

Síntesis de Sistemas Compuestos por Materiales Grafénicos y TiO₂ para su evaluación en
la Producción Fotocatalítica de Hidrógeno

Claudia Alejandra Cajicá Trillos

Trabajo de Grado para Optar por el Título de Magister en Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Química

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Magister en Física

Asesor

Nelson Gutiérrez Niño

Magister en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por el regalo del hoy y los detalles que iluminan el alma.

A mi abuela porque sé que desde el cielo me cuida.

A mi esposo, compañero de vida, mi paz, mi impulso y mi hogar.

Agradecimientos

Deseo expresar un agradecimiento muy especial a mi mentor, el profesor Enrique Mejía, por su constante guía, por enriquecer cada etapa de este proceso y por acompañarme con generosidad y compromiso en cada paso del proyecto. Al profesor Rafael Cabanzo, codirector de esta tesis y director del grupo de investigación LEAM, le agradezco profundamente por brindarme el espacio para investigar, así como por su visión y por enseñarme otras formas de hacer ciencia. A mi asesor de tesis, Nelson Gutiérrez, gracias por su dedicación, creatividad y esfuerzo en el diseño y desarrollo de cada montaje experimental, sin los cuales este trabajo no habría sido posible, a Wilmar Contreras por darme nuevas ideas. Extiendo también mi agradecimiento al laboratorio GIT, por su disposición y por facilitarme el uso del detector de gases, el cual fue clave para alcanzar los objetivos planteados. A los laboratorios del parque tecnológico de Guatiguará por permitirme el uso de equipos avanzados para esta investigación. A Minciencias por permitirme acceder al crédito educativo condonable para realizar el proyecto BPIN 2020000100536.

Agradezco de corazón a cada persona que conocí durante esta etapa y que se transformaron en amistades verdaderas, ustedes fueron parte esencial de muchas dimensiones de este proyecto. Gracias a Silvia Corrales, Laura Pinto, Valentina Quintero, Laura Peñuela, Maicol Avellaneda, Laura Rojas, Evelyn Calderón y Gloria Stefani por su apoyo incondicional y por caminar conmigo en esta travesía. A mis compañeros y amigos del grupo LEAM, Mafe Mercado, Tatiana Calderón y Elizabeth Urrea, gracias por sus palabras, por el apoyo constante y por compartir conmigo tantas jornadas en el laboratorio.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1. Hidrógeno	17
1.2. Fotocatálisis	18
1.3. Producción de Hidrógeno por fotocatálisis.....	19
1.4. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	22
1.5. Materiales a base de grafeno.....	24
1.3.1. Óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO)	25
1.3.2. Óxido de grafeno oxidado en los bordes (EGO).....	26
2. METODOLOGÍA.....	28
2.1. Síntesis de los materiales grafénico	28
2.1.1. Síntesis de óxido de grafeno.....	28
2.1.2. Síntesis óxido de grafeno oxidado en los bordes	29
2.2. Síntesis de compositos TiO ₂ /material grafénico	30
2.2.1. Síntesis TiO ₂ /material grafénico sol-gel	30
2.2.2. Síntesis TiO ₂ /material grafénico solvotérmica.....	30
2.3. Caracterización de los materiales.....	31
2.4. Construcción del fotorreactor	33
2.5. Determinación de la tasa de producción de H ₂	34

3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
3.1.	Caracterización de los materiales.....	36
3.1.1.	Caracterización por espectroscopía IR.....	36
3.1.2.	Band-gap de los compuestos.....	38
3.1.3.	Caracterización por espectroscopia Raman.....	41
3.1.4.	Morfología de los materiales compuestos.....	44
3.1.5.	Análisis superficial e identificación elemental.....	47
3.1.6.	Análisis por DRX.....	49
3.2.	Producción fotocatalítica de hidrógeno	51
4.	CONCLUSIONES	53
5.	RECOMENDACIONES.....	54
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
	APÉNDICES.....	65

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Band-gap del TiO ₂ anatasa y los materiales sintetizados.	39
Tabla 2. Relación entre la banda D y G de los materiales grafénicos y los materiales compuestos.	43
Tabla 3. Contribución atómica de las especies carbono y oxígeno de las muestras analizadas ...	47
Tabla 4. Porcentajes relativo de las especies de carbono de las muestras EGO y GO	49

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Fotocatálisis: Creación del par electrón-hueco por absorción de radiación Adaptado de (Bitsos et al., 2025).	19
Figura 2. Estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO ₂ : anatasa (tetragonal, I41/amd) y rutilo (tetragonal, P42/mnm).	23
Figura 3. Alotropos del carbono y materiales a base de grafeno. Adaptado de (Giubileo et al., 2018; B. Wang et al., 2024)	24
Figura 4. Esquema del montaje experimental del fotorreactor construido dentro de una caja de aluminio.	34
Figura 5. Espectro FT-IR del TiO ₂ anatasa y los materiales grafénicos: EGO y GO.....	37
Figura 6. Espectro FT-IR de los materiales compuestos: TiO ₂ /EGO-2% y TiO ₂ /rGO-2% obtenidos empleando la síntesis sol-gel (SG) y solvotérmica (ST).	38
Figura 7. Función de Kubelka-Munk y diagrama Tauc para determinar el band-gap de los materiales semiconductores.	40
Figura 8. Espectros Raman de los compuestos TiO ₂ /material grafénico: (a) TiO ₂ /EGO 2% ST, (b) TiO ₂ /EGO 2% SG, (c) TiO ₂ /rGO 2% ST y (d) TiO ₂ /rGO-2% SG.	42
Figura 9. Espectros Raman de TiO ₂ anatasa y materiales grafénico: EGO y GO.	43
Figura 10. Microscopía SEM del material compuesto TiO ₂ /EGO 2% ST	45
Figura 11. Microscopía SEM del material compuesto TiO ₂ /rGO 2% ST.....	45
Figura 12. Microscopía SEM del material compuesto TiO ₂ /EGO 2% SG.....	46
Figura 13. Microscopía SEM del material compuesto TiO ₂ /rGO 2% SG	46

Figura 14. Espectros XPS generales del GO, EGO y TiO₂ 48

Figura 15. Deconvoluciones de la componente Carbono 1s en las muestras de (a) GO y (b) EGO
..... 49

Figura 16. Difractogramas de los materiales: TiO₂/EGO 2% ST, TiO₂/EGO 2% SG, TiO₂/rGO
2% ST y TiO₂/rGO 2% SG. 50

Figura 17. (a) Producción y (b) tasa de producción de H₂ en el tiempo usando los
fotocatalizadores sintetizados, TiO₂ y materiales grafénicos. 52

Lista de Apéndices

Apéndice A. Fotorreactor construido para la producción de H ₂	65
Apéndice B. Espectro del LED instalado en el fotorreactor.....	66
Apéndice C. Detector Dräger X-am® 8000 usado para la cuantificación de H ₂ que cuenta con sensor electroquímico y la ficha técnica del sensor.....	66
Apéndice D. (a) Cromatograma del gas producido durante 3 horas de irradiación usando el fotocatalizador TiO ₂ /EGO 2% ST, (b) Cromatograma del gas a escala de las señales.	67

Glosario

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
E_g	Energía del band-gap
EGO	Siglas en inglés de Edge-graphene oxide, óxido de grafeno oxidado en los bordes
GO	Siglas en inglés de Graphene Oxide, óxido de grafeno
GC-TCD	Cromatografía de gases con detector de conducción térmica
LED	Siglas en inglés de light-emitting diode, diodo emisor de luz
NHE	Siglas en inglés de Normal Hydrogen Electrode, electrodo de hidrógeno normal
SA	Siglas en inglés de sacrificial agent, agente de sacrificio
SG	Síntesis sol-gel
ST	Síntesis solvotérmica
TBT	Tetrabutóxido de titanio
TEOA	Trietanolamina
TOF	Siglas en inglés de Turn Over Frequency,
TTIP	Tetraisopróxido de titanio
UV	Ultravioleta

Resumen

Título: Síntesis de Sistemas Compuestos por Materiales Grafénicos y TiO₂ para su Evaluación en la Producción Fotocatalítica de Hidrógeno

Autor: Claudia Alejandra Cajicá Trillos

Palabras Clave: Hidrógeno, Fotocatálisis, Óxido de grafeno, Dióxido de Titanio.

Descripción:

La producción de hidrógeno (H₂) se considera como una estrategia crucial para la descarbonización y la transición hacia sistemas de energía limpia. En este contexto, el dióxido de titanio (TiO₂) destaca como uno de los semiconductores más utilizados para la producción fotocatalítica de H₂. Sin embargo, su eficiencia fotocatalítica se ve significativamente limitada por las altas tasas de recombinación de portadores de carga. Para superar esta limitación, este estudio investiga la implementación de materiales basados en grafeno el cual puede contrarrestar la recombinación y mejorar el área de contacto entre las especies reactivas y los electrones fotogenerados. Empleamos dos tipos distintos de materiales de grafeno oxidado: óxido de grafeno convencional (GO) y grafeno oxidado selectivamente en los bordes (EGO), que se incorporaron al TiO₂ a través de dos rutas de síntesis (sol-gel y solvotérmica) para formar los compuestos correspondientes. Para la evaluación del rendimiento fotocatalítico se construyó un fotorreactor que proporciona las condiciones óptimas para realizar los experimentos y almacenar los gases

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Enrique Mejía Ospino, Co-Director: Ms Rafael Cabanzo, Asesor: Msc. Nelson Gutiérrez.

producidos para su cuantificación. La caracterización estructural mediante espectroscopia Raman reveló que el EGO presentaba un menor desorden estructural en comparación con el GO. Además, la ruta de síntesis solvotérmica resultó más eficaz para lograr una reducción controlada del material de grafeno durante la formación del compuesto. El band-gap fue determinado mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS) utilizando la función de Kubelka-Munk y el análisis del diagrama de Tauc, los resultados mostraron que los materiales compuestos con GO mantuvieron el band-gap del TiO₂, mientras que aquellos con EGO presentaron una ligera reducción de 3,24 eV a 3,06 eV. Los resultados de la producción de H₂ revelaron que los materiales solvotérmicos presentaron una mayor actividad fotocatalítica, destacando el TiO₂/EGO 2% ST con una producción de $180,8 \pm 9,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, seguido por TiO₂/rGO 2% ST con $101,7 \pm 5,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, ambos superando al TiO₂ puro que produjo $95,2 \pm 4,8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Abstract

Title: Synthesis of Systems Composed of Graphene Materials and TiO₂ for Evaluation in Photocatalytic Hydrogen Production *

Author: Claudia Alejandra Cajicá Trillos **

Key Words: Hydrogen, Photocatalysis, Graphene Oxide, Titanium Dioxide.

Description:

Hydrogen (H₂) production is an important step in reducing carbon emissions and the transition to clean energy systems. In this context, titanium dioxide (TiO₂) is one of most widely used semiconductors in photocatalytic processes for H₂ production. However, its photocatalytic efficiency is significantly limited by high charge carrier recombination rates. This study looks at using graphene materials to deal with this problem. It tries to stop recombination and increase the contact area between the species in the medium and the photogenerated electrons. The study uses two types of graphene material with different oxidation: conventional graphene oxide (GO) and edge-selectively oxidized graphene oxide (EGO), which were incorporated into TiO₂ through two synthesis routes (sol-gel and solvothermal) to form the corresponding composites. To evaluate the photocatalytic performance, a photoreactor was constructed that provides optimal conditions for conducting the experiments and storing the gases produced for quantification. Structural characterization by Raman spectroscopy revealed that EGO exhibited lower structural disorder compared to GO. Furthermore, the solvothermal synthesis route proved more effective in

* Mater's Thesis

** Faculty of Science. School of Chemistry. Thesis Director: PhD. Enrique Mejía Ospino, Thesis Co-Director: Msc. Rafael Cabanzo, Thesis Advisor: Msc. Nelson Gutiérrez.

achieving controlled reduction of the graphene material during composite formation. The band gap was determined by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) using the Kubelka-Munk function and Tauc plot analysis. The results demonstrated that composites with GO maintained the original band gap of TiO₂, while those incorporating EGO showed a slight reduction from 3,24 eV to 3,06 eV. Photocatalytic tests revealed superior performance for solvothermal synthesized materials, with TiO₂/EGO 2% ST exhibiting the highest H₂ production rate of $180,8 \pm 9,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, followed by TiO₂/rGO 2% ST at $101,7 \pm 5,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, both significantly outperforming pure TiO₂ ($95,2 \pm 4,8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Introducción

La creciente demanda energética y la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a los combustibles fósiles han impulsado la búsqueda de fuentes de energía renovables. Entre estas fuentes, el hidrógeno molecular (H₂) destaca como un vector energético ideal debido a su alta densidad energética (142 MJ/kg) su capacidad para generar energía en celdas de combustible, sin emisiones directas de CO₂. Sin embargo, el 95% del H₂ producido actualmente aun proviene del reformado de hidrocarburos, un proceso intensivo en emisiones, ~11 kg de CO₂ por cada kg de H₂ generado. Por esta razón, se ha incursionado en métodos alternativos libres de carbono, como la fotólisis del agua, donde la energía luminosa permite la descomposición del agua u otros compuesto para la generación de H₂ en presencia de fotocatalizadores, las cuales han ganado atención en la última década (Dang et al., 2024; Naseem et al., 2025; Roy et al., 2025). El dióxido de titanio (TiO₂) es un fotocatalizador prometedor para la producción de H₂ por su estabilidad química, no toxicidad y bajo costo. No obstante, su eficiencia se ve limitada por la rápida recombinación de pares electrón-hueco (e⁻/h⁺) fotogenerados (Sari et al., 2024).

Para superar esta limitación, se ha explorado la incorporación de materiales aceptores de electrones, como el óxido de grafeno reducido (rGO), que mejora la separación de cargas debido a su alta movilidad electrónica. No obstante, el rGO presenta defectos estructurales inherentes y grupos oxigenados residuales que reducen su desempeño (Raslan et al., 2020). Como alternativa, el grafeno oxidado selectivamente en bordes (EGO) ha emergido como un material con potencial debido a su mayor similitud al grafeno se sugiere que los bordes funcionalizados favorecen la movilidad de e⁻.

Este trabajo evaluó la actividad fotocatalítica de TiO₂/EGO en comparación con TiO₂/rGO para la producción de H₂ mediante fotólisis del agua, con el objetivo de identificar cuál de estos materiales carbonosos maximiza la eficiencia del sistema. Se obtuvo que el TiO₂/EGO tiene una mayor tasa de producción de H₂ que TiO₂/rGO. Adicionalmente, la síntesis de los compositos influye de manera directa la actividad fotocatalítica, pues se evidenció que los compositos obtenidos por la ruta solvotérmica tuvieron una mayor actividad que los compositos obtenidos mediante síntesis sol-gel.

1. Marco Teórico

1.1. Hidrógeno

El H₂ es un gas incoloro, inodoro y extremadamente ligero, que posee un amplio rango de inflamabilidad (4-75% v/v) que lo hace potencialmente peligroso. Estas propiedades dificultan su detección y favorecen su rápida dispersión y alta permeabilidad a través de los materiales. Su naturaleza limita el uso de técnicas analíticas para su detección y/o cuantificación. Sin embargo, la cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) es un método confiable para identificar la presencia de este gas y su cuantificación, otras técnicas implementadas son los sensores electroquímicos (tales como el MQ8) y métodos volumétricos (desplazamiento de agua) (Maulana et al., 2022; Nevárez Martínez et al., 2022; Rîmbu et al., 2025).

