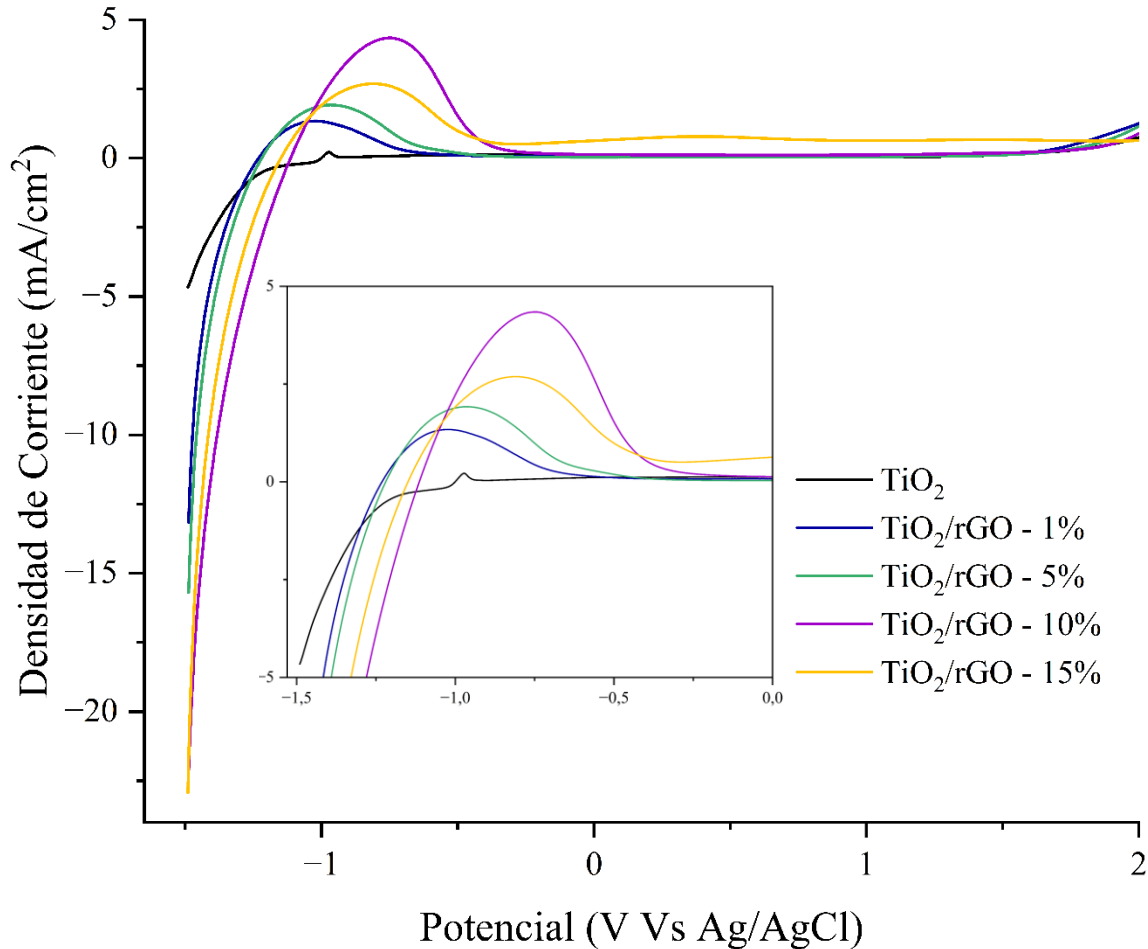
En particular el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% presenta el mayor desplazamiento del inicio de la HER hacia potenciales más cercanos a 0 V. Este comportamiento sugiere que, aunque una mayor proporción de rGO mejora la conductividad y la actividad catalítica, existe un punto óptimo (en este caso, al 10%) en el que se alcanza el mejor equilibrio entre transporte de carga, separación de pares electrón-hueco y absorción de luz visible, que favorece una mayor eficiencia fotoelectrocatalítica.

En la región anódica del voltamograma, se evidencia al igual que los resultados en ausencia de iluminación, que existe un aumento en la densidad de corriente asociada con la OER, en comparación con el  $\text{TiO}_2$ . Así mismo, es posible observar que, bajo irradiación de luz visible, no se genera el pico de densidad de corriente presente en la región anódica para los nanocompositos con 10% y 15% de rGO en condiciones de oscuridad. El comportamiento de los nanocompositos sugiere que la iluminación favorece una separación y transporte más eficiente de los pares electrón-hueco generados, reduciendo la acumulación transitoria de carga causante del efecto presentado (H. Wang et al., 2020). Además, la mayor disponibilidad de huecos fotogenerados impulsa de manera sostenida la OER, dando lugar a una respuesta anódica más estable y continua, en contraste con el comportamiento transitorio observado previamente. Este cambio resalta la contribución de la rGO en la mejora de la actividad fotoelectroquímica del sistema al facilitar tanto la transferencia de carga como la cinética de oxidación superficial bajo irradiación.

Adicionalmente, el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% presenta un comportamiento distintivo de los demás sistemas híbridos en un amplio rango de potencial aplicado (aproximadamente entre -0,5V y 2V vs Ag/AgCl), pues generó una densidad de corriente superior a la de los demás materiales incluso fuera de las regiones características de la HER y la OER. Este comportamiento puede estar relacionado no solo a procesos faradaicos, sino también a contribuciones no-faradaicas. El área superficial del rGO puede promover fenómenos de almacenamiento capacitivo y pseudocapacitivo, asociados a la formación de la doble capa eléctrica y a la interacción de grupos funcionales residuales. Estas características optimizan la interfaz electrodo-electrolito y se traducen en una mayor densidad de corriente a lo largo del barrido LSV (Couly et al., 2018; Velasco et al., 2021).

**Figura 15.**

*Mediciones LSV para el TiO<sub>2</sub> y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO bajo irradiación UV.*



La figura 15, muestra la respuesta LSV del TiO<sub>2</sub> y los nanocompositos sintetizados bajo irradiación con luz ultravioleta. En las distintas condiciones de iluminación estudiadas (oscuridad, irradiación con luz visible y UV), los nanocompositos mantienen una mejora significativa en la densidad de corriente asociada a la HER, previamente relacionada con una mayor eficiencia en la separación de cargas fotoinducidas, facilitada por la red conductora del rGO, que actúa como colector de electrones y reduce la recombinación. Esta tendencia resalta la importancia del rGO

como modificador funcional que permite extender la respuesta fotoelectroquímica del sistema hacia el visible.

Cabe destacar que, si bien la densidad de corriente generada en la región catódica es mayor bajo irradiación UV, la respuesta fotoelectroquímica bajo luz visible muestra una influencia más notable en el comportamiento del sistema. Así mismo, el desplazamiento del inicio de la HER y la OER bajo iluminación visible y UV se distingue claramente de los resultados obtenidos en oscuridad; no obstante, ambas longitudes de irradiación producen un efecto similar sobre la activación fotoelectroquímica del material, lo que sugiere una activación eficiente del material (formación de portadores de carga) en el espectro visible.

**Tabla 2.**

*Densidad de corriente catódica del el TiO<sub>2</sub> y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO, a partir de las mediciones LSV.*

Material	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )		
	Oscuridad	Luz visible	Luz UV
TiO <sub>2</sub>	6.50	4.3	4.6
TiO <sub>2</sub> /rGO - 1%	12.7	12.8	13.1
TiO <sub>2</sub> /rGO - 5%	14.2	15.1	15.7
TiO <sub>2</sub> /rGO - 10%	16.2	21.6	22.1
TiO <sub>2</sub> /rGO - 15%	21.9	24.1	22.9

En los resultados de LSV bajo las diferentes condiciones de iluminación se observa que la densidad de corriente generada en la región catódica supera notablemente a la obtenida en la región anódica, lo que refleja una mayor eficiencia para llevar a cabo la HER en la superficie del electrodo. Por tanto, es posible considerar que los electrodos basados en TiO<sub>2</sub>/rGO presentan un comportamiento más eficiente como fotocátodos, siendo especialmente destacable el desempeño

de los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% posicionándolos como materiales altamente prometedores para sistemas de producción de hidrógeno asistidos por luz visible.

### ***5.2.2 Voltamperotriás Cíclicas***

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis de LSV y DRS, se realizaron mediciones de Voltametría Cíclica (CV) en condiciones controladas sobre el  $\text{TiO}_2$  y los nanocompositos que mostraron un desempeño fotoelectrocatalítico más consistente y destacado, con el objetivo de estudiar en mayor profundidad el comportamiento redox de los materiales, así como evaluar la reversibilidad de los procesos electroquímicos y la estabilidad operativa de los fotoelectrodos bajo diferentes condiciones de iluminación.

Los experimentos se realizaron en la ventana de potencial de  $-1.5\text{ V}$  a  $2.0\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , iniciando desde el potencial de circuito abierto (OCP) correspondiente a cada material. Se aplicaron velocidades de barrido de  $25\text{ mV/s}$ ,  $50\text{ mV/s}$ ,  $75\text{ mV/s}$  y  $100\text{ mV/s}$ , registrando tres ciclos consecutivos por cada condición, evaluando así, tanto la influencia del régimen de barrido como la estabilidad de la respuesta electroquímica bajo cada condición.

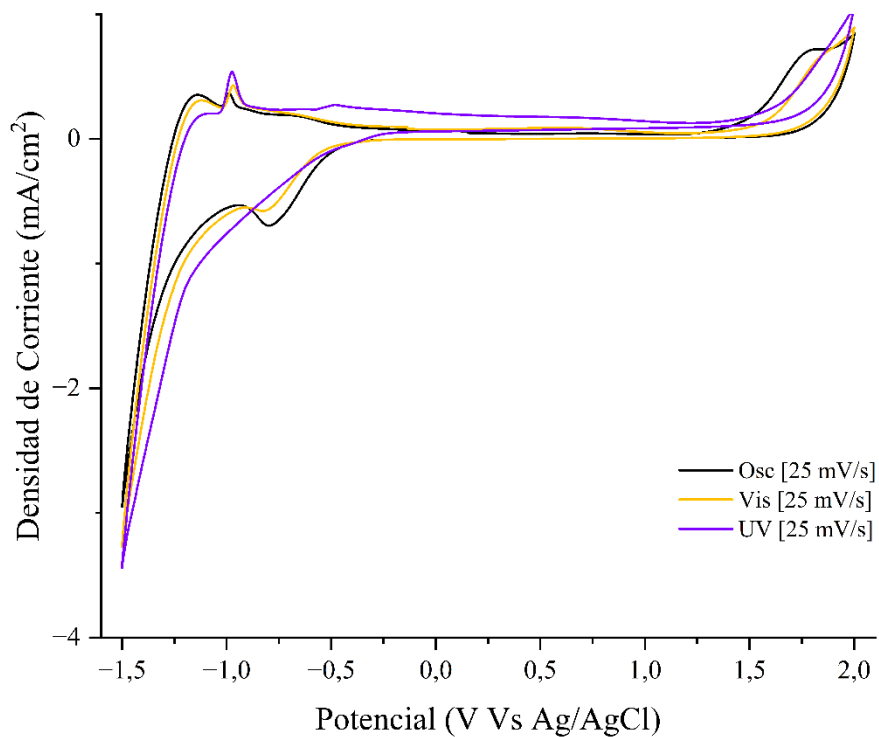
Al igual que las pruebas LSV, las mediciones de CV se llevaron a cabo bajo tres condiciones de iluminación: oscuridad, irradiación con luz visible e irradiación con luz ultravioleta, permitiendo evaluar el comportamiento fotoelectroquímico de los materiales y la actividad catalítica intrínseca de los nanocompuestos frente al  $\text{TiO}_2$  puro.

**5.2.2.1 Mediciones de Voltametría Cíclica del dióxido de titanio.** El voltamograma cíclico del  $\text{TiO}_2$  bajo diferentes condiciones de iluminación (oscuridad, irradiación visible y UV) se presenta en la Figura 16, con mediciones realizadas a una velocidad de escaneo de  $25\text{ mV/s}$ . Los barridos de potencial se efectuaron en dirección anódica, iniciando desde el potencial de circuito abierto correspondiente.

En general, las curvas muestran que la densidad de corriente se mantiene baja hasta alcanzar aproximadamente 1,5 V, donde se inicia la OER en el electrodo. Al llegar a 2,0 V, se invierte el sentido del barrido, observándose nuevamente una corriente muy baja hasta potenciales cercanos a  $-0,5$  V, donde comienza a incrementarse la corriente catódica. En esta región, se forma un pico en torno a  $-0,5$  V y  $-0,9$  V, presente únicamente bajo condiciones de oscuridad e irradiación visible. Posteriormente, se observa un rápido aumento de la corriente hasta alcanzar  $-1,5$  V, punto en el cual se revierte nuevamente el barrido. Durante el retorno, la corriente catódica disminuye bruscamente, acompañada de un pico anódico, y finalmente la densidad de corriente desciende hasta valores similares a los del inicio del ciclo.

**Figura 16.**

*Curvas CV del  $\text{TiO}_2$  bajo distintas condiciones de iluminación.*



El primer pico catódico y el pico anódico observado en la región negativa del potencial, se atribuyen al proceso de adsorción y desorción de protones ( $H^+$ ) en la superficie del electrodo, respectivamente (Acevedo-Peña & González, 2013; Palmas et al., 2012), así como a la acumulación de electrones dentro de la banda de conducción (Shalom et al., 2014). No obstante, la intensidad y definición del pico asociado a la adsorción de  $H^+$  y al llenado de la CB electrostáticamente, disminuyen notablemente con la presencia de iluminación visible, e incluso, es indistinguible bajo irradiación UV. Este comportamiento puede relacionarse el mecanismo de generación y dinámica de portadores de carga en cada condición. En oscuridad, los electrones disponibles para participar en procesos redox provienen principalmente de la acumulación superficial del electrodo o de la inyección desde el circuito externo, lo que favorece el desarrollo de fenómenos de adsorción y da lugar a un pico bien definido en las mediciones de CV. Bajo irradiación UV, en cambio, el  $TiO_2$  se activa de manera eficiente, generando una alta densidad de pares  $e^-/h^+$ , cuya separación y transferencia es facilitada por la energía incidente (Beermann et al., 2002). Así, los electrones son rápidamente utilizados en reacciones fotoelectroquímicas más competitivas, como la HER. Como resultado, los procesos superficiales asociados a la adsorción de  $H^+$  se atenúa, y la manifestación en la curva se reduce a un ensanchamiento de la señal, sin que se conserve un pico claramente definido.

