

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



***DESARROLLO DE REDES COMPUESTAS POR NANOFIBRAS
DUALES ELECTROHILADAS DE TiO₂ Y CARBÓN, CON
POTENCIAL APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
MICROBIANA***

POR

NORA ALEYDA GARCÍA GÓMEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
**DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
DE MATERIALES**

MONTERREY, N.L.

NOVIEMBRE, 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**DESARROLLO DE REDES COMPUESTAS POR NANOFIBRAS DUALES
ELECTROHILADAS DE TiO₂ Y CARBÓN, CON POTENCIAL APLICACIÓN
EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA**

Ph.D. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Presidente

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

Ph.D. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Ph.D. Boris I. Kharisov

Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), mediante los proyectos SEP-CONACyT 151587 y SENER-CONACyT 150111; y el apoyo económico otorgado a mi persona mediante la beca doctoral. Así mismo se agradece al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICyT) de la UANL, por el apoyo recibido. Adicionalmente se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la UANL por la infraestructura facilitada para realización de este proyecto.

Quiero destacar un profundo agradecimiento al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes, no solo por ser un excelente director de este trabajo, sino más allá de eso por ser un compañero de equipo en este proyecto, que siempre estuvo pendiente de mí y mis necesidades. Además de los invaluable conocimientos científicos transmitidos durante este tiempo, el Dr. Eduardo con su ejemplo de vida me enseñó que es necesario tomar riesgos para alcanzar lo que se quiere; que no se debe sentir miedo cuando se tiene la seguridad del conocimiento; y sobre todo que en este camino se debe preservar el equilibrio entre el crecimiento profesional y el personal.

A mi comité tutorial, por acompañarme en este camino con sus invaluable aportaciones para que este trabajo culminara con éxito, por estar siempre disponibles para resolver cualquier tipo de duda, desde la más sencilla, hasta la más compleja, gracias Dra. Lorena Garza Tovar, Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, al Dr. Boris Kharisov, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y al Dr. Domingo Ixcóatl García Gutiérrez. A todos ellos agradezco que con sus muy particulares ejemplos de vida y de trabajo me enseñaron que para triunfar en el camino de la ciencia hay que trabajar por lo que se quiere, pero jamás ir en contra de sus principios; así involucre tiempo, esfuerzos o sacrificios.

De manera especial quiero agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron de manera desinteresada con la parte científica y técnica de este proyecto: al Dr. Domingo García (CIIDIT) que me adoptó durante todo este tiempo como una alumna más en su grupo de trabajo, y me introdujo en el maravilloso mundo de la microscopia, a la Dra. Selene Sepúlveda (CIIDIT) que compartió desde el principio su equipo, tiempo y conocimientos sobre electrospinning, al Dr. Jesús Infante (CIIDIT), M.C. Luis Jasso Ramos (CIIDIT), M.C. Lina de León (CIIDIT), Dr. Enrique López Cuellar (FIME), M.C. Esaú Nuñez (FIME), Dr. Jacobo Ruíz (FCQ), Dra. Anabel Álvarez (FCQ), Dra. Salomé de la Parra Arciniega (FCQ), Dra. Bertha Vázquez, Dr. Isaías Juárez (FIC), Dr. Miguel Ruíz Gómez (FIC), Ing. Hugo Salas (FCQ), Dra. Bindu Krishnan (FIME), Dra. Ma. Elena Cantú (FCQ), Dr. Juan Villarreal Chiu (FCQ), Dr. Isaías Baldeas Rentería (FCQ), M.C. Fabián Olazarán (FCQ), Dr. Sylvain Jean Bernés Flouriot (FCQ), Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa (FCQ) sin su colaboración este

proyecto no hubiera sido posible. Agradezco al Dr. Hugo Mosqueda por su invaluable asesoría en la parte electroquímica de este proyecto.

Gracias también al Dra. Ma. Teresa Garza González, Dr. Karim Acuña Askar, Dr. Jesús Rodríguez Martínez[†], Dra. Yolanda Garza García por introducirme y guiarme en este camino de la ciencia, jamás olvidaré todos los conocimientos y experiencias compartidas.

Quiero agradecer también a la Dra. Perla Elizondo Martínez, por demostrarme su confianza, pues en cada frase que me dirigía (quizá sin darse cuenta) yo encontraba la fuerza y la seguridad para seguir adelante.

Agradezco a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Materiales II, pues de cada uno aprendí cosas que jamás olvidaré y que además contribuyeron de manera importante para que este camino fuera aún más divertido; Dr. Salvador Ibarra, M.C. Rubi Hernández, M.C. Miguel Velasco, M.C. Ali Huerta, L.Q.I. Nayely Pineda, I.Q. Celene Fragoso, M.C. Victor Gallegos, y L.Q.I. Pablo Martínez, César Escobedo, Aimeé Zamora y todos los alumnos de licenciatura con los que compartí en el Lab. de Materiales II en este tiempo.

Gracias también a todos mis alumnos de estos tres años que me compartieron su energía y entusiasmo. A todos mis amigos por su cariño, comprensión y por siempre alentarme a seguir adelante cuando el camino se torna adverso.

Muy especialmente quiero agradecer a Nelson Federico Garza Montes de Oca, por llegar en el mejor momento y enseñarme que la vida puede ser diferente. Gracias por el amor, la felicidad, la comprensión, el apoyo, las miles de millones de sonrisas y por motivarme a vivir más feliz cada día.

A Nora Aleida Gómez Moya, Hilda Graciela Moya Moya y Anabel García Gómez; mi familia: mi madre, mi abuela y mi hermana; las personas que lloran con mi dolor y ríen con mi felicidad; a las que en muchas ocasiones privé de mi tiempo; les agradezco su infinito amor y todas las oraciones que han llegado como bendiciones a mi corazón.

Dedicada a:

Rodrigo Michel Arias Gracia

Mi hijito de fe

RESUMEN

Nora Aleyda García Gómez

Fecha de Graduación: Noviembre, 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: DESARROLLO DE REDES COMPUESTAS POR NANOFIBRAS DUALES ELECTROHILADAS DE TiO_2 Y CARBÓN, CON POTENCIAL APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

Número de páginas: 164

Candidato para el grado de Doctor en
Ciencias con orientación en Química de los
Materiales

Area de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: Con la intención de contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías para la energía alternativa, en este trabajo se expone un estudio sobre el desarrollo de redes de nanofibras duales de TiO_2 y carbón, cuya composición y metodología de formación son estrategias fundamentales para el desarrollo de biopelículas exoelectrogénicas sobre su superficie, lo que favorece el proceso de bioconversión de un sustrato químico a electricidad en una celda de combustible microbiana. Estos nuevos materiales unidimensionales se obtuvieron mediante la técnica de electrospinning dual, seguido de un proceso de calcinado. La caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM); la composición química y cristalográfica de las redes se determinó por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS), Difracción de Rayos X (XRD) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED); mientras que por Voltametría Cíclica (CV) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó la caracterización electroquímica; por último la aplicación de los materiales como ánodos en una celda de combustible microbiana se evaluó mediante Cronoamperometría.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró diseñar y armar un equipo de electrospinning y al realizar una modificación al spinneret convencional, fue posible obtener nanofibras duales, esta configuración de nanofibras duales de bicomponente asegura un buen contacto entre las nanofibras individuales de TiO_2 -carbón y las nanofibras de carbón, ambas obtenidas en un solo paso de síntesis y de manera *in-situ*, lo cual conlleva a una optimización en el proceso. Las nanofibras duales favorecen los procesos de transferencia de carga, sobre las nanofibras simples; siendo la nanofibra de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ la más efectiva para ese propósito misma que presentó un valor de conductividad electrónica de 4.75×10^{-2} S, además se comprobó la biocompatibilidad de estos nanomateriales con el desarrollo de biopelículas de *Escherichia coli* K12 sobre su superficie y produce densidades de corriente de 17.7 mA/g. Por lo anterior, es posible que este tipo de materiales, como las nanofibras duales de TiO_2 y carbón sean prometedoras para su aplicación como electrodos en dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía, de manera particular en celdas de combustible microbianas, no solo por su morfología nanométrica unidimensional, sino porque se favorece el flujo de los electrones entre los dos materiales a esas dimensiones.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.1 Celdas de Combustible Microbianas.....	4
1.1.2 Mecanismos de transferencia electrónica.....	7
1.1.3 Rendimiento de las Celdas de Combustible Microbianas.....	7
1.2 ANTECEDENTES.....	8
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	18
1.4 HIPÓTESIS.....	19
1.5 OBJETIVOS.....	20
1.5.1 Objetivo General.....	20
1.5.2 Objetivos Específicos.....	20
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1 UBICACIÓN DEL DESARROLLO DEL PROYECTO.....	22

CAPÍTULO	Página
2.2 MATERIALES.....	23
2.2.1 Equipos.....	23
2.2.2 Reactivos.....	23
2.3 MÉTODOS.....	24
2.3.1 Diseño y ensamble del equipo de electrospinning....	24
2.3.2 Síntesis de nanofibras por electrospinning.....	27
2.3.2.1 Soluciones Precursoras.....	28
2.3.2.2 Electrohilado de nanofibras.....	29
2.3.3 Tratamiento térmico.....	30
2.3.4 Análisis térmicos de las nanofibras electrohiladas....	31
2.3.4.1 Análisis Termo Gravimétrico.....	31
2.3.4.2 Análisis Térmico Diferencial.....	32
2.3.4.3 Calorimetría de Barrido Diferencial.....	34
2.3.5 Caracterización estructural por Difracción de rayos X en polvos.....	36
2.3.6 Análisis morfológico, elemental y estructural por microscopia electrónica.....	38
2.3.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo.....	38
2.3.6.2 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	40
2.3.6.3 Espectroscopia de energías dispersivas de Rayos X.....	43
2.3.6.4 Difracción de electrones.....	44
2.3.7 Caracterización electroquímica de las nanofibras.....	45
2.3.7.1 Voltametría Cíclica.....	45
2.3.7.2 Espectroscopia de Impedancia.....	49
2.3.8 Conductividad electrónica.....	53
2.3.8.1 Conductividad con dos puntas	53

CAPÍTULO	Página
2.3.6 Diseño y ensamble de una media celda de combustible microbiana.....	53
2.3.9.1 Cultivo y electroactivación de las células de <i>Eschericha coli</i> K-12.....	56
2.3.9.2 Desarrollo de la biopelícula sobre las nanofibras duales.....	58
2.3.6.3 Celda de Combustible Microbiana.....	62
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL.....	65
3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ELÉCTRICA.....	107
3.3 DESEMPEÑO DEL MATERIAL COMO ÁNODO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA.....	131
4. CONCLUSIONES.....	135
REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS.....	138
APÉNDICES.....	152
APÉNDICE A.....	153
APÉNDICE B.....	153
APÉNDICE C.....	17153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1.	Celda de combustible microbiana.	5
2.	Fotografía del equipo de electrospinning ensamblado para la obtención de nanofibras. a) bombas de infusión con jeringa; b) spinneret; c) placa colectora de aluminio; d) caja de acrílico con soporte para la placa colectora; e) fuente de poder de alto voltaje.	25
3.	Spinnerets diseñados para la obtención de nanofibras sencillas, duales y coaxiales. a) spinneret sencillo; b) spinneret dual; c) spinneret coaxial.	26
4.	Diagrama del arreglo experimental utilizado en el proceso de electrospinning de bicomponente. El incerto corresponde a una micrografía del spinneret doble utilizado en este trabajo.	30
5.	Termogramas para materiales poliméricos. a) termograma convencional de TGA; b) termograma diferencial de TGA.	32
6.	Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos.	36

FIGURA	Página
7. Posibles señales producidas por la interacción del haz de alta energía con la muestra en el microscopio electrónico de barrido.	39
8. Posibles señales transmitidas por la interacción del haz de alta energía con la muestra en el microscopio electrónico de transmisión.	41
9. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.	46
10. Electrodo utilizados para las pruebas electroquímicas. a) Sistema de tres electrodos, el electrodo de trabajo son las nanofibras calcinadas. b) micrografía de las nanofibras calcinadas encapsuladas en una rejilla de acero inoxidable.	48
11. Respuesta de la corriente sinusoidal en un sistema lineal.	50
12. Diagrama de Nyquist.	52
13. Celda de electroactivación para <i>Escherichia coli</i> K-12.	58
14. Formación de biopelículas en soportes fijos.	60
15. Nanofibras en contacto con una suspensión de <i>E. coli</i> K12 electroactivadas.	62
16. Micrografías de los spinnerets y las arquitecturas de las nanofibras electrohiladas que se produjeron después de un tratamiento térmico particular. a) spinneret para nanofibras sencillas; b) spinneret para nanofibras duales; c) spinneret para nanofibras núcleo-coraza.	67
17. Micrografías obtenidas por FESEM de las nanofibras tal y como fueron electrohiladas. a) nanofibras sencillas de $Ti(O_iPr)_4$ -PVP; b) nanofibras sencillas de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP; c) nanofibras núcleo-coraza de PAN($Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP) d) nanofibras duales de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN a 13 kX, e) nanofibras duales de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN a 40 kX, f) nanofibras duales de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN a 100 kX.	70

