VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Estudio de la Actividad Electrocatalítica de Materiales Nanoestructurados para su aplicación en Sistemas de Conversión de Energía

Study of the Electrocatalytic Activity of Nanostructured Materials for Application in Energy Conversion Systems

Beatriz Ruíz Camacho[1], Norma Lizeth Sánchez Govea[1], Juliana Martínez Hernández[1]
[1]División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE), Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Noria Alta s/n Guanajuato, 36000 México. beatriz.ruiz@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se evaluó la actividad electrocatalítica y fotoelectrocatalítica de materiales nanoestructurados basados en TiO_2 con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNTC) y plata (Ag) para la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Se analizaron dos materiales TiO_2-NTC y Ag/TiO_2-NTC y se compararon con un catalizador comercial de Pt/carbono. Los materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel combinado con impregnación húmeda y se caracterizaron en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M). Los análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) demostraron que la incorporación de Ag reduce significativamente la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), mejorando la actividad catalítica para la REH. Asimismo, los ensayos de cronopotenciometría, confirmaron una estabilidad del composito ternario Ag/TiO_2-NTC durante 3600 s, mayor que el TiO_2-NTC.Finalmente, mediante voltametría de barrido lineal (LSV) se evidenció que el catalizador de plata disminuye el sobrepotencial requerido para la REH. Este sistema híbrido se presenta como un candidato para continuar las investigaciones incorporando semiconductores-carbono como sustratos de nanopartículas metalicas para la conversión eficiente de energía sostenible. Además, es importante complementar este estudio con la caracterización fisicoquímica de los materiales de estudio para correlacionar la actividad con sus propiedades fisicoquímicas.

Palabras clave: Electrocatálisis, Reacción de Evolución de Hidrógeno, Materiales Nanoestructurados, Fotoelectrocatálisis, Plata.

Introducción

El incremento de la demanda energética mundial, impulsado por el crecimiento poblacional, la industrialización y el desarrollo tecnológico, ha incrementado el consumo de combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural. Aunque estas fuentes han sostenido el desarrollo económico durante décadas, su utilización genera importantes emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero, contribuyendo al cambio climático y al deterioro ambiental. Debido a ello, la comunidad científica ha orientado sus esfuerzos hacia el desarrollo de tecnologías basadas en fuentes de energía renovables que permitan satisfacer la demanda energética de manera más sostenible (Luis-Sunga *et al*., 2020; Zhang *et al*., 2018).

La electrólisis del agua comprende dos semirreacciones electroquímicas: la reacción de evolución de oxígeno (OER) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Esta última ocurre en el cátodo y consiste en la reducción de protones para formar hidrógeno molecular. Debido a que la HER presenta limitaciones cinéticas, es necesario emplear electrocatalizadores que disminuyan el sobrepotencial requerido y favorezcan la transferencia electrónica. El platino (Pt) es considerado el electrocatalizador de referencia por su elevada actividad catalítica y estabilidad; sin embargo,

su alto costo y baja disponibilidad han impulsado el desarrollo de materiales alternativos o compósitos que mantengan un desempeño similar utilizando menores cantidades de metales nobles (Chatenet *et al*., 2022; Liu *et al*., 2022).

Dentro de los materiales estudiados para aplicaciones electrocatalíticas destacan los materiales nanoestructurados, debido a que poseen una elevada relación área superficial/volumen, mayor número de sitios activos y mejores propiedades de transporte de carga. El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor ampliamente utilizado por su estabilidad química, resistencia a la corrosión y actividad fotoelectrocatalítica. Por su parte, los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNTC o NTC) presentan alta conductividad eléctrica, estabilidad estructural y una gran área superficial, lo que favorece la dispersión de nanopartículas metálicas y la transferencia de electrones. Estas características hacen que los materiales híbridos sean candidatos prometedores para mejorar la actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno y otras aplicaciones relacionadas con la conversión de energía (Chatenet *et al*., 2022; Sultana *et al*., 2022).