Finalmente, el pico ampliamente definido en la región catódica se atribuye a la HER, cuyo potencial de inicio se ve favorecido por el efecto de la iluminación (especialmente bajo irradiación UV), pues se desplaza hacia valores menos negativos, que evidencian una mejora en la cinética del proceso. La respuesta fotoelectroquímica del  $TiO_2$  bajo irradiación de menor longitud de onda (mayor energía) concuerda con lo observado en el análisis DRS, el cual reveló que el material

posee un ancho de banda prohibida que restringe su absorción al rango UV, limitando así su actividad bajo luz visible.

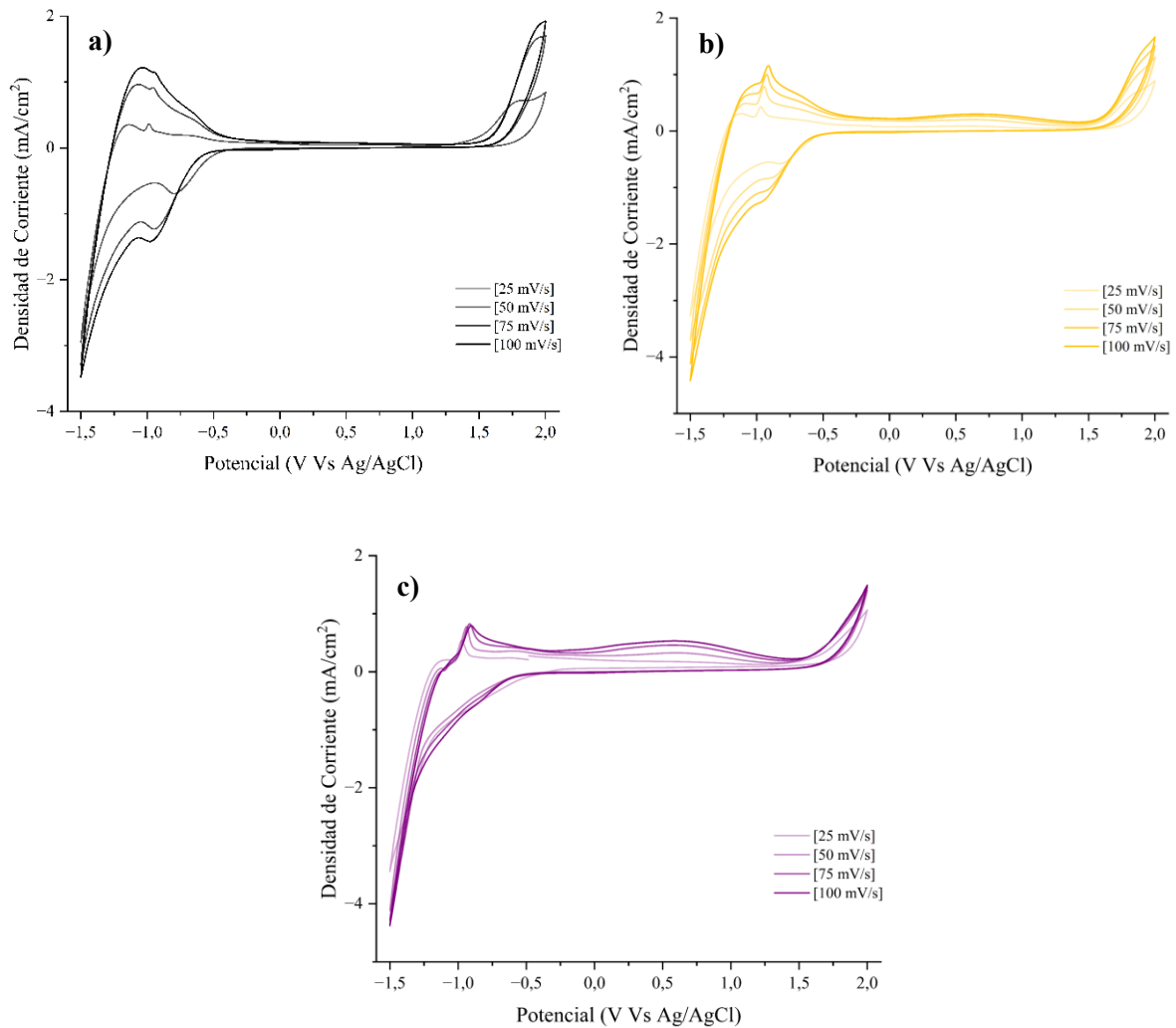
Asimismo, tanto la HER como la OER muestran un incremento en la densidad de corriente bajo condiciones de iluminación, siendo más evidente el efecto en presencia de luz UV. Aunque el aumento no es drásticamente elevado, refleja una mejora asociada a la activación del material mediante la generación de portadores de carga fotoinducidos, lo cual confirma la naturaleza fotoactiva del  $\text{TiO}_2$  en condiciones de alta energía fotónica.

La Figura 17 muestra las mediciones de CV del  $\text{TiO}_2$  tomadas a diferentes velocidades de escaneo, bajo cada condición de iluminación. Los análisis evidencian una influencia significativa tanto del régimen cinético como de la condición de iluminación sobre la respuesta redox del electrodo. En condiciones de oscuridad, el perfil en potenciales negativos presenta un ensanchamiento notable, el cual se atribuye a la acumulación de cargas en sitios superficiales del material, como defectos, vacancias de oxígeno, o grupos hidroxilo, que facilitan la adsorción y reducción de protones en ausencia de iluminación (Beermann et al., 2002).

A velocidades más altas, el sistema dispone menor tiempo para alcanzar el equilibrio en cada potencial aplicado, lo que genera una respuesta más amplia y desplazada, debido a la necesidad de un mayor sobrepotencial para los procesos de adsorción/reducción. Esto genera un desplazamiento y ensanchamiento de los picos, reflejo de una dispersión cinética que indica que los procesos superficiales no son instantáneos. Además, la respuesta pseudocapacitiva asociada a la acumulación de cargas en la interfase electrodo/electrolito se intensifica con el aumento de la velocidad de escaneo, especialmente relevante en materiales como  $\text{TiO}_2$  que poseen defectos superficiales que actúan como centros activos (Bard & Faulkner, 2001).

**Figura 17.**

Curvas CV del  $\text{TiO}_2$  a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de (a) Oscuridad, (b) Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV.



El ensanchamiento de la región catódica disminuye notablemente bajo irradiación visible y aún más con luz UV, lo que sugiere que la generación de pares electrón-hueco bajo iluminación favorece una cinética más dirigida y eficiente, reduciendo la dispersión de los procesos redox y acotando la zona activa de la reacción. Adicionalmente, se observa un incremento notable en la

densidad de corriente asociada al pico de la HER en condiciones de iluminación, en comparación con los resultados en oscuridad. Así, la respuesta decreciente del ensanchamiento catódico junto con el aumento sostenido de densidad de corriente con la velocidad de barrido proporciona evidencia del impacto que tiene la iluminación (en especial UV) en el mecanismo de reducción, la movilidad de los portadores y la eficiencia general del material.

**5.2.2.2 Mediciones de Voltametría Cíclica del nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10%.** La Figura 18 muestra los resultados de las mediciones de CV del nanocomposito con 10% de rGO, en oscuridad, bajo irradiación con luz visible y luz UV.

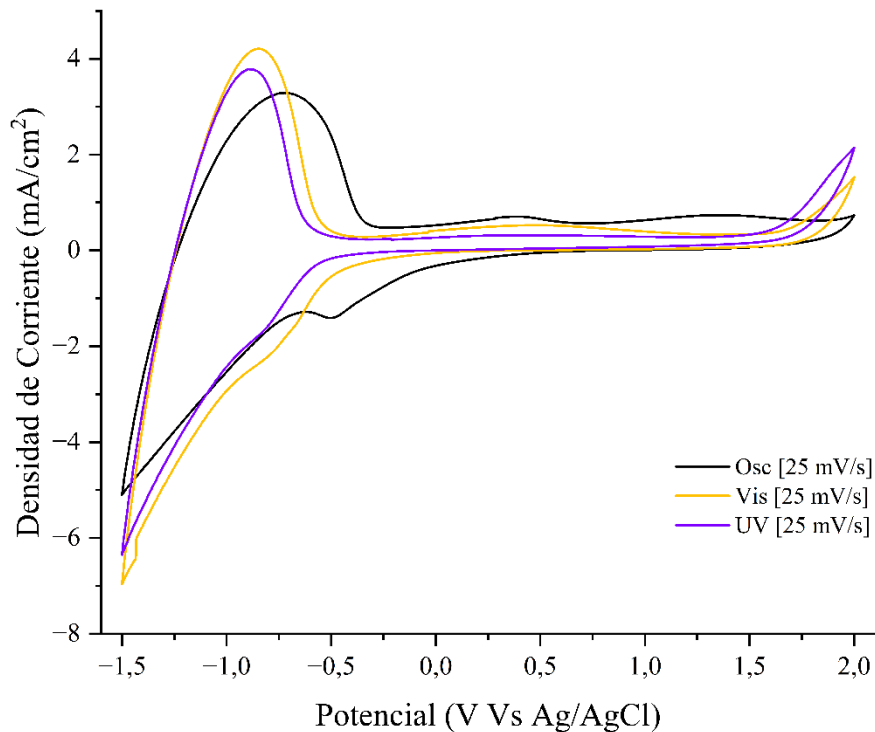
Bajo condiciones de oscuridad se observa una corriente catódica moderada, con un pico alrededor de  $-0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , asociado al llenado progresivo de la CB del semiconductor y a procesos de adsorción de protones sobre la superficie del electrodo. Además, alrededor de  $-1,0 \text{ V}$  se presenta un segundo pico atribuible a la HER, representando la actividad intrínseca del material en ausencia de fotogeneración de portadores de carga. La región anódica muestra una respuesta suave, sin un incremento pronunciado de corriente, lo que sugiere una escasa participación en procesos de oxidación como la OER, probablemente debido a la limitada movilidad de huecos en ausencia de iluminación.

En la región de potenciales negativos ( $-1.5 \text{ V a } 0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ), se observa que la curva anódica en condiciones de oscuridad presenta una mayor amplitud respecto a las obtenidas bajo irradiación visible y UV. Comportamiento que puede atribuirse a una respuesta predominantemente capacitiva del material en ausencia de iluminación, donde la limitada generación de portadores de carga restringe las reacciones faradaicas y favorece la acumulación de carga en la doble capa eléctrica. Esta acumulación da lugar a corrientes no faradaicas más pronunciadas, lo que se traduce en una curva más ancha y asimétrica. Asimismo, durante el barrido

de potencial, la curva registrada en oscuridad muestra un área más amplia en la zona de respuesta casi lineal (en torno a 0 V), lo que indica una menor selectividad y eficiencia del sistema para conducir los portadores hacia procesos redox específicos, como la OER. En contraste, bajo irradiación, la generación de pares electrón-hueco permite una transferencia de carga más eficiente y dirigida, lo que se manifiesta en curvas más delimitadas y con picos claramente asociados a reacciones fotoelectroquímicas concretas (Pathak et al., 2024).

**Figura 18.**

*Curvas CV del  $\text{TiO}_2/\text{rGO-10\%}$  bajo distintas condiciones de iluminación.*



Bajo irradiación visible y UV, el nanocomposito muestra una mejora notable en la densidad de corriente catódica, lo que evidencia una mayor generación de pares electrón-hueco y una separación de cargas más eficiente, favoreciendo la transferencia de electrones hacia el electrolito para la reducción del agua. Este efecto es más pronunciado bajo luz visible, donde además se

observa un desplazamiento del inicio de la HER hacia potenciales menos negativos, indicando una mayor actividad electrocatalítica inducida por luz visible. En la región anódica, se registra también un incremento de la corriente por encima de 1.5 V vs Ag/AgCl, bajo ambas irradiaciones en comparación a los resultados en oscuridad, señalando una mayor participación del material en la OER. Los resultados confirman el potencial del sistema como fotocátodo activo para la producción de hidrógeno asistida por luz, especialmente en condiciones de irradiación en el espectro visible.

Adicionalmente, en las CV del nanocomposito con iluminación visible y ultravioleta, también se observa la región a potenciales negativos correspondiente a procesos redox reversibles, principalmente a la adsorción y desorción de hidrógeno atómico (Hads), como se mencionó previamente. Los picos más definidos y simétricos evidencian la capacidad mejorada del nanocomposito para almacenar y transferir electrones de manera eficiente, potenciando la eficiencia de la producción de hidrógeno.