FIGURA	Página
18. Termogramas de TGA para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N ₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PVP; b) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP; c) duales de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP(PAN).	72
19. Termogramas de DTA para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N ₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PVP; b) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP; c) duales de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP(PAN).	74
20. Termogramas de DSC para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N ₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PVP; b) sencillas de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP; c) duales de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(O _i Pr) ₄ -PANI-PVP(PAN).	75
21. Patrones de difracción de rayos X de nanofibras duales obtenidas por un proceso de electrospinning y calentadas a diferentes temperaturas. a) a 425 °C sin tratamiento previo de hidrólisis; b) a 425 °C; c) a 550 °C; d) a 700 °C y e) a 1000 °C.	80
22. Estructura molecular del poliacrilonitrilo (PAN).	83
23. Estructura estabilizada de PAN, tipo escalera.	84
24. Reacciones de estabilización de PAN. a) deshidrogenación; b) ciclación.	86
25. Cambios en la estructura de PAN, después del proceso de carbonización.	87
26. Micrografías de las nanofibras tal y como fueron electrohiladas obtenidas por FESEM. a) nanofibras sencillas de TiO ₂ -C _(PVP) ; b) nanofibras sencillas de TiO ₂ -C _(PANI) -C _(PVP) ; c) nanofibras duales de TiO ₂ -C _(PANI+PVP) /C _(PAN) a 40 kX, adquirida con un detector <i>Everhart-Thornley</i> (ETD); d) nanofibras duales a 120 kX, adquirida con un detector <i>Everhart-Thornley</i> (ETD); e) nanofibras duales a 250 kX y adquirida con un detector <i>Through Lens</i> (TLD).	90

27. Espectros de energías dispersivas de rayos X par alas nanofibras sencillas después del proceso de carbonización. a) nanofibra sencilla de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PVP})}$; b) Nanofibra sencilla de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})}$. Incertos: micrografías de las nanofibras correspondientes obtenidas por FESEM. 93
28. Microanálisis de nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})}/\text{C}_{(\text{PAN})}$. a) Espectro de EDXS par alas nanofibras duales; b) Imagen de FESEM del área analizada por EDXS. c) Perfil de concentración lineal detallado de las nanofibras duales. 94
29. Micrografías de las nanofibras calcinadas. a) nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2\text{-C}$; b) nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$. 96
30. a) micrografía para las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-carbón/carbón}$ después del proceso de carbonización a $500\text{ }^\circ\text{C}$ obtenida por TEM en Bright-field; b) y c) micrografías de HRTEM de las posiciones marcadas de la nanofibra dual, con sus correspondientes patrones de SAED, d) y e) imágenes de HRTEM de los nanocristales de TiO_2 en las fases anatasa y rutilo respectivamente. 98
31. a) Micrografía HAADF-STEM de nanofibras dual de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C/C}$ calcinada hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$; b) Perfil de escaneo lineal de EDXS mostrando la variación en composición a través de la línea roja sobre la muestra de la imagen HAADF-STEM. 101
32. Imágenes de fragmentos de las fibras individuales que conforman las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h en atmósfera inerte. a) y b) nanofibra individual de TiO_2 embebida en una matriz de carbón. c) nanofibra individual de carbón; d) patrón de SAED de la nanofibra individual de TiO_2 . 103
33. a)-c) Imágenes de fragmentos de fibras individuales de carbón proveniente de las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ con catalizador Fe^{2+} calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h en atmósfera inerte. d) patrón de SAED de la nanofibra individual de carbón. 104

FIGURA	Página
34. Micrografía obtenida por SEM de la sinterización de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ en presencia de un catalizador de Fe^{2+} después del proceso térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h en atmósfera inerte.	106
35. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$ en K_2PO_4 0.5 M a diferentes velocidades de barrido.	110
36. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa+rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$ en K_2PO_4 0.5 M a diferentes velocidades de barrido.	110
37. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ en K_2PO_4 0.5 M a diferentes velocidades de barrido	111
38. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ en K_2PO_4 0.5 M a diferentes velocidades de barrido.	111
39. Gráfico de Nyquist representando la impedancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&Rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$, $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ y $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{Grafítico})}$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.	115
40. Gráfico de Bode para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&Rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$, $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ y $\text{TiO}_2(\text{Rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{Grafítico})}$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.	116
41. Gráfico de Nyquist representando la admitancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$, $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ y $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.	121

FIGURA	Página
42. Gráfico de Nyquist representando la admitancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $C_{(semi-grafito)}$, y duales de $TiO_2(rutilo)-C_{(semi-grafito)}/C_{(grafito)}$; E_{AUX} : Pt(s); y E_{REF} : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.	124
43. Estructura de bandas para Grafito y TiO_2 aislados uno del otro.	128
44. Estructura de bandas para Grafito y TiO_2 unidos.	130
45. Cronoamperogramas para la electroactivación de las células de <i>E. coli</i> K12	132
46. Micrografías obtenidas por SEM de la biopelícula de <i>E. coli</i> K12 electroactivada, 3ra. Generación, sobre redes de nanofibras duales de $TiO_2(rutilo)-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$.	133
47. Curva cronoamperométrica de la generación biocatalítica de corriente usando nanofibras duales de $TiO_2(rutilo)-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$ como ánodo.	134

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
I. TÉCNICAS PARA OBTENER NANOFIBRAS Y SU COMPARACIÓN	15
II. ORÍGENES DE EFECTOS EXOTÉRMICOS Y ENDOTÉRMICOS	33
III. EVENTOS ENCONTRADOS EN LAS CURVAS DE DTA PARA TODAS LAS NANOFIBRAS ELECTROHILADAS	77
IV. CONDICIONES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO Y LAS FASES CRISTALINAS OBTENIDAS EN LAS NANOFIBRAS DUALES	81
V. DIÁMETRO DE LAS NANOFIBRAS ELECTROHILADAS Y CALCINADAS	91
VI. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO SEMI-CUANTITATIVO DE LAS NANOFIBRAS SENCILLAS OBTENIDO POR EDXS	92
VII. DISTANCIAS INTERPLANARES Y FAMILIAS DE PLANOS ATÓMICOS DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFITO CONENIDO EN LAS NANOFIBRAS DUALES DE $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ catalizadas con Fe^{2+}	105

TABLA	Página
VIII. CIRCUITOS EQUIVALENTES PROPUESTOS PARA LAS NANOFIBRAS ELECTROHILADAS Y EVALUADAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	119
IX. RESISTENCIA DEL ELECTROLITO	120
X. CONDUCTIVIDAD DE LAS NANOFIBRAS a 25°C	122

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad más de 7 mil millones de personas habitamos nuestro planeta, y para el 2050 se proyectan 9.4 mil millones de personas¹. El acelerado desarrollo industrial y económico mundial se ha sostenido gracias a los combustibles fósiles, sin embargo en un futuro muy cercano estaremos sufriendo las graves consecuencias de la sobreexplotación de fuentes de energía no renovables y los problemas de contaminación que derivan de su uso, resultando insostenible nuestro desarrollo de esta manera por tiempo indefinido. Para cubrir las demandas en materia de energía de nuestra

sociedad, será necesario desarrollar tecnologías alternas que nos permitan obtener beneficios energéticos sin comprometer la calidad de nuestro futuro.

Las Celdas de Combustible Microbianas (MFC's, por sus siglas en inglés) representan el más reciente enfoque tecnológico para la generación de energía a partir de la oxidación de la materia orgánica e inorgánica, mediante la acción catalítica de microorganismos.

Las MFC's son significativamente diferentes a las celdas de combustible convencionales², estas últimas requieren de catalizadores metálicos para promover la oxidación del combustible que típicamente es hidrógeno o metanol, lo que deriva en un proceso costoso, en relación con las celdas microbianas en donde se utilizan microorganismos que catalizan de manera natural la oxidación de los combustibles, que pueden ser compuestos orgánicos, como desechos domésticos.

Otra importante diferencia radica en la temperatura de funcionamiento, mientras las celdas convencionales necesitan altas temperaturas para operar; en tanto que, las microbianas trabajan de manera óptima a temperatura ambiente, sin embargo no están limitados a rangos estrechos de temperatura, pues podrían trabajar a temperaturas diferentes a la ambiental, mientras la vida microbiana sea posible.

Las celdas convencionales pueden resultar explosivas y comúnmente sus rendimientos disminuyen debido a procesos de envenenamiento del catalizador, por lo que constantemente deben ser purificados; por otro lado las celdas microbianas tienen la capacidad de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos que a menudo son económicos, y de fácil disponibilidad, como residuos domésticos, materia orgánica de suelos y sedimentos que resultan inofensivos.

Las MFC's ofrecen la posibilidad de extraer alrededor del 90% de los electrones de los compuestos orgánicos y pueden ser auto-sostenibles y auto-regenerables. Posteriormente, los microorganismos liberan los electrones de sus células y los transfieren a los electrodos (ánodo) de la celda.

El desarrollo de sistemas que involucran bacterias para producir electricidad representan métodos innovadores para la producción de bioenergía. Son tecnologías económicas y sencillas, debido a que cualquier materia orgánica biodegradable se puede utilizar en una MFC. Si la materia orgánica representa un riesgo ambiental, con esta novedosa tecnología es posible oxidarla a una especie inócua; de esta forma no solo resolvemos el problema energético, sino también el del manejo sustentable de residuos³.

A pesar de que a la fecha no se ha elucidado por completo el mecanismo por el cual algunas células microbianas pueden liberar los electrones, está bien evidenciada su capacidad para hacerlo; sin embargo, uno de los mayores retos

a superar para mejorar el rendimiento de estos dispositivos electroquímicos radica en la naturaleza del electrodo anódico, debido a que tiene un rol fundamental en la transferencia electrónica dentro de la MFC.

Lo anterior nos motivó a el desarrollo de este proyecto de investigación, y enseguida se profundizará en algunos aspectos relevantes sobre esta área del conocimiento científico

1.1.1 Celdas de Combustible Microbianas

Las celdas de combustible microbianas son dispositivos electroquímicos, los cuales convierten la materia orgánica en energía, en forma de electricidad o hidrógeno y para este propósito utilizan microorganismos como catalizadores^{4,5}. Generalmente el proceso de generación de electricidad está acompañado de la biodegradación de un compuesto orgánico o de aguas de desecho⁶.

En la figura 1, se presenta un diagrama de una MFC típica. Este dispositivo está compuesto por dos cámaras, una anódica y otra catódica, divididas entre sí, por una membrana de intercambio protónico. Típicamente la cámara anódica es mantenida en condiciones anaerobias, mientras que la cámara catódica debe estar expuesta al aire. Como ya se mencionó anteriormente los microorganismos exoelectrógenos oxidan la materia orgánica produciendo energía celular mediante moléculas de adenosín trifosfato (ATP) y electrones que viajan a través de una serie de enzimas respiratorias y logran

salir de la célula. Enseguida estos electrones son transferidos hacia el ánodo y posteriormente fluyen hacia el cátodo como resultado del potencial electroquímico que se genera entre el proceso de respiración enzimático y el aceptor de electrones. El flujo de electrones de la cámara anódica a la cámara catódica se lleva a cabo a través de una conexión eléctrica externa que comúnmente puede ser un resistor, una batería, o algún otro dispositivo eléctrico. Para conservar la electroneutralidad del sistema, la transferencia de electrones del ánodo al cátodo debe ir acompañada de un número igual de protones entre estos dos electrodos a través de la membrana de intercambio protónico. Por último la combinación de protones con oxígeno en la cámara catódica produce agua⁷.

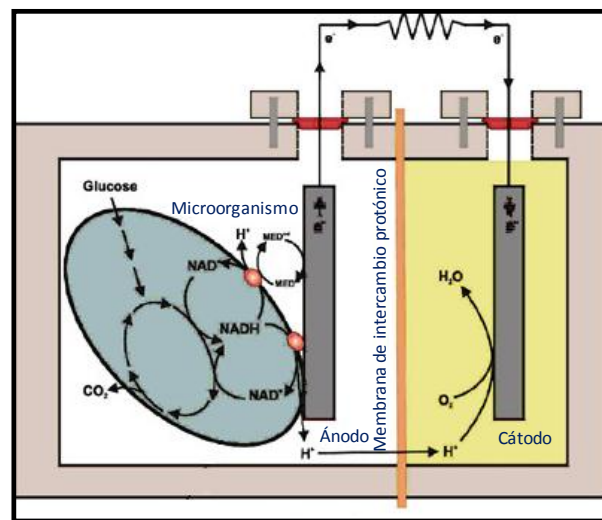


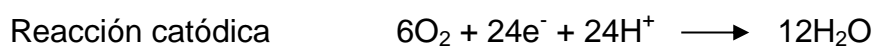
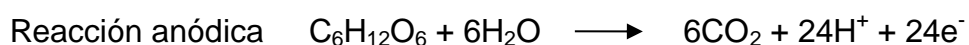
Figura 1. Celda de combustible microbiana⁸.

Los electrones y los protones son excretados por los microorganismos gracias a un proceso metabólico desasimilativo de la oxidación de los sustratos

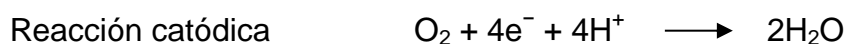
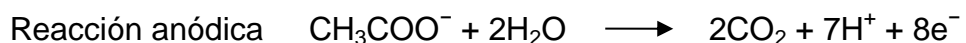
orgánicos⁹; es decir, en este proceso el producto reducido por el microorganismo dentro de su célula es excretado al ambiente del mismo microorganismo, y es lo opuesto a un proceso metabólico nutricional o asimilativo.

Es importante mencionar que a pesar de que el CO₂ se obtiene como producto de la oxidación del sustrato en la cámara anódica, no hay emisión neta de éste, debido a que la biomasa lo vuelve a consumir como su fuente de carbono, pues originalmente lo tomaría de la atmósfera mediante un proceso fotosintético.

Las reacciones que ocurren en una MFC que utiliza glucosa como sustrato son las siguientes:



Las reacciones que ocurren en una MFC que utiliza acetato como sustrato son las siguientes:



Una vez que se han liberado los electrones en la cámara anódica estos deben ser transferidos hacia el electrodo anódico, por lo que en este caso el electrodo juega el papel de un aceptor de electrones extracelular.

1.1.2 Mecanismos de Transferencia Electrónica

En 1911, el botánico Inglés Potter descubrió que las bacterias podían generar corriente, sin embargo en esa época la comunidad científica no tomó importancia de tal descubrimiento, sino hasta la década de los 80's cuando se encontró que los mediadores de electrones contribuyeron sustancialmente con la potencia de salida de una MFC.