Este gas es considerado una fuente de energía clave para el siglo XXI, esto se debe a su combustión limpia y su alto contenido de energía por unidad de masa (142 MJ/kg), el contenido más alto entre todos los combustibles (Kayfeci & Keçebaş, 2019; Martinez-Burgos et al., 2021). Sin embargo, la implementación de este recurso representa varios desafíos, como una producción eficiente, el almacenamiento y el transporte adecuado (Hammerstrom et al., 2022).

Actualmente, el hidrógeno es un recurso fundamental para diversas industrias, destacando su uso en la industria de alimento, petroquímica y química. Aunque, el impacto ambiental del hidrógeno depende en gran medida del método de producción, lo que ha dado origen a la clasificación por colores que indica el proceso de obtención: gris (obtenido a partir de hidrocarburos mediante reformado catalítico), negro (producido por gasificación de carbón bituminoso), marrón (generado mediante gasificación de lignito), azul (derivado de hidrocarburos

con captura de carbono), verde (producido por electrólisis usando energías renovables), turquesa (obtenido por pirólisis de hidrocarburos), rosa (generado por electrólisis con energía nuclear) y amarillo (producido mediante electrólisis solar). No obstante, su potencial puede ampliarse al implementar fuentes renovables para su producción a gran escala. Su aplicación más prometedora es la conversión en energía eléctrica implementando celdas de combustible, las cuales solo generan agua como subproducto (Arcos & Santos, 2023; Roy et al., 2025; L. Wang et al., 2023).

1.2. Fotocatálisis

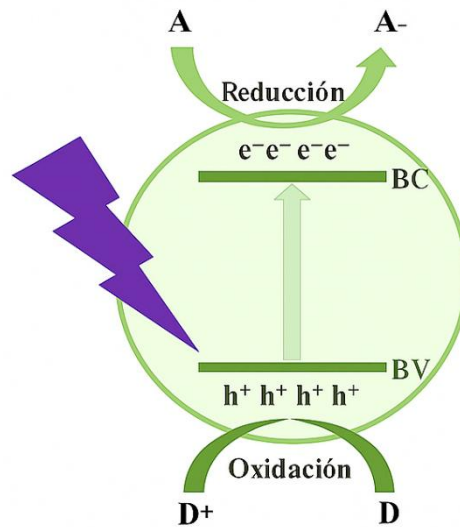
La fotocatálisis es un proceso en el que un material, que actúa como catalizador, absorbe luz para promover una reacción química (Bhom & Isa, 2024). Los semiconductores, usados como fotocatalizadores, aprovechan sus propiedades electrónicas para generar pares electrón-hueco al interactuar con la luz (Eyvaz et al., 2022).

Para comprender lo que ocurre en los fotocatalizadores, es necesario recurrir a la teoría de bandas. En esta, la diferencia de energía (band-gap E_g), entre la Banda de Valencia (BV) y la Banda de Conducción (BC) de los semiconductores suele encontrarse entre 0.1 y 3.5 eV. Cuando el fotocatalizador se irradia con energía igual o superior a E_g , los electrones de la BV se excitan y saltan a BC, esto genera un hueco (h^+) en la BV (). Posterior a este proceso, pueden ocurrir tres fenómenos:

- (i) Recombinación: el electrón regresa a la BV
- (ii) Formación de excitones: los e^- y los h^+ pueden quedar atrapados en estados metaestables.

- (iii) Reacción química: el hueco y el electrón reaccionan con especies del medio e impulsan procesos redox.

Figura 1. Fotocatálisis: Creación del par electrón-hueco por absorción de radiación
Adaptado de (Bitsos et al., 2025).

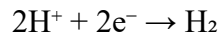
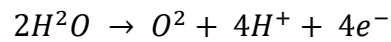


1.3. Producción de Hidrógeno por fotocatálisis

La descomposición termodinámicamente desfavorable del agua en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) constituye uno de los desafíos más importantes en el campo de la producción de H₂ desde el ámbito de energía sostenible. Bajo condiciones estándar (25°C, 1 atm), este proceso requiere un aporte energético mínimo de 237 kJ/mol (equivalente a +1.23 eV por molécula), valor que corresponde al cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) de la reacción. Esta barrera energética explica el por qué es necesario recurrir al uso de catálisis para la producción de H₂ (Singh et al., 2024).

El estudio pionero que demostró la división fotoelectroquímica del agua mediante energía luminosa fue realizado en 1972 por Kenichi Honda y Akira Fujishima. En su experimento, emplearon una celda electroquímica con un fotoánodo de TiO₂ (rutilo) irradiado con luz UV ($\lambda \leq$

190 nm) y un cátodo de platino. Cuando el TiO₂ absorbe fotones, se generan pares electrón-hueco: los huecos oxidan el agua en el ánodo, mientras los electrones migran al cátodo de Pt donde reducen protones (Fujishima & Honda, 1972). Este proceso solo es posible porque el potencial de la banda de conducción del TiO₂ (-0.5 V vs NHE) es más negativo que el de reducción H⁺/H₂ (0 V), y el de su banda de valencia (+2.7 V) más positivo que el de oxidación H₂O/O₂ (+1.23 V) (Christoforidis & Fornasiero, 2017).



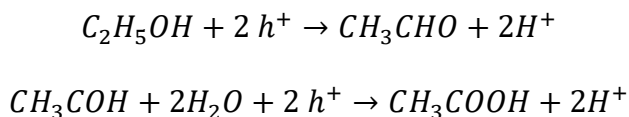
Un ambiente inerte es clave para la producción fotocatalítica de H₂, ya que el O₂ presente en el medio participa en reacciones redox competitivas. Estas reacciones consumen los electrones generados en el sistema, promoviendo la formación de especies reactivas (como radicales libres o peróxidos) que reducen el rendimiento de H₂.

1.3.1.1. Agentes de sacrificio

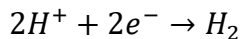
Los estudios actuales revelan que, además del rol fundamental del fotocatalizador, el ambiente químico del sistema puede optimizarse para mejorar la producción de H₂. Una estrategia clave consiste en el uso de agentes sacrificadores (como alcoholes, ácidos orgánicos o sulfitos), los cuales cumplen funciones tales como provisión de protones, ajustar el pH y reducen la recombinación de pares electrón/hueco (Kumaravel et al., 2019).

Entre los agentes sacrificadores (SR) más utilizados en la producción fotocatalítica de hidrógeno se encuentran compuestos orgánicos como metanol, etanol, isopropanol, etilenglicol, glicerol, glucosa, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido oxálico y trietanolamina (TEOA), así como inorgánicos como sulfuro de sodio (Na₂S), sulfito de sodio (Na₂SO₃) y sus mezclas, donde la selección del SR adecuado es crítica ya que influye directamente en la eficiencia del sistema al determinar: (1) la cinética de transferencia de electrones, (2) la estabilidad del fotocatalizador, (3) el pH del medio, y (4) los mecanismos de reacción superficiales (Christoforidis & Fornasiero, 2017; M. Wang et al., 2017).

Los agentes de sacrificio, como el etanol, actúan como donantes de electrones, consumiendo los huecos generados en una reacción de oxidación que genera acetaldehído y, posteriormente ácido acético como productos. Este mecanismo da lugar a la liberación de protones (H⁺):

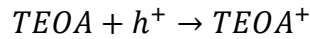


La presencia de estos protones generados promueve y potencia la reacción de evolución de hidrógeno (H₂), ya que su reducción por parte de los electrones fotogenerados conduce directamente a la formación de H₂:

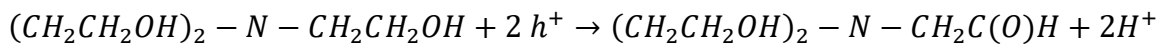


En el caso de la trietanolamina (TEOA) participa en el mecanismo fotocatalítico a través de dos vías principales. La primera consiste en actuar como un captador de huecos (h⁺), inhibiendo

la recombinación de los portadores de carga y aumentando así la eficiencia en la producción de H₂:



La segunda, corresponde a su función como fuente de protones (H⁺). Durante este proceso, los huecos fotogenerados oxidan los grupos hidroxilo (OH) de la TEOA, lo que conduce a la formación de aldehído y a la liberación de protones según la reacción :

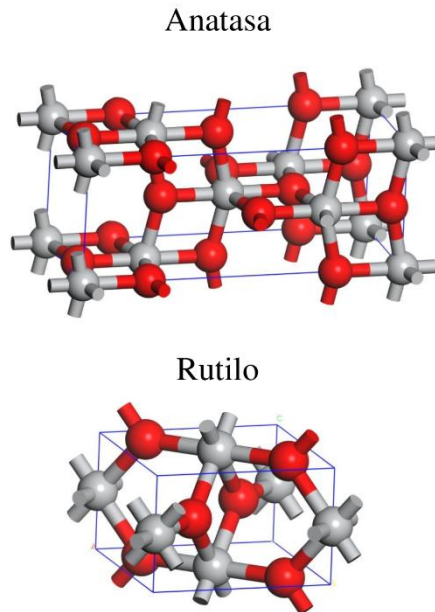


1.4. Dióxido de Titanio (TiO₂)

El TiO₂ es un semiconductor que ha llamado la atención en los últimos años por sus características como fotocatalizador. Es óxido metálico que ha destacado gracias a su estabilidad química, resistencia a la corrosión y no toxicidad, este material presenta tres fases polimórficas principales conocidas como la anatasa y rutilo (). El band-gap del TiO₂ a condiciones estándar de temperatura y presión se encuentra en 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para rutilo (Mishra et al., 2019).

La anatasa es considerada la fase del TiO₂ con mayor actividad fotocatalítica (Capp et al., 2021). Sin embargo, se ha confirmado que al tener una mezcla de diferentes polimorfos (anatasa y rutilo) se obtiene una mayor actividad fotocatalítica comparada con la fase 100% anatasa (Luttrell et al., 2014; Moma et al., 2018).

Figura 2. Estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO₂: anatasa (tetragonal, I41/amd) y rutilo (tetragonal, P42/mnm).



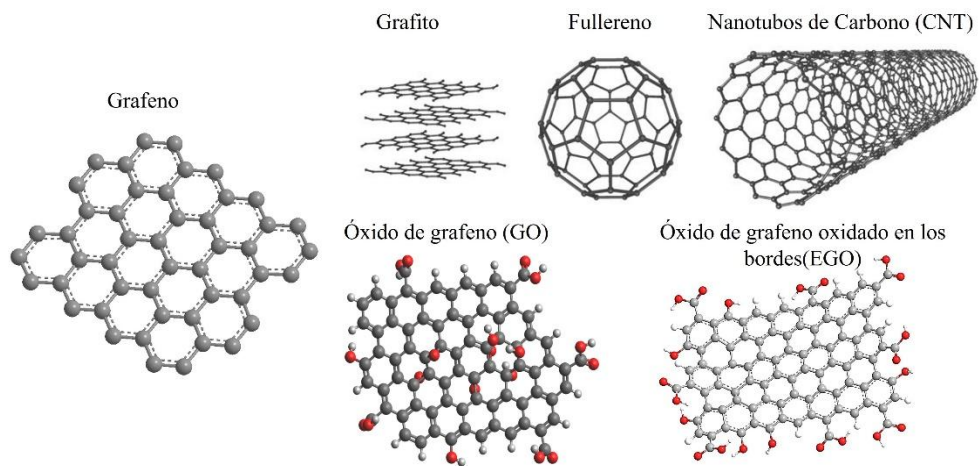
Los métodos comúnmente usados para obtener el TiO₂ son sol-gel, hidrotermal, solvotérmica y precipitación y como precursores para su síntesis están los alcóxidos de titanio como el isopropóxido de titanio (TTIP) y tetrabutóxido de titanio (TBT) y sales como el tetracloruro de titanio (TiCl₄) y tricloruro de titanio (TiCl₃), entre otros (Dharma et al., 2022; Mhadhbi et al., 2023).

Debido a las especies oxidantes reactivas que puede formar indirectamente al absorber energía luminosa el TiO₂ es el fotocatalizador más usado en tratamientos de aguas residuales. Aunque, este material posee un área superficial específica baja, un band-gap relativamente grande y una alta tasa de recombinación de los pares electrones-huecos, lo que reduce su rendimiento fotocatalítico (Gomes et al., 2019; Heltina et al., 2023; Verma et al., 2022).

1.5. Materiales a base de grafeno

Los materiales a base de grafeno poseen una gran versatilidad de aplicaciones debido a las propiedades químicas y físicas que les confieren su estructura. El grafeno se define como lámina plana conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2 , exhibe propiedades físicas y químicas únicas, las cuales le confieren una alta movilidad electrónica asociada a los electrones- π deslocalizados en toda su estructura, así como una alta conductividad térmica y resistencia mecánica. Adicionalmente, posee una alta relación de aspecto, lo cual ofrece una gran ventaja para el desarrollo de materiales con aplicaciones que involucran fenómenos de superficie. El grafeno puede ser obtenido por métodos Top-Down mediante la exfoliación química o mecánica de grafito (Bai & Tuvikene, 2021; Karthik et al., 2021; Kumar et al., 2013; Mbayachi et al., 2021; Ray, 2015; Yu et al., 2017).

Figura 3. Alotropos del carbono y materiales a base de grafeno. Adaptado de (Giubileo et al., 2018; B. Wang et al., 2024)



1.3.1. Óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO)

En el proceso de obtención de grafeno por exfoliación química es necesario la oxidación de grafito, esta oxidación permite la obtención de GO para luego, mediante la reducción química o térmica del GO obtener óxido de grafeno reducido, el cual posee características similares a las del grafeno prístino; aunque tiene una excelente movilidad y conductividad eléctrica debido a la restauración parcial, el rGO contiene grupos oxigenados residuales y defectos estructurales que evitan alcanzar la alta conductividad que posee el grafeno (Raslan et al., 2020).

Existen varios métodos de oxidar el grafito para lograr la obtención de GO, dentro de los cuales destaca la síntesis de Hummers, de la cual se han derivado una gran parte de síntesis denominadas Hummers modificado y el método de Tour. La síntesis de consiste de tres pasos esenciales: (1) exfoliación del grafito, también denominada intercalación, (2) oxidación del grafito (en este paso, se pueden variar parámetros como temperatura, tiempo de reacción o cantidades oxidantes para aumentar o disminuir la oxidación), (3) purificación (Pei et al., 2018; Trikkaliotis et al., 2021). En la etapa de intercalación, se adiciona KMnO₄ en presencia de H₂SO₄ para dar lugar al componente oxidante de esta reacción, el heptóxido de manganeso (Mn₂O₇) y/o al ion trioxomanganeso (MnO₃⁺) (J. Liu et al., 2022).

A diferencia del grafeno, el GO es altamente reactivo debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados que decoran su estructura (Ray, 2015). Esta alta reactividad química permite la creación de novedosos materiales mediante la funcionalización covalente y/o no covalente con diversas especies químicas. Actualmente se ha implementado el uso de los materiales a base de grafeno en los procesos fotocatalíticos debido a las propiedades que le

confieren sus estructuras químicas. Por ejemplo, el rGO presenta una estructura química similar al grafeno, lo que permite aceptar y transportar eficientemente los electrones generados durante los procesos fotocatalíticos y además poseen una gran área superficial específica que permite la adsorción de compuestos, mejorando la actividad fotocatalítica de los semiconductores (Chen et al., 2022; Lu et al., 2021).

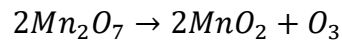
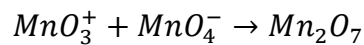
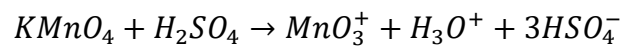
El óxido de grafeno reducido es obtenido a partir del GO mediante reducciones químicas, electroquímicas o térmicas (Z. Liu et al., 2022), este proceso de reducción es crucial en el proceso de obtención de grafeno químicamente, ya que la presencia de grupos oxigenados disminuye la conductividad eléctrica. La reducción térmica del GO en presencia de oxígeno puede dar lugar a defectos en las láminas debido a la descomposición de los grupos funcionales que contienen oxígeno a CO o CO₂ (Hu & Gao, 2023).