En el presente, se evaluó la actividad electrocatalítica de los materiales Pt/C, TiO_2-NTC, Ag-TiO_2-NTC (2 %). Estos catalizadores se prepararon previamente en el grupo de trabajo mediante una ruta de sol-gel combinada con impregnación húmeda (Goretti, 2024). En este trabajo de verano de investigación se realizó la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores mencionados mediante voltametría cíclica (VC), utilizada para la limpieza y activación del electrodo, así como para determinar el área superficial electroquímicamente activa (ECSA) mediante la estimación de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) para evaluar su comportamiento electroquímico. Asimismo, se empleó la voltametría de barrido lineal (LVS), empleada para determinar la actividad electrocatalítica hacia la HER; la cronoamperometría (CA), para estudiar la respuesta fotoelectroquímica bajo ciclos de iluminación; espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para analizar la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}); y cronopotenciometría (CP) a potencial de circuito abierto (OCP), utilizada para evaluar la estabilidad de los electrocatalizadores durante periodos prolongados de operación. En conjunto, estas técnicas permiten obtener una caracterización integral del desempeño electroquímico de los materiales desarrollados (Bard & Faulkner, 2001; Chatenet *et al*., 2022).

Finalmente, el objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad electrocatalítica de materiales nanoestructurados basados en Ag, TiO_2, MWNTC para su posible aplicación en sistemas de conversión de energía mediante la reacción de evolución de hidrógeno, estableciendo la relación entre su composición, sus propiedades electroquímicas y su desempeño catalítico.

Metodología experimental

Se evaluó la actividad electrocatalítica de los materiales Pt/C, TiO_2-MWNTC (2 %), Ag-TiO_2-MWNTC. Para la preparación de los electrodos se elaboraron tintas catalíticas mediante la dispersión del material correspondiente en una mezcla de alcohol isopropílico y Nafion, empleado como aglutinante y conductor iónico. Posteriormente, la tinta se depositó sobre la superficie del electrodo de trabajo y se dejó secar antes de realizar las mediciones electroquímicas (Figura 1).

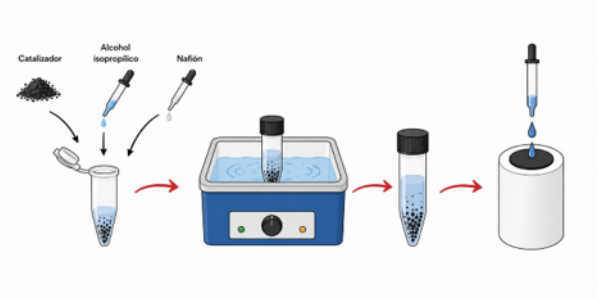


Figura 1. Preparación de tinta y electrodo de trabajo (elaborado con ChatGPT).

Sistema electroquímico

Los experimentos se realizaron utilizando una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato Gamry Interface 1000T. Como electrolito se empleó una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 0.5 M), un electrodo de trabajo de carbón vitreo modificado con el material de interés, un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS = 0241 V) y un contraelectrodo constituido de un alambre de platino (Figura 2). Para los experimentos bajo iluminación se utilizó una celda de cuarzo, permitiendo el paso de la radiación incidente sobre el electrodo de trabajo. Se utilizó una lámpara de Xenón de 254 nm.

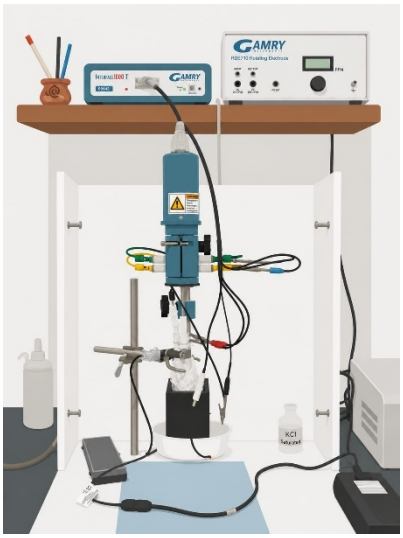


Figura 2. Sistema electroquímico utilizado para realizar las pruebas a los materiales.