Se considera que el gran avance en esta materia se produjo a mediados de los 90's con el descubrimiento de los microorganismos con capacidad de transferir electrones directamente al ánodo, sin necesidad de utilizar mediadores electrónicos^{10,11}.

1.1.3 Rendimiento de las Celdas de Combustible Microbianas

Como se ha mencionado, la tecnología de las MFC es aún muy reciente, incluso la ciencia del mecanismo de transferencia electrónica del microorganismo al electrodo está en etapa de investigación¹². El motivo principal por el cual estos dispositivos no son una realidad comercial en la actualidad, es debido a sus bajos rendimientos de potencia y esto está en función de la tasa de transferencia de electrones de los microorganismos al ánodo, la resistencia del circuito y la transferencia de masa de protones en el líquido, entre otros factores¹³.

Las características del electrodo como su composición y morfología impactan en la formación de la biopelícula, la transferencia electrónica, la resistencia del sistema y la velocidad de reacción en la superficie del electrodo. Además debido a que los electrodos son los principales componentes en una MFC, determinan el precio de estos dispositivos, e influyen en el costo final del tratamiento de aguas residuales.

1.2 ANTECEDENTES

Como se ha discutido con anterioridad, de manera particular el ánodo se relaciona con el crecimiento de las biopelículas sobre su superficie y determina el potencial redox final de los microorganismos debido al flujo de electrones, por lo que es un elemento muy importante en las MFC, debido a su participación directa en el proceso de conversión bio-catalítica de un sustrato en electricidad.

En el 2005 Rabaely, K. y Verstraete, W., describieron la participación del ánodo en el metabolismo de los microorganismos y reportaron que al aumentar la corriente de la MFC, se produce un decremento en el potencial del ánodo, de esta manera los microorganismos se ven forzados a entregar los electrones

provenientes de la oxidación de sustratos reducidos¹⁴. Por lo tanto se sabe que el ánodo influye en el metabolismo oxidativo del sustrato.

Es por esto que a principios del año 2010, Sun, J.J. *et al.*, en concordancia con otros grupos de investigación, reportaron que el material del cual está constituido el ánodo y su estructura puede afectar directamente el desarrollo de los microorganismos, la oxidación del sustrato y la transferencia de electrones, por la resistencia interna que limita el desempeño de una MFC¹⁵; por lo que algunos investigadores en el mundo han trabajado con el objetivo de encontrar las características que generen una eficiencia óptima del material anódico en un dispositivo de este tipo. En el 2007, Logan, B.E. *et al.* describieron las características que debe tener el material anódico y son las siguientes: debe presentar una alta conductividad eléctrica, también debe contar con una gran área superficial, debe tener una buena compatibilidad biológica y por último debe ser estable químicamente frente a la solución de la cámara anódica¹⁶.

Debido al hecho que el electrodo juega un papel fundamental en el desempeño de la celda de combustible, es muy importante la selección y el desarrollo de los materiales y su morfología, estos factores cobran importancia por el impacto que tienen en la optimización y la promoción de la eficiencia de la MFC.

A continuación se presentarán algunas aportaciones importantes acerca de la obtención de materiales como TiO₂, PANI, carbón en diferentes formas y

algunas combinaciones de estos, así como su aplicación o potencial aplicación en dispositivos electrónicos.

El TiO_2 , cuenta con propiedades eléctricas interesantes, debido a que los sitios vacantes de oxígeno que se encuentran en su estructura cristalina, le permiten actuar como un semiconductor eléctrico, tal como lo ha descrito recientemente Erald, S. *et al.*, en el 2010¹⁵; también se sabe que el TiO_2 es un material químicamente estable y biocompatible de acuerdo a lo reportado por Jha, A.K., *et al.*, en el 2009¹⁷. Por todo lo mencionado anteriormente, el TiO_2 puede ser empleado como ánodo, tal como lo reportaron en el 2010 Choi, M.G. *et al.*¹⁸, quienes emplearon nanotubos de TiO_2 como ánodo en una batería de ion-litio.

En el 2008, Quiao, Y. *et al.* utilizando un ánodo compuesto por TiO_2/PANI , obtenido a través de un proceso combinado de sol-gel e hidrotérmico obtuvieron una red nanoestructurada con distribución uniforme de nanoporos y una alta área superficial compuesta por TiO_2 y PANI; en donde las células de *E. coli* formaron una biopelícula y desarrollaron estructuras tipo cabello llamadas pilis. Con este acontecimiento queda demostrado que la combinación de TiO_2 con PANI resulta un excelente anfitrión para el desarrollo de biopelículas exoelectrogénicas; así mismo concluyeron que la superficie rugosa del material anódico favorece el desarrollo de pilis en la biopelícula y estos contribuyen a la transferencia electrónica extracelular hacia la superficie del ánodo durante la reacción electroquímica, con una densidad de potencia de 1495 mW/m^2 ¹⁹.

Por otra parte, es importante mencionar que el carbón en algunas de sus diferentes formas ha sido ampliamente utilizado como electrodo; Logan, B.E. *et al.* en el 2006²⁰, atribuyeron esto a su alta versatilidad, precio económico y su fácil manejo, además de sus interesantes características eléctricas y morfológicas.

En el 2009, Zhou, Z. *et al.*, reportaron el desarrollo de nanofibras carbonáceas a partir de poliacrilonitrilo (PAN) electrohilado, estabilizado bajo estrés mecánico y carbonizado desde 1000 °C hasta 2200 °C, obteniendo materiales con una conductividad eléctrica de 180 Scm⁻¹ y 840 Scm⁻¹ respectivamente; las altas temperaturas de carbonización mejoran el contacto entre las fibras de la red y favorecen la grafitización²¹.

En los últimos años, el sistema de TiO₂-Carbón ha sido el centro de atención de muchas investigaciones, debido a su potencial aplicación como sensor de gas, electrodo en baterías de ion litio, en celdas de combustible, entre otros. La combinación de titanio con carbón, también mejora la conductividad eléctrica del material anódico en una MFC de acuerdo a lo reportado por Zhu, N. *et al.* en el 2010²², quienes mejoraron la conductividad del Li₄Ti₅O₁₂ con grafeno en una batería de ion litio.

En el año 2008, Aryal, S. *et al.* lograron obtener nanofibras electrohiladas de TiO₂ con nanotubos de carbono, con este estudio encontraron que los

nanotubos de carbono mejoran las propiedades catalíticas de TiO_2 , al proveer un camino para la transferencia de electrones²³.

Nagamine, *et al.* en el 2011, desarrollaron nanofibras de C/ TiO_2 mediante sol-gel interfacial, para su aplicación en Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes, utilizando alcohol polivinílico (PVA) como precursor del carbón, con un bajo grado de grafitización. La conductividad eléctrica de este compuesto fue 4 órdenes de magnitud mayor comparado contra las nanofibras huecas de TiO_2 , debido a que los núcleos de carbón transportan los electrones dentro de las nanofibras de TiO_2 ²⁴. La incorporación de materiales de carbono en TiO_2 aumenta la eficiencia de los dispositivos fotocatalíticos, porque el carbono actúa como una trampa de electrones y promueve la separación electrón-hueco, minimizando la recombinación de cargas y mejorando la conductividad del TiO_2 , según lo reportado por Liang, Y. *et al.* en el 2010²⁵.

Otro tipo de materiales que han llamado la atención recientemente son los polímeros conductores; la polianilina (PANI) es uno de ellos y tiene potenciales aplicaciones, por ser altamente estable, de fácil preparación, y con propiedades redox comparadas con otros polímeros conductores²⁶.

Las sorprendentes propiedades electrónicas de PANI, como la conductividad eléctrica, el bajo potencial de ionización y la alta afinidad electrónica están asociadas con los electrones π que se conjugan en el sistema

alternándose entre los enlaces dobles y triples de la cadena polimérica principal²⁷.

En el 2007, Blenda-Martínez, M.J. *et al.* demostraron que PANI obtenida por polimerización química, tiene la capacidad de aumentar la porosidad de los materiales carbonáceos, debido a que la anilina reacciona con los grupos oxígeno de la superficie del carbono, produciendo importantes cambios en la porosidad del material, de tal manera que adiciones de 6% de PANI pueden producir un aumento en la capacitancia de alrededor de 20% del carbón activado (125 a 148 F/g)²⁸.

En el 2007, Quiao, Y. *et al.* encontraron que la adición de nanotubos de carbón a las películas de PANI obtenidas por oxidación química, produce un incremento en el área superficial del electrodo ($50.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Así mismo esta combinación de materiales mejora la capacidad para la transferencia de carga, lo cual conlleva a un incremento considerable en la actividad electroquímica en la reacción anódica en una MFC, que alcanzó una densidad de potencia de 42 mWm^{-2} , utilizando células de *E. coli* como biocatalizador²⁹.

En el 2011, Neubert, *et al.* prepararon una membrana fibrosa mediante una combinación de métodos de electrospinning y electrospray, y demostraron su eficiencia como fotocatalizador en la degradación del 2-cloroetilfenilsulfuro (CEPS) bajo radiación UV, con respecto al TiO_2 y PANI-PEO de manera individual. También reportaron que el éxito fotocatalítico respondió a la

homogeneidad de la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en la membrana, debido a la naturaleza conductora de polianilina y óxido de polietileno (PANI-PEO) que las atrajo³⁰.

La morfología del ánodo es otro factor clave a considerar, pues ésta es capaz de eficientizar el flujo de electrones en una MFC. Se ha encontrado que la optimización de estructuras porosas en el electrodo con altas áreas superficiales específicas incrementa la densidad de potencia en las celdas, puesto que soportará una mayor cantidad de microorganismos exoelectrogénicos³¹. Por lo que es necesario encontrar la manera de obtener estructuras con una amplia área superficial, además de las características mencionadas anteriormente.

En los últimos años los materiales nanoestructurados unidimensionales como las nanofibras, han atraído una gran atención por las geometrías que los distinguen, especialmente su alta relación longitud/diámetro y sus novedosas propiedades físicas y químicas responsables de sus potenciales aplicaciones como electrodos en una amplia variedad de dispositivos diseñados para la conversión y almacenamiento de energía^{32,33,34}.

Adicionalmente es importante recordar que las propiedades físicas de los materiales se pueden incrementar con la disminución del tamaño de partícula a escala nanométrica según lo descrito por Chaudhari, G.N. *et al.* en el 2006³⁵; por lo que es necesario considerar el método para la obtención del mismo. Los

materiales unidimensionales como las nanofibras pueden ser sintetizadas por diferentes vías, tal y como se indica en la tabla I.

En la tabla I es posible analizar la manera en la que el uso de la técnica de electrospinning para el desarrollo de fibras conlleva a una serie de ventajas sobre los otros métodos; esta técnica es versátil y sencilla para la obtención de fibras continuas con diámetros nano y micrométricos, de acuerdo a lo reportado por Teo, W.E. y Ramakrishna, S., en el 2006^{36,37,38}.

TABLA I.
TÉCNICAS PARA OBTENER NANOFIBRAS Y SU COMPARACIÓN³⁹

Método	Avances tecnológicos	Facilidad para Escalamiento	Reproducibilidad	Factibilidad	Control de la dimensión
Estirado (Drawing)	Laboratorio	No	Si	Si	No
Síntesis con plantillas	Laboratorio	No	Si	Si	Si
Separación de fases	Laboratorio	No	Si	Si	No
Auto-ensamblaje	Laboratorio	No	Si	No	No
Electrospinning	Laboratorio - Industrial	Si	Si	Si	Si

Una ventaja atractiva de obtener nanofibras y nanohilos es que tienen una relación área superficial/volumen muy alta, incluso es miles de veces más alta que el cabello humano. Otra ventaja del electrospinning sobre el resto de las

técnicas por las cuales se pueden obtener nanohilos, es que se pueden obtener in-situ, lo cual favorece su aplicación en producciones a gran escala. La versatilidad de esta técnica se atribuye a que con ella es posible obtener nanofibras de muchos tipos de materiales, como polímeros, compósitos, semiconductores y cerámicos.

Utilizando la técnica de electrospinning Ji, L. *et al.* en el 2010 fabricaron nanofibras de carbón a partir del electrohilado de polímeros⁴⁰, al igual que Kurban, Z *et al.* y Prilutsky, S. *et al.* en ese mismo año; todos siguieron un proceso de carbonización posterior, y obtuvieron nanofibras extremadamente largas, con alta área superficial y estructura porosa, también reportaron que el diámetro de las nanofibras disminuye después del proceso de carbonización, mientras que el área superficial aumenta.^{41,42} También hay registros de la obtención de nanofibras de TiO₂ por la técnica de electrospinning, como los reportados por Reddy, M.B. *et al.* y Tang, H. *et al.*, ambos en el 2010^{43,44}.

En el 2008 Greiner, A. y Wendorff, J.H. reportaron que las fibras electrohiladas que se disponen de manera aleatoria sobre el sustrato colector metálico forman redes tridimensionales con efecto coalescente, y estos puntos de contacto entre ellas proveen un camino para la transferencia electrónica en nanofibras de carbono; por lo tanto están directamente relacionados con el aumento o disminución de la conductividad⁴⁵.

Diseños específicos de nanofibras duales podrían contribuir a mejorar estos puntos de interconexión coalescentes que acabamos de mencionar y esto cobraría aún mayor importancia si las nanofibras individuales que conforman las nanofibras duales tuvieran diferente composición química y distintas propiedades eléctricas, entonces se aumentaría el contacto entre ambas. Estudios publicados por Liu, Z. *et al.* en el 2007 han demostrado que se pueden obtener nanofibras duales al hacer una modificación a la técnica de electrospinning, esto consiste en utilizar dos jeringas conteniendo una solución distinta en cada una de ellas, y accionar su expulsión de manera simultánea. Las nanofibras duales obtenidas se distinguen por presentar algunas ventajas que han sido probadas en fotocátalisis como: 1) Una máxima exposición de ambas nanofibras en la superficie, lo cual reduce la recombinación de pares electrón-hueco, comúnmente presentados en sistemas de bicomponentes, por lo tanto incrementa la eficiencia cuántica del sistema; 2) Altas áreas superficiales, que permiten el incremento de la adsorción de compuestos durante la reacción fotocatalítica y 3) Presentan una morfología que favorece la recuperación del material, para utilizarlo en varias ocasiones⁴⁶.