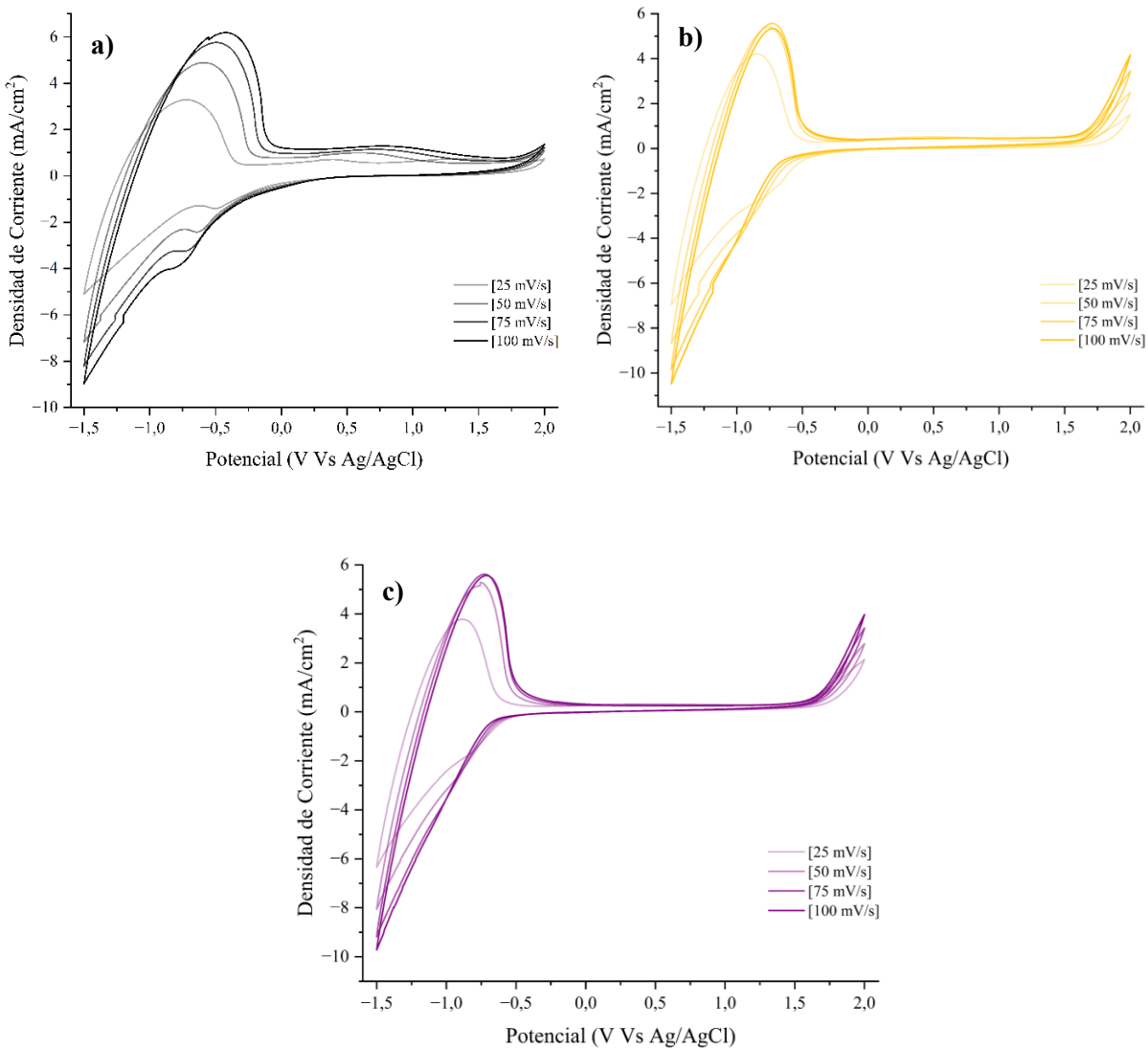
En las tres condiciones (oscuridad, visible y UV), el incremento de la velocidad de escaneo provoca un aumento progresivo en la densidad de corriente, tanto en la región catódica como anódica (ver Figura 19). Este comportamiento se asocia a la predominancia de procesos superficiales rápidos, típicos de sistemas pseudocapacitivos, en los que la transferencia de carga ocurre mayormente por adsorción/desorción reversible de especies como el Hads.

En oscuridad, el incremento en la densidad de corriente y el área encerrada bajo la curva es más pronunciado, lo que indica una mayor contribución capacitiva y una cinética más limitada por la ausencia de portadores fotogenerados. Cabe mencionar que, el área encerrada bajo las curvas cíclicas se relaciona con la cantidad de carga almacenada y liberada, asociada a la pseudocapacitancia del sistema (Z. X. Liu et al., 2024). Durante el barrido catódico tiene lugar la reacción de Volmer, en la que los electrones fotogenerados reducen el agua, formando Hads en la

superficie (Giménez Sixto & Bisquert Juan, 2016). Al invertir el barrido, estos Hads pueden oxidarse o desorberse, liberando la carga acumulada.

### Figura 19.

Curvas CV del  $\text{TiO}_2/\text{rGO}-10\%$  a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de (a) Oscuridad, (b) Iluminación con luz visible y (c) iluminación con luz UV.



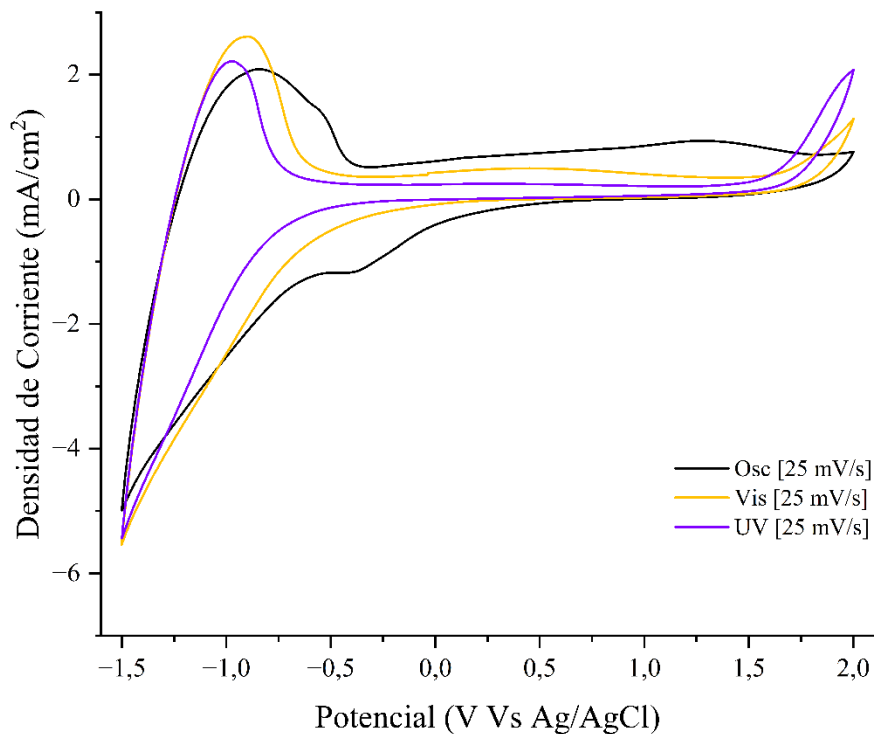
Bajo irradiación visible y UV, los picos redox se tornan en rangos de potenciales más definidos y estrechos, especialmente a mayores velocidades, lo cual refleja una cinética de

reacciones superficiales más eficiente, incluyendo la formación de  $H_2$ , favorecida por la generación de pares  $e^-/h^+$  y la eficiencia en la transferencia de carga.

**5.2.2.3 Mediciones de Voltametría Cíclica del nanocomposito  $TiO_2/rGO-15\%$ .** En la figura 20 se presentan los resultados de las mediciones de las CV del  $TiO_2/rGO-15\%$  en ausencia de luz, con iluminación visible y ultravioleta. El efecto de la iluminación sobre las curvas de voltamperometría cíclica obtenidas, se refleja en dos comportamientos importantes: (1) las densidades de corriente catódica y anódica registradas durante el escaneo de potencial aumentan y (2) el pico catódico relacionado con la HER se desplaza hacia valores de potencial más positivos.

**Figura 20.**

*Curvas CV del  $TiO_2/rGO-15\%$  bajo distintas condiciones de iluminación.*

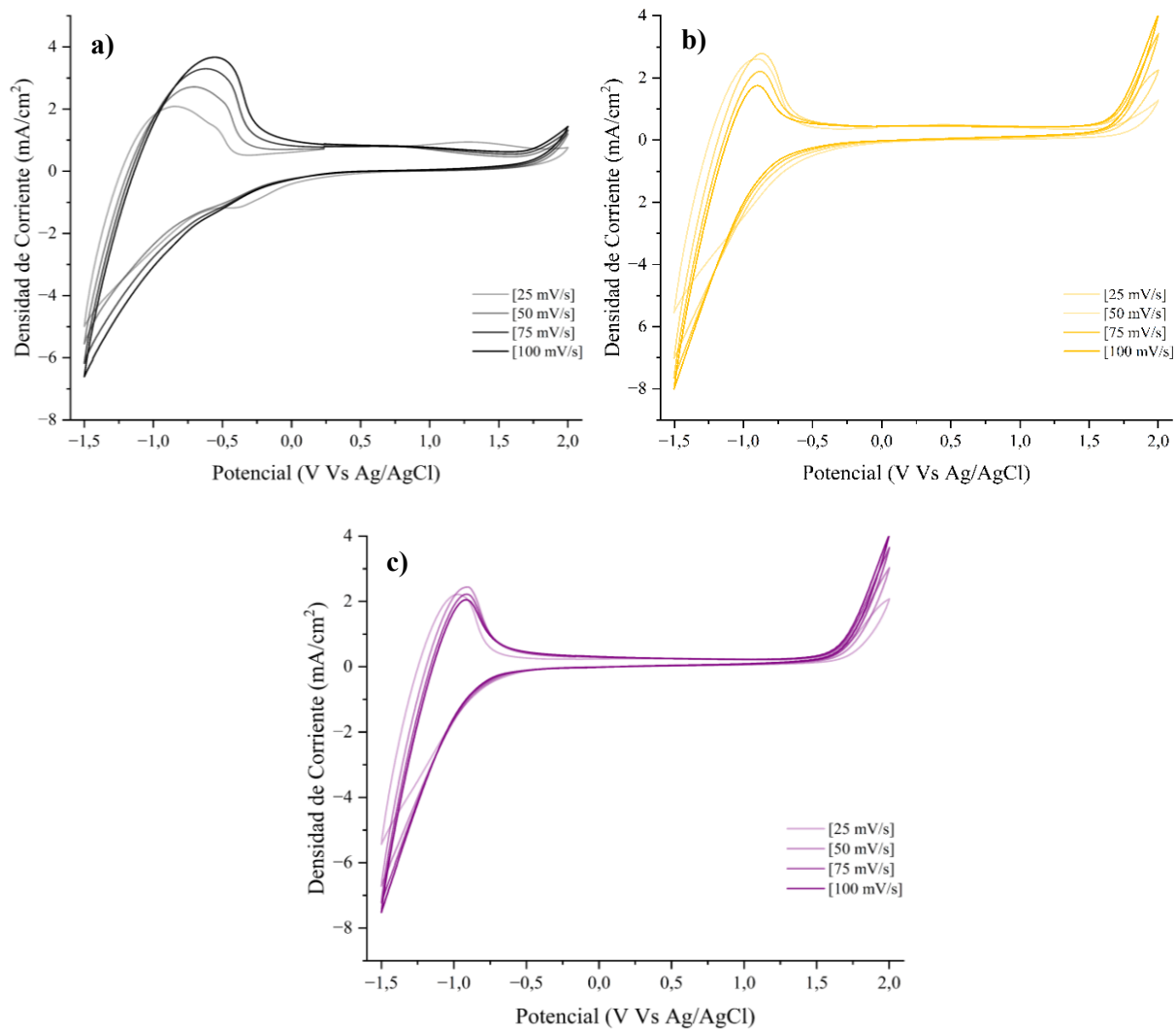


El efecto de la pseudocapacitancia presentada en los demás materiales estudiados también se presenta bajo cada condición de iluminación. Sin embargo, el pico anódico en la zona de potencial entre -0,5 y -1,5 vs  $Ag/AgCl$ , se presenta más definido, estrecho y de menor densidad de

corriente en comparación con el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}-10\%$ , sugiriendo una menor acumulación de Hads durante el barrido catódico previo (Guerrero-Araque et al., 2017).

### Figura 21.

Curvas CV del  $\text{TiO}_2/\text{rGO}-15\%$  a diferentes velocidades de escaneo en condiciones de a) Oscuridad, b) Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV.



El efecto de la velocidad de barrido en las mediciones de CV para el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}-15\%$ , se puede visualizar en la Figura 21. En oscuridad, se observa un ensanchamiento progresivo del pico anódico asociado a la desorción/oxidación de especies adsorbidas (Hads) a medida que aumenta

la velocidad de escaneo. Sugiriendo una vez más que, en ausencia de luz, la cinética superficial es más lenta y obliga a las reacciones a extenderse sobre un mayor rango de potencial manifestándose como un pico más ensanchado y difuso (Bard & Faulkner, 2001).

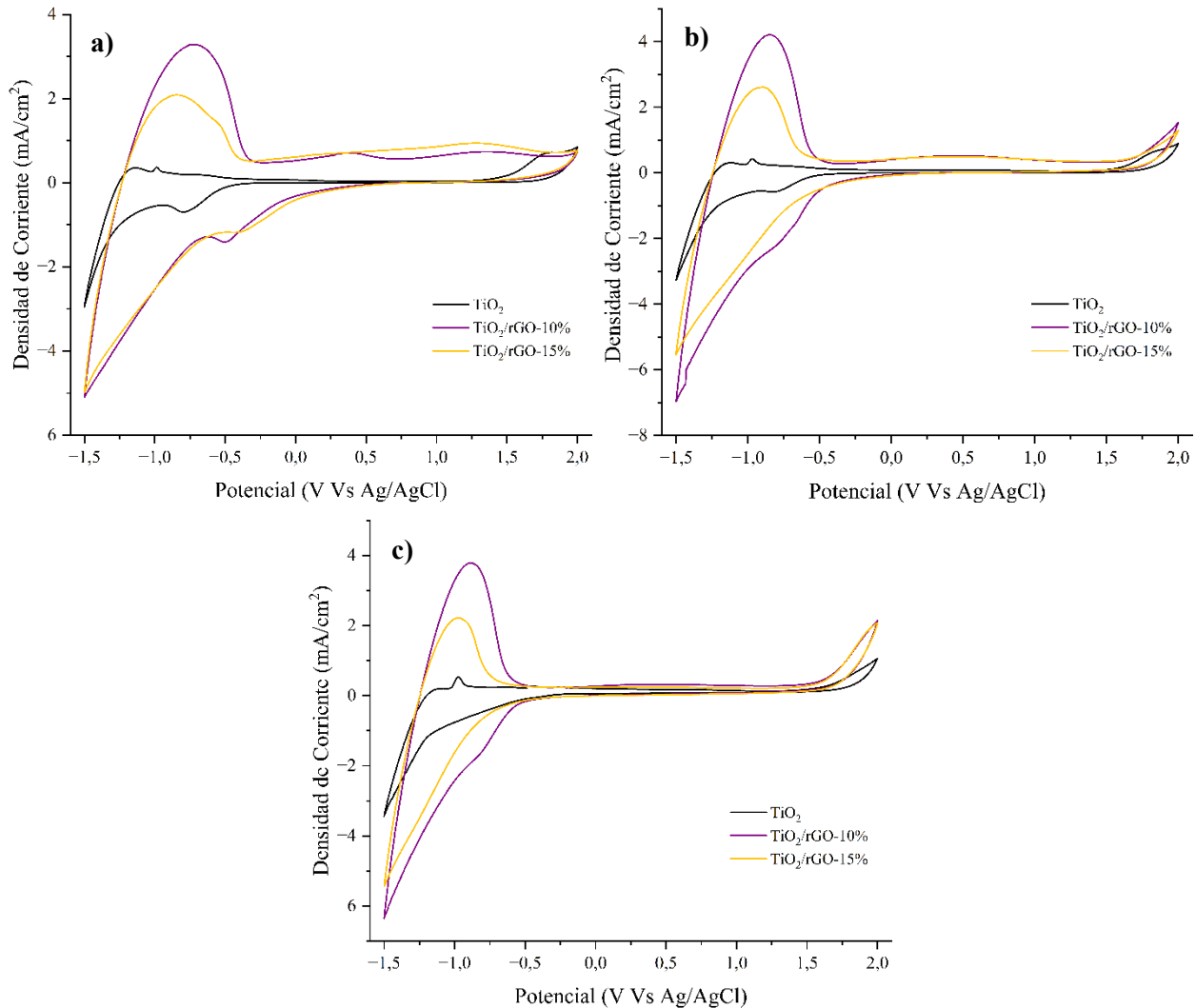
En contraste, bajo iluminación el pico anódico se mantiene más definido, incluso a velocidades altas. Esto indica que la generación fotoinducida de electrones mejora la cinética de desorción y reducción, permitiendo que los procesos ocurran de forma más eficiente y en un rango potencial más acotado.