1.3.2. Óxido de grafeno oxidado en los bordes (EGO)

La oxidación selectiva del GO permite controlar las propiedades fisicoquímicas del material. Dependiendo de las condiciones de síntesis del GO, es posible obtener laminas cuyos grupos funcionales oxigenados se distribuyen preferencialmente en ciertas zonas.

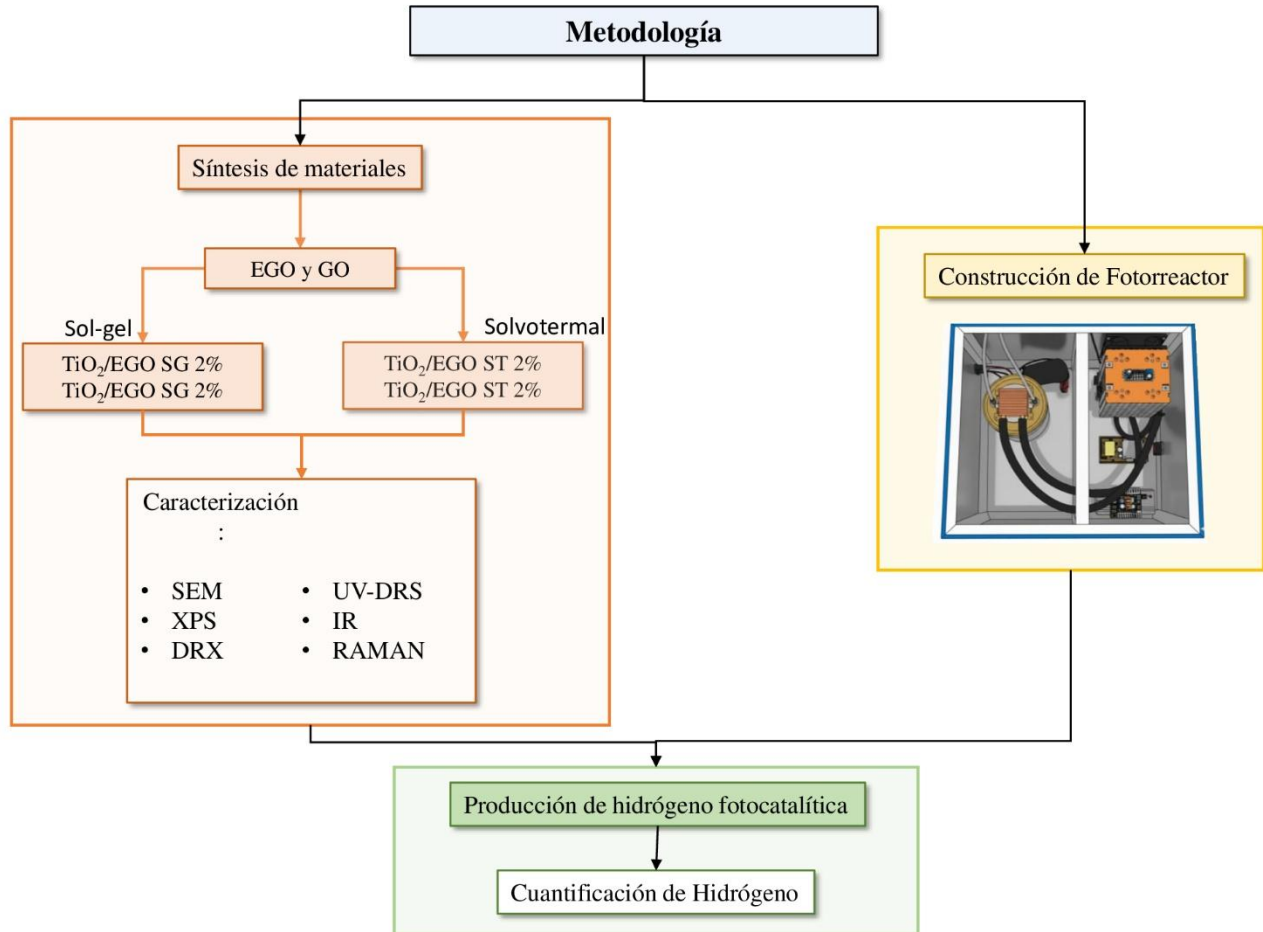
El estudio realizado por Guo y colaboradores muestra que la oxidación únicamente de los bordes de las hojas del GO (EGO) por el método de exfoliación en fase líquida permite obtener óxido de grafeno multicapa (~3 a 4 hojas) con menos defectos superficiales que el obtenido por el método tradicional de Hummers, mejorando significativamente las propiedades de transporte de carga superficial del material y la estabilidad coloidal en solventes acuosos (Guo et al., 2017).

Investigaciones como la de Tadjarodi y colaboradores reportan que modificando la temperatura de oxidación (mayor a 55°C) es posible descomponer Mn₂O₇ (el cuál es un intermediario generado en la síntesis de GO) a un oxidante más suave (MnO₂), dando lugar a una oxidación en los carbonos más activos en la estructura de la lámina de grafito, es decir, los bordes de la estructura (Tadjarodi & Ferdowsi, 2016):



2. Metodología

El siguiente esquema muestra de manera general la metodología desarrollada en el proyecto:



Los detalles de cada etapa se muestran a continuación.

2.1. Síntesis de los materiales grafénico

2.1.1. Síntesis de óxido de grafeno

Inicialmente, se realizó la síntesis de óxido de grafeno mediante la modificación del método de Tour (Marcano et al., 2010) . En un vaso de precipitado, se mezclaron 2 g de grafito analítico, 150 mL de H₂SO₄ y 17 mL de H₃PO₄ en constante agitación a una temperatura de 50°C

durante 30 minutos, con el fin de preparar las hojuelas de grafito para el proceso de oxidación. Luego, manteniendo las mismas condiciones de temperatura y agitación, se adicionaron 9 g de KMnO₄ (0,5 g cada 5 minutos). Finalizada la adición de permanganato, la mezcla se mantuvo a la misma temperatura durante 6 horas. Posteriormente, el producto obtenido se transfirió a un vaso de precipitado y se adicionaron 300 mL de agua desionizada a 5°C. La oxidación se detuvo agregando gota a gota H₂O₂ al 30% hasta que se detuvo la efervescencia en la mezcla. La purificación del producto obtenido se realizó mediante lavados por centrifugación utilizando, para el primer lavado una solución al 10% de HCl, y los siguientes lavados con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 5. Finalmente, el material obtenido se dispersó en agua desionizada y luego se sometió a ultrasonido durante 1 hora en intervalos ON/OFF de 1 segundo en un baño frío para evitar el sobrecalentamiento y eventual reducción térmica del material. Para terminar, la dispersión se congeló a -30 °C y se liofilizó durante 5 días para obtener GO sólido.

2.1.2. Síntesis óxido de grafeno oxidado en los bordes

Para la síntesis del grafeno oxidado en los bordes, se implementó el protocolo realizado por Tadjarodi y Ferdowsi que contiene algunas modificaciones a la de óxido de grafeno de Hummers (Tadjarodi & Ferdowsi, 2016). Para esto, fue necesario 1 g de grafito dispersado en 23 mL de H₂SO₄ y 0,1 g de NaNO₃, la solución se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregó 2 g de KMnO₄ y se calentó la solución hasta 60°C en agitación por 48 horas. Pasado este tiempo, se agregaron 2 mL de H₂O₂ al 30% gota a gota y 200 mL de agua desionizada. A la solución obtenida se realizaron lavados con agua destilada hasta obtener un pH de 5. Finalmente, el material obtenido se dispersó en agua desionizada y luego se sometió a ultrasonido durante 1 hora en intervalos ON/OFF de 1 segundo en un baño frío para evitar el

sobrecalentamiento y eventual reducción térmica del material. Para terminar, la dispersión se congeló a -30 °C y se liofilizó durante 5 días para obtener EGO sólido.

2.2. Síntesis de composites TiO₂/material grafénico

2.2.1. Síntesis TiO₂/material grafénico sol-gel

Se sintetizaron dos compuestos basados en TiO₂ modificado con materiales grafénicos, incorporando un 2% en peso de óxido de grafeno (GO) y grafeno oxidado en los bordes (EGO), respectivamente. Los materiales obtenidos se designaron como TiO₂/rGO 2% SG y TiO₂/EGO 2% SG (SG, hace referencia a síntesis sol-gel).

Para esto, se preparó una dispersión homogénea de 100 ppm del material grafénico en isopropanol mediante sonicación durante 1 hora para homogenizar. Posteriormente, se añadió tetraisopropóxido de titanio (TTIP) en proporciones estequiométricas anteriormente definidas. La mezcla se agitó magnéticamente (400 rpm, 2 h) y luego se hidrolizó con etanol al 70% (v/v) para favorecer la formación de TiO₂. Tras la evaporación del solvente a temperatura ambiente (24 h), el material se calcinó a 300 °C durante 2 h para estabilizar la estructura del compuesto TiO₂/rGO (Jastrzębska et al., 2016) . La misma metodología se empleó para la síntesis con EGO, TiO₂/EGO 2% SG.

2.2.2. Síntesis TiO₂/material grafénico solvotérmica

Se prepararon dos materiales compuestos mediante la incorporación de un 2% en peso de material grafénico (respecto al TiO₂): óxido de grafeno reducido (rGO) y grafeno oxidado en los bordes (EGO). Los materiales resultantes se denominaron TiO₂/rGO-2% ST y TiO₂/EGO-2% ST

(ST, hace referencia a síntesis solvotérmica). Para cada composición, se dispersó 100 ppm de material grafénico en etanol al 70% mediante sonicación durante 1 hora (baño ultrasónico, 40 kHz), seguido de la adición de TiO₂ comercial (fase anatasa, 99.8%) en las proporciones calculadas. La mezcla se homogenizó mediante agitación magnética (400 rpm, 30 min) y posteriormente se sometió a tratamiento hidrotermal en autoclave de teflón (180°C, 8 h). El producto obtenido se centrifugó (8000 rpm, 15 min) para separar el sólido, el cual se secó en estufa a 55°C durante 12 h. Las condiciones de síntesis se basaron en investigaciones previas (Awang & Talalah, 2019).

2.3. Caracterización de los materiales

2.3.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): La caracterización por FTIR se realizó utilizando un espectrómetro Nicolet iS50 (Thermo Scientific) en dos modalidades. Para los materiales grafénicos (GO y EGO) se usó en modo de transmisión con pastillas de KBr (1% muestra), y para los fotocatalizadores se implementó reflexión total atenuada (ATR). Los espectros se registraron en el rango de 4000-400 cm⁻¹ con 32 escaneos y resolución de 0.5 cm⁻¹.

2.3.2. Espectroscopía de UV-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS): La espectroscopía UV-Vis DRS se empleó para determinar el band-gap (E_g) de los materiales sintetizados. Las mediciones se realizaron en el espectrofotómetro UV 2600 (Shimadzu) equipado con una esfera integradora ISR-2600 y como material sólido de referencia se usó sulfato de bario (BaSO₄). Los resultados obtenidos se procesaron mediante el modelo matemático de Kubelka-Munt que permite transformar los espectros a coeficientes de absorción y finalmente se aplicó el

diagrama de Tauc que permitió extrapolar la región lineal del espectro para determinar el band-gap en unidades de eV.

2.3.3. Espectroscopia Raman: La espectroscopía Raman confirmó la presencia de materiales grafénicos en los fotocatalizadores mediante la identificación de sus bandas características: la banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), asociada a las vibraciones de los carbonos sp^3 (defectos estructurales o bordes), y la banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), atribuida a los modos de estiramiento de los enlaces carbonos sp^2 . Adicionalmente, esta técnica permitió identificar los polimorfos de TiO_2 presentes. Para el análisis, las muestras en polvo se depositaron sobre un portaobjetos de microscopía, asegurando una superficie plana y homogénea para minimizar efectos de dispersión. Los espectros se adquirieron bajo las siguientes condiciones: láser de excitación a 532 nm, objetivo de 100X y 40 scans.

2.3.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Las muestras de TiO_2/rGO 2% y TiO_2/EGO 2%, obtenidas mediante síntesis solvotérmica, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología y el acoplamiento entre el TiO_2 y el material grafénico. Para ello, se usó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FEG-SEM QUANTA FEG 650). Las muestras fueron recubiertas con oro y se observaron en condiciones de alto vacío, con un voltaje de aceleración de 30 kV, empleando detectores de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE).

2.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): Las muestras de material grafénico fueron analizadas mediante XPS. Los espectros permitieron la identificación elemental

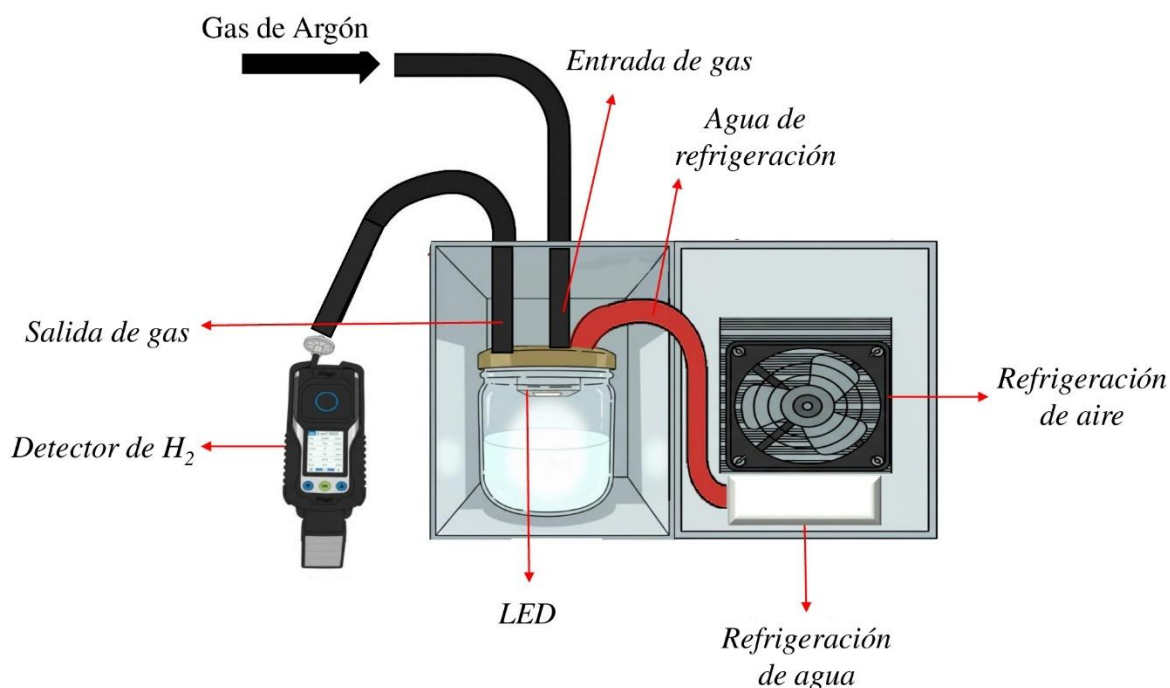
de las especies presentes en la muestra, carbono, oxígeno y titanio. Para el análisis se implementó el software CasaXPS, la línea base tipo Shirley y la calibración se realizó con la energía de enlace del carbono adventicio 284,8 eV. El equipo utilizado fue XPS/ISS/UPSA, SPECS con una fuente de rayos X Al K α , FOCUS 500.