Estas características antes mencionadas, también podrían favorecer en gran medida a las nanofibras con aplicaciones como material anódico, en MFC's, al aumentar los puntos de contacto entre ellas, y por lo tanto la conductividad, como lo demostraron Niu, H. *et al.*, en el 2011 al mejorar las propiedades capacitivas de las nanofibras carbonizadas de polivinilpirrolidona y poliacrilonitrilo (PVP/PAN) electrohiladas lado a lado⁴⁷.

Diversos estudios se han enfocado en la obtención de nanofibras de TiO_2 y de carbón, e incluso hasta de polímeros conductores por la técnica de electrospinning^{48,49,50}, sin embargo, no existen reportes en la literatura hasta el momento que nos hablen sobre la obtención de redes compuestas por nanofibras duales de TiO_2 -Carbón/Carbón obtenidas por electrospinning, también es importante destacar que este sistema tampoco ha sido probado como material anódico en MFC's, por lo que nuestro grupo de investigación se interesó en abordar este tema con el fin de obtener resultados que reditúen en conocimiento científico de interés.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Sin duda como un método práctico la producción de energía utilizando MFC's es bastante nuevo y por lo tanto hay relativamente pocos reportes enfocados al uso de materiales que impacten en su desempeño.

Para sorpresa de muchos científicos, se ha reportado que el desempeño de las MFC's depende más de su arquitectura que de los microorganismos que se utilicen; específicamente se conoce que el desempeño de los electrodos en una MFC es un factor esencial que se debe considerar para asegurar un alto

rendimiento de la misma, por lo que algunos investigadores se han enfocado en realizar modificaciones al cátodo^{51,52,53,54}, mientras que pocos estudios revelan estrategias de optimización para mejorar el desempeño del ánodo, a pesar de que éste juega un papel muy importante, limitando la producción de energía en una MFC.

Por lo anterior, es necesario desarrollar materiales anódicos que optimicen el desarrollo de biopelículas exoelectrogénicas sobre su superficie, para eficientizar la conversión de energía de un sustrato bio-convertible en electricidad, al favorecer el flujo electrónico en una MFC.

1.4 HIPÓTESIS

Las redes compuestas por nanofibras duales de TiO₂-Carbón/Carbón obtenidas por la técnica de electrospinning, tendrán las características necesarias para ser aplicadas como material anódico en una celda de combustible microbiana de intercambio protónico.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar las redes compuestas por nanofibras duales de TiO_2 -Carbón/Carbón obtenidas por la técnica de electrospinning, y evaluar su desempeño como ánodo en una celda de combustible microbiana de intercambio protónico.

1.5.2 Objetivos Específicos

Diseñar y ensamblar un equipo de electrospinning con salida sencilla y dual y núcleo-coraza.

Determinar las condiciones óptimas de síntesis para las redes compuestas por nanofibras duales de TiO_2 -Carbón/Carbón por la técnica de electrospinning.

Determinar la estabilidad térmica de las redes compuestas por nanofibras duales, mediante el Análisis Termo Gravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

Caracterizar morfológicamente y estructuralmente las redes compuestas por nanofibras duales, por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM).

Determinar la composición química y cristalográfica de las redes por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS), Difracción de Rayos X de polvos (XRD) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED).

Caracterizar electroquímicamente las redes compuestas por nanofibras duales mediante Voltametría Cíclica (CV) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Diseñar y ensamblar una media celda de combustible microbiana de intercambio protónico.

Evaluar el desempeño de las redes compuestas por nanofibras duales de TiO₂-Carbón/Carbón como ánodo en una media celda de combustible microbiana.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 UBICACIÓN DEL DESARROLLO DEL PROYECTO

La realización de este proyecto de tesis, se llevó a cabo en diversas instalaciones de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), principalmente en el Laboratorio de Materiales II, de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), de esta Institución.

También participaron en la parte experimental de este proyecto de investigación: Laboratorio de Biotecnología, FCQ, UANL; Laboratorio de Ingeniería Genómica y Molecular, FCQ, UANL y Laboratorio de Microscopía Electrónica, CIIDIT, UANL.

El equipo y los reactivos utilizados, así como también los detalles e importancia de todos los procedimientos analíticos y experimentales empleados en este estudio son descritos en esta sección, con la finalidad de definir claramente los parámetros utilizados y los propósitos que se persiguieron en cada etapa.

2.2 MATERIALES

2.2.1 Equipos

Todos los equipos utilizados para el desarrollo de este proyecto así como sus modelos y marcas son especificados en la sección de Métodos

2.2.2 Reactivos

Todos los reactivos utilizados para el desarrollo de este proyecto son claramente especificados en la sección de Métodos, así como la información de su pureza y sus marcas. Es importante mencionar que los reactivos se usaron sin purificación previa.

2.3 MÉTODOS

2.3.1 Diseño y ensamble del equipo de Electrospinning

Para el diseño del equipo de electrospinning, nos respaldamos en lo reportado en la literatura^{55,56,57,58,59,60,61}. Para la construcción del equipo que se muestra en la figura 2, utilizamos lo siguiente:

- Fuente de poder de alto voltaje ES100P-20W/DAM, Gamma High Voltage Research Inc., FL, USA, con un rango de voltaje de 0 - 100 KV, corriente máxima de 200 μ A y 20 W.
- Bombas de infusión para jeringa KDS100, KD Scientific, INC, MA, USA, con un rango de velocidad de flujo que oscila entre 0.001 μ l/h y 2120 ml/h.
- Spinneret compuesto de jeringas de inyección de plástico desechables con capacidad de 5 cc. Terumo Medical Corporation SA de CV, México,
- Agujas hipodérmicas de acero inoxidable de 27 G Terumo Medical Corporation SA de CV, México, con punta plana.

- Placas colectoras de aluminio
- Caja de acrílico para aislar el sistema, con pestañas internas para ajustar la distancia de trabajo entre la placa colectoras de aluminio y el spinneret.

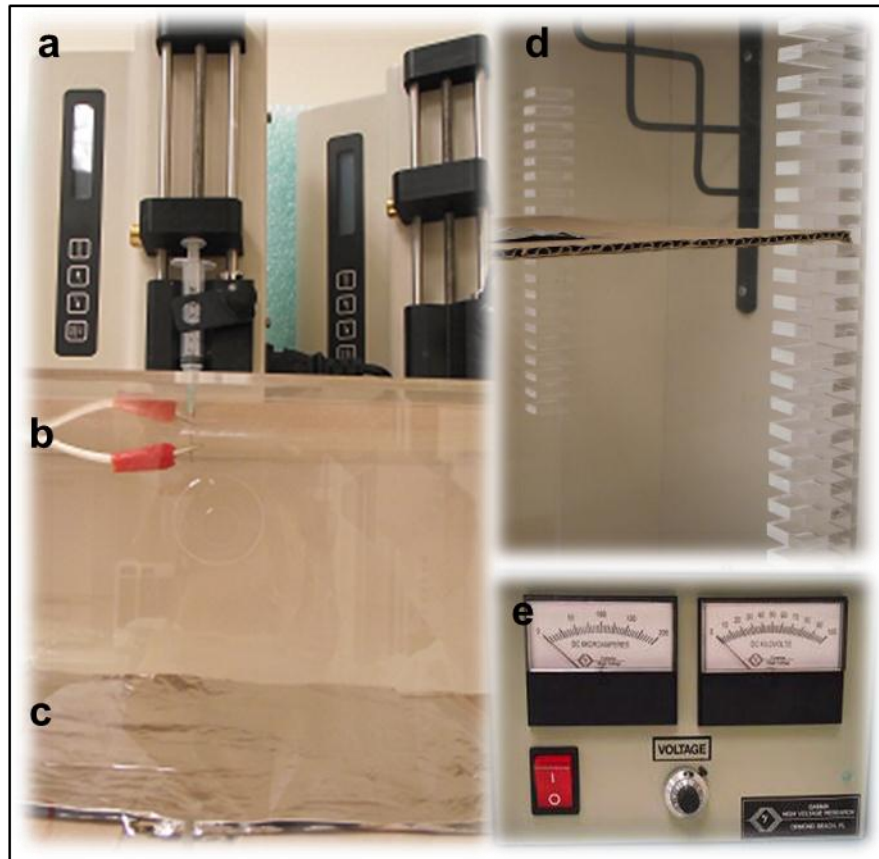


Figura 2. Fotografía del equipo de electrospinning ensamblado para la obtención de nanofibras. a) bombas de infusión con jeringa; b) spinneret; c) placa colectoras de aluminio; d) caja de acrílico con soporte para la placa colectoras; e) fuente de poder de alto voltaje.

Se ensamblaron también tres sistemas de spinnerets diferentes, con la intención de obtener tres arquitecturas de nanofibras distintas, estos spinnerets se muestran en la figura 3. El primero de los spinnerets (figura 3a)

es de una sola punta plana, diseñado para obtener nanofibras sencillas; el segundo es doble para obtener nanofibras duales “lado a lado” (Figura 3b); mientras que el tercero es para la obtención de nanofibras coaxiales con arquitectura “núcleo/coraza” (figura 3c).

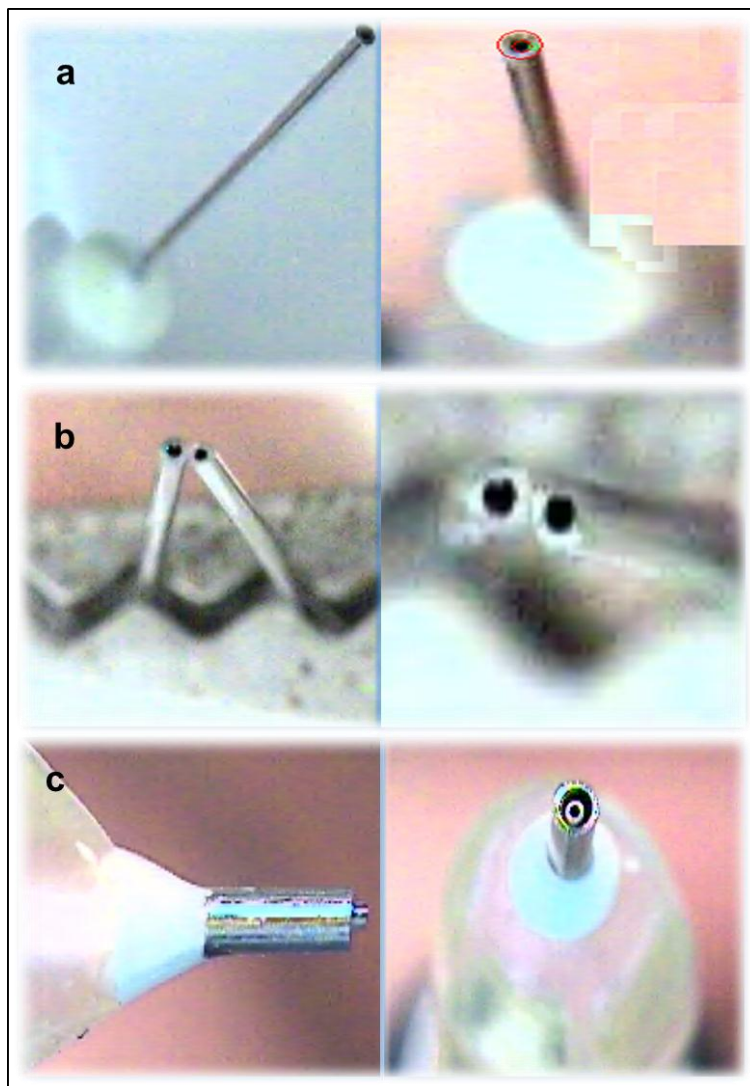


Figura 3. Spinnerets diseñados para la obtención de nanofibras sencillas, duales y coaxiales. a) spinneret sencillo; b) spinneret dual; c) spinneret coaxial.

2.3.2 Síntesis de nanofibras por electrospinning

Las nanofibras duales fueron obtenidas mediante un proceso de electrospinning; ésta es una técnica electrostática, no mecánica, que involucra el uso de un campo electrostático de alto voltaje para cargar la superficie de una gota de la solución de polímero y por lo tanto inducir la expulsión de un chorro del líquido a través de un capilar, para generar fibras ultra delgadas de una gran variedad de materiales que incluyen polímeros, compósitos y cerámicos, de manera sencilla y versátil⁶².

En un sistema de electrospinning se bombea una solución polimérica a través de un capilar delgado con un diámetro interno de aproximadamente 100 μm , este capilar puede servir simultáneamente como un electrodo al que se le aplica un campo eléctrico de 100 a 500 kV/m y el sustrato colector de las nanofibras electrohiladas es el contra electrodo. Por efecto de ese campo eléctrico aplicado al sistema, las fuerzas repulsivas dentro de la solución cargada son mayores que la tensión superficial, entonces, la solución sale expulsada por la punta de un capilar, se produce un estado de inestabilidad en las fuerzas electrostáticas, y éstas sufren un proceso de estiramiento, resultando en la formación de fibras continuas. Al mismo tiempo que el solvente se evapora, el diámetro de las fibras es reducido hasta tamaños nanométricos⁶³.

Particularmente en este estudio se llevó a cabo un proceso de electrospinning de bicomponente para el desarrollo de las nanofibras duales de TiO₂-Carbón/Carbón.

2.3.2.1 Soluciones Precursoras

Se prepararon dos soluciones precursoras, una para cada una de las nanofibras que componen la nanofibra dual.