**5.2.2.3 Análisis comparativo de las mediciones voltamperométricas.** En la Figura 22, se encuentran las curvas de las CV para el TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15%, en condiciones de oscuridad, irradiación con luz visible y finalmente, con luz ultravioleta, con una velocidad de escaneo de 25 mV/s.

En ausencia de iluminación, la mejora significativa en la respuesta electroquímica de los nanocompuestos TiO<sub>2</sub>/rGO respecto al TiO<sub>2</sub> puro, confirma el papel crucial del rGO para promover procesos redox superficiales más eficientes, atribuible a la alta conductividad eléctrica del rGO y a la sinergia interfacial con el semiconductor, que reduce la resistencia de transferencia electrónica y promueve una mejor movilidad de cargas. Bajo condiciones de iluminación visible y UV, el comportamiento es similar a lo observado en oscuridad, con picos redox más definidos cuando el electrodo es sometido a irradiación ultravioleta, debido a una generación más eficiente de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> y a la mitigación del fenómeno de recombinación; mientras que, aunque los picos pueden ser menos agudos, la mayor densidad de corriente fotogenerada en la región catódica y el desplazamiento más prominente del inicio de la HER a potenciales menos negativos se da bajo la iluminación en el espectro visible.

**Figura 22.**

Curvas CV del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO-10\%}$  y  $\text{TiO}_2/\text{rGO-15\%}$  en condiciones de a) oscuridad b) Iluminación con luz visible y c) iluminación con luz UV.



Los materiales híbridos presentan un comportamiento catódico similar en magnitud y forma, especialmente en condiciones de oscuridad. Sin embargo, en el barrido inverso, correspondiente a la rama anódica del ciclo, el  $\text{TiO}_2/\text{rGO-15\%}$  muestra un pico de oxidación menos evidente, lo cual podría interpretarse de dos maneras: por un lado, podría reflejar una mayor conversión de los Hads a  $\text{H}_2$ , lo que implicaría una menor cantidad de especies intermedias Hads

remanentes en la superficie; por otro lado, un exceso de rGO podría estar interfiriendo con la disponibilidad de sitios activos, generando una disminución en la retención de especies adsorbidas o induciendo recombinación de cargas, que se refleja en la disminución de la eficiencia global del fotocátodo.

### ***5.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica***

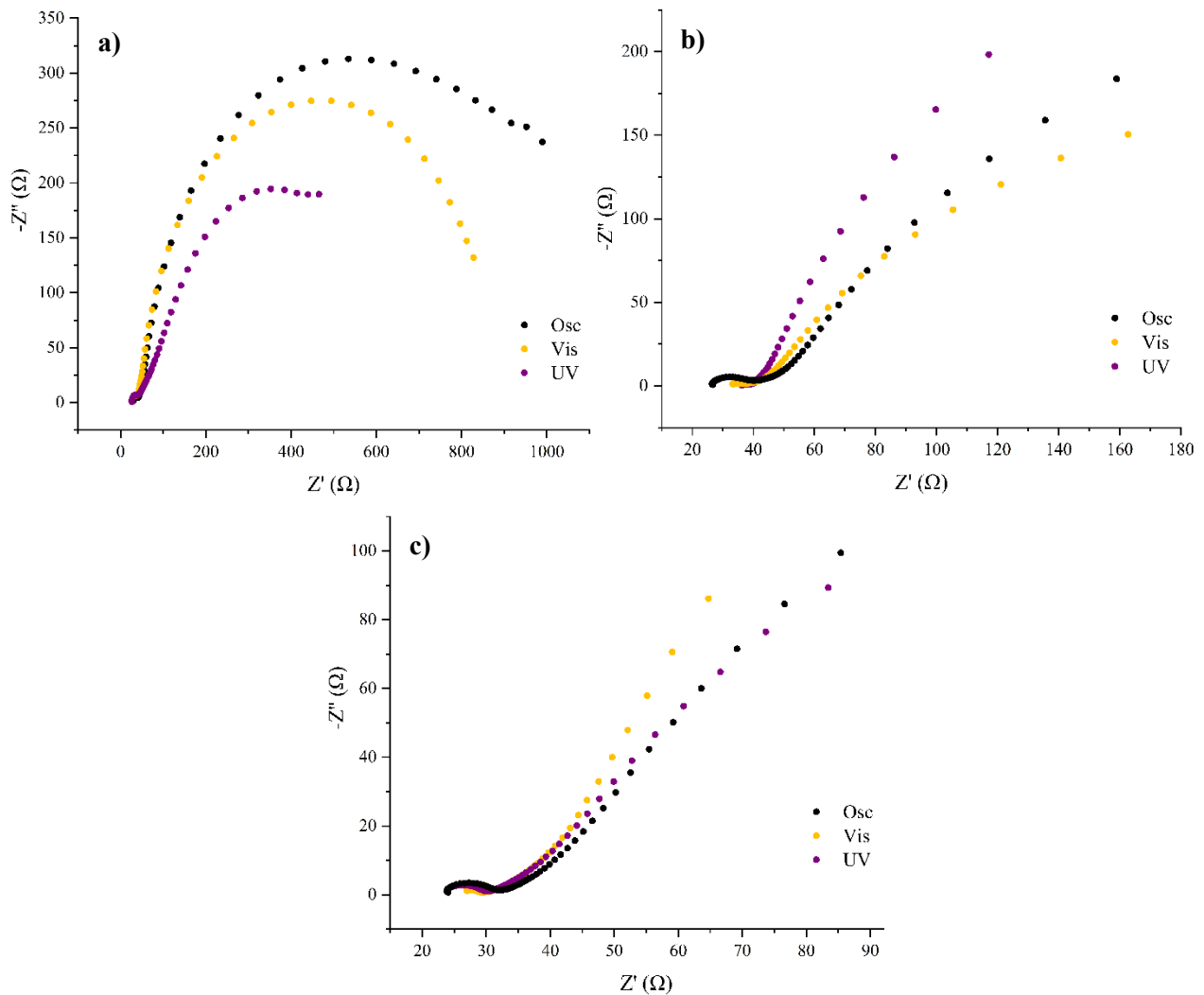
Se realizaron mediciones de EIS para el TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15%, bajo condiciones de oscuridad, iluminación visible y UV, a partir de los cuales se logró construir los diagramas de Nyquist en cada caso, como se muestra en la Figura 23. Los ensayos se llevaron a cabo en un rango de frecuencia de 0.1 Hz a 200 kHz, aplicando una señal de perturbación sinusoidal de 10 mV de amplitud. Esta técnica permite analizar la respuesta electroquímica de los materiales frente a diferentes estímulos fotoactivos, proporcionando información clave sobre la resistencia de carga, la capacitancia y los mecanismos de transporte involucrados en los procesos interfaciales.

El diagrama de Nyquist representa la impedancia compleja del sistema en función de la frecuencia, graficando la parte imaginaria ( $Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ) de la impedancia. La morfología del diagrama de Nyquist permite identificar distintos procesos que ocurren en el sistema electroquímico. La intersección del gráfico con  $Z'$  en la zona de alta frecuencia corresponde a la resistencia óhmica total del sistema ( $R_s$ ), la cual incluye la resistencia del electrolito y de los contactos eléctricos. Así mismo, la aparición de un arco semicircular en el dominio de frecuencias medias a altas está asociada a la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) en la interfaz entre el electrodo y el electrolito; mientras que, en frecuencias bajas, una pendiente inclinada sugiere la presencia de procesos limitados por difusión, modelados habitualmente mediante un elemento de Warburg. En materiales con comportamiento pseudocapacitivo, la

transición entre el arco y la región lineal puede adquirir formas intermedias, lo que refleja una combinación de mecanismos capacitivo y difusivo (Lazanas & Prodromidis, 2023).

**Figura 23.**

*Diagramas de Nyquist de a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{rGO-10\%}$  y c)  $\text{TiO}_2/\text{rGO-15\%}$  bajo distintas condiciones de iluminación.*



El espectro del  $\text{TiO}_2$  muestra un arco semicircular bien definido en toda la región de frecuencias (Figura 23 (a)), más pronunciado en condiciones de oscuridad, lo cual indica una alta  $R_{ct}$ , alcanzando valores hasta de 960  $\Omega$  (ver Tabla 3) y una limitada conductividad electrónica

intrínseca del semiconductor. Bajo iluminación (Visible y UV), se observa una reducción progresiva del diámetro del arco, siendo más marcada bajo irradiación UV con  $R_{ct}$  de  $443 \Omega$ . Esto sugiere que la generación de pares electrón-hueco inducida por la luz, especialmente en el rango UV donde  $TiO_2$  es fotoactivo, facilita el transporte de carga y disminuye la  $R_{ct}$ , sin embargo, los valores siguen siendo elevados, indicando una limitada conductividad electrónica y una significativa recombinación de cargas (Guerrero-Araque et al., 2017).

La incorporación de rGO al semiconductor tiene un efecto notoriamente favorable sobre la respuesta electroquímica del sistema. En el nanocompuesto  $TiO_2/rGO-10\%$ , la  $R_{ct}$  en oscuridad disminuye drásticamente a  $13 \Omega$ , y bajo irradiación visible y UV desciende aún más a  $4 \Omega$  y  $3 \Omega$ , respectivamente. Una mejora que puede atribuirse a la alta conductividad del rGO, que actúa como un puente electrónico y colector de electrones, facilitando la separación y el transporte eficiente de los portadores de carga (Pathak et al., 2024). El  $TiO_2/rGO-15\%$  mostró valores de  $R_{ct}$  incluso más bajos en condiciones de luz visible ( $2 \Omega$ ), seguido de una curva inclinada (entre  $45^\circ$  a  $70^\circ$  respecto a la horizontal), en la región de bajas frecuencias, lo que sugiere un comportamiento altamente pseudocapacitivo y una interfaz electrodo/electrolito más favorable (Yadav et al., 2016). No obstante, bajo irradiación UV, la  $R_{ct}$  aumentó ligeramente a  $6 \Omega$ , lo cual podría estar relacionado con una saturación de sitios activos, o a una acumulación de cargas e la interfaz  $TiO_2/rGO$ , indicando una mejor actividad fotoelectroquímica del material híbrido en el espectro visible.

En todos los casos, los valores de  $R_s$  se mantuvieron relativamente constantes, lo que indica que las variaciones observadas en la impedancia total están dominadas por la interfaz del electrodo y no por la resistencia del electrolito (Sarker & Hong, 2012). Las mediciones EIS evidencian que la mejora en la transferencia de carga no solo está relacionada con la fotogeneración, sino también

con la estructura del nanocompuesto. En conjunto, estos resultados confirman que la adición de rGO mejora sustancialmente la conductividad electrónica del sistema, favorece la separación de cargas fotoinducidas y reduce significativamente las pérdidas resistivas, lo que posiciona a los materiales TiO<sub>2</sub>/rGO como fotocátodos prometedores para aplicaciones fotoelectroquímicas orientadas a la producción de hidrógeno.

**Tabla 3.**

*Valores de  $R_c$  y  $R_{ct}$  del TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15% en distintas condiciones de iluminación.*

Material	Oscuridad		Luz visible		Luz UV	
	Rs ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )	Rs ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )	Rs ( $\Omega$ )	Rct ( $\Omega$ )
TiO <sub>2</sub>	30	960	25	805	26	443
TiO <sub>2</sub> /rGO-10%	26	13	33	4	36	3
TiO <sub>2</sub> /rGO-15%	24	7	27	2	24	6

**5.2.3 Análisis cinético de la reacción de evolución de hidrógeno mediante pendientes de Tafel**

La evaluación cinética de la HER resulta esencial para comprender el desempeño de materiales electrocatalíticos y fotoelectrocatalíticos en aplicaciones de producción de hidrógeno. Una herramienta ampliamente utilizada para este propósito es el análisis de las pendientes de Tafel, las cuales permiten identificar el mecanismo de reacción predominante y evaluar la eficiencia catalítica del material bajo estudio.

Las curvas de Tafel se obtienen a partir de la región cinéticamente controlada de una medición de polarización, típicamente en condiciones cuasi-estacionarias. Al graficar el sobrepotencial ( $\eta$ ) frente al logaritmo decimal de la densidad de corriente ( $\log(j)$ ), se obtiene una relación lineal como se evidencia en la Ecuación 7 cuya pendiente ( $b$ ) está directamente

relacionada con el mecanismo de reacción y con la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (Huang et al., 2021).

La ecuación de Tafel se expresa como:

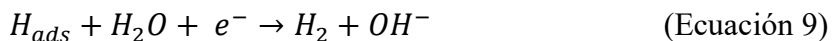
$$\eta = a + b \cdot \log(j) \quad (\text{Ecuación 7})$$

**5.2.3.1 Mecanismos de la HER.** En medios acuosos, la HER puede desarrollarse por diferentes rutas, dependiendo de factores como el pH (neutro en este caso), el tipo de catalizador y las condiciones de operación (Jilani & Ibrahim, 2025). Los pasos elementales de la HER son los siguientes:

*Paso de Volmer:* Este paso se describe según la Ecuación 8 que representa la descarga de una molécula de agua sobre la superficie del electrodo para formar un Hads. Si este paso es el limitante, la pendiente de Tafel es de aproximadamente 120 mV/dec.