2.3.6. Difracción de rayos X (DRX): Para el análisis de las muestras a través de rayos X se usó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci con radiación CuK α 1 y detector lineal LynxEye, las muestras se mezclaron con alcohol y se colocaron en portamuestras de zerobackground.

2.4. Construcción del fotorreactor

Se construyó un sistema fotocatalítico hermético compuesto por: (1) un reactor de vidrio de 250 mL con ventana de cuarzo óptico JGS-1 (el cual presenta un rango de transmitancia 185-2500 nm), (2) una fuente de irradiación UV (lámpara LED de ~365 nm, 50 W) () y (3) un sistema de entrada para la purga con gas de argón y salida de gases conectada a un detector electroquímico de H₂ (Dräger X-am® 8000, rango 0-2000 ppm). Para garantizar estabilidad térmica del LED, se implementó un circuito de refrigeración por agua y ventilación forzada en la caja de aluminio (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El sistema incluyó agitación magnética (400 \pm 10 rpm) como se muestra en la *Figura 4* (ver también Apéndice A).

Figura 4. Esquema del montaje experimental del fotorreactor construido dentro de una caja de aluminio.



2.5. Determinación de la tasa de producción de H₂

Se evaluó sistemáticamente la actividad fotocatalítica de TiO₂, GO, EGO y los compuestos TiO₂/rGO 2% (por síntesis SG y ST) y TiO₂/EGO 2% (por síntesis SG y ST) en la producción de H₂ mediante *water splitting* haciendo uso del fotorreactor construido en el presente trabajo. Para cada ensayo, se preparó una solución de 100 mL de agua tipo I conteniendo 10% v/v de trietanolamina (TEOA) como agente sacrificio, a la que se añadieron 20,0 ± 0,5 mg de fotocatalizador previamente secado. La mezcla se purgó con argón ultrapuro para desplazar el O₂ disuelto en la solución y mantener una atmosfera inerte. La producción de hidrógeno se llevó a cabo durante 3 h de irradiación, y en intervalos de 60 min se midió la producción acumulativa de H₂ usando el detector Dräger X-am® 8000 ().

La actividad fotocatalítica se expresó como la tasa de producción de H₂ normalizada por masa de catalizador ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), calculada a partir de los moles de H₂ cuantificados:

$$\text{Producción de } H_2 = \frac{\text{moles de } H_2}{\text{g de fotocatalizador}} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right]$$

Y la tasa de producción como:

$$\text{Tasa de producción de } H_2 = \frac{\text{moles de } H_2}{\text{g de fotocatalizador} \cdot \text{tiempo}} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{h}} \right]$$

Las moles de H₂ se determinaron a partir de la concentración en ppm registrada en el detector Dräger, el headspace del reactor y teniendo en cuenta el volumen molar de gas de H₂ a condiciones estándar.

3. Análisis de resultados y discusión

3.1. Caracterización de los materiales

3.1.1. Caracterización por espectroscopía IR

Los espectros infrarrojos permitieron identificar los grupos funcionales presentes en el GO (obtenido por el método de Tour), EGO (sintetizado mediante el protocolo de Tadjarodi) y las bandas asociadas al TiO₂ fase anatasa (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En el GO se identificaron las bandas características de los grupos funcionales oxigenados: una banda ancha alrededor de 3500 cm⁻¹ (-OH), 1753 cm⁻¹ (C=O de ácidos carboxílicos en bordes), 1402 cm⁻¹ (C-OH de grupos hidroxilo carboxílicos), 1208 cm⁻¹ (C-O de epoxi en plano basal) y 1075 cm⁻¹ (estiramiento C-O de alcoholes primarios). Adicionalmente, se observó la presencia de C=C atribuidos a los carbonos sp² presentes en la lámina del material en la región de 1626 cm⁻¹ (Emiru & Ayele, 2016). En el espectro IR del EGO se observaron bandas en las mismas regiones que el GO, pero con menor intensidad y particularmente, mostró una disminución notable en la banda a 1208 cm⁻¹ (grupos epóxidos del plano basal), lo que sugiere que la oxidación principalmente ocurrió en los bordes de las láminas. Por otra parte, el TiO₂ comercial muestra tres bandas: 3500 cm⁻¹ y 1632 cm⁻¹ asociadas a los grupos -OH superficiales de la estructura cristalina y una banda ancha en la región de <1000 cm⁻¹ atribuida a los estiramientos de los enlaces Ti-O (Chougala et al., 2017).

En los materiales compuestos () se pudo observar que para el TiO₂/rGO 2% SG las bandas características de los grupos oxigenados del GO desaparecen, conservándose únicamente aquellas asociadas a los enlaces C=C y C-OH. En el TiO₂/EGO 2% SG se evidencia una notable disminución en la intensidad de las bandas de esta región, predominando las características del

TiO₂. Esta reducción en las señales de los grupos funcionales oxigenados puede atribuirse al proceso de calcinación empleado en la síntesis sol-gel, el cual promueve la eliminación de grupos oxigenados mediante la reducción térmica. En particular, las bandas correspondientes a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato (C(=O)–O) disminuyen o desaparecen, lo que sugiere la descomposición de los grupos carboxílicos o su participación en la formación de enlaces Ti–O–C durante la condensación del TiO₂. En el caso de los materiales obtenidos por la síntesis solvotérmica, se observa una ausencia en las bandas asociadas a los grupos oxigenados y destacan principalmente las bandas atribuibles al Ti–O, lo que confirma una reducción más profunda del material grafénico y una interacción más directa entre la superficie del TiO₂ y las láminas de grafeno reducido.

Figura 5. Espectro FT-IR del TiO₂ anatasa y los materiales grafénicos: EGO y GO.

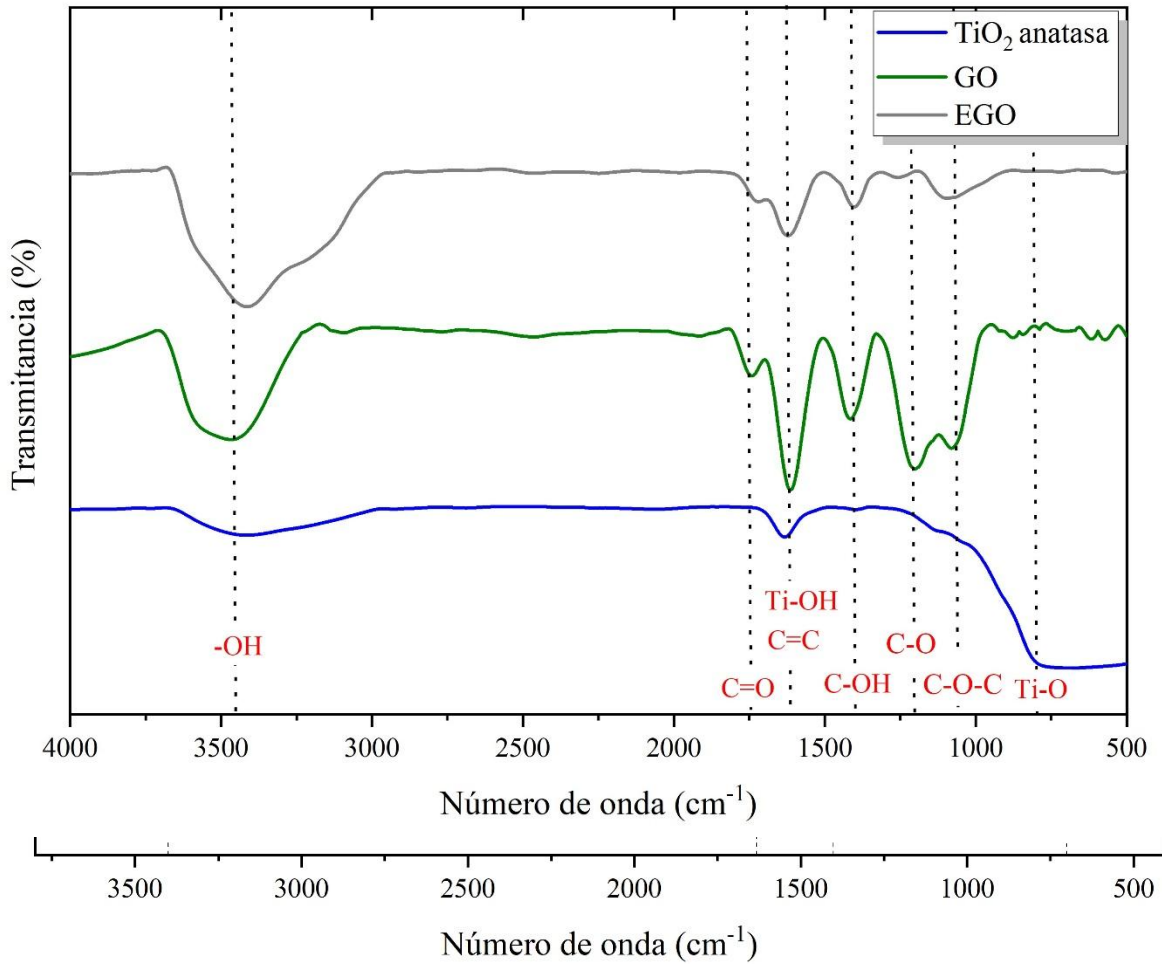


Figura 6. Espectro FT-IR de los materiales compuestos: TiO₂/EGO-2% y TiO₂/rGO-2% obtenidos empleando la síntesis sol-gel (SG) y solvotérmica (ST).

3.1.2. Band-gap de los compuestos

Los espectros de reflectancia difusa analizados mediante la función de Kubelka-Munk y el diagrama de Tauc permitieron la determinación del band-gap. Las gráficas obtenidas mostraron la presencia de un borde de absorción bien definido en los materiales compuestos (). Este

comportamiento es característico de semiconductores, confirmando su comportamiento semiconductor (Gesesse et al., 2020).

El TiO₂ en fase anatasa presenta un band-gap de 3,2 eV (Yadav et al., 2024), el cual se confirma a través de los diagramas obtenidos (.a). Los resultados mostraron diferencias en las disminuciones del band-gap según el tipo de material grafénico incorporado en la síntesis. Los compuestos con EGO mostraron una disminución mayor al 3%, mientras que los materiales con

Material	Band-gap (eV)	Disminución del Band-gap (%)
TiO ₂ anatasa	3,24	-
TiO ₂ /EGO 2% ST	3,12	3,70
TiO ₂ /EGO 2% SG	3,06	5,55
TiO ₂ /rGO 2% ST	3,23	0,31
TiO ₂ /rGO 2% SG	3,18	1,85
rGO-TiO ₂ (S)*	2,90	10,49

rGO presentaron disminuciones menores al 2%.

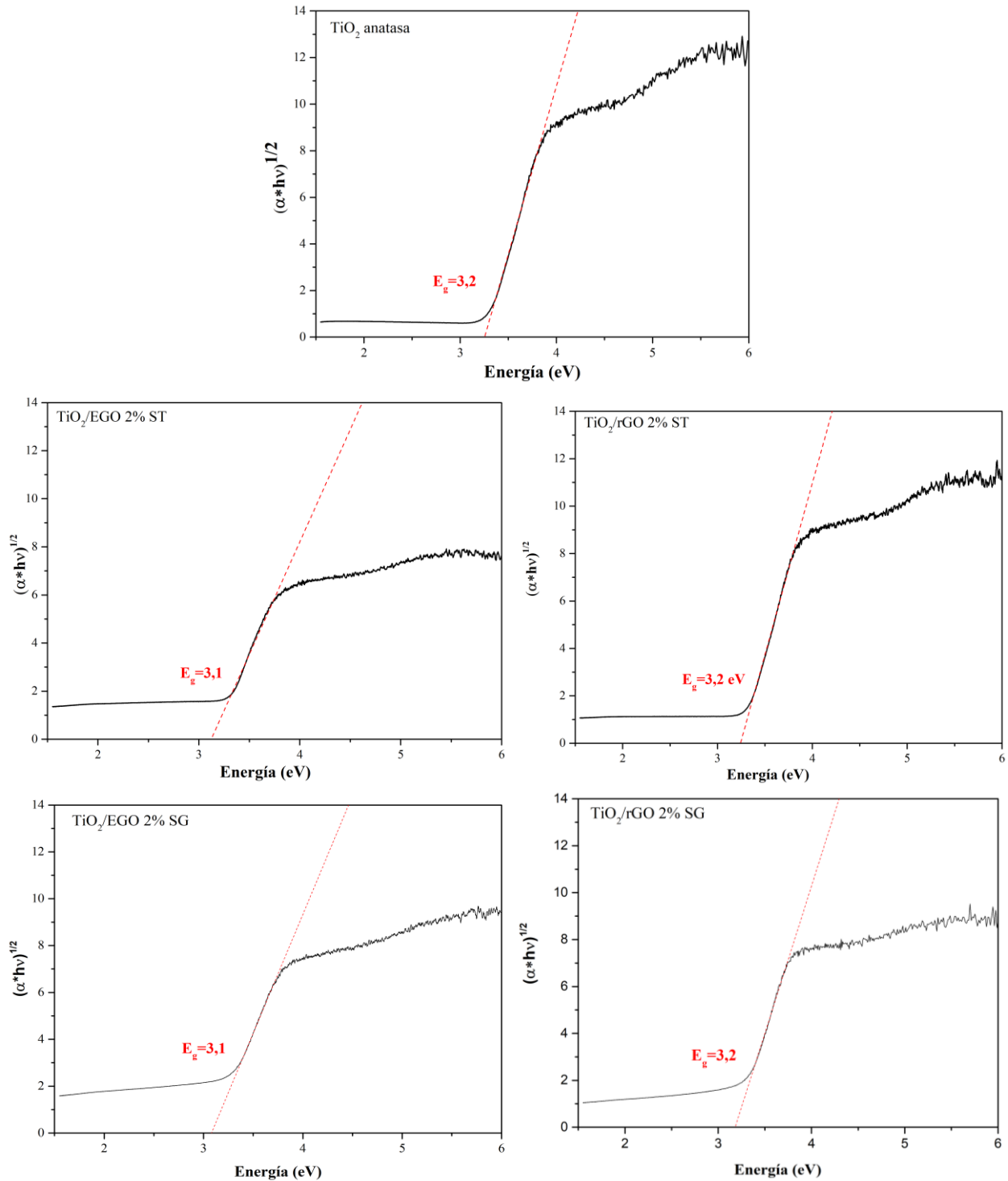
Tabla 1. Band-gap del TiO₂ anatasa y los materiales sintetizados.

*Composito de TiO₂ y rGO obtenido por síntesis solvotérmica en la investigación realizada por Awang y colaboradores (Awang & Talalah, 2019).

Comparando las disminuciones de band-gap con otras investigaciones, se observa que la ruta de síntesis que se emplea para la obtención del material grafénico influye significativamente. En el caso del trabajo realizado por Awang y colaboradores se obtuvo una disminución considerable del band-gap (Awang & Talalah, 2019), el GO en esa investigación fue obtenido

usando una mezcla de H₂SO₄, P₂O₅ y K₂S₂O₈ a 0°C y añadiendo KMnO₄. Adicionalmente, en ese trabajo la síntesis solvotérmica se realizó usando tetrabutóxido de titanio como precursor del TiO₂.

Figura 7. Función de Kubelka-Munk y diagrama Tauc para determinar el band-gap de los materiales semiconductores.