La solución precursora (A) para las fibras de TiO₂ -PVP-PANI se obtuvo a través de la mezcla polimérica de polivinilpirrolidona MW_{avg} 1,300,000, PVP (Sigma Aldrich), y polianilina, sal de emeraldina MW_{avg} 15,000, PANI (Sigma Aldrich), en relación 1:4 respectivamente, se disolvió en 3.6 mL de N,N-dimetilformamida, DMF (Sigma Aldrich) mediante ultrasonido (1510R-MT Brasonic) por 8 horas; posteriormente esta solución se incorporó gota a gota con agitación magnética a una segunda solución de isopropóxido de titanio (IV), Ti(O_iPr)₄ (Sigma Aldrich) disuelto en ácido acético⁶⁴ (CTR Scientific) y etanol (CTR Scientific). La incorporación de las dos soluciones anteriores se llevó a cabo en una caja con atmósfera y humedad controladas (OMNI-LAB, VAC, Vacuum Atmospheres Co.).

La solución precursora (B) para las nanofibras de PAN⁶⁵ se obtuvo mediante la disolución de poliacrilonitrilo MW_{avg} 150,000, PAN (Sigma-Aldrich)

en N,N-dimetilformamida, DMF, mediante ultrasonido por 16 h, para obtener una concentración al 8 % del polímero.

2.3.2.2 Electrohilado de nanofibras

El equipo de electrospinning comprendido por un spinneret especial integrado por dos agujas de punta plana de 27G, cuyas puntas se configuraron de manera coaxial, tal como se muestra en la figura 3b. Al aplicar un potencial de 25 kV entre el spinneret (ánodo) y la placa de aluminio (cátodo), se expulsaron las soluciones precursoras a electrohilar de manera simultánea, mediante un chorro dual a través del spinneret doble; en la figura 4 se representa el arreglo experimental utilizado. La separación entre los electrodos fue de 13 cm. Se emplearon dos bombas de infusión para expulsar las soluciones precursoras hacia una placa colectora de aluminio aterrizada a una velocidad constante de 0.8 cc/h. Todo el proceso de electrohilado se condujo a temperatura ambiente de 25 °C y humedad relativa entre un 20 y 30%.

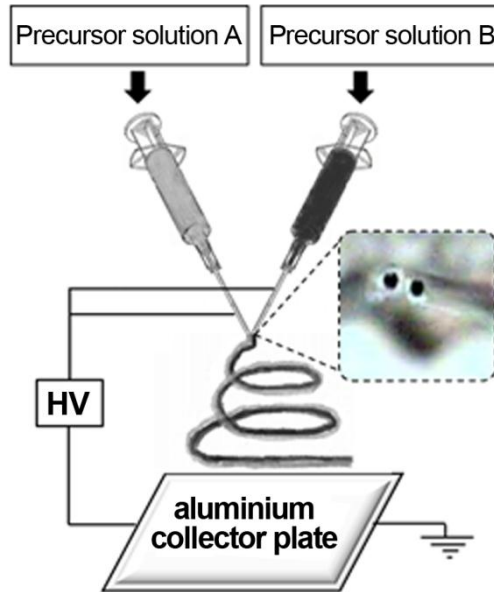


Figura 4. Diagrama del arreglo experimental utilizado en el proceso de electrospinning de bicomponente. El incerto corresponde a una micrografía del spinneret doble utilizado en este trabajo.

2.3.3 Tratamiento térmico

Antes del tratamiento térmico, las nanofibras electrohiladas se expusieron al aire por 24 h, a temperatura ambiente y una humedad relativa de entre 40 y 60 %, con la intención de promover la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OPr})_4$.

Las nanofibras se sometieron a un proceso térmico de estabilización a 280 °C por 1 h en atmósfera de aire, esta temperatura se alcanzó a una velocidad de 3 °C/min en un horno tubular (Mini-Mite™); posteriormente las nanofibras estabilizadas se calentaron a una velocidad de 5 °C/min hasta llegar a 425 °C y se mantuvo la temperatura por 1 h en atmósfera de aire para obtener la fase

cristalina de TiO₂. Finalmente, las nanofibras se calcinaron en atmósfera de N₂ con un flujo de 60 cc/min y a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 550, 700 y 1000 °C respectivamente; al llegar a cada temperatura objetivo, ésta se mantuvo por 1 h. Este perfil de calentamiento fue diseñado en base a los resultados obtenidos en los análisis térmicos, cuyas condiciones de operación se muestran en la siguiente sección 2.3.3.

2.3.4 Análisis térmicos de las nanofibras electrohiladas

Los métodos de análisis térmicos son un grupo de métodos en los cuales las propiedades físicas de la muestra son medidas continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra es sujeta a cambios controlados de temperatura⁶⁶.

2.3.4.1 Análisis Termo Gravimétrico

El Análisis Termo Gravimétrico (TGA) es una técnica que mide el cambio de masa de una muestra frente a la temperatura o tiempo, cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera específica. Esta técnica es útil para detectar procesos donde hay variaciones de masa como descomposiciones, oxidaciones, reducciones, vaporizaciones, sublimaciones, absorciones y desorciones. El equipo que se utiliza es un analizador termogravimétrico y los resultados se registran de manera gráfica en un

termograma, y pueden ser representados de manera gráfica o diferencial como se muestra en la figura 5.

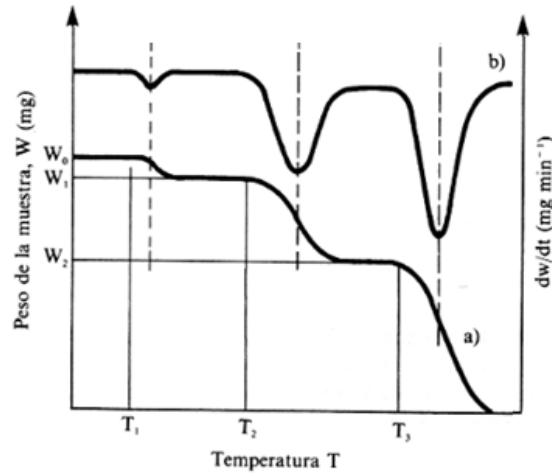


Figura 5. Termogramas para materiales poliméricos. a) termograma convencional de TGA; b) termograma diferencial de TGA.

2.3.4.2 Análisis Térmico Diferencial

El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la cual se monitorea la diferencia entre la temperatura de la muestra y un material de referencia en función de la temperatura, a una atmósfera específica.

$$\Delta T = T_r - T_s \quad (1)$$

Donde: T_S =Temperatura de la muestra y T_R =Temperatura de la referencia.

Los resultados se registran de manera gráfica en un termograma, donde los picos representan cambios físicos o reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra que pueden ser exotérmicas o endotérmicas, como se muestra en la figura 6; además en la tabla II se muestran más ejemplos de estos eventos.

TABLA II
ORÍGENES DE EFECTOS EXOTÉRMICOS Y ENDOTÉRMICOS⁶⁷

	Evento	Exotérmico	Endotérmico
	Adsorción	X	--
	Desorción	--	X
	Transición cristalina	X	X
FÍSICOS	Cristalización (enfriamiento)	X	--
	Fusión	--	X
	Evaporación	--	X
	Sublimación	--	X
	Oxidación (degradación)	X	--
	Oxidación en atm gaseosa	X	--
	Reducción en atm gaseosa	--	X
	Descomposición	X	X
QUÍMICOS	Deshidratación	--	X
	Desolvatación	--	X
	Quimisorción	X	--
	Reacciones Redox	X	X
	Reacciones en estado sólido	X	X

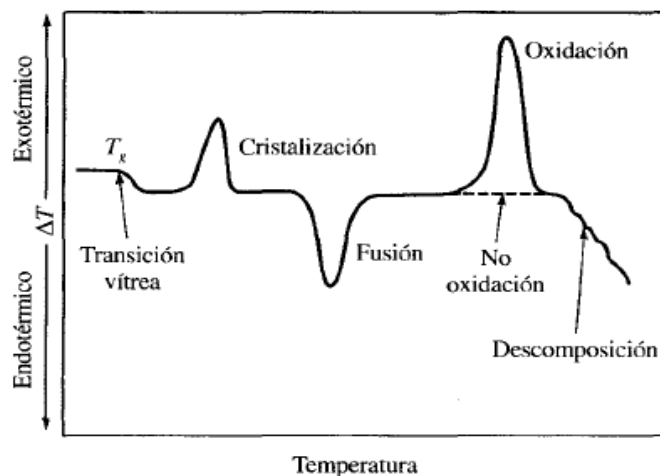


Figura 6. Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados en materiales poliméricos⁶⁸.

2.3.4.3 Calorimetría de Barrido Diferencial

La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlada.

La diferencia básica entre DSC y DTA estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Por el contrario, en DTA, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. La Calorimetría de Barrido Diferencial ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos³⁹.

Para obtener los datos en DSC se utilizan dos tipos de métodos:

- DSC de Potencia Compensada; la muestra y el material de referencia se calientan por separado aunque la diferencia de temperatura entre muestra y referencia es nula ($\Delta T=0=cte$). Este sistema mide el calor DP en forma directa, o dq/dt . El flujo de calor es igual a $\Delta P=dq/dt=dH/dt$. Y se obtienen resultados más precisos y exactos.
- DSC de Flujo de Calor; se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente por lo tanto ΔT no es 0.

La estabilidad térmica de las nanofibras electrohiladas, así como sus transformaciones por efecto de la temperatura se determinaron utilizando un analizador térmico simultáneo de TGA y DTA (STA6000 PerkinElmer, Inc. MA, USA). Las muestras de 5 mg se colocaron en un crisol de alúmina y las nanofibras se calentaron hasta 980°C a una velocidad de 15°C/min. Las determinaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de N₂, con un flujo de gas de 20 mL/min. Finalmente, los datos obtenidos se analizaron con el software Pyris 8.0 (PerkinElmer, Inc. MA, USA). También se utilizó un calorímetro de barrido diferencial (Diamond DSC PerkinElmer, Inc. MA, USA) utilizando aproximadamente 5 mg de muestra y alúmina en polvo, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como

referencia. Se utilizaron crisoles de aluminio. El calentamiento se realizó desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min; en una atmósfera de N₂, con un flujo de gas de 20 ml/min. Por último los datos obtenidos también se analizaron con el software Pyris 8.0 (PerkinElmer, Inc. MA, USA).

En base a los resultados de los análisis térmicos se diseñó el perfil del tratamiento térmico mostrado en la sección 2.3.2.4.

2.3.5 Caracterización estructural por Difracción de rayos X en polvos

La difracción de rayos X en polvos (DRX) es un método para determinar el arreglo de los átomos en un cristal.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (0,1 Å a 25 Å para DRX). La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los átomos de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión, cuando esta dispersión es provocada por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados que pueden ser constructivas y destructivas. Si las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la onda incidente, se observa como resultado el fenómeno de difracción.

El principio de difracción de rayos X está determinado por la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Dónde: d = distancia interplanar; θ = ángulo de incidencia; n = número entero; λ = longitud de onda del haz

De acuerdo a la ley de Bragg, los rayos X son dispersados de forma especular a partir de cada plano, de tal forma que los rayos X dispersados de planos adyacentes se combinarán constructivamente cuando el ángulo entre el plano y los rayos X resulte en una diferencia de caminos ópticos que sea un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

El efecto acumulativo la dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. A partir de los ángulos e intensidades de los haces difractados es posible deducir la estructura cristalina del material, debido a que cada señal de difracción está asociada con un grupo de planos espaciados a través de la estructura cristalina^{69,70}.

La identificación de fases y la determinación de la estructura cristalina se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos X en polvo (D5000 Siemens AG, Karlsruhe, Germany) a temperatura ambiente con una radiación

monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), operado a 35 kV y 25 μA . La intensidad se midió entre 20° y 80° por 1 h.

2.3.6 Análisis morfológico, elemental y estructural por microscopia electrónica

2.3.6.1 Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

La Microscopía de Electrónica de Barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos a escala micrométrica y nanométrica. Con esta técnica es posible obtener imágenes tridimensionales, con una resolución de hasta 1 nm con microscopios cuya fuente de electrones es de emisión de campo (FESEM).

El área a ser examinada es irradiada con un haz de electrones finamente enfocado, con el que se barre la superficie de la muestra, esta interacción produce diferentes tipos de señales, entre las emitidas se incluyen las que corresponden a los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, los rayos-X característicos, los electrones Auger y otros fotones de diferentes energías (figura 7). Estas señales se obtienen de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y pueden ser recolectados con diferentes detectores que miden la cantidad de electrones enviados, siendo capaces de mostrar imágenes tridimensionales, que nos permiten examinar algunas

características de la muestra como topografía, morfología, composición, información cristalográfica, entre otras.



Figura 7. Posibles señales producidas por la interacción del haz de electrones de alta energía con la muestra en el microscopio electrónico de barrido.

Las señales más utilizadas para la formación de las imágenes son las que provienen de los electrones secundarios y los retrodispersados.

Los electrones secundarios son generados por colisiones inelásticas entre el haz de electrones y los electrones de valencia o conducción de los átomos de la muestra, y son emitidos desde la superficie hasta aproximadamente 100 \AA , por lo que proporciona información sobre la superficie de la misma.

Los electrones retrodispersados son generados por colisiones elásticas entre el haz de electrones y los núcleos de los átomos. Son generados a distintas profundidades; dependiendo del volumen de interacción, el cual a su vez depende del voltaje de aceleración y del número atómico (Z) de la muestra. La intensidad de la imagen es directamente proporcional a la señal colectada por el detector, y la probabilidad de generar un electrón retrodispersado es proporcional a Z^2 ⁷¹. Por esta razón la señal de electrones retrodispersados nos da interferencia sobre la distribución elemental dentro de la muestra analizada.