*Paso de Heyrovsky:* El paso Heyrovsky implica que un átomo de hidrógeno adsorbido se combine con una molécula de agua y un electrón adicional para formar hidrógeno molecular (ver Ecuación 9). En este caso, la pendiente de Tafel típica es de ~40 mV/dec.



*Paso de Tafel:* Este mecanismo ocurre cuando dos átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie se combinan para formar H<sub>2</sub>, que luego se desorbe, sin involucrar transferencia de electrones como se observa en la Ecuación 10. Cuando este paso es el limitante, la pendiente de Tafel teórica es de ~30 mV/dec, lo que indica una HER altamente eficiente (Long et al., 2017).



De esta manera, se puede afirmar que el valor de la pendiente permite asignar el paso limitante de la HER en el sistema estudiado, aportando información clave sobre la eficiencia catalítica bajo diversas condiciones de iluminación.

**5.2.3.2 Consideraciones experimentales y determinación del sobrepotencial.** En una determinación adecuada de las pendientes de Tafel, es indispensable realizar las mediciones a velocidades de barrido bajas. En este caso, se realizó un barrido en la región catódica (0 a  $-1.5$  V vs Ag/AgCl) a una velocidad de  $5$  mV/s, lo que permitió aproximarse a un régimen controlado por la cinética de transferencia de carga, minimizando la contribución de efectos capacitivos (Lasia, 2010).

Adicionalmente, para la determinación del sobrepotencial (requerido en el análisis de las curvas de Tafel), es necesario aplicar una corrección óhmica al potencial medido, eliminando así la caída de potencial asociada a la  $R_s$ . La corrección se realiza mediante la Ecuación 11, en donde  $R_s$  fue determinada experimentalmente mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (ver Tabla 4) (Oelßner et al., 2006).

$$E_{\text{corregido}} = E_{\text{medido}} - i \cdot R_s \quad (\text{Ecuación 11})$$

De igual forma, se realizó una conversión desde el electrodo de referencia Ag/AgCl hacia la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE), utilizando la Ecuación 12:

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 \text{ V} \quad (\text{Ecuación 12})$$

En medios neutros, como es el caso del presente estudio, es fundamental considerar el desplazamiento del potencial de equilibrio de la reacción de evolución de hidrógeno con respecto al pH del electrolito. Este ajuste se realizó mediante la Ecuación de Nernst (ver Ecuación 13), que permite corregir el potencial estándar de la HER ( $0$  V vs SHE) en función del pH (Zaki Ahmad, 2006; Z. Zhou et al., 2020).

$$E_{HER} = 0 - 0.059 \times pH \quad (\text{Ecuación 13})$$

Como resultado, en condiciones neutras, el potencial de inicio la HER es:

$$E_{HER} = -0.059 \times 7 = -0.413 \text{ vs SHE}$$

En consecuencia, el sobrepotencial final usado para la construcción de las curvas de Tafel se obtuvo a partir de la Ecuación 14, la cual incorpora las correcciones necesarias para reflejar con precisión las condiciones reales del sistema.:

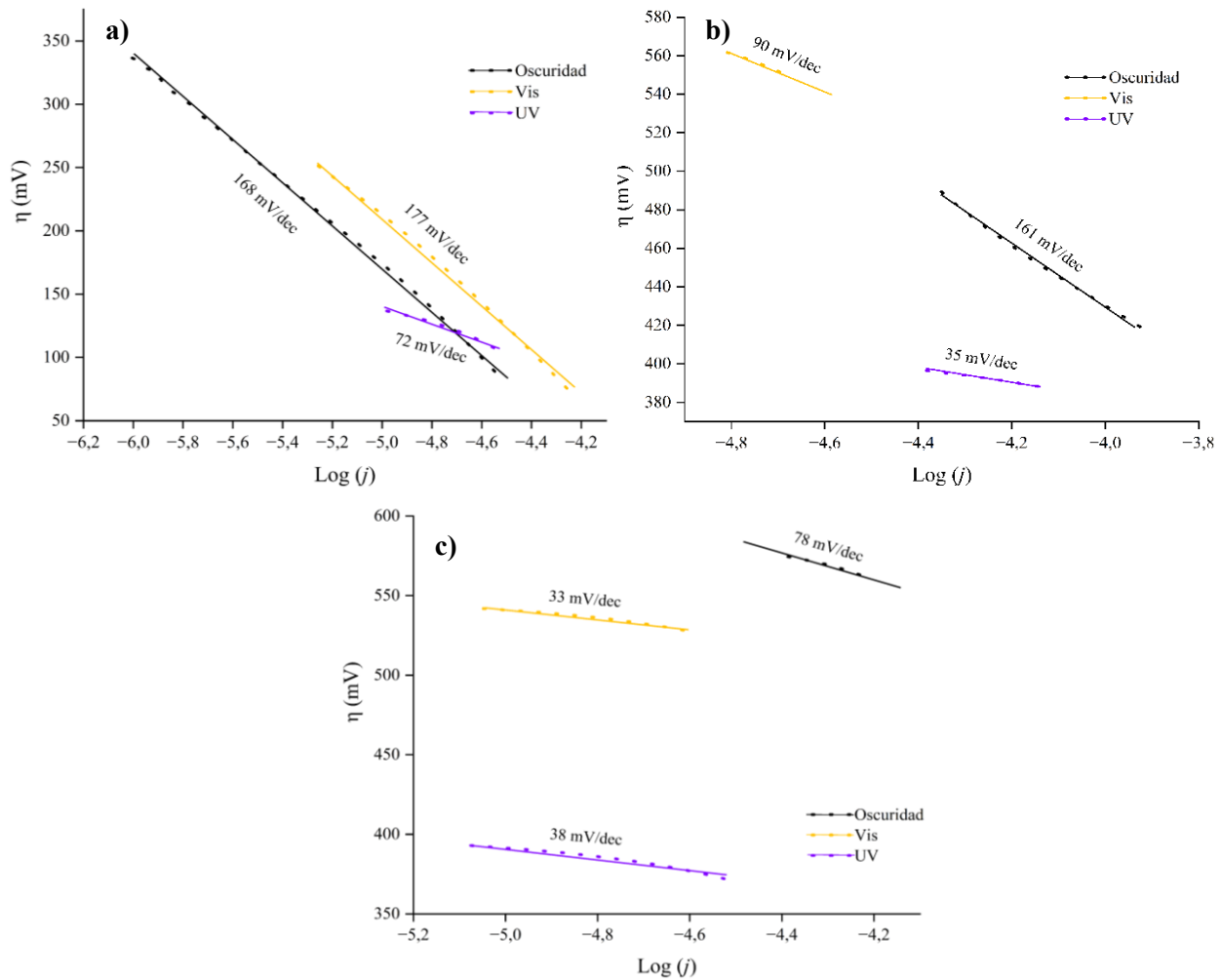
$$\eta = E_{\text{corregido}} (\text{vs SHE}) - E_{HER} (pH = 7) \quad (\text{Ecuación 14})$$

**5.2.3.3 Resultados y análisis de las pendientes de Tafel.** En la Figura 24 se presentan las curvas de Tafel obtenidas para el TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15% bajo condiciones de oscuridad, luz visible y luz UV. Se observa un comportamiento sistemático en los nanocompuestos modificados con rGO, donde las curvas de Tafel tienden a desplazarse hacia menores sobrepotenciales bajo condiciones de iluminación, especialmente con luz visible. Este desplazamiento sugiere una mejora en la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales y una aceleración en la cinética global de la reacción de evolución de hidrógeno.

Para el electrodo de TiO<sub>2</sub> prístino, la pendiente de Tafel fue de 168 mV/dec en oscuridad, lo que concuerda con el valor asociado a un mecanismo dominado por el paso Volmer. Esta tendencia sugiere una cinética lenta, probablemente limitada por la escasa conductividad eléctrica y la baja eficiencia de separación de cargas del TiO<sub>2</sub>. Bajo iluminación visible presentó un comportamiento similar con una pendiente de Tafel de 177 mV/dec lo que indica claramente que no hay una activación del TiO<sub>2</sub> bajo este rango espectral. Por otro lado, bajo irradiación UV la pendiente se reduce ampliamente a 72 mV/dec, manifestando una mejora en la transferencia de carga que sugiere que, el mecanismo de reacción podría estar controlado por una combinación de pasos Volmer–Heyrovsky.

**Figura 24.**

Pendientes de Tafel del a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2/\text{rGO-10\%}$  y c)  $\text{TiO}_2/\text{rGO-15\%}$  bajo distintas condiciones de iluminación.



En el caso del nanocompuesto  $\text{TiO}_2/\text{rGO-10\%}$ , la pendiente de Tafel en oscuridad permanece prácticamente inalterada respecto al  $\text{TiO}_2$  puro, con un valor de 161 mV/dec, lo que indica que en ausencia de iluminación la cinética de la HER sigue estando dominada por el paso Volmer. Sin embargo, bajo luz visible, la pendiente disminuye a aproximadamente 90 mV/dec, evidenciando una mejora en la actividad catalítica asociada a una mayor separación de cargas y

transferencia electrónica facilitada por la presencia de rGO. Este comportamiento sugiere que el material se fotoactiva efectivamente en el rango visible, y que el mecanismo de la HER podría estar influenciado por un acoplamiento entre los pasos Volmer y Heyrovsky, con una contribución creciente del segundo. Bajo iluminación UV, la pendiente desciende drásticamente hasta 35 mV/dec, representando una mejora notable en la cinética global de la reacción y sugiriendo un cambio en el paso limitante hacia un mecanismo controlado predominantemente por el paso Heyrovsky o incluso, una contribución significativa del paso de combinación química (Tafel). Esta marcada disminución refleja la fuerte activación del nanocompuesto bajo irradiación UV.

El comportamiento más destacado se observa en el nanocompuesto TiO<sub>2</sub>/rGO-15%, cuyas pendientes de Tafel alcanzan sus valores mínimos bajo iluminación. En oscuridad, la pendiente es de 78 mV/dec, revelando una mejora significativa en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro. Bajo luz visible, la pendiente disminuye aún más y alcanza un valor cercano a 33 mV/dec, mientras que bajo luz UV, se registra alrededor de 38 mV/dec. El valor de 33 mV/dec se aproxima al valor teórico asociado a un mecanismo dominado por el paso Tafel, lo que indica que la combinación de TiO<sub>2</sub> con un 15% de rGO no solo mejora la cinética de transferencia de electrones, sino que también favorece la desorción del hidrógeno molecular, acelerando la HER de manera notable.

**Tabla 4.**

*Valores de las pendientes de Tafel para el TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15% bajo diferentes condiciones de iluminación.*

Material	Valor absoluto de la pendiente Tafel (mV/dec)		
	Oscuridad	Luz visible	Luz UV
TiO <sub>2</sub>	168	177	72
TiO <sub>2</sub> /rGO-10%	161	90	35
TiO <sub>2</sub> /rGO-15%	78	33	38

El resultado de las mediciones de las curvas de Tafel es congruente con el comportamiento del semiconductor y los materiales híbridos evidenciado mediante los análisis fisicoquímicos y fotoelectroquímicos; que se atribuye gran a la capacidad del rGO para actuar como colector de electrones y facilitar su transferencia a las especies reactivas en la interfaz electrodo–electrolito.

Así mismo, al integrar los resultados de los análisis de la caracterización fotoelectroquímica, se puede observar que, el TiO<sub>2</sub>/rGO-10% presenta una mayor actividad superficial y mayor fotogeneración de carga, mientras que el TiO<sub>2</sub>/rGO-15% optimiza el transporte y la eficiencia energética del proceso. Por tanto, aunque ambos nanocompuestos son prometedores, el TiO<sub>2</sub>/rGO-15% puede considerarse como el material más apropiado para la producción de hidrógeno a partir de agua mediante fotoelectrocatalisis, al integrar adecuadamente aspectos de eficiencia cinética, energética y transferencia de carga.

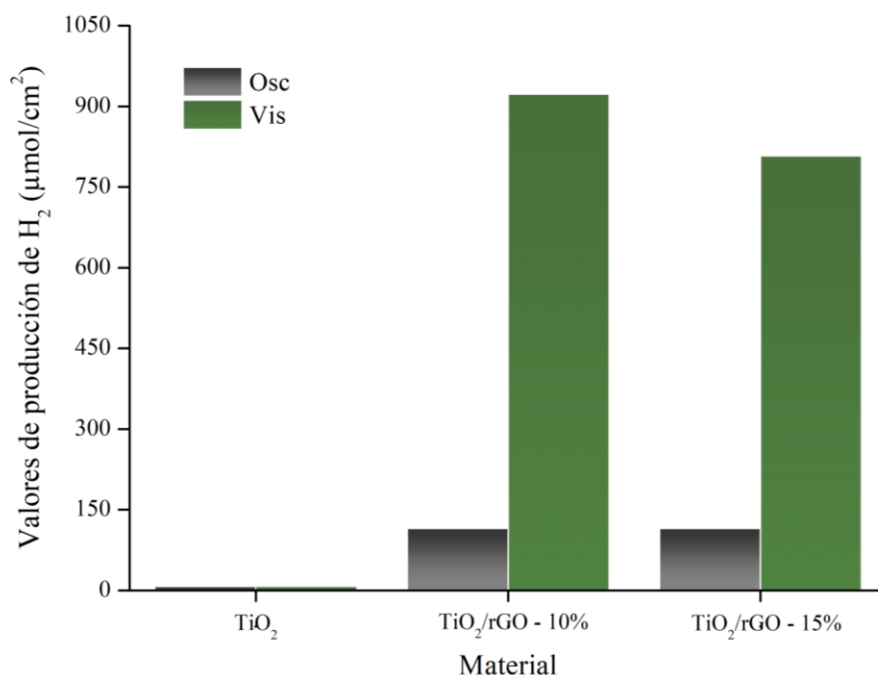
### **5.3 Cuantificación de la producción de Hidrógeno**

La cuantificación del hidrógeno generado a partir de la disociación del agua, implementando los electrodos de TiO<sub>2</sub> y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO (10% y 15%) se realizó bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en los ensayos electroquímicos, utilizando una celda de tres electrodos y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M como electrolito. Cada prueba se realizó por duplicado manteniendo un tiempo de medición de 10 minutos (el cual se determinó experimentalmente como el intervalo de tiempo óptimo para asegurar la hermeticidad del sistema y minimizar la pérdida del gas producido), bajo condiciones de oscuridad e irradiación con luz visible, y con un potencial constante de -0.7 V vs Ag/AgCl. Adicionalmente, se empleó argón para garantizar una atmósfera inerte y también como gas de arrastre. La detección y cuantificación del H<sub>2</sub> se realizó empleando un detector de gases Dräger X-am 8000.