3.1.3. Caracterización por espectroscopia Raman

Los espectros Raman confirmaron la presencia de fase anatasa en los compuestos sintetizados tanto por vía solvotérmica como por sol-gel (). En los espectros Raman, se observaron los cuatro modos activos característicos del TiO₂: E_g en 134 cm⁻¹, B_{1g} en 382 cm⁻¹, A_{1g} en 500 cm⁻¹ y E_g en 618 cm⁻¹ que están asociados a la fase anatasa (Challagulla et al., 2017)

Los espectros IR obtenidos para los materiales sintetizados por el método solvotérmico no mostraban las bandas características asociadas a materiales grafénicos. Sin embargo, mediante espectroscopía Raman se confirma la presencia de estos grupos funcionales después de cada proceso de síntesis. En cuanto a los espectros Raman de los materiales grafénicos (*Figura 9.*) se evidencian las bandas D y G asociadas a estos materiales, aunque el EGO presenta las bandas con menor intensidad.

Para evaluar el grado de desorden estructural de los materiales grafénicos, se analizaron las bandas características D (~1350 cm⁻¹) y G (~1580 cm⁻¹) en los espectros Raman mediante la relación entre las intensidades de estas bandas (I_D/I_G) y se calculó a partir del área bajo la curva de cada pico (ver Tabla 2). Teniendo en cuenta que una mayor relación I_D/I_G sugiere un mayor desorden del material grafénico (Lê Viêt et al., 2020), los resultados muestran que el GO es el material que presenta el mayor desorden.

Se observó una reducción del TiO₂/rGO 2% SG (I_D/I_G=1,16) frente a su precursor GO (I_D/I_G=1,77) demostrando que la calcinación del paso final en esta ruta de síntesis reduce el

material grafénico aún más que por la ruta solvotérmica (TiO₂/rGO 2% ST; I_D/I_G=1,56). Por el contrario, los materiales compuestos obtenidos a partir de EGO sufrieron reducciones ligeras.

Figura 8. Espectros Raman de los compuestos TiO₂/material grafénico: (a) TiO₂/EGO 2% ST, (b) TiO₂/EGO 2% SG, (c) TiO₂/rGO 2% ST y (d) TiO₂/rGO-2% SG.

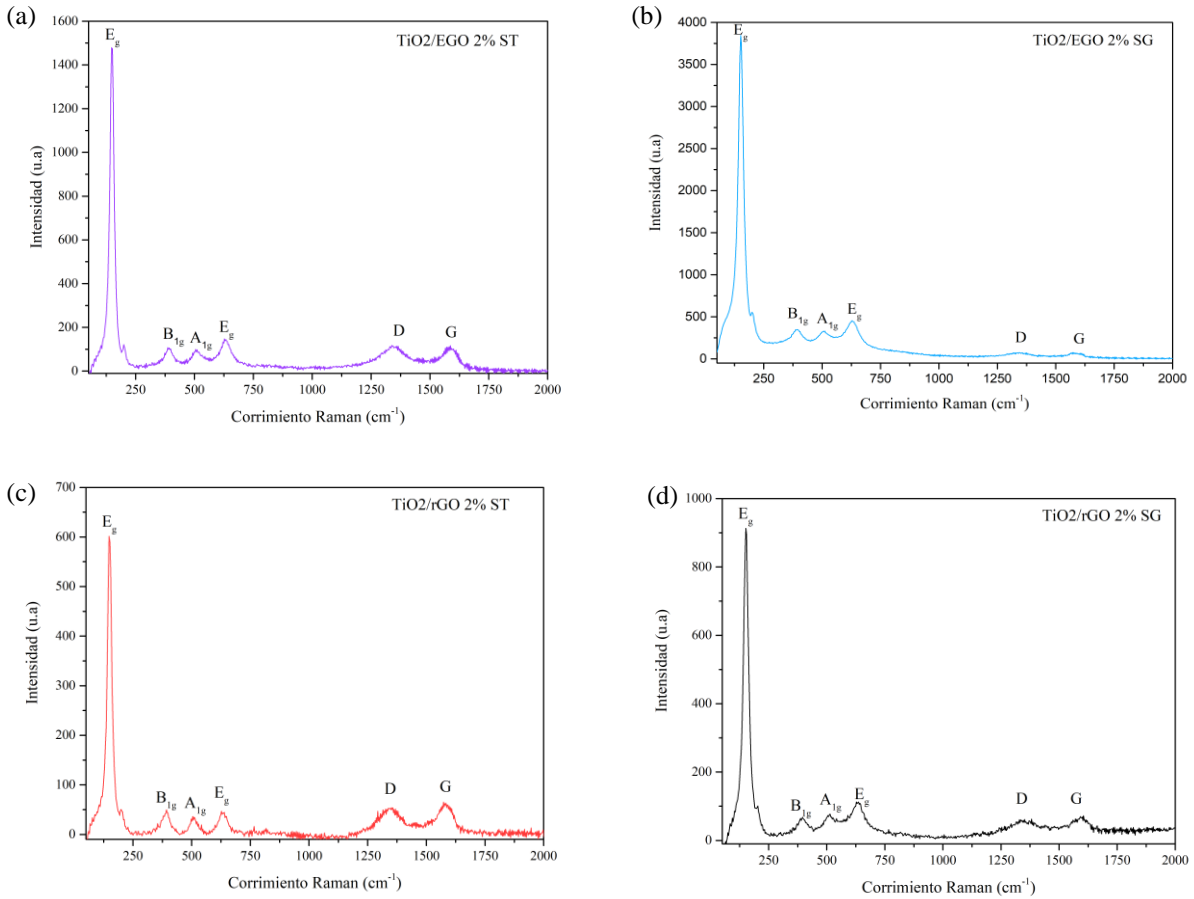


Figura 9. Espectros Raman de TiO₂ anatasa y materiales grafénico: EGO y GO.

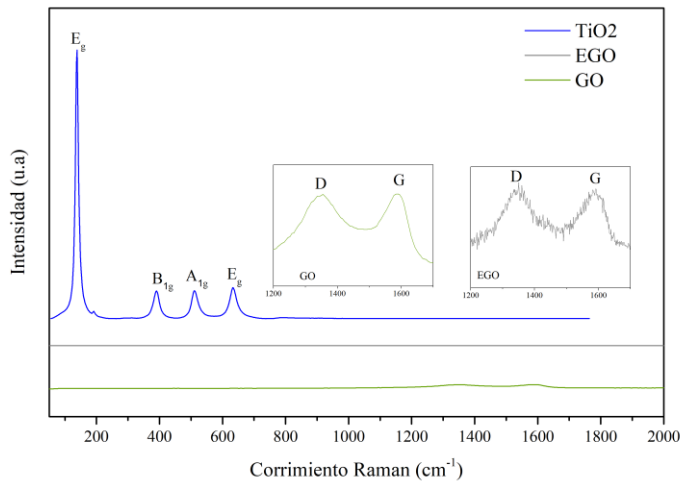


Tabla 2. Relación entre la banda D y G de los materiales grafénicos y los materiales compuestos.

Material	I_D	I_G	I_D/I_G
GO	126669,98	71222,94	1,77
EGO	2391,03	1678,40	1,42
TiO ₂ /EGO 2% ST	29008,02	20192,47	1,44
TiO ₂ /EGO 2% SG	12178,12	9124,10	1,33
TiO ₂ /rGO 2% ST	14685,35	9387,90	1,56
TiO ₂ /rGO 2% SG	10234,33	8786,15	1,16

3.1.4. Morfología de los materiales compuestos

A las muestras TiO₂/EGO 2% ST y TiO₂/rGO 2% ST se analizaron morfológicamente a través de SEM, en las micrografías (*Figura 10-Figura 13*) se evidencia que las nanopartículas de TiO₂ presentan una forma esférica, las cuales se agregan y se anclan sobre superficies con apariencia de velo, característico de los materiales grafénicos (Al-Taweel & Saud, 2016; Huang et al., 2018). Si observamos los materiales obtenidos por la síntesis solvotérmica, la principal diferencia entre estos dos materiales se encuentra en la morfología del EGO y rGO, en EGO del material TiO₂/EGO 2% ST se logra observar un aspecto más liso, por el contrario, el rGO del TiO₂/rGO 2% ST presenta pliegues característicos de su alta oxidación.

Otra característica que se evidencia es la distribución de las nanopartículas de TiO₂, en TiO₂/EGO 2% ST se ve una mayor concentración de TiO₂ en los bordes del material, en cambio en el TiO₂/rGO 2% ST se observan tanto en los bordes como en la superficie del material grafénico.

En el caso del compuesto obtenido por la síntesis sol-gel, se evidencia una alta rugosidad de los materiales grafénicos e imperfecciones superficiales que se pueden atribuir a la alta temperatura del proceso. En el material TiO₂/rGO 2% SG (*Figura 13*) se observa que el TiO₂ recubre de forma poco selectiva la superficie del rGO, lo que limita la movilidad electrónica.