2.3.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) permite la observación y caracterización microestructural de materiales orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica, con esta técnica es posible obtener imágenes con una resolución de hasta 0.07 nm a altas magnificaciones que pueden llegar a ser de 1,500 kX.

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada, con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 300 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos (discutidos en la sección de SEM y representados en la figura 7). Todas las señales obtenidas se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra. En el caso

particular del TEM, las señales que emplea para formar imágenes son aquellas que logran traspasar la muestra, es decir, las que se transmiten (figura 8). Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea transparente a los electrones (espesor menor a 200 nm aproximadamente)

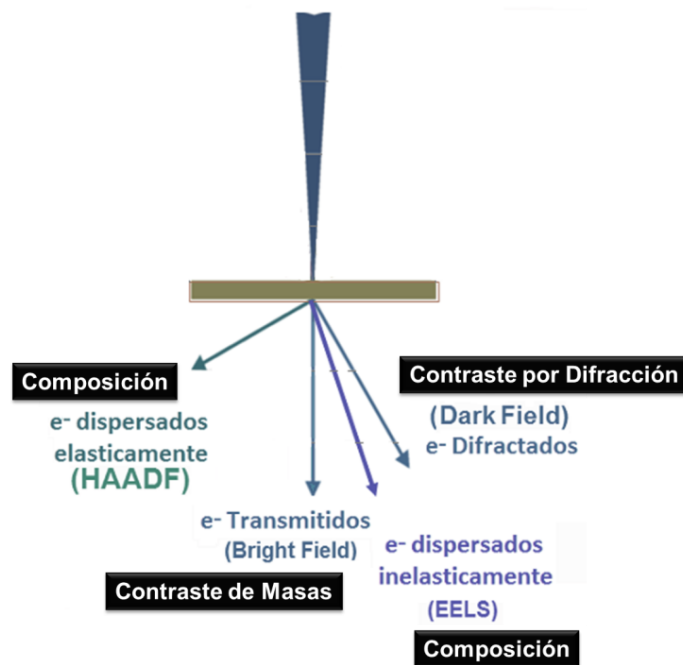


Figura 8. Posibles señales transmitidas por la interacción del haz de electrones de alta energía con la muestra en el microscopio electrónico de transmisión.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variaciones dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). En TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y

contraste de fase. En la mayoría de las situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar.

En el modo de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro (Bright field) o campo oscuro (Dark field) seleccionando mediante aperturas el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido a la masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo de Bragg determinado y por tanto es interesante para muestras cristalinas.

El contraste de fase se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y produce imágenes que se forman seleccionando más de un haz de electrones, permitiendo que interfieran unos con otros. Generalmente, este contraste se utiliza de tres formas: a) imágenes que se relacionan directamente con la estructura periódica de una muestra cristalina; b) patrón de franjas de Moiré; c) imágenes de contraste de Fresnel^{72, 73}.

2.3.6.3 Espectroscopia de energías dispersivas de Rayos X

Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan, lo que produce la ionización de éstos. En Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS) un área de la muestra es irradiada estáticamente con un haz de electrones finamente enfocado. Como resultado de este bombardeo electrónico se emiten Rayos-X característicos del material de estudio, lo que nos permite la identificación cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en regiones puntuales al aprovechar las fuentes de emisión de electrones de SEM o de TEM.

En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa que está deficiente de un electrón, y ocupa el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denominan rayos X característicos.

2.3.6.4 Difracción de electrones

Los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta.

Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción: Patrones de difracción de electrones de área selecta (patrones SAED) y patrones de difracción de electrones de haz convergente (patrones CBED). Los patrones SAED son diagramas de puntos muy nítidos que se forman usando un haz de electrones prácticamente paralelo y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Los patrones CBED son un conjunto de discos que se forman enfocando el haz en un área pequeña de la muestra con una iluminación convergente.

El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con una familia de planos cristalinos (hkl), y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [hkl], a los cuales pertenecen los planos indexados^{74,75}.

Un primer análisis morfológico y elemental de las nanofibras electrohiladas se realizó con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, FESEM (FEI NovaNanoSEM200, FEI Company, USA) equipado con un detector

EDXS ((EDAX, NJ, USA). Un estudio detallado sobre la morfología, así como la composición de las nanofibras y sus características estructurales se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión (FEI TEM Titan G² 80-300, FEI Company, USA). En este trabajo de investigación, el microscopio operó a 300 kV y tiene la capacidad de realizar estudios de microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM), está equipado con un detector High Angle Annular Dark Field, HAADF (Gatan, USA), un detector Annular Dark Field, ADF, un detector de STEM (Gatan, USA) y un detector EDXS (EDAX, NJ, USA).

Las muestras para TEM se prepararon de la siguiente manera: las nanofibras calcinadas se molieron muy finamente en un mortero de ágata, posteriormente, se colocaron en el embolo plano de una jeringa de vidrio, y con ésta, el polvo se dispersó sobre rejillas de cobre de malla 300, cubiertas con una película de carbón (Lacey carbón, TedPella, Inc., USA.)

2.3.7 Caracterización electroquímica de las nanofibras

2.3.7.1 Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica, es una técnica electroquímica en la cual la variación de corriente en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, donde el potencial es variado linealmente desde E_o hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el

sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_o , este ciclo de excitación puede ser repetido muchas veces.

En la figura 9, se presenta los potenciales y corrientes a partir de un voltamograma cíclico para una reacción reversible, en la cual se indican los distintos parámetros que nos pueden dar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_{pc}), potencial del pico anódico (E_{pa}), intensidad de corriente del pico catódico (i_{pc}), e intensidad de corriente del pico anódico (i_{pa}).

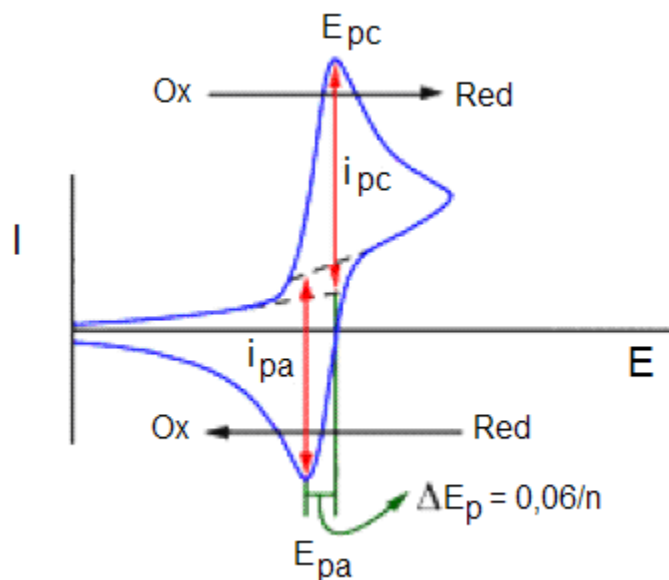


Figura 9. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible.

Dependiendo de la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva (un barrido en la dirección de potenciales más negativos se denomina barrido directo, mientras que uno en la dirección

opuesta se le llama un barrido inverso). La aplicación principal de la voltametría cíclica es como herramienta para estudios básicos y diagnósticos que proporciona información cualitativa sobre procesos electroquímicos en diversas condiciones.

Para un estudio cuantitativo, se pueden obtener voltamogramas en un amplio rango de velocidades de barrido e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial se puede observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes, así se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

En este trabajo de investigación, la estabilidad electroquímica de las nanofibras se evaluó mediante voltametría cíclica. Estas pruebas se realizaron en un potencióstato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). La velocidad de barrido fue variable, en este estudio se evaluaron desde 5 hasta 100 mV/s, así mismo se probaron dos ventanas de potencial electroquímico: de 1 a -1 V y de 1.1 a -1.1 V contra un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

El análisis de las nanofibras se llevó a cabo utilizando un sistema de 3 electrodos, los cuales consistían en: Electrodo de trabajo (E_W), Electrodo Auxiliar (E_A) de platino en forma de espiral y Electrodo de Referencia (E_R) de Ag/AgCl en una solución de KCl 3 M. Se utilizó una solución de K_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte.

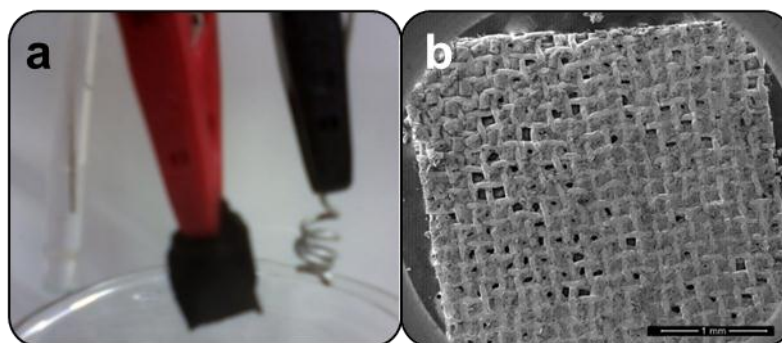


Figura 10. Electrodo utilizados para las pruebas electroquímicas. a) Sistema de tres electrodos, el electrodo de trabajo son las nanofibras calcinadas. b) micrografía de las nanofibras calcinadas encapsuladas en una rejilla de acero inoxidable.

Los electrodos de trabajo, se prepararon utilizando las nanofibras calcinadas; estos materiales previamente pesados fueron encapsulados dentro de una rejilla de acero inoxidable 304, posteriormente se prensaron con 5 tons/lb² durante 30 segundos (4350 Carver, Indiana E.U.A.). Mediante observaciones de microscopia por SEM se corroboró que el tejido de las nanofibras no se dañara después del proceso de prensado (figura 10b).

2.3.7.2 Espectroscopia de Impedancia

La resistencia en un circuito (elemento R) es la habilidad de ejercer oposición al paso de la corriente eléctrica (I), la ley de Ohm describe a R como la relación en termino del voltaje aplicado (V) y la corriente como se puede observar de la ecuación 3, esta relación está limitada a un resistor ideal bajo las siguientes simplificaciones:

- La ley de Ohm se sigue a todas las corrientes y voltajes.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Bajo corriente alterna (AC) la señal de voltaje se encuentra en fase con la corriente.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3)$$

Sin embargo, en el mundo real se exhibe un comportamiento más complejo debido a otros elementos en el circuito. Estos elementos nos obligan a abandonar el concepto simple de resistencia, y es entonces cuando toma lugar el uso de la impedancia.

Así como la resistencia, la impedancia (Z) es la oposición que presenta un circuito al paso de la corriente alterna en función de la frecuencia, está compuesta en su parte real por un valor de resistencia en el cual la corriente y el voltaje están en fase y una parte imaginaria dada por un valor de reactancia

en la cual la corriente y el voltaje no están en fase como se ilustra en la figura 11, un elemento puramente resistivo presenta un ángulo de desfase $\theta = 0^\circ$, mientras que en un elemento puramente capacitivo $\theta = 90^\circ$.

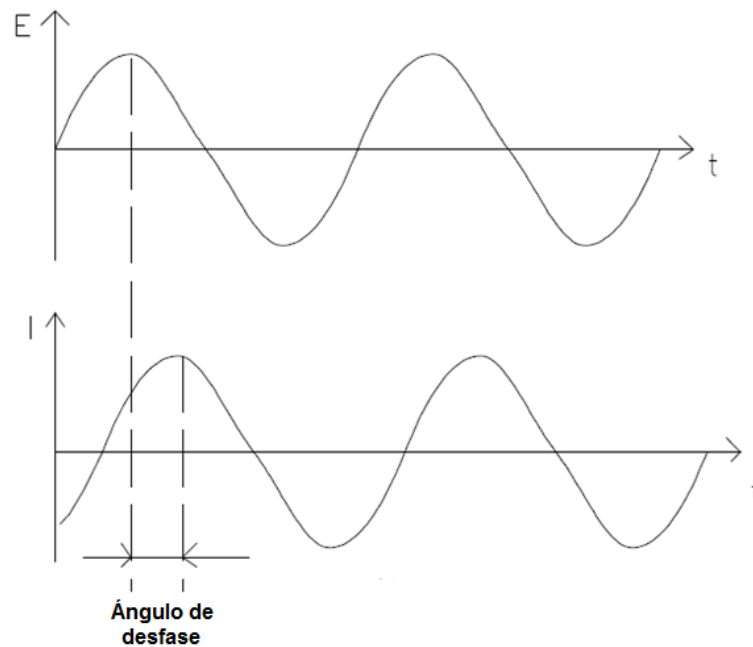


Figura 11. Respuesta de la corriente sinusoidal en un sistema lineal

La expresión para “I” y “V” expresada en función del tiempo es:

$$V_t = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (5)$$

Donde I_t y V_t son la corriente y el potencial a un tiempo “t”, I_0 y V_0 son las amplitudes de las señales y ω es la frecuencia radial. Una expresión análoga a la ley de Ohm (ecuación 6) nos permite calcular la impedancia de un sistema.

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (6)$$

Si se utiliza la relación de Euler (ecuación 7) es posible expresar la impedancia como una función compleja.

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\text{sen}\theta \quad (7)$$

$$V_t = V_0 \text{sen}(j\omega t) \quad (8)$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(j\omega t - \theta) \quad (9)$$

Análogo a la ley de Ohm:

$$Z_{(\omega)} = \frac{V}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z(\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad (10)$$

Cuando se grafica la parte real en el eje “X” y la parte imaginaria o compleja en el eje “Y”, se obtiene el diagrama complejo de Nyquist como el que se muestra en la figura 12, la cual incorpora un inserto del circuito equivalente correspondiente a los procesos electroquímicos principales que tienen lugar en un electrodo. Los gráficos resultantes de la impedancia compleja son semicírculos, líneas o combinaciones de ellos, el comportamiento de la gráfica puede ser modelado como un circuito eléctrico usando principalmente resistencias, elementos capacitivos y de difusión, representando los procesos

de la celda electroquímica, el circuito equivalente al ser modelado permite una interpretación cuantitativa, utilizando EIS es posible distinguir entre cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema, ayudando a su comprensión⁷⁶.