Evaluación electroquímica

La actividad electrocatalítica de los materiales se evaluó mediante diferentes técnicas electroquímicas. Inicialmente, se realizaron experimentos de voltametría cíclica (VC) para la limpieza y acondicionamiento de la superficie del electrodo, así como para verificar la estabilidad de la respuesta electroquímica. Posteriormente, se efectuaron barridos a diferentes velocidades de escaneo con el fin de analizar la influencia de este parámetro sobre el comportamiento electroquímico de los materiales. Se analizó la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), utilizando

como potencial de trabajo el potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP). La estabilidad electroquímica de los electrocatalizadores se evaluó mediante cronopotenciometría (CP) durante 3600 s, registrando la variación del potencial con el tiempo bajo condiciones de operación constantes. Finalmente, la actividad hacia la REH se estudió mediante voltametría lineal (VL), realizando mediciones tanto en condiciones de oscuridad, como bajo iluminación para evaluar el efecto fotoelectrocatalítico de los materiales, y en una siguiente prueba también se realizó en atmosfera de N_2.

Discusión de Resultados

En la figura 3a se observan los resultados de voltametría cíclica, en la cual se barre el potencial linealmente entre dos límites para posteriormente invertir el sentido del barrido. Aquí se miden los sitios activos y la capacidad de oxidación/reducción de cada material. Se observa que el catalizador comercial de Pt/C presenta un pico de reducción alrededor de 0.6 V vs ECS. En el caso del material de Ag/TiO_2-NTC, se observa un pico de oxidación a 0.3 V vs ECS relacionado con la oxidación de la plata a oxido de plata (Ag_2O). El material de TiO_2-NTC presenta una respuesta en forma de rectángulo alargado, con una baja intensidad de corriente, sin mostrar picos redox en el rango de análisis de -0.2 V a 1.0 V vs ECS, respuesta característica de un capacitor (Bard & Faulkner, 2001).

En la figura 3 observamos los VC a diferentes velocidades de barrido 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mV s^{-1} de b) Pt/C, c) TiO2-NTC y d) Ag/TiO2-NTC, donde observamos que, al incrementar la velocidad de escaneo, la corriente (eje Y) se desplaza hacia valores más negativos o positivos abriendo el ciclo, manteniendo la forma geométrica general. El material de d) Ag/TiO_2-NTC presentó inestabilidad en la prueba, mostrando saltos en la señal de corriente, lo cual está asociado a un error experimental.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