La figura 25 muestra el diagrama de barras correspondiente a la generación de hidrógeno mediante el uso del  $\text{TiO}_2$  y los sistemas híbridos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  (10 y 15%) bajo cada condición de iluminación. El nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% alcanzó  $922,8 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$  bajo luz visible (Ver tabla 5), un valor aproximadamente nueve veces mayor que el registrado en oscuridad ( $115,3 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), mientras que el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% presenta un comportamiento similar, elevándose de  $115,3$  a  $807,4 \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$  (aumentando alrededor de ocho veces al ser irradiado). Estos resultados no solo confirman la eficiencia fotoelectrocatalítica de los nanocompositos, sino que además reflejan la disminución del band gap y el desplazamiento de la energía de excitación hacia la región visible, favorecidos por la incorporación del rGO, permitiendo una mayor generación de cargas fotoactivas. Por otra parte, el  $\text{TiO}_2$  puro no mostró actividad en ninguna de las condiciones, lo que confirma el papel determinante del rGO en la mejora del transporte electrónico y la reducción de la recombinación de cargas.

**Figura 25.**

*Producción de hidrógeno usando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15%.*



**Tabla 5.**

*Valores de producción de hidrógeno usando TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/rGO-10% y TiO<sub>2</sub>/rGO-15%.*

Material	Obtención de hidrógeno ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ )	
	Oscuridad	Luz visible
TiO <sub>2</sub>	-	-
TiO <sub>2</sub> /rGO-10%	115,3	922,8
TiO <sub>2</sub> /rGO-15%	115,3	807,4

Estudios previos hallados en la literatura, revelan que los valores de evolución de hidrógeno obtenidos en la presente investigación, se encuentran orden de magnitud similar. Sang et al. sintetizaron nanoarreglos jerárquicos de tubos de TiO<sub>2</sub> modificados con plata (Ag) y rGO. El material fue usado como fotoánodo en un proceso fotoelectrocatalítico, induciendo un potencial constante de 0,9 V y bajo irradiación de luz visible. Como resultado, obtuvieron una tasa de evolución de H<sub>2</sub> de 413  $\mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ , la cual fue 1.3 veces superior al TiO<sub>2</sub> puro (Sang et al., 2019).

Así mismo, Liu et al. desarrollaron una heteroestructura Au@CdS/RGO/TiO<sub>2</sub> como fotoelectrodo para la generación de H<sub>2</sub> mediante escisión del agua, en donde la tasa de evolución de hidrógeno fue de 4.821  $\text{mmol h}^{-1} \text{m}^{-2}$  bajo iluminación de espectro completo (47  $\text{mW cm}^{-2}$ ). A pesar de las diferencias en diseño de los fotoelectrodos y en las condiciones experimentales empleadas en cada estudio, los resultados aquí alcanzados muestran una concordancia significativa con lo reportado, respaldando la eficiencia de los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO para la producción de hidrógeno mediante procesos fotoasistidos (C. Li et al., 2016).

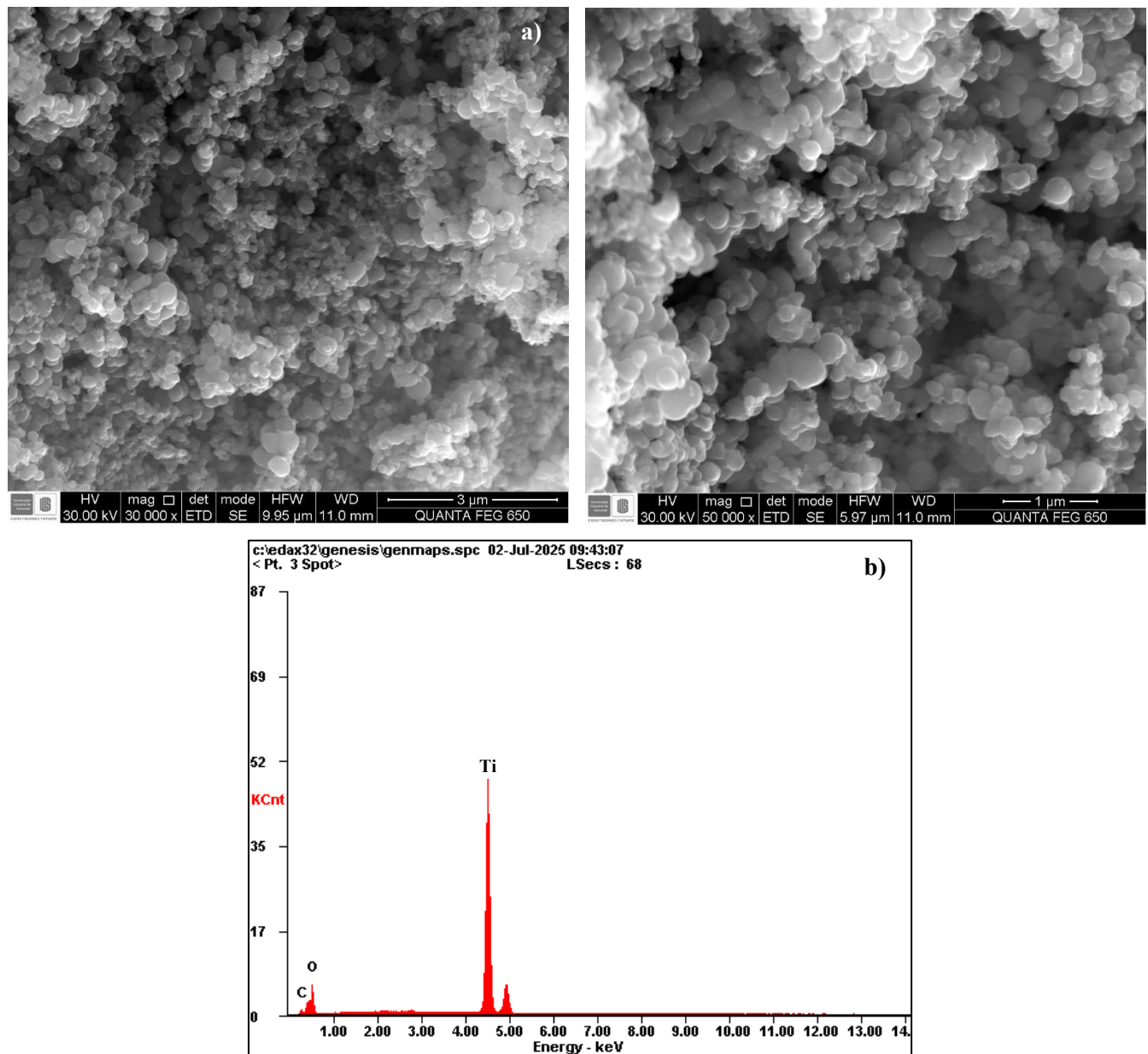
#### **5.4 Microscopía electrónica de barrido**

El análisis morfológico y composicional de los precursores y los nanocompositos TiO<sub>2</sub>/rGO -10% y 15% se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a un detector de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). La caracterización SEM–

EDS es fundamental para correlacionar la estructura y composición con el comportamiento fotoelectrocatalítico de cada material.

**Figura 26.**

*Resultados a) SEM y b) EDS del TiO<sub>2</sub>.*



Las imágenes SEM correspondientes al TiO<sub>2</sub> puro se muestran en la Figura 26 a). Las micrografías revelan una morfología compuesta por agregados esféricos de tamaño

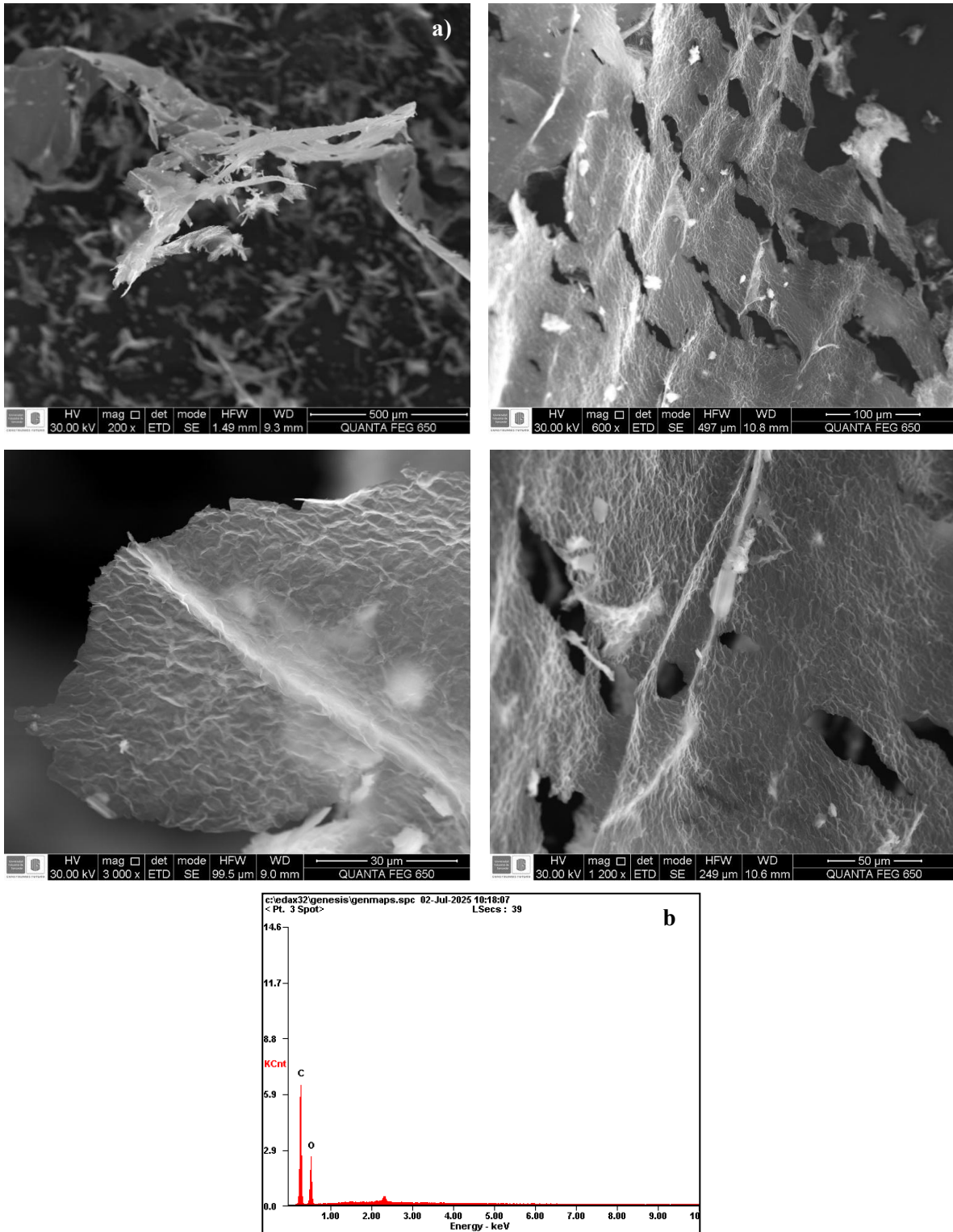
submicrométrico. Las partículas presentan una distribución relativamente homogénea, aunque se observan zonas de aglomeración, posiblemente atribuidas a la alta energía superficial del material. En ampliaciones mayores, se evidencian estructuras primarias con formas esféricas y bordes definidos, lo que sugiere una síntesis efectiva de  $\text{TiO}_2$  con alta cristalinidad. La textura superficial del material parece compacta, sin presencia de poros visibles a la escala observada, lo que es típico del  $\text{TiO}_2$  sintetizado por métodos como el sol-gel (Chen & Mao, 2007; Van Cuong et al., 2022).

Así mismo, el espectro EDS del  $\text{TiO}_2$  (Figura 26 b)) muestra picos característicos de oxígeno (O) y carbono (C) a bajas energías, además de un pico intenso correspondiente al titanio (Ti) centrado alrededor de los 4.5 keV, como es esperado para este óxido metálico. La presencia de carbono se atribuye a contaminación superficial debida al medio ambiente, y no implica impurezas estructurales en el  $\text{TiO}_2$ . La ausencia de otros elementos confirma la alta pureza del material, validando la eficacia del proceso de síntesis empleado.

La Figura 27 a) muestra las imágenes SEM correspondientes al óxido de grafeno. El GO presenta una morfología característica de estructuras laminares bidimensionales. A bajos aumentos, se aprecian láminas delgadas de gran extensión, con dimensiones que alcanzan los cientos de micrómetros, distribuidas en una disposición tipo “hojas arrugadas”. Esta morfología es típica del GO, el cual introduce grupos funcionales oxigenados que rompen el orden planar del grafito, generando pliegues y ondulaciones. Aumentos superiores (1200x y 3000x) permiten observar con mayor detalle la estructura no compacta y parcialmente transparente de las láminas, lo que demuestra que las láminas presentan un grosor muy reducido, permitiendo clasificarlas como nanoláminas, es decir, estructuras bidimensionales con espesores del orden de unos pocos nanómetros (Fan et al., 2011).

**Figura 27.**

*Resultados a) SEM y b) EDS del GO*



Esta característica es indicativa de una exfoliación efectiva, reforzando el uso del material como soporte con alta superficie específica. Adicionalmente, se observa que la superficie del GO se encuentra libre de partículas agregadas o impurezas visibles.

El espectro EDS del GO complementa este análisis morfológico, mostrando un pico intenso de carbono (C) en  $\sim 0.28$  keV, acompañado de una señal notable de oxígeno (O) en  $\sim 0.53$  keV. Esta composición elemental confirma la naturaleza fuertemente oxidada del material, en concordancia con la morfología observada. La presencia simultánea de C y O, sin señales significativas de impurezas, respalda un buen grado de oxidación y pureza estructural, condiciones clave para una interacción efectiva con el  $\text{TiO}_2$  en el sistema compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ .

Las imágenes SEM y el espectro EDS del nanocompuesto  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ –10% se consignan en la Figura 28. Las imágenes exponen una microestructura jerárquica en la que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se integran eficientemente sobre las láminas de óxido de grafeno reducido (rGO).

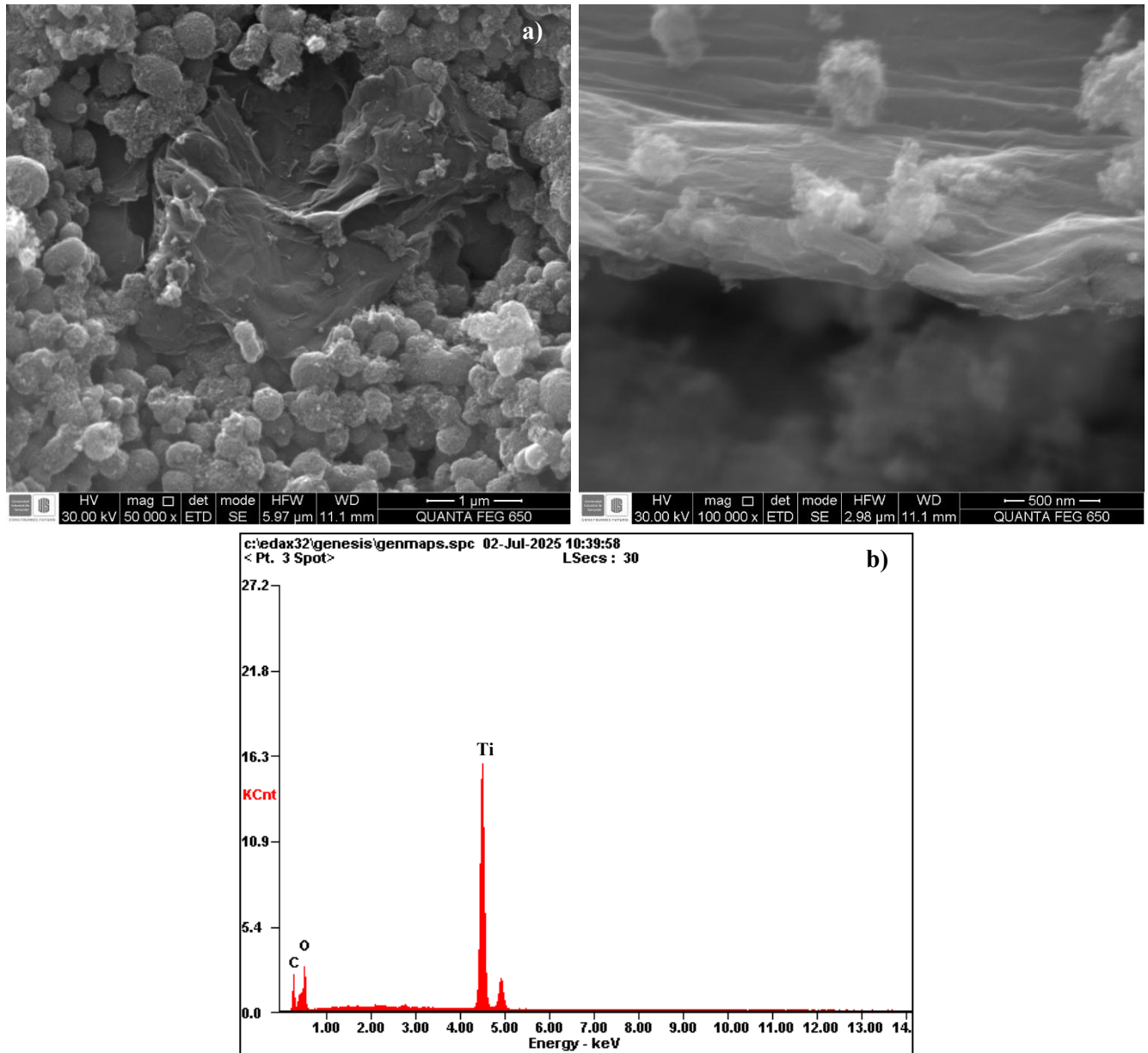
A medianos aumentos (50,000x) se aprecia una distribución homogénea de partículas esféricas de  $\text{TiO}_2$ , ancladas sobre una matriz laminar continua. La presencia del rGO disminuye la aglomeración del  $\text{TiO}_2$ , actuando como soporte estructural que favorece una mayor dispersión y accesibilidad superficial (Geng et al., 2019; Zhang et al., 2017). A mayor aumento (100,000x), se identifican partículas más finas insertadas entre los pliegues del rGO, lo que evidencia una interacción estrecha entre ambas fases. Esta nanoestructura permite aprovechar la alta área superficial del rGO, generando sitios activos adicionales que son cruciales para los procesos de adsorción y transferencia de carga en aplicaciones fotoelectrocatalíticas.

La espectroscopía EDS (Figura 28 b)) confirma la composición del nanocompuesto, mostrando señales intensas de titanio (Ti) en  $\sim 4.5$  keV y oxígeno (O) en  $\sim 0.5$  keV, correspondientes a la fase  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, se detecta un pico bien definido de carbono en

~0.28 keV, atribuible al rGO. La ausencia de señales atribuibles a impurezas o contaminantes sugiere una síntesis limpia y eficiente, coherente con un buen control del proceso de formación del nanocompuesto.

**Figura 28.**

*Resultados a) SEM y b) EDS del TiO<sub>2</sub>/rGO-10%.*



Desde una perspectiva funcional, esta nanoestructura proporciona claras ventajas sinérgicas. Por un lado, el rGO disminuye la coalescencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , incrementando el área activa. Por otro, la disposición íntima de las fases mejora la conectividad electrónica, permitiendo al rGO actuar como un colector de electrones eficiente, reduciendo la recombinación de pares  $e^-/h^+$  y prolongando la vida útil de los portadores de carga generados por irradiación (Khamboonrueang et al., 2018; Qu et al., 2017).

El nanocompuesto  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% presenta una nanoestructurada avanzada, caracterizada por una integración homogénea y continua entre las fases como se observa en la Figura 29 a). A medianos aumentos (50,000x), se observa una matriz híbrida bien conformada, donde partículas esféricas de  $\text{TiO}_2$  se distribuyen uniformemente sobre nanoláminas de rGO extendidas. Esta distribución es más homogénea y densa que en el caso del 10%, evidenciando una cobertura superficial más extensa del rGO que se resume en una red porosa tridimensional bien definida que facilita la accesibilidad de especies reactivas hacia los sitios catalíticos.

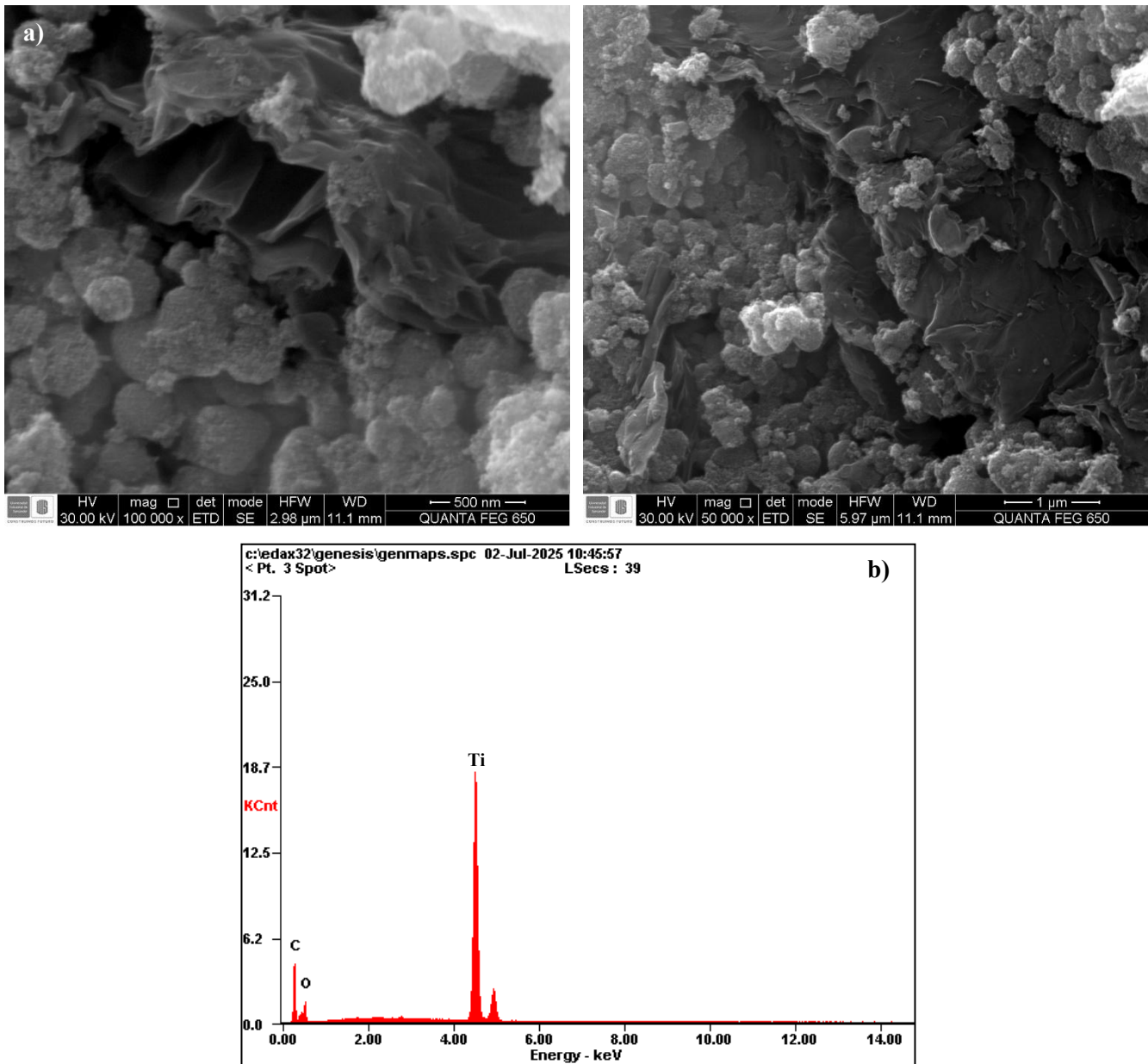
A altos aumentos (100,000x), se identifican nanopartículas firmemente ancladas en los defectos estructurales y pliegues del rGO. Las interfases entre  $\text{TiO}_2$  y rGO se observan con claridad, lo que sugiere una interacción íntima y eficiente que favorece el acoplamiento electrónico entre ambas fases. El aumento en el contenido de rGO del 10% al 15% induce transformaciones morfológicas notables. La mayor continuidad de la fase carbonosa promueve una red conductora más eficiente, mientras que la distribución más uniforme del  $\text{TiO}_2$  y la porosidad más definida mejoran las condiciones estructurales para una fotoactividad superior.

El espectro EDS correspondiente (Figura 29 b) confirma la composición esperada del nanocompuesto, con señales predominantes de titanio en  $\sim 4.5$  keV y oxígeno en  $\sim 0.5$  keV, ambos atribuibles al  $\text{TiO}_2$ . Se detecta además una señal intensa de carbono en  $\sim 0.28$  keV, proveniente de

la matriz de rGO. Adicionalmente, No se observan elementos indeseados, demostrando de nuevo la eficiencia del proceso de síntesis y la estabilidad composicional del material.

**Figura 29.**

*Resultados a) SEM y b) EDS del TiO<sub>2</sub>/rGO-15%.*



### Conclusiones

La inclusión de rGO en el material promovió cambios estructurales, ópticos y morfológicos asociados a una mejora en la fotoactividad. Se evidenció una fuerte interacción entre  $\text{TiO}_2$  y rGO, así como una reducción del band gap que amplía la absorción hacia la región visible. Además, la adecuada dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre las láminas de rGO incrementa el número de sitios activos, favoreciendo los procesos de adsorción/desorción y transporte de carga, fundamentales en la respuesta fotoelectrocatalítica del sistema.

Los resultados confirman que la incorporación de rGO mejora significativamente el desempeño fotoelectrocatalítico del  $\text{TiO}_2$  como fotocátodo para la producción de hidrógeno. El nanocomposito con 10% de rGO alcanzó densidades de fotocorriente cinco veces superiores bajo irradiación visible respecto al  $\text{TiO}_2$ . Así mismo, bajo iluminación visible el nanocomposito con 15% de rGO redujo la pendiente de Tafel cerca de 2,5 veces en comparación a la condición de oscuridad, indicando una cinética más favorable para la reacción de evolución de hidrógeno.

Los nanocompositos  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  (10% y 15%) mostraron una notable mejora en la producción de  $\text{H}_2$  frente al  $\text{TiO}_2$  puro, que presentó producción de hidrógeno nula en todas las condiciones. En contraste, los materiales compuestos generaron hidrógeno incluso en oscuridad ( $\sim 115 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ), mientras que bajo iluminación visible el  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -10% y  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ -15% produjeron aproximadamente 9 y 8 veces más  $\text{H}_2$ , respectivamente.

### **Recomendaciones**

Con el objetivo de maximizar la eficiencia catalítica, se recomienda profundizar en estudios que exploren concentraciones intermedias entre el 10% y el 15% de rGO.

Se sugiere incorporar técnicas analíticas cuantitativas, como la cromatografía de gases o detectores selectivos de hidrógeno, para medir directamente la cantidad de hidrógeno generado durante los ensayos.

Finalmente, para futuros estudios de viabilidad en dispositivos PEC comerciales, se recomienda realizar pruebas de durabilidad, estabilidad operativa y resistencia a ciclos de trabajo en condiciones de iluminación natural, o con simuladores solares certificados.