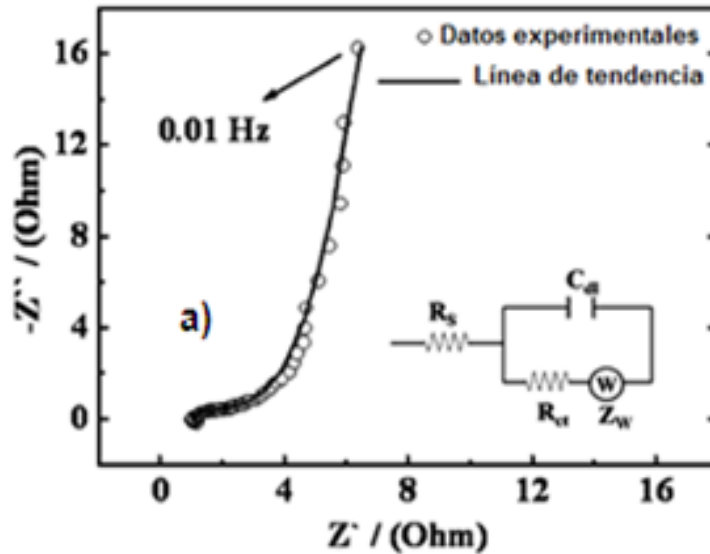


Figura 12. Diagrama de Nyquist.

En resumen, la impedancia electroquímica se mide cuando se aplica un potencial a corriente alterna a una celda electroquímica y la medición cuando la corriente pasa a través de la celda.

A través de esta medición podemos interpretar el comportamiento electroquímico de un material utilizado como electrodo y evaluar los componentes presentes.

El comportamiento electroquímico de las nanofibras se obtuvo mediante espectroscopia de impedancia, estos experimentos se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). El intervalo de frecuencias estudiado fue de 10 KHz a 0.1 Hz. Los datos obtenidos se procesaron en el software EC-Lab 10.18; mientras los circuitos equivalentes fueron propuestos con la ayuda del software ZSimWin 3.21. Se utilizó el mismo sistema de tres electrodos que se especificó en la sección anterior, 2.3.5.1. Se utilizó una solución de K_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte.

2.3.8 Conductividad electrónica

2.3.8.1 Conductividad con dos puntas

Las mediciones de corriente se llevaron a cabo en una fuente de voltaje picoamperimétrica (Modelo 6487, Keithley Instruments); aplicando un voltaje desde 0 a 200 V, a temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron directamente sobre la muestra a través de un contacto de plata mediante dos puntas de cobre.

2.3.9 Diseño y ensamble de una media celda de combustible microbiana

Las celdas de combustible microbianas son dispositivos únicos que no requieren catalizadores metálicos como ánodos, estos sistemas utilizan

microorganismos como catalizadores, pues estos biocatalizan la oxidación biológica de material orgánico.

Los microorganismos en una celda de combustible microbiana tienen la capacidad de metabolizar los sustratos orgánicos y transferir los electrones extracelularmente hacia la superficie de un electrodo anódico. La oxidación de la materia orgánica libera tanto electrones como protones del sustrato orgánico reducido⁷⁷. Muchas investigaciones se han enfocado en elucidar el mecanismo que siguen los microorganismos para realizar dicho proceso⁷⁸. Sin embargo, hasta la fecha quedan interrogantes sin respuesta sobre este tema.

Escherichia coli es un componente importante en la biósfera, esta bacteria coloniza en el intestino delgado de los animales, es un microorganismo anaerobio facultativo, por lo que sobrevive cuando es liberado al medio ambiente, y se difunde con facilidad en nuevos huéspedes, provocando diferentes tipos de infecciones⁷⁹. Específicamente *Escherichia coli* K12 no es considerada como un patógeno humano o animal, ni es toxicogénica. Cualquier preocupación en términos de consideraciones de salud se ven mitigados por su poca capacidad para colonizar el colon y establecer infecciones⁸⁰; por todo esto es que se considera a esta cepa como un modelo extraordinario en investigación genética, fisiología, bioquímica, biología molecular, biotecnología y en aplicaciones industriales.

Desde el año de 1910 M.C. Porter fue el primero en reportar que las células de *E. coli* presentaban actividad eléctrica utilizando electrodos de platino⁸¹; sin embargo, como las corrientes eléctricas generadas eran de pequeña magnitud, fue hasta la década de los 80's con el descubrimiento de los mediadores redox solubles que esta capacidad eléctrica de los microorganismos cobró importancia.

Las células de *E. coli* transfieren electrones extracelulares hacia el sustrato anódico de una MFC, a través del uso de moléculas redox artificiales^{82,83}.

Los intermediarios redox son compuestos solubles que actúan transportando electrones desde la bacteria hasta el electrodo, reoxidándose y quedando disponibles para nuevamente ser reducidos por los microorganismos. Normalmente son de naturaleza metalorgánica o son colorantes, como rojo neutro, azul de metileno, tionina, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, Fe(III)-EDTA, entre otros. Estos compuestos presentan cierta toxicidad por lo que su aplicación en MFC's se ve limitada por cuestiones ambientales.

Por otra parte, recientemente se ha encontrado que las células de *E. coli* K-12 son capaces de catalizar la oxidación de glucosa en el ánodo de la celda de combustible en ausencia de intermediarios artificiales⁸⁴, debido a que estos microorganismos excretan algunos compuestos redox solubles durante su metabolismo y son responsables de la corriente eléctrica generada.

La habilidad de *E. coli* K-12 para auto-intermediar la transferencia electrónica extracelular en celdas de combustible se logró gracias la excreción de moléculas acarreadoras de electrones identificadas como etil 2-aminoacetimidato, metil 4-etoxibutanoato y 3-isobutilhexahidropirrol [1,2- α]pyrazina-1,4-diona⁸⁵. Estos metabolitos intermediarios se excretan cuando las *E. coli* K-12 se someten a una electroactivación en la etapa de cultivo⁸⁶.

2.3.9.1 Cultivo y electroactivación de las células de *Escherichia coli* K-12

Las células de *E. coli* K-12 (Bio-Rad, S.A. México) liofilizadas se activaron anaeróbicamente en una incubadora con agitación (1575 Shel-Lab®, Oregon, EUA) a 37 °C y 200 rpm por 24 h en un medio de cultivo Luria Beltrani, LB cuya composición es de 10 g/L de triptona, 5 g/L de extracto de levadura, 5 g/L de cloruro de sodio y pH 7.0.

Posteriormente las células de *E. coli* K-12 se inocularon al 20% en un medio de cultivo fresco, al que llamaremos “Medio Estándar” (MS) compuesto por 10 g/L de glucosa anhidra (Sigma-Aldrich), 5 g/L de extracto de levadura, 10 g/L de NaHCO₃ (Sigma-Aldrich), 8.5 g/L de NaH₂PO₄ (Sigma-Aldrich) y pH de 7. El cultivo obtenido hasta esta etapa lo llamaremos “*E. coli* K-12 cultivo original”

El cultivo original fue sometido a un proceso de tres electroactivaciones aplicando 0.035 V, 0.045 V y 0.05 V por 15 segundos con un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument).

Para cada electroactivación se montó una celda de doble cámara, cada una separada por un puente salino de KI saturado (CTR-Scientific, México) en medio sólido (figura 13). En la cámara de la electroactivación (cámara anódica) se colocó el cultivo original suspendido en MS y se utilizó una malla de platino (BAS Bioanalytical Systems Inc., CA, EUA) como electrodo de trabajo (E_W); esta cámara se mantuvo en anaerobiosis con N_2 cromatográfico estéril. En la cámara catódica se utilizó un electrodo de Cu en espiral de referencia y electrodo auxiliar (E_R) y (E_A) respectivamente; el electrolito utilizado fue KCl 0.1 M. Todo el material y las soluciones se esterilizaron previamente y se trabajó bajo condiciones de asepsia.

Entre cada proceso de electroactivación se inocularon las células electroactivadas al 10 % en un medio fresco MS y el cultivo resultante se mantuvo anaeróbicamente en incubación estática (311DS, Labnet International Inc., NJ, EUA) a 33 °C por 24 h; posteriormente se centrifugó a una velocidad de 2000 rpm, y una temperatura de 4 °C por 15 min, para formar un pellet de inóculo para la posterior electroactivación. Este procedimiento se reprodujo hasta la tercera electroactivación, en donde se obtuvieron las células electroactivadas con 0.05 V a la que llamaremos “*E. coli* K-12 electroactivada”.



Figura 13. Celda de electroactivación para *Escherichia coli* K-12.

2.3.9.2 Desarrollo de la biopelícula sobre las nanofibras duales

Las biopelículas son una asociación de múltiples especies de microorganismos con capacidad para adherirse a superficies sólidas fijas o libres por medio de la excreción de polímeros extracelulares, creando microambientes estables y favorables para el desarrollo de una comunidad microbiana estratificada y compleja (Liu *et al.*, 2002; Yoshiteru *et al.*, 2002).

La formación de biopelículas y los agregados microbianos son un proceso de múltiples pasos, a los cuales las fuerzas fisicoquímicas y biológicas hacen importantes contribuciones. La adhesión bacteriana a superficies puede ser vista como un evento de adhesión reversible debido a interacciones mediante un contacto directo entre superficies, tales como interacciones hidrofóbicas en la estructura de la superficie bacteriana⁸⁷.

En un medio líquido, las bacterias están sujetas a fuerzas hidrodinámicas, especialmente cuando se aproximan a las superficies. Junto con el movimiento pasivo regido por fuerzas gravitacionales o movimientos brownianos, las bacterias han desarrollado mecanismos de motilidad activa que les permiten superar las fuerzas electrostáticas repulsivas e hidrodinámicas, y en consecuencia, a aumentar sus posibilidades de interactuar con superficies⁸⁸.

Además existen fuerzas químicas: enlaces de hidrógeno; formación de pares iónicos; formación de tripletes iónicos; puentes de interpartículas sucesivas. Las fuerzas bioquímicas: deshidratación de la superficie celular, fusión de la membrana celular. Las fuerzas microbianas para realizar la adhesión de las bacterias: producción de polímeros extracelulares, tales como exopolisacáridos, entre otros⁸⁹.

La formación, estructura y el metabolismo de las comunidades microbianas inmovilizadas están asociados a las fuerzas hidrodinámicas. La formación de biopelículas inicia cuando las bacterias se depositan a partir de una fase acuosa sobre la superficie de un soporte. Estas bacterias comienzan a adherirse y después de adherirse, si los nutrientes están disponibles, las bacterias crecerán y se multiplicarán, mientras que las células adicionales pueden unirse de modo que las microcolonias cubran la superficie del soporte. Durante este período ocurre la producción y la acumulación de polímeros extracelulares, los cuales forman una matriz en la cual las células de las biopelículas se ensamblan en múltiples capas⁹⁰.

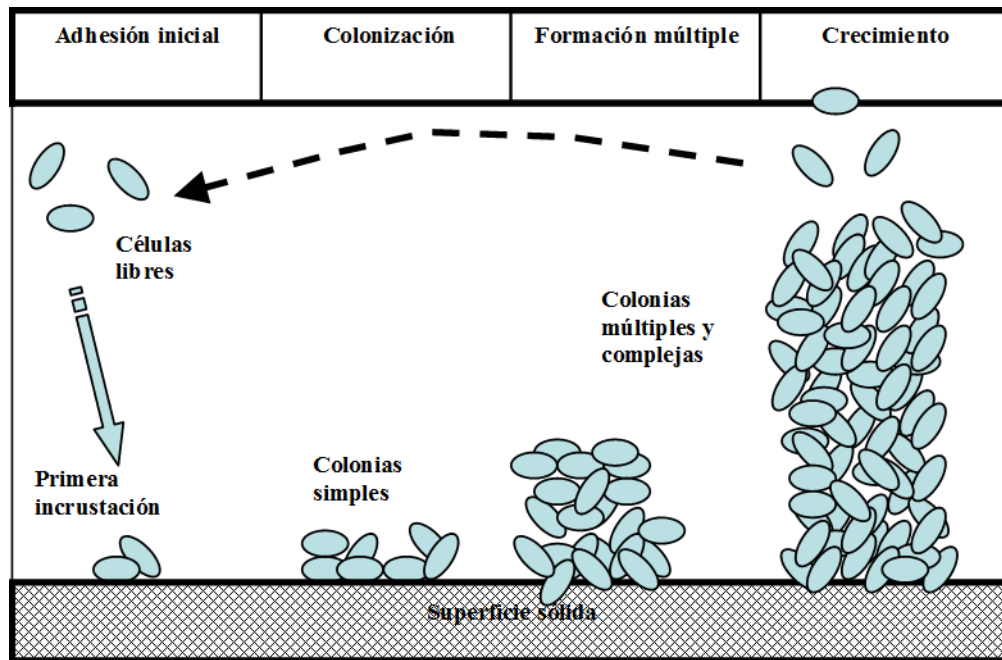


Figura 14. Formación de biopelículas en soportes fijos.

También cuando se liberan células de la biopelícula, éstas pueden viajar y depositarse en nuevos nichos de colonización manteniendo las mismas características de una biopelícula adherida a una superficie. Finalmente, los microorganismos se comunican unos con otros. Esto es lo que se ha denominado *quorum sensing* e involucra la regulación y expresión de genes específicos a través de moléculas de señalización que median la comunicación intercelular. Esta característica es dependiente de la densidad celular que exista, así en biopelículas con una alta densidad celular, se induce la expresión de genes de resistencia que proveen protección y supervivencia⁹¹.