Figura 10. Microscopía SEM del material compuesto TiO₂/EGO 2% ST

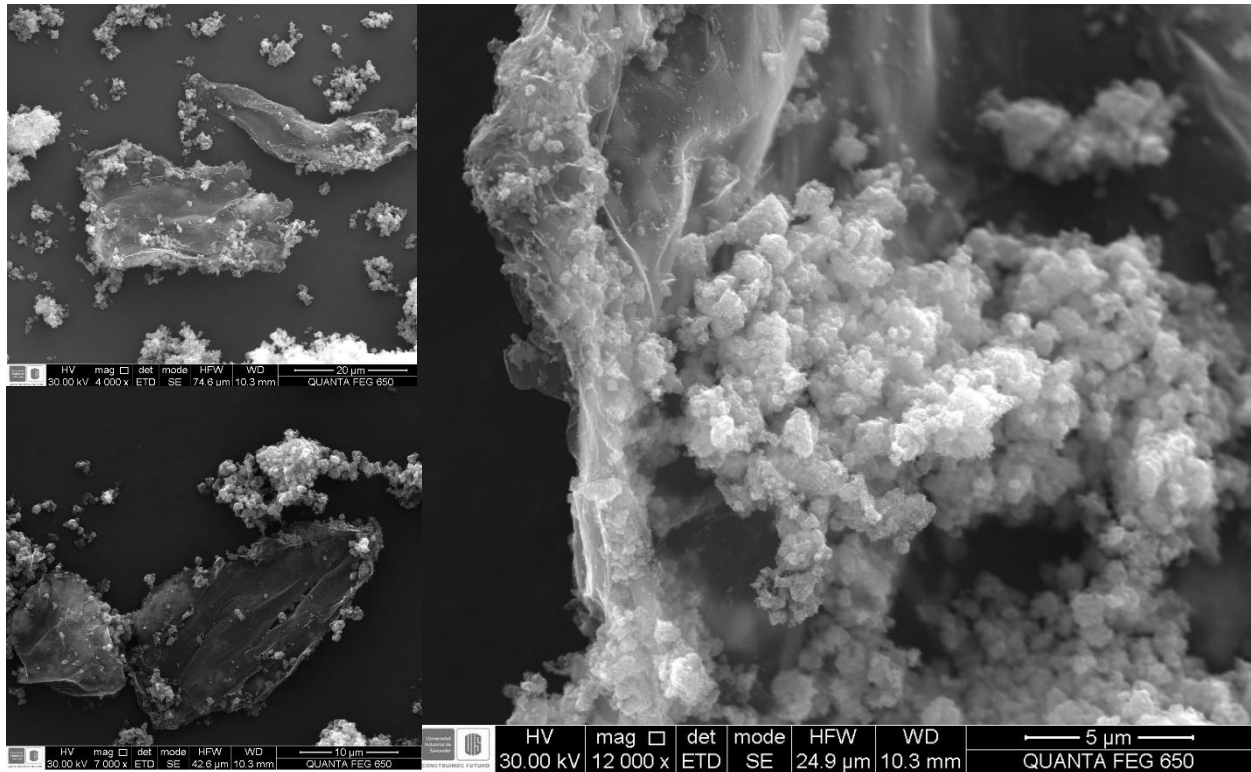


Figura 11. Microscopía SEM del material compuesto TiO₂/rGO 2% ST

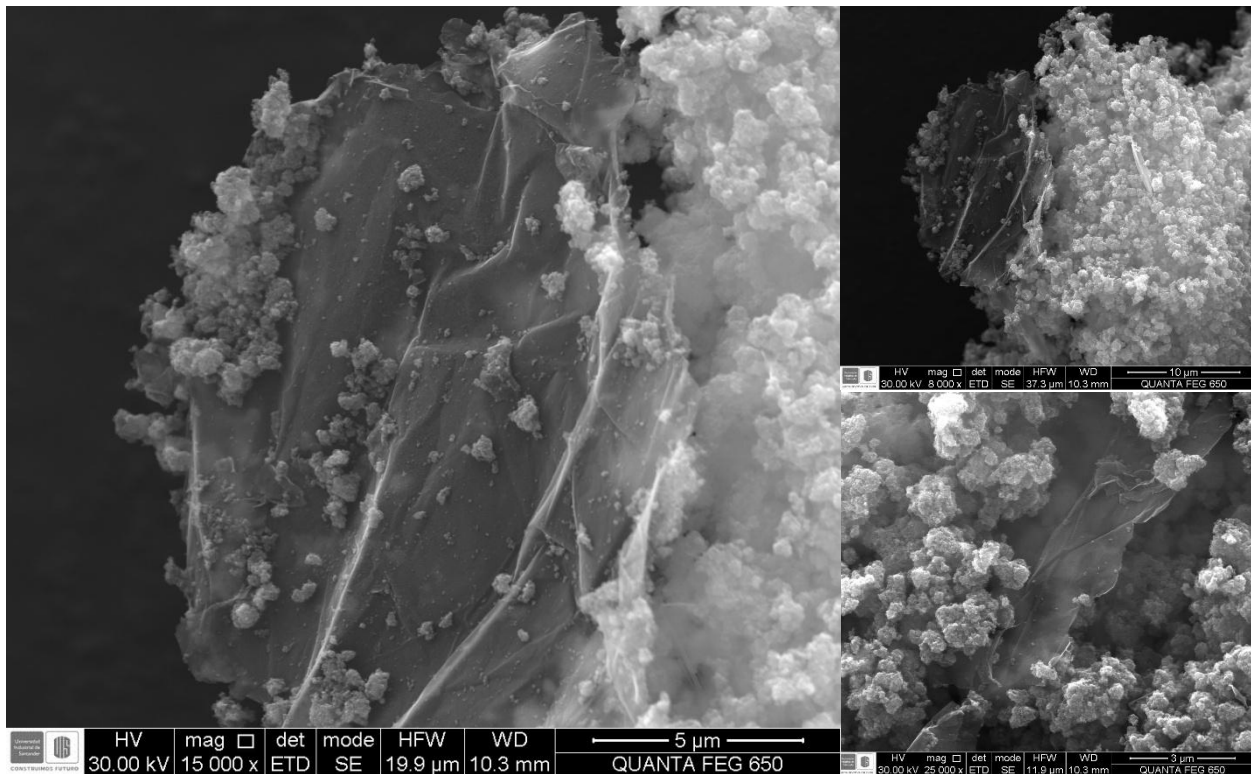


Figura 12. Microscopía SEM del material compuesto TiO₂/EGO 2% SG

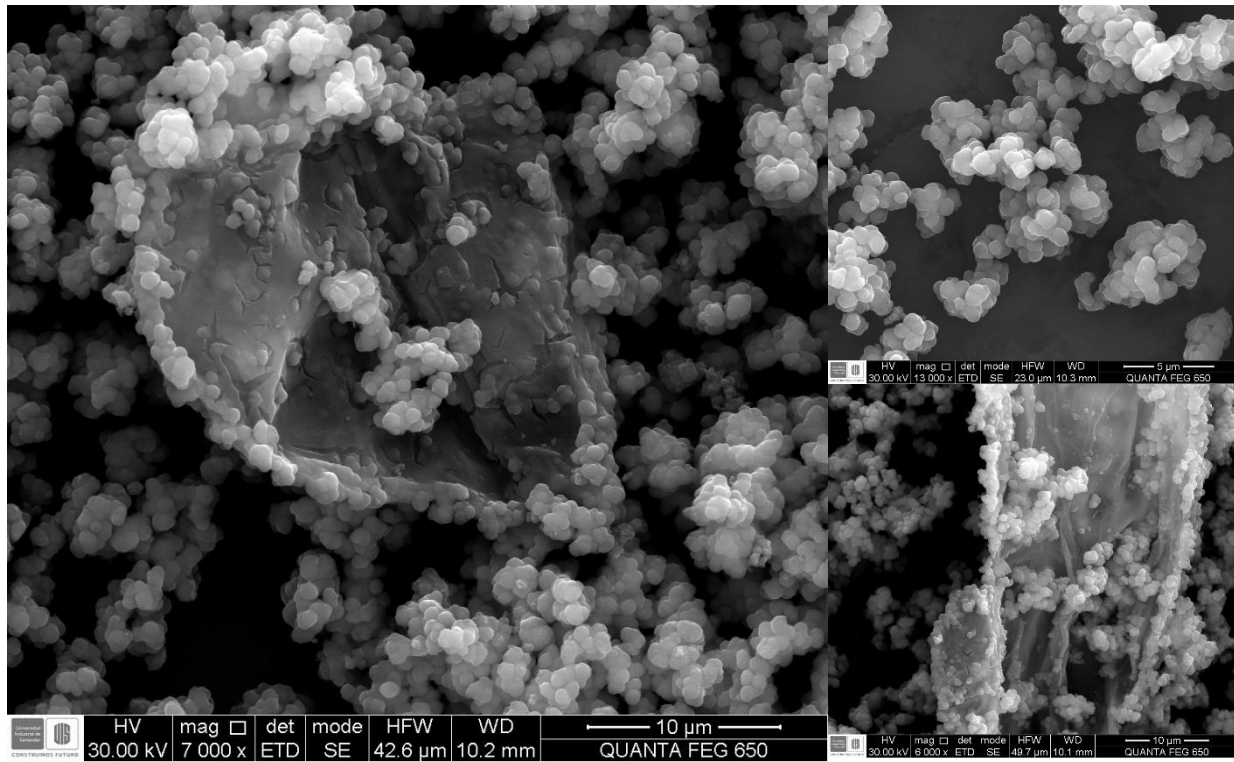
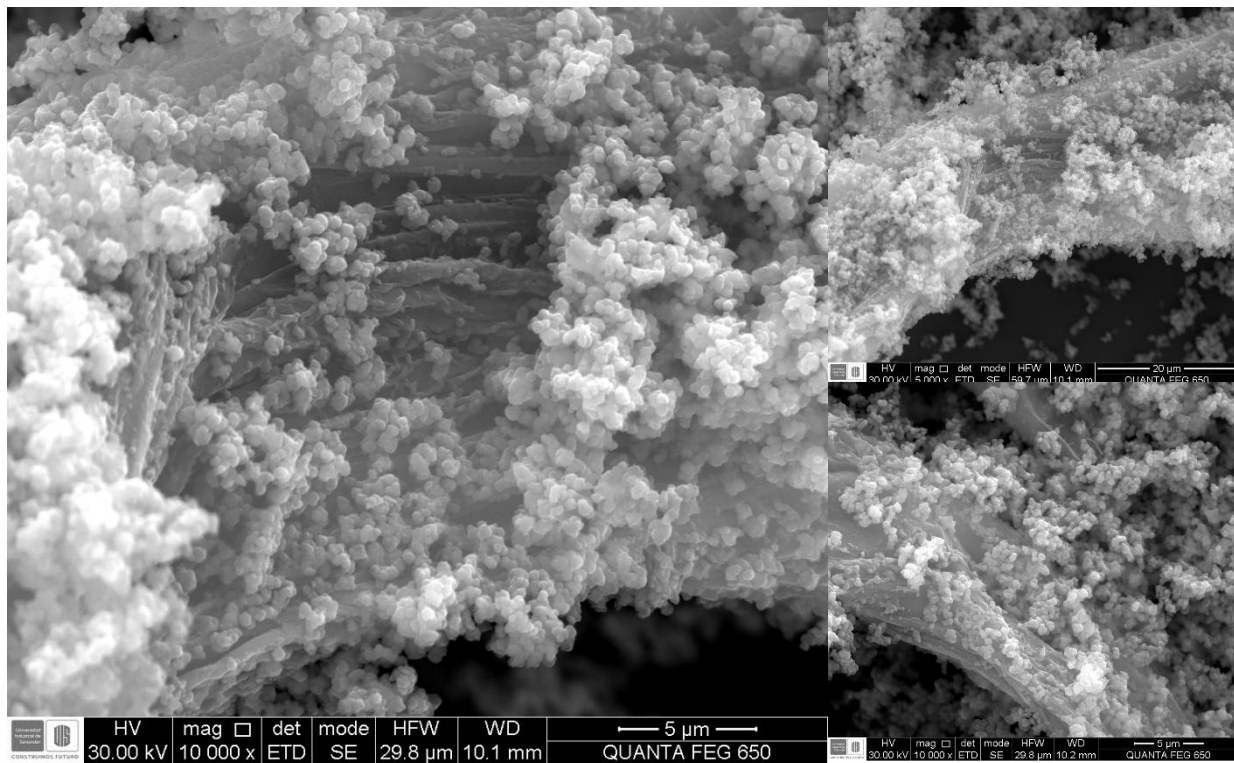


Figura 13. Microscopía SEM del material compuesto TiO₂/rGO 2% SG

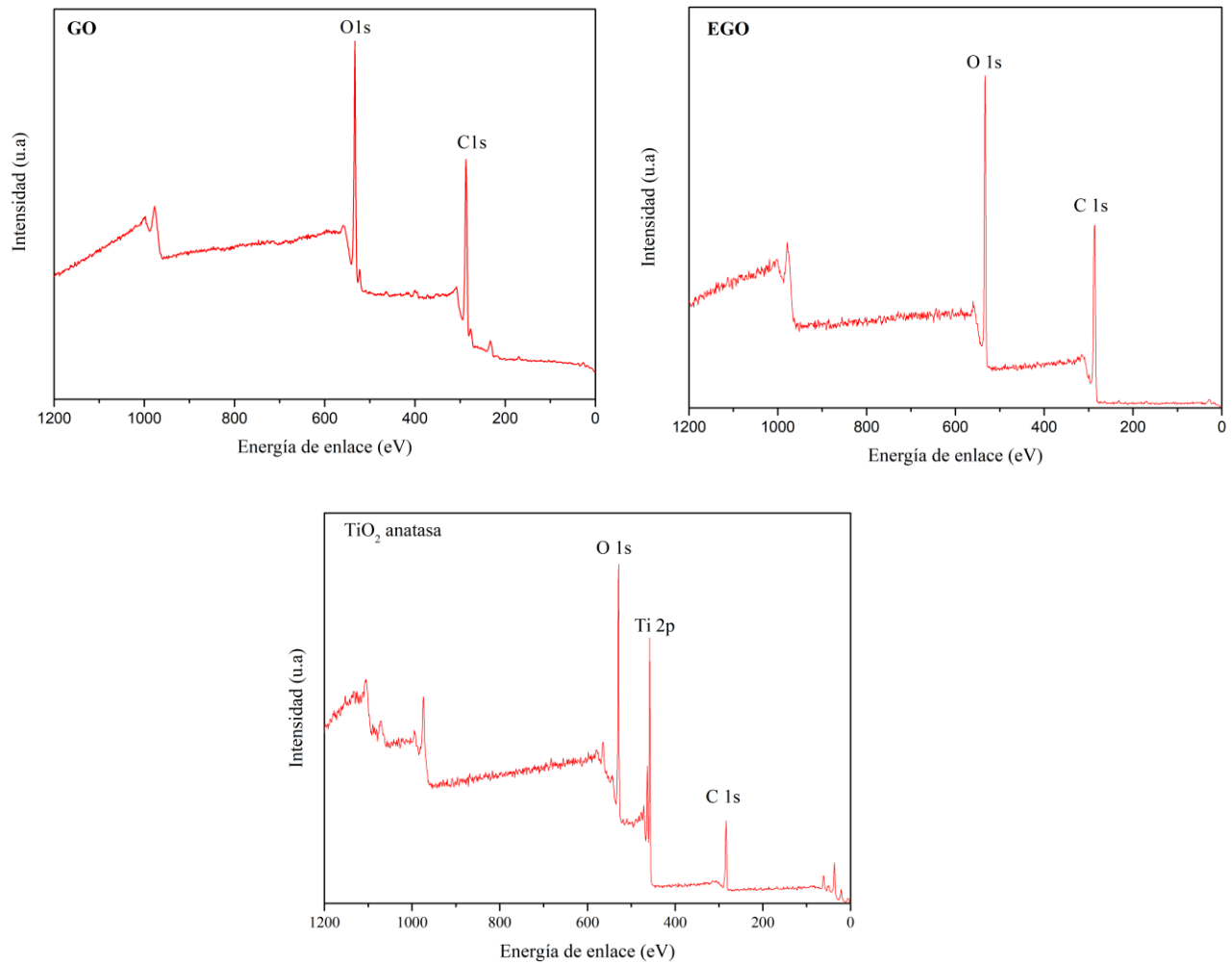


3.1.5. Análisis superficial e identificación elemental

Las muestras TiO₂, EGO y GO fueron caracterizadas mediante XPS, por lo cual se pudo cuantificar la relación C/O entre los materiales EGO y GO para conocer cuál muestra se encuentra mayormente oxidada (Tabla 3). En la *Figura 14* se observan los espectros generales de las tres muestras.

Tabla 3. Contribución atómica de las especies carbono y oxígeno de las muestras analizadas

Material grafénico	Especie Química (%)		Relación C/O
	C	O	
GO	67,06	32,94	2,04
EGO	68,89	31,11	2,21

Figura 14. Espectros XPS generales del GO, EGO y TiO₂

En la *Figura 15* se muestra la deconvolución de C 1s del EGO y GO, se puede observar que la muestra de GO presenta más tipos de enlace de carbono, atribuido a los grupos funcionales presentes, por el contrario, EGO evidenció la presencia de tres tipos de enlaces del carbono. En GO se identificaron 4 componentes: C=C con una energía de enlace en 284,8 eV, C-O con una energía de enlace de 286,7 eV, seguido por C=O en 288,9 eV y finalmente, O-C=O en 290,8 eV. Para EGO, se observan 3 componentes: C=C con una energía de enlace en 284,8 eV, C-O con una energía de enlace de 286,7 eV y O-C=O en 288,5 eV. Estas componentes confirman los grupos

funcionales observados en el espectro IR de ambos materiales, comparando además con trabajos reportados se informa que la componente de C-O con una energía de enlace de 286,7 eV puede ser atribuida a los grupos epóxido/hidróxido (Tuz Johra & Jung, 2015).

Figura 15. Deconvoluciones de la componente Carbono 1s en las muestras de (a) GO y (b) EGO

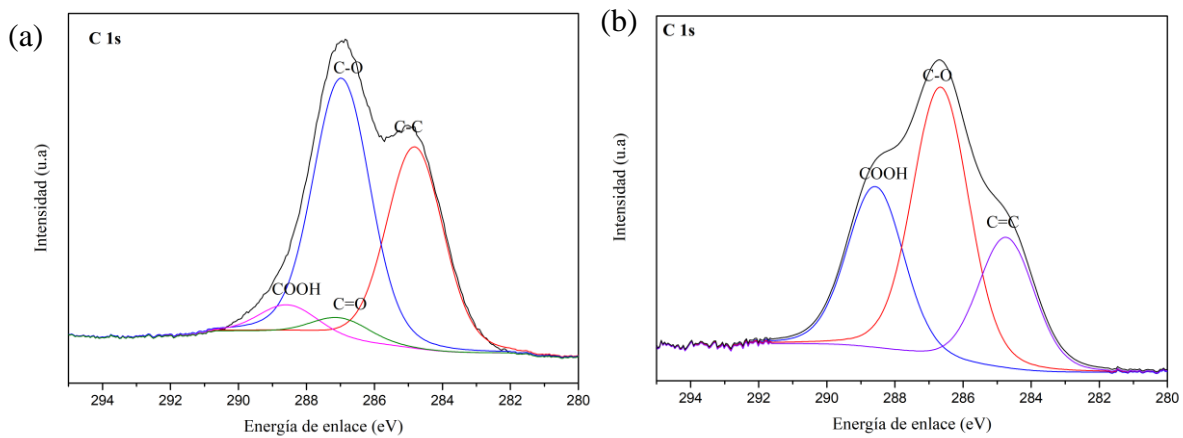


Tabla 4. Porcentajes relativo de las especies de carbono de las muestras EGO y GO

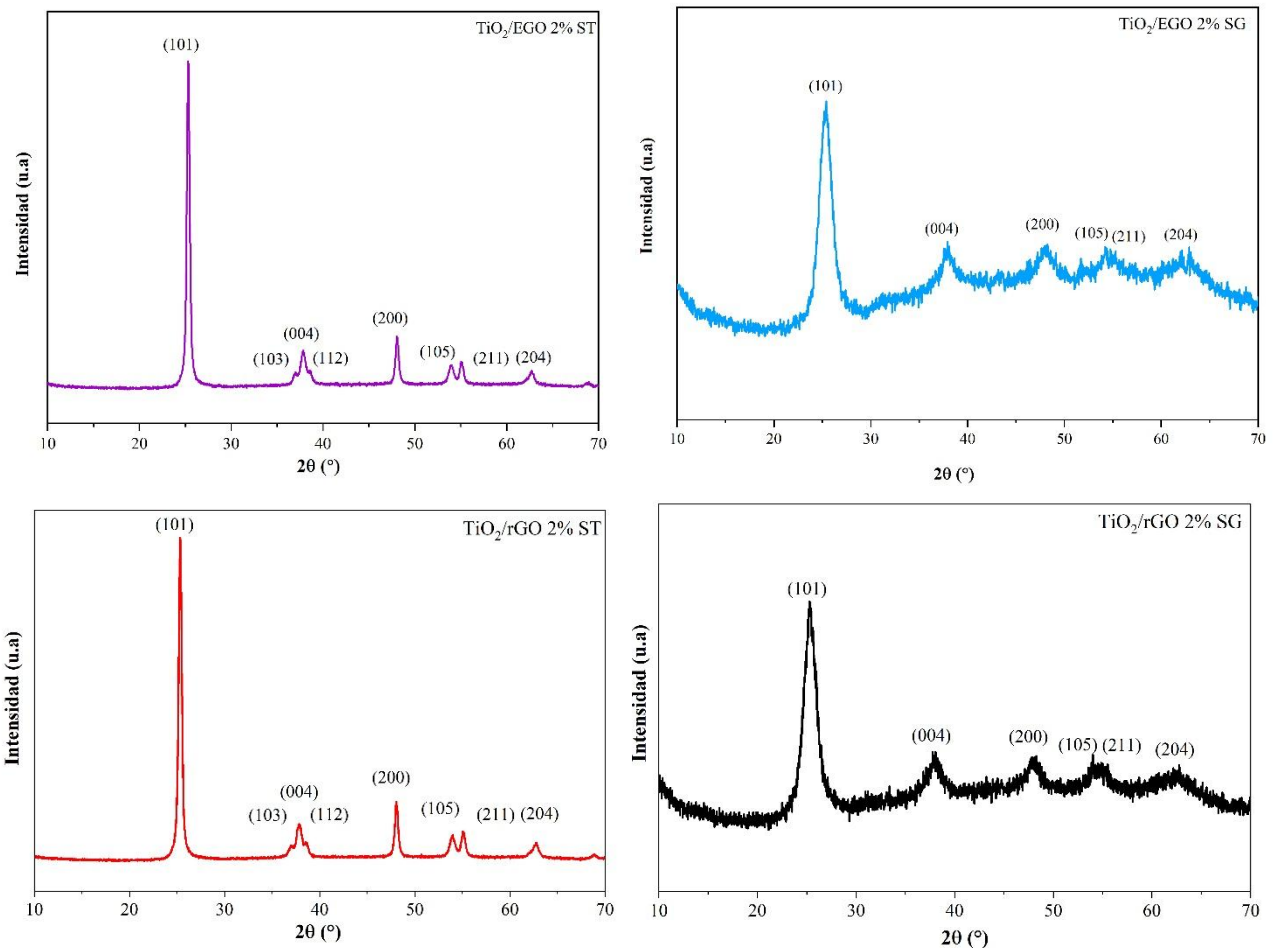
Material	Componentes C1s (%)			
	C=C	C-OH	C=O	COOH
GO	39,57	50,22	5,21	5,00
EGO	23,23	48,12	-	28,64

3.1.6. Análisis por DRX

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX). Los resultados mostraron que en todos los composites, tanto aquellos obtenidos por síntesis sol-gel como por vía solvotérmica, el TiO₂ se encuentra en fase anatasa, lo cual se relaciona con los resultados observados por Raman. Esto se evidencia con la presencia de intensos picos de difracción

localizados aproximadamente a 25,34°; 36,99°; 37,76°; 38,85°; 48,10°; 53,81°; 55,13° y 62,71°, los cuales se corresponden con los planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211) y (204), respectivamente (Praveen et al., 2013). Sin embargo, cabe destacar que los picos de difracción de los compositos por solvotérmica son más definidos y con mayor intensidad que los de los compositos sol-gel, lo que sugiere tamaños de TiO₂ más pequeños.