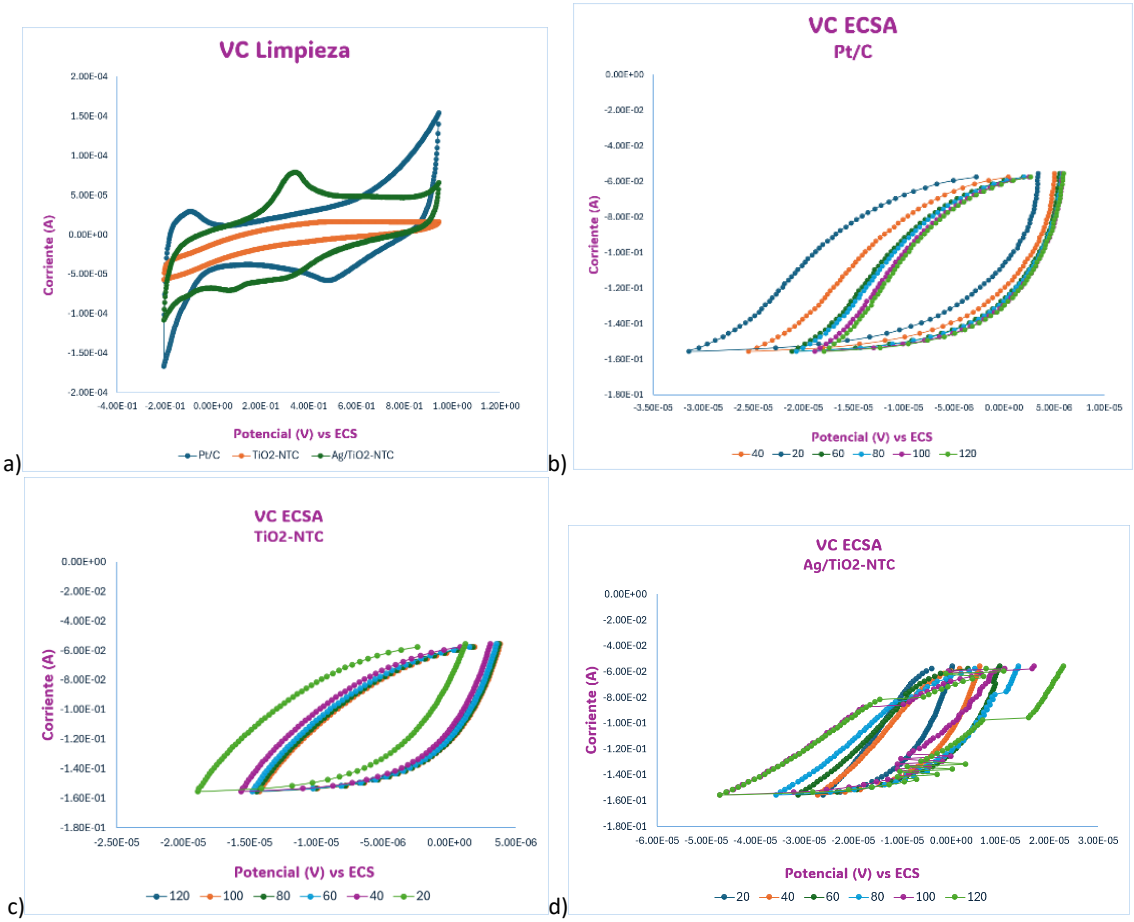


Figura 3. a) Comparativa de VC de Pt/C, TiO_2-NTC y Ag/TiO_2-NTC a 20 mV s^{-1} atm de N_2. Estudio de VC a diferentes velocidades de barrido 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mV s^{-1} para b) Pt/C, c) TiO_2-NTC, d) Ag/TiO_2-NTC.

En la figura 4a, se presentan los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica mediante un diagrama de Nyquist, donde se puede observar que el material TiO_2-NTC genera un semicírculo correspondiente a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), además, presenta una señal relacionada con la transferencia de masa (R_{mt}) asociada a una impedancia tipo Warburg (Z_w), debido al alto porcentaje de TiO_2, el cual, por sí mismo es un material semiconductor con una conductividad eléctrica limitada, pero la incorporación de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MNTC) mejora la conductividad. Sin embargo, es la adición de las nanopartículas de plata (Ag) la que reduce drásticamente la impedancia del sistema, presentando únicamente una señal, relacionada con la transferencia de carga (R_{ct}). La plata actúa como un "puente electrónico" altamente conductor que acelera la cinética de transferencia de electrones desde el electrodo hacia el electrolito, justificando su excelente desempeño catalítico. En el caso del Pt/C, se observa una línea recta, la cual representa un capacitor, el cual no es un componente real de un circuito, ya que es contrario a un resistor, la impedancia de un capacitor depende de la frecuencia, a bajas frecuencias, la resistencia es alta, mientras que a altas frecuencias, la impedancia converge a muy bajos valores, casi cero (Das *et al*., 2025).

La estabilidad operacional a largo plazo es un parámetro crítico para determinar la viabilidad de los materiales en sistemas de conversión de energía. La figura 4b muestra el comportamiento que tienen los materiales evaluados bajo una densidad de corriente constante durante 3600s revela perfiles de potencial altamente diferenciados. El electrodo modificado con Ag/TiO_2-NTC alcanza

ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

un estado de equilibrio estacionario de forma casi instantánea, manteniendo una señal libre de fluctuaciones o decaimientos significativos durante la hora continua de operación. Esta notable estabilidad horizontal confirma que el método de síntesis por sol-gel combinado con impregnación húmeda confiere un anclaje mecánico y químico robusto a las nanoestructuras de plata y carbono, previniendo eficazmente fenómenos indeseables como la lixiviación del metal en el medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) o el desprendimiento físico de la película catalítica provocado por la evolución macroscópica de burbujas de gas.