### Referencias

- Acevedo-Peña, P., & González, I. (2013). TiO<sub>2</sub> photoanodes prepared by cathodic electrophoretic deposition in 2-propanol: Effect of the electric field and deposition time. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(2), 519–526. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1934-x>
- Ahmed, M., & Dincer, I. (2019). A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 5, pp. 2474–2507). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>
- Arellano, A. P., & Bautista, J. A. (2018). *Generación De Hidrógeno Mediante Fotoelectrocatalisis Con Fotoánodos De Circonato De Bario Dopado Con Tierras Raras*.
- Awang, H., & Talalah, N. I. (2019). Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Titanium (rGO-TiO<sub>2</sub>) Composite Using a Solvothermal and Hydrothermal Methods and Characterized via XRD and UV-Vis. *Natural Resources*, 10(02), 17–28. <https://doi.org/10.4236/nr.2019.102002>
- Ayala, I. V., Mejía-Ospino, E., Gonzalez-Arias, C., Cabanzo-Hernández, R., & V-Niño, E. D. (2024). Evaluation of sol-gel and solvothermal method on titanium dioxide and reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Physics: Conference Series*, 2726(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2726/1/012003>
- Barbir, Frano. (2013). *PEM fuel cells : theory and practice, second edition*. Academic Press.
- Bard, A. J. ., & Faulkner, L. R. . (2001). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc.
- Bazargan, A., & Hankins, N. (2022). *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*.
- Beermann, N., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2002). Trapping of electrons in nanostructured TiO<sub>2</sub> studied by photocurrent transients. In *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (Vol. 152).

- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015a). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, 6(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015b). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, 6(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Bharath, G., Prakash, J., Rambabu, K., Venkatasubbu, G. D., Kumar, A., Lee, S., Theerthagiri, J., Choi, M. Y., & Banat, F. (2021). Synthesis of TiO<sub>2</sub>/RGO with plasmonic Ag nanoparticles for highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol toward the removal of an organic pollutant from the atmosphere. *Environmental Pollution*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116990>
- Cao, X., Tian, G., Chen, Y., Zhou, J., Zhou, W., Tian, C., & Fu, H. (2014). Hierarchical composites of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays on reduced graphene oxide nanosheets with enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(12), 4366–4374. <https://doi.org/10.1039/c3ta14272h>
- Carreño-Lizcano, M. I., Gualdrón-Reyes, A. F., Rodríguez-González, V., Pedraza-Avella, J. A., & Niño-Gómez, M. E. (2020). Photoelectrocatalytic phenol oxidation employing nitrogen doped TiO<sub>2</sub>-rGO films as photoanodes. *Catalysis Today*, 341, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.006>
- Catauro, M., Tranquillo, E., Dal Poggetto, G., Pasquali, M., Dell’Era, A., & Cipriotti, S. V. (2018). Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method. *Materials*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/ma11122364>

- Cepeda, G. (2021). *Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de un nanofluido de óxido de grafeno funcionalizado con dodecilamina con potencial aplicación en recobro mejorado de hidrocarburos*. Univerdidad Industrial de Santander.
- Chang, H., & Wu, H. (2013). Graphene-based nanocomposites: Preparation, functionalization, and energy and environmental applications. *Energy and Environmental Science*, 6(12), 3483–3507. <https://doi.org/10.1039/c3ee42518e>
- Couly, C., Alhabeab, M., Van Aken, K. L., Kurra, N., Gomes, L., Navarro-Suárez, A. M., Anasori, B., Alshareef, H. N., & Gogotsi, Y. (2018). Asymmetric Flexible MXene-Reduced Graphene Oxide Micro-Supercapacitor. *Advanced Electronic Materials*, 4(1). <https://doi.org/10.1002/aelm.201700339>
- Das, D., Khanna, N., & Veziroğlu, N. (2008). Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 14(2), 57–67. <https://doi.org/10.2298/CICEQ0802057D>
- Dincer, I., & Zamfirescu, C. (2016). *Production Sustainable Hydrogen*. Elsevier.
- Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., & Wang, Y. (2011). Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(21), 10694–10701. <https://doi.org/10.1021/jp2008804>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Giménez Sixto, & Bisquert Juan. (2016). *Photoelectrochemical Solar Fuel Production From Basic Principles to Advanced Devices*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8>

- Gómez Robayo Iván Darío. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG) empleando técnicas espectroscópicas y microscopía*. Universidad Industrial de Santander.
- Gonçalves, B. S., Silva, L. M. C., De Souza, T. C. C., De Castro, V. G., Silva, G. G., Silva, B. C., Krambrock, K., Soares, R. B., Lins, V. F. C., Houmard, M., & Nunes, E. H. M. (2019). Solvent effect on the structure and photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub>-RGO nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 34(23), 3918–3930. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.342>
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–344. <https://doi.org/10.1038/35104607>
- Guanabara, E., Ltda, K., Guanabara, E., & Ltda, K. (2022). *Metal Oxides and Related Solids for Electrochemical Water Splitting*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-02924-5>
- Guerrero-Araque, D., Acevedo-Peña, P., Ramírez-Ortega, D., Calderon, H. A., & Gómez, R. (2017). Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9744–9753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.050>
- Gupta, B., & Melvin, A. A. (2017). TiO<sub>2</sub>/RGO composites: Its achievement and factors involved in hydrogen production. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 76, pp. 1384–1392). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.123>
- Hikmah, U., Laila, A. N., Axala, D. L. G., Hastuti, E., Aini, N., & Prasetyo, A. (2023). *In-Situ Sol-Gel Method of TiO<sub>2</sub>-reduced Graphene Oxide as Photocatalyst* (pp. 72–80). [https://doi.org/10.2991/978-94-6463-148-7\\_8](https://doi.org/10.2991/978-94-6463-148-7_8)
- International Energy Agency, (Iea). (n.d.). *Global Hydrogen Review 2021*. [www.iea.org/t&c/](http://www.iea.org/t&c/)

- Jacobson, M. Z. (2009). Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ. Sci.*, 2(2), 148–173. <https://doi.org/10.1039/B809990C>
- Khan, H. (2024). Graphene based semiconductor oxide photocatalysts for photocatalytic hydrogen (H<sub>2</sub>) production, a review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 84, pp. 356–371). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.057>
- Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. In *ACS Measurement Science Au* (Vol. 3, Issue 3, pp. 162–193). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>
- Li, G., & Zhou, W. (2018). *Carbon-based Electrocatalysts for Water-splitting*.
- Li, X., Zhang, C., Geng, J., Zong, S., & Wang, P. (2025). Photo(electro)catalytic Water Splitting for Hydrogen Production: Mechanism, Design, Optimization, and Economy. In *Molecules* (Vol. 30, Issue 3). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/molecules30030630>
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- Liu, X., & Dai, L. (2016). Carbon-based metal-free catalysts. In *Nature Reviews Materials* (Vol. 1, Issue 11). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.64>

- Liu, Y. (2014). Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-RGO composites and their improved photocatalytic activity in visible light. *RSC Advances*, 4(68), 36040–36045. <https://doi.org/10.1039/c4ra06342b>
- Liu, Z. X., Tian, J. J., Liu, P., Liu, J. C., & Liu, J. K. (2024). Design and Synthesis of Mosaic ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction Materials with Excellent Anticorrosion Performance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 63(30), 13218–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01370>
- Macclesh del Pino Pérez, L. A. (2016). *Óxido de Grafeno Dopado con Óxidos Metálicos, Síntesis y Caracterización* (Vol. 83, Issue 2). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mo, S. Di, & Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19), 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- Navarro, R. M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. A., Álvarez-Galván, M. C., & Fierro, J. L. G. (2009). *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light* (pp. 111–143). [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9)
- Ozer, L. Y., Garlisi, C., Oladipo, H., Pagliaro, M., Sharief, S. A., Yusuf, A., Almheiri, S., & Palmisano, G. (2017). Inorganic semiconductors-graphene composites in photo(electro)catalysis: Synthetic strategies, interaction mechanisms and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 33, 132–164. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.06.003>

- Pablo, J., González, A., Aguilar, R. G., Cervantez, G. O., & Física, D. De. (2021). *Síntesis, caracterización y comparación de Óxido de grafeno reducido mediante láser pulsado de CO<sub>2</sub> y CVD*. 3–6.
- Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H., & Pillai, S. C. (2021a). Graphene coupled TiO<sub>2</sub> photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129506>
- Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H., & Pillai, S. C. (2021b). Graphene coupled TiO<sub>2</sub> photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129506>
- Palmas, S., Da Pozzo, A., Mascia, M., Vacca, A., Ricci, P. C., & Matarrese, R. (2012). On the redox behaviour of glycerol at TiO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(7), 2493–2502. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1667-x>
- Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., & Schmuki, P. (2012). A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, 8(20), 3073–3103. <https://doi.org/10.1002/sml.201200564>
- Pathak, B. Y., Zinzuvadiya, S., Pachauri, S., Bariya, S. N., Soni, S. S., & Joshi, U. S. (2024). Supercapacitive performance of solution processed free standing TiO<sub>2</sub>-rGO-TiO<sub>2</sub> sandwich film electrodes. *Electrochimica Acta*, 492. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144309>
- Ramesh Reddy, N., Mamatha Kumari, M., Shankar, M. V., Raghava Reddy, K., Woo Joo, S., & Aminabhavi, T. M. (2021). Photocatalytic hydrogen production from dye contaminated water and electrochemical supercapacitors using carbon nanohorns and TiO<sub>2</sub> nanoflower heterogeneous catalysts. *Journal of Environmental Management*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111433>

- Saquib, M., Kaushik, R., & Halder, A. (2020). Photoelectrochemical Activity of Ag Coated 2D-TiO<sub>2</sub>/RGO Heterojunction for Hydrogen Evolution Reaction and Environmental Remediation. *ChemistrySelect*, 5(21), 6376–6388. <https://doi.org/10.1002/slct.202000843>
- Sarker, A. K., & Hong, J. D. (2012). Layer-by-Layer self-assembled multilayer films composed of graphene/polyaniline bilayers: High-Energy electrode materials for supercapacitors. *Langmuir*, 28(34), 12637–12646. <https://doi.org/10.1021/la3021589>
- Sawal, M. H., Jalil, A. A., Khusnun, N. F., Hassan, N. S., & Bahari, M. B. (2023). A review of recent modification strategies of TiO<sub>2</sub>-based photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting performance. *Electrochimica Acta*, 467. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143142>
- Shakeel Ahmad, M., Pandey, A. K., & Abd Rahim, N. (2017). Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77(January), 89–108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.129>
- Shalom, M., Gimenez, S., Schipper, F., Herraiz-Cardona, I., Bisquert, J., & Antonietti, M. (2014). Controlled carbon nitride growth on surfaces for hydrogen evolution electrodes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(14), 3654–3658. <https://doi.org/10.1002/anie.201309415>
- Shejale, K. P., Krishnapriya, R., Patil, H., Laishram, D., Rawal, P., & Sharma, R. K. (2021). Recent advances in ultra-low temperature (sub-zero to 100 °c) synthesis, mechanism and applications of titania (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles. In *Materials Advances* (Vol. 2, Issue 23, pp. 7502–7529). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ma00942g>
- Tolosana-Moranchel, Á., Manassero, A., Satuf, M. L., Alfano, O. M., Casas, J. A., & Bahamonde, A. (2019). Influence of TiO<sub>2</sub>-rGO optical properties on the photocatalytic activity and

- efficiency to photodegrade an emerging pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.054>
- Tu, J., Li, J., Pan, Z., Zhu, X., Ye, D., Yang, Y., Wang, H., An, L., Chen, R., & Liao, Q. (2025). Nitrogen-doped CdS/TiO<sub>2</sub> nanorods heterojunction photoanode for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. *Journal of Power Sources*, 628. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235883>
- Van Cuong, L., Lam Tuan Cuong, D., Tran Trung Nghia, L., Khac Hung, L., Thai Hoang, N., Tan Nhiem, L., Trong Liem Chau, P., Thanh Phong, M., & Huu Hieu, N. (2022). Effect of reducing agents on co-precipitation synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide composite materials for upgrading the performance of dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Science*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118145>
- Velasco, A., Ryu, Y. K., Boscá, A., Ladrón-De-Guevara, A., Hunt, E., Zuo, J., Pedrós, J., Calle, F., & Martínez, J. (2021). Recent trends in graphene supercapacitors: From large area to microsupercapacitors. In *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 5, Issue 5, pp. 1235–1254). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0se01849j>
- Wang, F., & Zhang, K. (2011). Reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.026>
- Wang, H., Lu, J., Liu, L., Cui, W., & Liang, Y. (2020). Ultra-thin rGO nanosheet modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for boosted photoelectrochemical performance. *Applied Surface Science*, 506. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144966>

- Wang, L., Li, Y., & Liu, Y. (2017a). Reduced graphene oxide@TiO<sub>2</sub> nanorod@reduced graphene oxide hybrid nanostructures for photoelectrochemical hydrogen production. *Micro & Nano Letters*, *12*(7), 494–496. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0747>
- Wang, L., Li, Y., & Liu, Y. (2017b). Reduced graphene oxide@TiO<sub>2</sub> nanorod@reduced graphene oxide hybrid nanostructures for photoelectrochemical hydrogen production. *Micro & Nano Letters*, *12*(7), 494–496. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0747>
- Xia, Y., Zhang, L., & Yu, J. (2022). Graphene oxide-based photocatalysts for H<sub>2</sub> production. In *Graphene Oxide-Metal Oxide and other Graphene Oxide-Based Composites in Photocatalysis and Electrocatalysis* (pp. 65–92). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824526-2.00003-9>
- Yadav, P., Pandey, K., Bhatt, P., Tripathi, B., Pandey, M. K., & Kumar, M. (2016). Probing the electrochemical properties of TiO<sub>2</sub>/graphene composite by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. *Materials Science and Engineering: B*, *206*, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.12.007>
- Yang, M. Q., Zhang, N., Pagliaro, M., & Xu, Y. J. (2014). Artificial photosynthesis over graphene-semiconductor composites. Are we getting better? *Chemical Society Reviews*, *43*(24), 8240–8254. <https://doi.org/10.1039/c4cs00213j>
- Ye, F., Wang, Z., Mi, Y., Kuang, J., Jiang, X., Huang, Z., Luo, Y., Shen, L., Yuan, H., & Zhang, Z. (2020). Preparation of reduced graphene oxide/titanium dioxide composite materials and its application in the treatment of oily wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *586*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124251>
- Zeng, Q., Wen, Y., Oh, R., Zhang, Q., Liu, C., Liu, Y. L., Zhang, Q., Xiong, Z., Zhang, W., & Zeng, Q. (2024). Facile synthesis of TiO<sub>2</sub> nanothorn-coated Cu<sub>2</sub>O nanowires with improved

stability and performance for photoelectrochemical water splitting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 693.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134086>

Zhou, W., Li, S., Yang, Y., Yao, J., Chen, P., Liu, J., Wu, Y., Li, Z., & Jin, F. (2025). Hydrogen production technologies from water decomposition: A review. In *Next Energy* (Vol. 8). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nxener.2025.100270>