Figura 16. Difractogramas de los materiales: TiO₂/EGO 2% ST, TiO₂/EGO 2% SG, TiO₂/rGO 2% ST y TiO₂/rGO 2% SG.

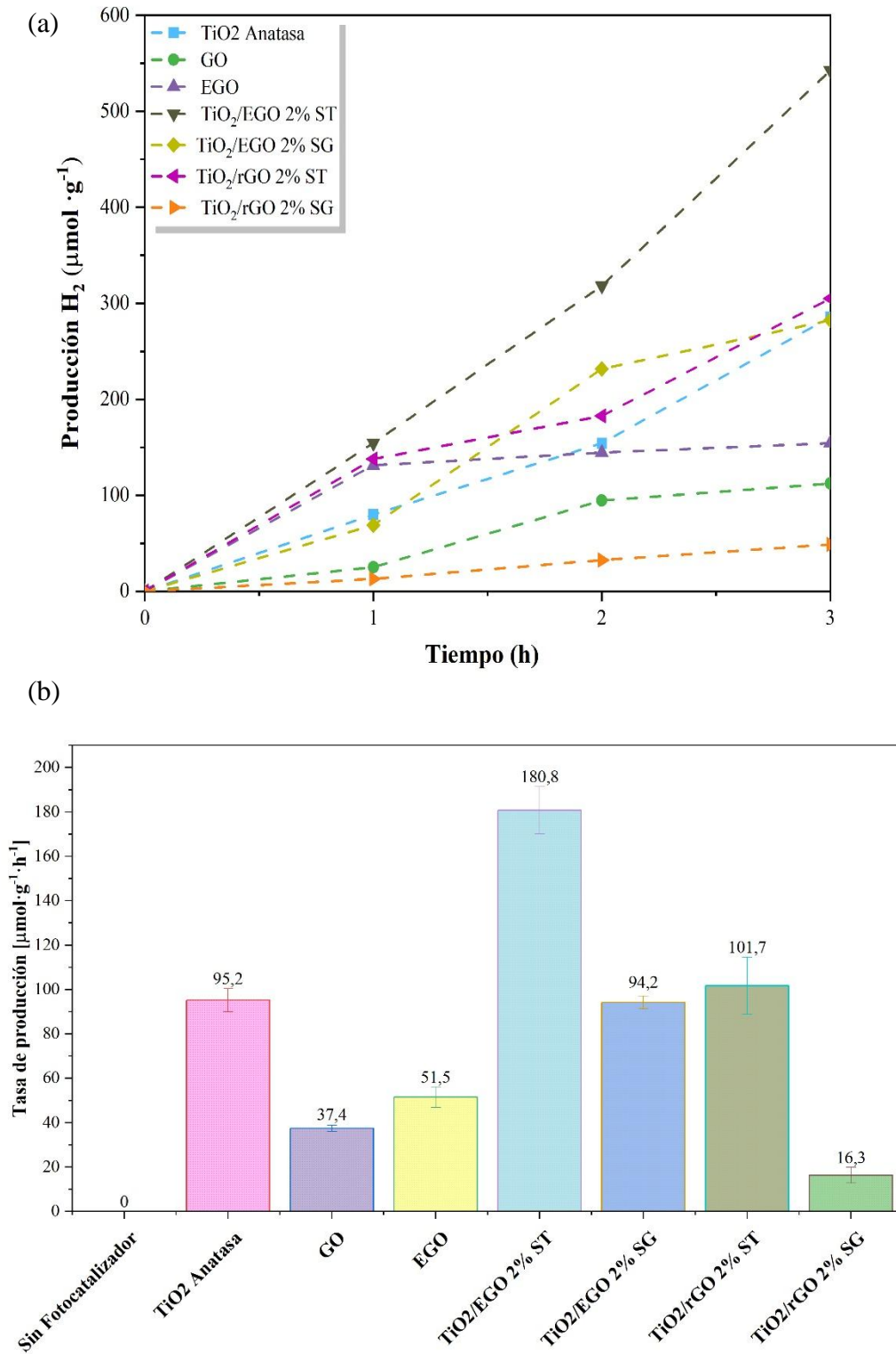


3.2. Producción fotocatalítica de hidrógeno

La producción de H₂ se cuantificó para cada material considerando el tiempo de irradiación, la masa del fotocatalizador empleado y volumen de gas almacenado en el fotorreactor. Los resultados se muestran en la *Figura 17*, en la cual se observa la producción de H₂ en el tiempo y la tasa de producción a las 3 horas de irradiación.

La muestra que presenta una mayor producción de H₂ es el composito TiO₂/EGO 2% ST, mostrando que a 3 horas de irradiación se producen en total 542,4 μmol · g⁻¹, seguido a este se evidenció que el TiO₂/rGO 2% ST mostró una producción de 305,0 μmol · g⁻¹. El material con menor producción de H₂ es el TiO₂/rGO 2% SG, esto se puede atribuir principalmente al método de síntesis empleado para su obtención. Al calcinar en un ambiente con presencia de O₂ el material se puede reducir de manera incompleta el GO precursor (recordando que es el GO el material que presenta mayor desorden en la estructura) lo que limitaría la restauración de la red grafénica. Si bien, en los espectros Raman se observó que TiO₂/rGO 2% ST es el material con menos desorden estructural, puede deberse a una reducción notable en los carbonos presentes en la lámina, afectando negativamente su desempeño en la producción de H₂. Por lo que se sugiere, que durante el proceso de obtención de estos tipos de materiales que la reducción de los materiales grafénicos sea controlada.

Figura 17. (a) Producción y (b) tasa de producción de H₂ en el tiempo usando los fotocatalizadores sintetizados, TiO₂ y materiales grafénicos.



4. Conclusiones

Esta investigación demostró que la incorporación de materiales grafénicos al TiO₂ mejora la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos para la producción de hidrógeno, evidenciándose un efecto sinérgico entre la fase anatasa del TiO₂ y la conductividad electrónica del grafeno oxidado selectivamente en los bordes (EGO). Los resultados mostraron que el material TiO₂/EGO 2% sintetizado por vía solvotérmica presentó la mayor tasa de producción de H₂ ($180,8 \pm 9,0 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), superando significativamente tanto al TiO₂ puro como a los compositos con rGO. Esto sugiere que el EGO favorece una transferencia de carga más eficiente y una menor recombinación electrón-hueco, atribuida a su menor desorden estructural y mejor acoplamiento interfacial con el semiconductor.

La ruta de síntesis resultó determinante para el desempeño fotocatalítico: los materiales obtenidos por el método solvotérmico presentaron una reducción más controlada de las láminas grafénicas y una distribución más homogénea de las nanopartículas de TiO₂, en comparación con los obtenidos por sol-gel. Asimismo, se verificó que el control de la temperatura y del agente oxidante durante la preparación de los materiales grafénicos define su grado de oxidación y, por ende, su capacidad para actuar como aceptores de electrones.

A pesar de los avances logrados, el estudio presenta algunas limitaciones. En primer lugar, la cuantificación del H₂ se realizó mediante detección electroquímica, lo cual, aunque efectivo, puede beneficiarse de técnicas complementarias más sensibles como GC-TCD. En segundo lugar, el sistema experimental se enfocó en condiciones de laboratorio, por lo que sería necesario evaluar

la estabilidad a largo plazo de los fotocatalizadores y su desempeño en condiciones reales de operación.

En conjunto, estos resultados confirman el potencial de los materiales basados en TiO₂/EGO como fotocatalizadores avanzados para la generación sostenible de hidrógeno, contribuyendo al desarrollo de tecnologías limpias orientadas a la transición energética.

5. Recomendaciones

Se recomienda repetir los ensayos fotocatalíticos para evaluar la reproducibilidad y complementar la cuantificación del H₂ mediante cromatografía de gases (GC-TCD).

A fin de estimar con mayor precisión el rendimiento cuántico aparente y comparar de forma directa con la literatura internacional se recomienda depositar los compositos sobre una superficie con área determinada que permita realizar los cálculos correspondientes al AQY.

Es conveniente estudiar el efecto de diferentes proporciones de material grafénico sobre la estructura y la actividad del fotocatalizador, con el fin de determinar la relación TiO₂/EGO óptima para maximizar la eficiencia en la separación de cargas y la producción de hidrógeno.

Se recomienda explorar la calcinación en atmósferas inertes o reductoras (N₂ o Ar) para preservar la estructura grafénica y evaluar la estabilidad del fotocatalizador en ciclos sucesivos de reacción, con el propósito de estimar su durabilidad en aplicaciones a largo plazo.

Finalmente, se sugiere el diseño de fotorreactores operables con iluminación solar natural o simulada, junto con estudios teóricos que permitan comprender los mecanismos de adsorción y transporte de carga, orientando el desarrollo de materiales TiO₂/EGO hacia su aplicación en procesos de generación de hidrógeno verde a escala piloto.

Referencias Bibliográficas

- Al-Taweel, S. S., & Saud, H. R. (2016). New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasoundassisted sol-gel method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2). <https://www.jocpr.com/abstract/new-route-for-synthesis-of-pure-anatase-tio2-nanoparticles-via-ultrasoundassisted-solgel-method-5909.html>
- Arcos, J. M. M., & Santos, D. M. F. (2023). The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. *Gases*, 3(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/gases3010002>
- Awang, H., & Talalah, N. I. (2019). Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Titanium (rGO-TiO₂) Composite Using a Solvothermal and Hydrothermal Methods and Characterized via XRD and UV-Vis. *Natural Resources*, 10(2), Article 2. <https://doi.org/10.4236/nr.2019.102002>
- Bai, R. G., & Tuvikene, R. (2021). Chapter 12—Biomedical applications of graphene. En S. Thomas, C. Sarathchandran, S. A. Ilangovan, & J. C. Moreno-Piraján (Eds.), *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials* (pp. 551-571). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821996-6.00013-0>
- Bhom, F., & Isa, Y. M. (2024). Photocatalytic Hydrogen Production Using TiO₂-based Catalysts: A Review. *Global Challenges*, 8(11), 2400134. <https://doi.org/10.1002/gch2.202400134>
- Bitsos, D. R., Salepis, A., Orfanos, E., Coutsolelos, A. G., Kosheleva, R. I., Mitropoulos, A. C., & Ladomenou, K. (2025). Exploring Metal- and Porphyrin-Modified TiO₂-Based Photocatalysts for Efficient and Sustainable Hydrogen Production. *Inorganics*, 13(4), 121. <https://doi.org/10.3390/inorganics13040121>
- Capp, S. C., Sawtell, D. A. G., Banks, C. E., Kelly, P. J., & Abd-Allah, Z. (2021). The effect of TiO₂ coatings on the formation of ozone and nitrogen oxides in non-thermal atmospheric

- pressure plasma. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106046.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106046>
- Challagulla, S., Tarafder, K., Ganesan, R., & Roy, S. (2017). Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08599-2>
- Chen, S., Wang, W., Hao, Y., Meng, J., Zhao, Y., Wang, S., Zhuiykov, S., & Xu, H. (2022). H⁺/g-C₃N₄/GO-COOH Compositing by Acid-Treated g-C₃N₄ and Functionalized Graphene Oxide for Efficient Photocatalytic H₂ Production. *Energy & Fuels*, 36(11), 6005-6012.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00311>
- Chougala, L., Linganagoudar, R., Kamble, R., & Kadadevarmath, J. (2017). A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9, 04005-1.
[https://doi.org/10.21272/jnep.9\(4\).04005](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04005)
- Christoforidis, K. C., & Fornasiero, P. (2017). Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem*, 9(9), 1523-1544.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>
- Dang, V.-H., Nguyen, T.-A., Le, M.-V., Nguyen, D. Q., Wang, Y. H., & Wu, J. C.-S. (2024). Photocatalytic hydrogen production from seawater splitting: Current status, challenges, strategies and prospective applications. *Chemical Engineering Journal*, 484, 149213.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149213>
- Dharma, H. N. C., Jaafar, J., Widiastuti, N., Matsuyama, H., Rajabsadeh, S., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jafri, N. N. M., Suhaimin, N. S., Nasir, A. M., & Alias, N. H. (2022). A

- Review of Titanium Dioxide (TiO₂)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced Water Treatment. *Membranes*, 12(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345>
- Emiru, T., & Ayele, D. (2016). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2016.11.002>
- Eyvaz, M., Yun, Y., Albahnasawi, A., Sinha, A. S. K., Ojha, U., Alam, Z., & Tripathi, A. A. (2022). Clean Energy Technologies—Hydrogen and Gasification Processes. En *Clean Energy Technologies—Hydrogen and Gasification Processes*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102298>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gesesse, G. D., Gomis-Berenguer, A., Barthe, M.-F., & Ania, C. O. (2020). On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 398, 112622. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112622>
- Giubileo, F., Di Bartolomeo, A., Iemmo, L., Luongo, G., & Urban, F. (2018). Field Emission from Carbon Nanostructures. *Applied Sciences*, 8, 526. <https://doi.org/10.3390/app8040526>
- Gomes, J., Lincho, J., Domingues, E., Quinta-Ferreira, R. M., & Martins, R. C. (2019). N–TiO₂ Photocatalysts: A Review of Their Characteristics and Capacity for Emerging Contaminants Removal. *Water*, 11(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/w11020373>
- Guo, L., Yin, X., Wu, W., & Meng, H. (2017). Preparation of graphene via liquid-phase exfoliation with high gravity technology from edge-oxidized graphite. *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects*, 531, 25-31.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.074>
- Haggerty, J. E. S., Schelhas, L. T., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Garten, L. M., Sun, W., Stone, K. H., Perkins, J. D., Toney, M. F., Ceder, G., Ginley, D. S., Gorman, B. P., & Tate, J. (2017). High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Scientific Reports*, 7(1), 15232. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>
- Hammerstrom, B., Niezrecki, C., Hellman, K., Jin, X., Ross, M. B., Mack, J. H., Agar, E., Trelles, J. P., Liu, F., Che, F., Ryan, D., Narasimhadevara, M. S., & Usovicz, M. (2022). The viability of implementing hydrogen in the Commonwealth of Massachusetts. *Frontiers in Energy Research*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.1005101>
- Heltina, D., Imamatul Mastura, D., Amri, A., Peratenta Sembiring, M., & Komalasari. (2023). Comparison of synthesis methods on TiO₂-graphene composites for photodegradation of compound waste. *Materials Today: Proceedings*, 87, 293-298.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.284>
- Hu, Y., & Gao, H. (2023). Chemical synthesis of reduced graphene oxide: A review. *Minerals and Mineral Materials*, 2(3), N/A-N/A. <https://doi.org/10.20517/mmm.2023.07>
- Huang, H.-H., De Silva, K., Kumara, G., & Yoshimura, M. (2018). Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide. *Scientific Reports*, 8.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-25194-1>
- Jastrzębska, A. M., Karcz, J., Letmanowski, R., Zabost, D., Ciecierska, E., Siekierski, M., & Olszyna, A. (2016). Synthesis of RGO/TiO₂ nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements. *Journal of Alloys and Compounds*, 679, 470-484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.043>