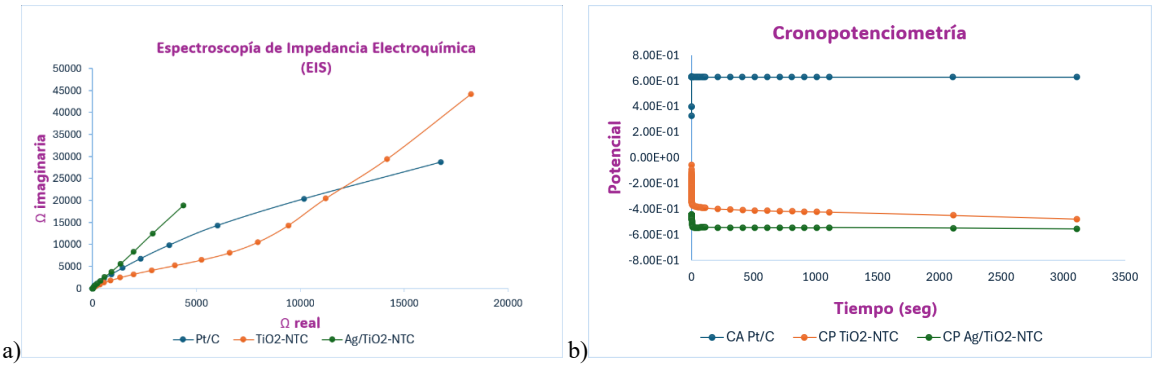


Figura 4. a) EIS y b) Cronopotenciometría del Pt/C, TiO2-NTC, Ag/TiO2-NTC.

La voltametría de barrido lineal (VL) es similar a la VC, pero el potencial se barre únicamente en una dirección. La evaluación final del desempeño catalítico hacia la HER se analizó mediante voltametría de barrido lineal (VL) evaluando, de forma comparativa, el efecto de las condiciones de oscuridad y de irradiación lumínica. Como se aprecia en la Figura 5a, el electrocatalizador comercial Pt/C presenta el menor sobrepotencial de inicio de reacción, corroborando su rol como estándar de referencia, seguido del material de Ag/TiO_2-NTC. No obstante, los materiales nanoestructurados demuestran un efecto fotoactivo al ser expuestos a la fuente de luz, contrario a lo esperado.

En la figura 6b muestra el potencial requerido por cada material para alcanzar una densidad de corriente de j= 20 mA cm^{-2}, tomando en cuenta el área geometría (0.1963 cm^2), observando que el material de Ag/TiO_2-NTC requiere menos potencial respecto al TiO_2-NTC. Como era de esperarse, el catalizador comercial, Pt/C presento la mejor actividad para catalizar la REH.

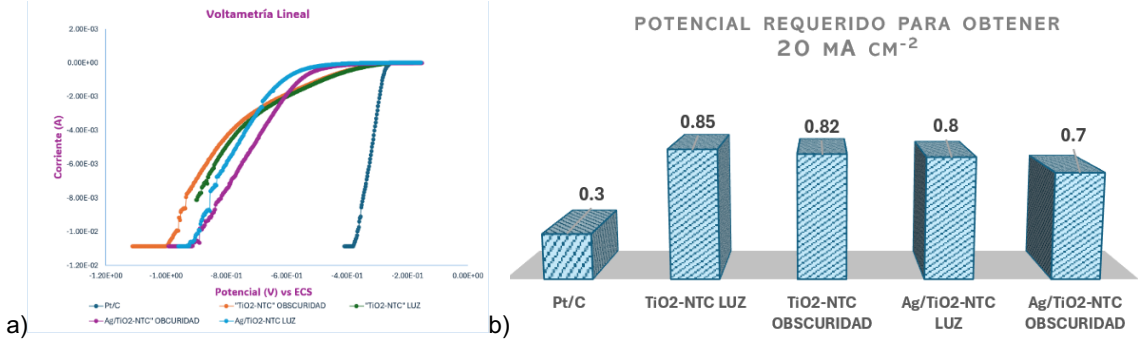


Figura 5. a) Evaluación de la reacción de evolución de hidrógeno con y sin luz y b) potencial requerido para obtener 20 mA cm^{-2}.