- Karthik, V., Selvakumar, P., Senthil Kumar, P., Vo, D.-V. N., Gokulakrishnan, M., Keerthana, P., Tamil Elakkiya, V., & Rajeswari, R. (2021). Graphene-based materials for environmental applications: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(5), 3631-3644. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01262-3>
- Kumar, A., Lee, C. H., Kumar, A., & Lee, C. H. (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. En *Advances in Graphene Science*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/55728>
- Kumaravel, V., Imam, M. D., Badreldin, A., Chava, R. K., Do, J. Y., Kang, M., & Abdel-Wahab, A. (2019). Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. *Catalysts*, 9(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/catal9030276>
- Lê Việt, H., Hoang, N., Nguyen, H., Huynh, N., Vo, A., Nguyen, T., Nguyen, D., & Lam, V. (2020). Fabrication and Electrochemical Behavior Investigation of a Pt-Loaded Reduced Graphene Oxide Composite (Pt@rGO) as a High-Performance Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2020/8927124>
- Liu, J., Chen, S., Liu, Y., & Zhao, B. (2022). Progress in preparation, characterization, surface functional modification of graphene oxide: A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(6), 101560. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101560>
- Liu, Z., Navik, R., Tan, H., Xiang, Q., Wahyudiono, Goto, M., Ibarra, R. M., & Zhao, Y. (2022). Graphene-based materials prepared by supercritical fluid technology and its application in energy storage. *The Journal of Supercritical Fluids*, 188, 105672. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105672>

- Lu, K.-Q., Li, Y.-H., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2021). Roles of Graphene Oxide in Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Materials Au*, *1*(1), 37-54. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00022>
- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, *4*(1), 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- Maulana, F., Engge, Y., Nurhuda, M., & Istiroyah. (2022). Effect of Voltage Source Differences on Hydrogen Gas Production by Electrolysis-photocatalysis Reactor Systems. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *1097*(1), 012049. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1097/1/012049>
- Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R., & Khan, A. Ullah. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, *3*, 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- Mhadhbi, M., Abderazzak, H., Avar, B., Mhadhbi, M., Abderazzak, H., & Avar, B. (2023). Synthesis and Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles. En *Updates on Titanium Dioxide*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.111577>
- Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2019). Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO₂ using diffuse reflectance spectroscopy. *SN Applied Sciences*, *1*(3), 241. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0253-6>
- Moma, J., Baloyi, J., Moma, J., & Baloyi, J. (2018). Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. En *Photocatalysts—Applications and Attributes*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>

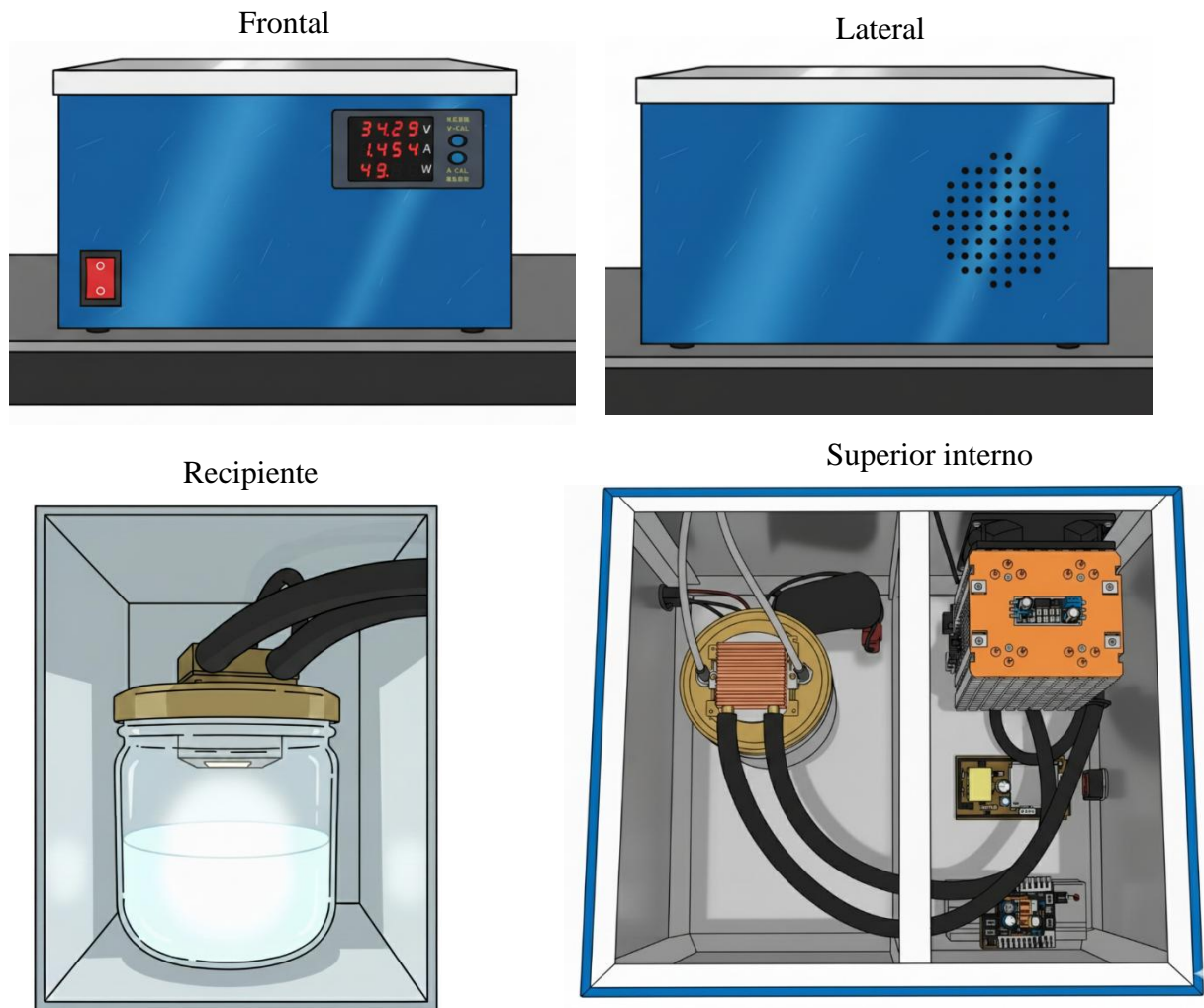
- Naseem, K., Qin, F., Khalid, F., Suo, G., Zahra, T., Chen, Z., & Javed, Z. (2025). Essential parts of hydrogen economy: Hydrogen production, storage, transportation and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 210, 115196. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115196>
- Nevárez Martínez, M. C., Cavdar, O., Haliński, Ł. P., Miodyńska, M., Parnicka, P., Bajorowicz, B., Kobylański, M., Lewandowski, Ł., & Zaleska-Medynska, A. (2022). Hydrogen detection during photocatalytic water splitting: A tutorial. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(35), 15783-15788. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.050>
- Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H.-M., & Ren, W. (2018). Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*, 9(1), 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N. (2013). Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles-Synthesized via sol-gel route. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 622-629.
- Raslan, A., Saenz Del Burgo, L., Ciriza, J., & Pedraz, J. L. (2020). Graphene oxide and reduced graphene oxide-based scaffolds in regenerative medicine. *International Journal of Pharmaceutics*, 580, 119226. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119226>
- Ray, S. (2015). *Applications of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials*. William Andrew.
- Rîmbu, G. A., Pîslaru-Dănescu, L., Zărnescu, G.-C., Ștefănescu, C. A., Iordoc, M., Teișanu, A. A., & Telipan, G. (2025). Electrochemical Sensor for Hydrogen Leakage Detection at Room Temperature. *Sensors*, 25(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/s25010264>

- Roy, R., Antonini, G., Hayibo, K. S., Rahman, M. M., Khan, S., Tian, W., Boutilier, M. S. H., Zhang, W., Zheng, Y., Bassi, A., & Pearce, J. M. (2025). Comparative techno-environmental analysis of grey, blue, green/yellow and pale-blue hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 116, 200-210. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.104>
- Sari, Y., Gareso, P. L., Arminah, B., & Tahir, D. (2024). A review of TiO₂ photocatalyst for organic degradation and sustainable hydrogen energy production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 984-996. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.126>
- Singh, D., Kumawat, S., Saini, A., Sonia, P., Goyal, A., Sravanthi, G., Saxena, K. K., Shaik, S., Raja, V., Saleel, C. A., & Ağbulut, Ü. (2024). Water splitting via electrocatalysis and photocatalysis: Engineering stumbling blocks and advancements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 68, 867-884. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.150>
- Tadjarodi, A., & Ferdowsi, S. M. (2016). The novel synthesis of highly water-soluble few-layer graphene nanosheets by a simple one-pot chemical route and without any modification. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.030>
- Trikkaliotis, D. G., Christoforidis, A. K., Mitropoulos, A. C., & Kyzas, G. Z. (2021). Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review. *ChemEngineering*, 5(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030064>
- Tuz Johra, F., & Jung, W.-G. (2015). Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Applied Surface Science*, 357. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.128>

- Verma, V., Al-Dossari, M., Singh, J., Rawat, M., Kordy, M. G. M., & Shaban, M. (2022). A Review on Green Synthesis of TiO₂ NPs: Photocatalysis and Antimicrobial Applications. *Polymers*, *14*(7), 1444. <https://doi.org/10.3390/polym14071444>
- Wang, B., Shen, L., He, Y., Chen, C., Yang, Z., Fei, L., Xu, J., Li, B., & Lin, H. (2024). Covalent Organic Framework/Graphene Hybrids: Synthesis, Properties, and Applications. *Small*, *20*(23), 2310174. <https://doi.org/10.1002/sml.202310174>
- Wang, L., Jin, Z., Chen, X., Su, Y., & Huang, X. (2023). The Origin and Occurrence of Natural Hydrogen. *Energies*, *16*(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/en16052400>
- Wang, M., Shen, S., Li, L., Tang, Z., & Yang, J. (2017). Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. *Journal of Materials Science*, *52*(9), 5155-5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0752-z>
- Yadav, A., Kumar Agrahari, V., Pihosh, Y., Nakabayashi, M., Nogala, W., Sekhar Giri, B., Domen, K., Shankar Pandey, D., Gupta, B., & Sadhu, S. (2024). Impact of polymorphism vs. Shape of titania nanocrystals on the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale Advances*, *6*(22), 5636-5645. <https://doi.org/10.1039/D4NA00479E>
- Yu, X., Cheng, H., Zhang, M., Zhao, Y., Qu, L., & Shi, G. (2017). Graphene-based smart materials. *Nature Reviews Materials*, *2*(9), 17046. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.46>

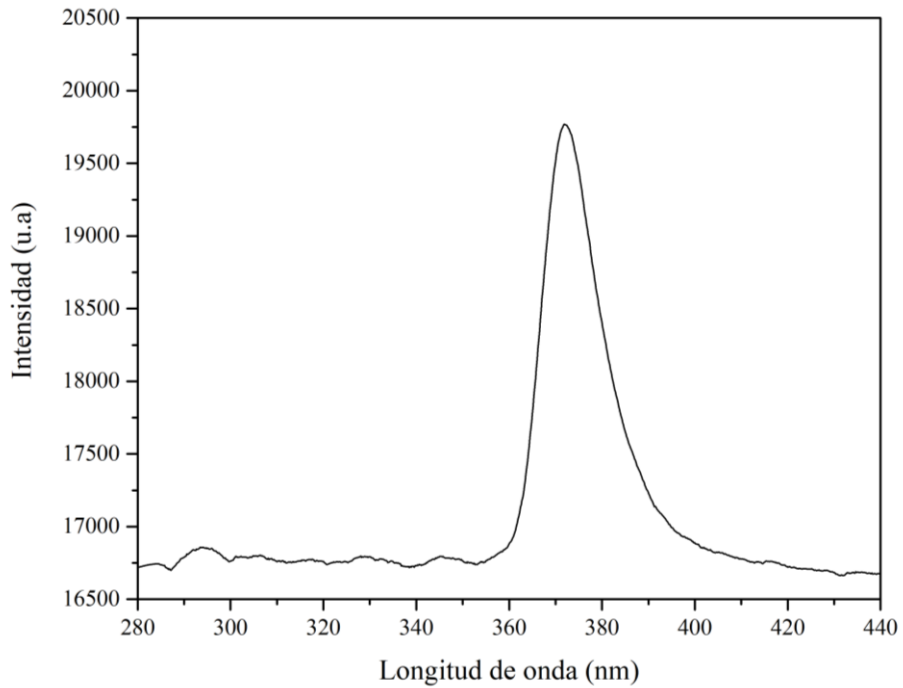
Apéndices

Apéndice A. Fotorreactor construido para la producción de H₂



Apéndice A muestra el fotorreactor low-cost desarrollado para realizar las pruebas de producción fotocatalítica de H₂, fabricado de aluminio para el bloqueo de la radiación del LED UV. El fotorreactor cuenta con un LED UV, el cual se confirmó la emisión en el rango de los ~365 nm.

Apéndice B. Espectro del LED instalado en el fotorreactor.



Apéndice C. Detector Dräger X-am® 8000 usado para la cuantificación de H₂ que cuenta con sensor electroquímico y la ficha técnica del sensor.



RELEVANT CROSS-SENSITIVITIES

Gas/vapor	Chem. symbol	Concentration	Display in Vol.-% H ₂
Acetylene	C ₂ H ₂	100 ppm	≤ 0.02
Ammonia	NH ₃	100 ppm	No effect
Carbon monoxide	CO	1,000 ppm	≤ 0.1
Carbon dioxide	CO ₂	30 Vol.-%	No effect
Chlorine	Cl ₂	20 ppm	No effect
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	250 ppm	No effect
Hydrogen chloride	HCl	40 ppm	No effect
Hydrogen cyanide	HCN	50 ppm	No effect
Hydrogen sulfide	H ₂ S	30 ppm	No effect
Isobutylene	(CH ₃) ₂ CCH ₂	100 ppm	No effect
Methane	CH ₄	5 Vol.-%	No effect
Nitrogen dioxide	NO ₂	20 ppm	No effect
Nitrogen monoxide	NO	20 ppm	≤ 0.05
Propane	C ₃ H ₈	1 Vol.-%	No effect
Sulfur dioxide	SO ₂	25 ppm	No effect

Adicionalmente, se realizó la confirmación de presencia de H₂ cualitativamente usando un GC Agilent 8890 equipado con una columna CP-Molsieve 5A (30 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interior) y un detector TCD con He como gas portador.

Apéndice D. (a) Cromatograma del gas producido durante 3 horas de irradiación usando el fotocatalizador TiO₂/EGO 2% ST, (b) Cromatograma del gas a escala de las señales.