Conclusiones

Se determinó con éxito la correlación entre la composición y el desempeño catalítico de los materiales evaluados hacia la reacción de evolución de hidrógeno (HER), estableciendo un orden jerárquico de actividad electrocatalítica, donde el sistema comercial Pt/C exhibió el mayor desempeño, seguido del Ag/TiO_2-NTC y, finalmente, el TiO_2-NTC. A pesar de que el platino se mantiene como el estándar de referencia debido a sus sobrepotenciales mínimos, la incorporación de nanopartículas de plata sobre la matriz semiconductora modificada con nanotubos de carbono demostró ser una alternativa. La plata representa una ventaja crítica debido a su significativamente menor costo económico en comparación con el platino (Pt), lo que permite reducir la dependencia de metales nobles de alta escasez comercial sin comprometer drásticamente la eficiencia global.

La caracterización electroquímica de los materiales de estudio indica que la Ag favorece la respuesta electrocatalítica del soporte TiO_2-NTC para la RRO, disminuye la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y otorga una notable estabilidad operativa a largo plazo (3600 s) bajo condiciones ácidas. Primordialmente, las evaluaciones bajo irradiación lumínica confirmaron un efecto fotoelectrocatalítico del sistema, contrario a lo esperado. Estos hallazgos demuestran que el co-diseño de materiales nanoestructurados metal-semiconductor de bajo costo constituye una ruta competitiva y prometedora para optimizar los procesos de división de agua en tecnologías de energía limpia.

Referencias

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

Chatenet, M., Pollet, B. G., Dekel, D. R., Dionigi, F., Deseure, J., Millet, P., Braatz, R. D., Bazant, M. Z., Eikerling, M., Staffell, I., Balcombre, p., Shao-Horn, Y., & Schäfer, H. (2022). *Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments*. *Chemical Society Reviews, 51*, 4583–4762. https://doi.org/10.1039/D0CS01079K

Das, S., Banerjee, A., Nandi, U., & Ghosh, A. (2025). Critical review on the analysis of electrochemical impedance spectroscopy data. *Journal of Applied Physics,* 38, 125002. https://doi.org/10.1063/5.0275205

Goretti, López de Lara Núñez. (2024). Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados para oxidación de compuestos tóxicos en aguas residuales. Tesis. Maestría en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales, Universidad de Guanajuato.

Liu, F., & Shi, C. (2022). Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for Water Splitting: A Review. *Advanced Science, 9*(18), 2200307.

Luis-Sunga, M., Regent, L., Pastor, E., & García, G. (2020). Non-Precious Metal Graphene-Based Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochem,* 1(2), 75–86. https://doi.org/10.3390/electrochem1020008

Shih, A. J., Monteiro, M. C. O., Dattila, F., *et al.* (2022). Water electrolysis. *Nature Reviews Methods Primers, 2*, 84. https://doi.org/10.1038/s43586-022-00164-0.

Sultana, S., Das, P., *et al.* (2022). Nanostructured materials for the visible-light driven hydrogen evolution by water splitting: A review. *International Journal of Hydrogen Energy, 47*, 17544–17582.

Zhang, Y., Heo, Y.-J., Lee, J.-W., Lee, J.-H., Bajgai, J., Lee, K.-J., & Park, S.-J. (2018). Photocatalytic Hydrogen Evolution via Water Splitting: A Short Review. *Catalysts,* 8(12), 655. https://doi.org/10.3390/catal8120655