Específicamente en bacterias Gram-negativas tales como *E. coli*, presentan motilidad activa dentro del seno de un líquido para trasladarse hacia

una superficie y posteriormente formar una biopelícula. Esta motilidad es dependiente del aparato flagelar⁹². Una vez que las células de *E. coli* llegan a la superficie comienzan a desarrollar pilis, que son filamentos protéicos de adhesión⁹³, estas estructuras mantienen la biopelícula debido a que estos promueven tanto la adhesión inicial y la maduración de biopelículas mediante la unión no específica a superficies abióticas y posteriores contactos de célula-a-célula, que estabilizan la estructura de la biopelícula⁹⁴.

Se desarrollaron biopelículas sobre las nanofibras duales de TiO₂-Carbón/Carbón:

- Biopelícula con células de “*E. coli* K-12 electroactivada”.

El material de las nanofibras duales se sumergió en una suspensión celular de estas bacterias, en un medio estándar como se muestra en la figura 15. Se mantuvo el sistema anaerobio y en incubación estática a 37 °C por 15 días, el medio se reemplazó cada 24 h por un medio estándar fresco, para asegurar la viabilidad de las células y el desarrollo de la biopelícula sobre el sustrato.



Figura 15. Nanofibras en contacto con una suspensión de *E. coli* K12 electroactivadas.

2.3.9.3 Celda de Combustible Microbiana

Para evaluar el desempeño las nanofibras duales de TiO_2 -Carbón/Carbón como ánodo en una celda de combustible microbiana, se utilizó un sistema de media celda de combustible con tres electrodos. El electrodo de trabajo (E_W) se compuso de las nanofibras duales de TiO_2 -Carbón/Carbón soportando una biopelícula de la bacteria *Escherichia coli* K12 (Biorad) electroactivada, tercera generación; se utilizó también un electrodo de Ag/AgCl en una solución de KCl 3 M como electrodo de referencia (E_R) y un alambre de Pt en forma de espiral como electrodo auxiliar (E_A). La solución anódica consistió de una solución de glucosa 11 mM como fuente de carbono en un buffer de fosfatos 50 mM. Además, se añadió azul de metileno en una concentración de 23.7 mM, como intermediario electrónico.

Los experimentos se llevaron a cabo con un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument) y se realizaron mediciones cronoamperométricas aplicando un potencial de 0.2V (vs Ag/AgCl) sobre el

electrodo de trabajo, y se midió la señal de corriente generada. Todas las operaciones experimentales se llevaron anaeróbicamente, a una temperatura de 25 °C.

NOTA: Todos los residuos derivados de la experimentación fueron dispuestos de acuerdo con la reglamentación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el proyecto de investigación científica, así como también el análisis y la discusión de los mismos. Para una mejor comprensión de la información este capítulo está dividido en tres secciones principales:

- Síntesis y caracterización química, morfológica y estructural
- Caracterización electroquímica
- Desempeño del material como ánodo de una celda de combustible microbiana

Es importante mencionar que en este capítulo de resultados se observa un claro enfoque hacia el análisis riguroso de la obtención y el comportamiento de

las nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP/PAN, sobre los otros materiales desarrollados y caracterizados. Esta prioridad es debido a que el estudio de las nanofibras duales son primordiales para el objetivo de esta investigación y la información de los otros materiales es complementaria o contribuye con el sustento de los resultados del material principal.

Desde ahora, es importante hacer mención que las nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP/PAN se representan de esta manera para indicar que es el material tal como fue electrohilado (as-electrospun), una vez sometido a un proceso térmico particular nos referiremos a este de manera general como TiO_2 -Carbón/Carbón.

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

Al hacer modificaciones en los spinnerets utilizados en el equipo de electrospinning, se electrohicieron redes de nanofibras con diferentes arquitecturas. Como se muestra en la figura 16, al utilizar un tubo capilar metálico se obtuvieron nanofibras simples; sin embargo, cuando colocamos un tubo capilar metálico adicional y con una configuración “side-by-side” se

obtuvieron nanofibras dobles o “duales”; por último, al colocar un tubo capilar dentro del otro fue posible obtener nanofibras con morfología núcleo- coraza o “core-shell”. Estas dos últimas modificaciones permitieron obtener composiciones diferentes entre las dos fibras individuales. Todas las caracterizaciones pertinentes para el estudio detallado de la formación de las nanofibras se muestran más adelante en esta sección, así como también las características químicas estructurales y morfológicas de estos materiales.

Con los tres spinnerets utilizados se lograron obtener redes compuestas por nanofibras sencillas, duales y núcleo-coraza, al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos del equipo de electrospinning de 20, 25 y 30 kV respectivamente. Para las tres arquitecturas electrohiladas se lograron obtener redes de nanofibras continuas y dispuestas de manera aleatoria sobre el sustrato de aluminio.

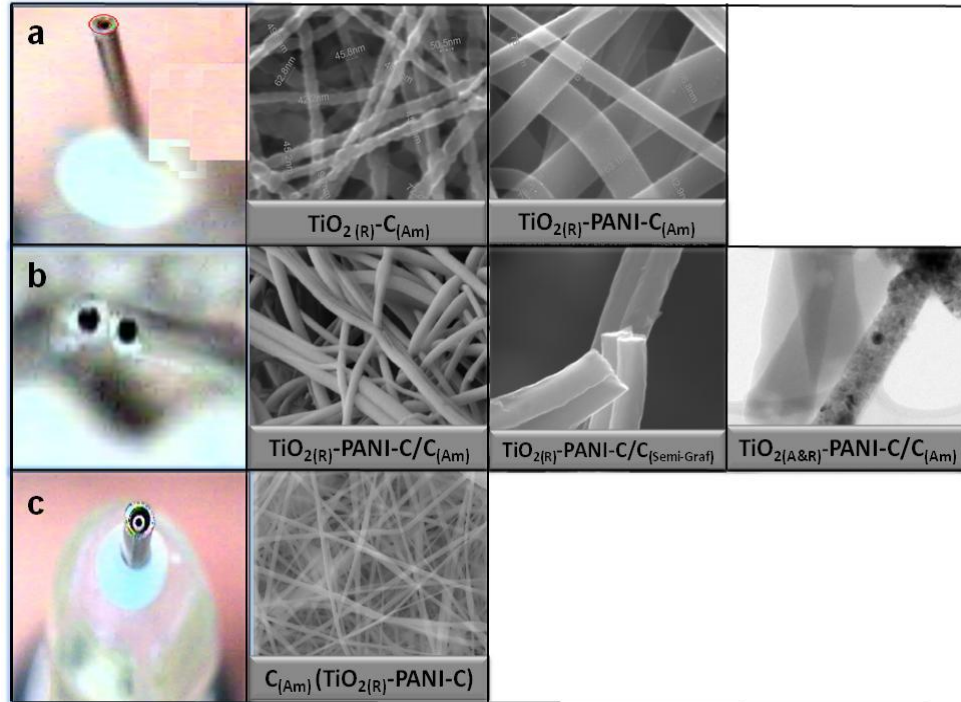


Figura 16. Micrografías de los spinnerets y las arquitecturas de las nanofibras electrohiladas que se produjeron después de un tratamiento térmico particular. a) spinneret para nanofibras sencillas; b) spinneret para nanofibras duales; c) spinneret para nanofibras núcleo-coraza.

En la figura 17 se muestran los resultados del análisis morfológico obtenido por SEM de las redes de nanofibras electrohiladas (as-electrospun), estas imágenes confirman la presencia de nanoestructuras tipo fibras que se interconectaron y producto de estas interconexiones formaron una red no tejida “mat non-woven”. En las micrografías también podemos apreciar que para todos los sistemas obtenidos existe una continuidad relativa en el espesor de las nanofibras a lo largo de éstas.

Las figuras 17a y 17b corresponden a las nanofibras sencillas, la figura 17b muestra las nanofibras sencillas obtenidas a partir de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$, PANI y PVP,

contenidos en la solución precursora A; por otra parte las nanofibras sencillas mostradas en la figura 17a se obtuvieron al hacer una modificación a la solución precursora pues estas solo provenían de $Ti(OiPr)_4$ y PVP. Entre estas dos primeras micrografías no se aprecian notables diferencias morfológicas a pesar de que una de ellas contiene un polímero conductor dentro de sus precursores, esto es debido a que PANI no contribuye a la viscosidad de la solución precursora y por lo tanto no cambia las condiciones de electrohilado mientras se mantiene completamente disuelto en la solución.

En la figura 17c se presentan las nanofibras núcleo-coraza, cuyo núcleo se obtuvo a partir de la solución precursora A, y para la parte externa, la coraza se hiló la solución precursora B de PAN de manera simultánea; en esta tercera imagen es posible destacar la rugosidad de las nanofibras, esta característica topográfica de la superficie del material es característica del PAN⁹⁵, lo que comprueba de manera visual que efectivamente la solución precursora B se hiló en la parte externa, formando la coraza de la nanofibra.

Por último, la figura 17d corresponde a la nanofibra dual, en la cual una de las nanofibras individuales se electrohiló a partir de la solución precursora A, mientras que la otra nanofibra individual se electrohiló de manera simultánea a partir de la solución precursora B. Lo anterior indica que los chorros paralelos de las dos soluciones viajaron juntos hacia la placa colectora para formar la red no tejida de nanofibras duales durante el proceso de electrospinning. Las fibras individuales que conforman la nanofibra dual presentan diferencias morfológicas

importantes, debido a que una de ellas tiene una marcada rugosidad en la superficie, este mismo efecto rugoso se puede apreciar en las nanofibras núcleo-coraza, y considerando que la parte expuesta de estas fibras está compuesta de PAN, hasta este punto podemos considerar la posibilidad de que la nanofibra más rugosa sea la proveniente de la solución precursora B, sin embargo, más adelante presentaremos más evidencias en este sentido.

De manera adicional en las figuras 17e y 17f es posible apreciar las nanofibras duales a mayor magnificación, con estas imágenes se demuestra la formación de nanofibras de bicomponente unidas lado a lado a lo largo de su trayectoria, para la obtención de las nanofibras duales.

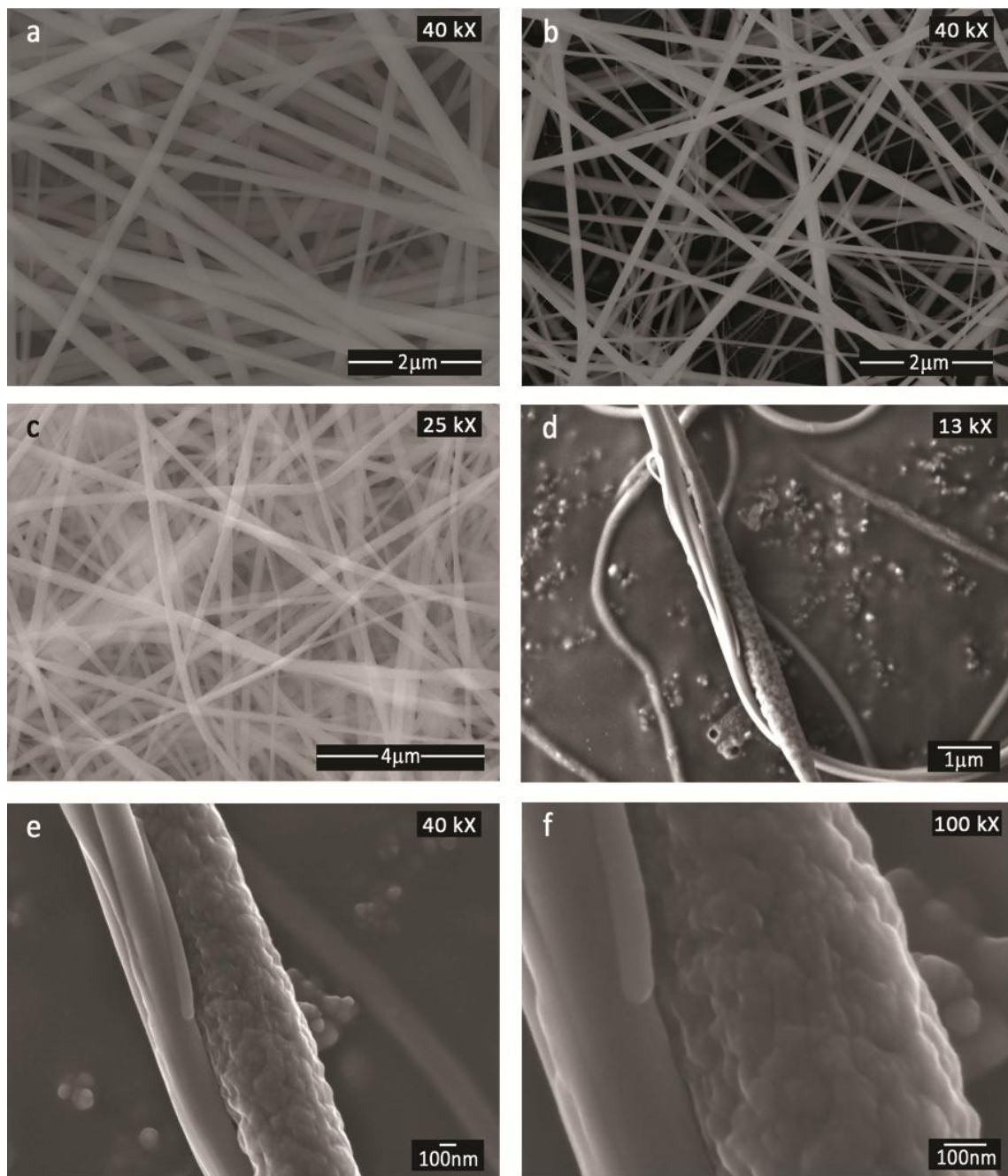


Figura 17. Micrografías obtenidas por FESEM de las nanofibras tal y como fueron electrohiladas. a) nanofibras sencillas de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PVP}$; b) nanofibras sencillas de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP}$; c) nanofibras núcleo-coraza de $\text{PAN}(\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP})$ d) nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP/PAN}$ a 13 kX, e) nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP/PAN}$ a 40 kX, f) nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP/PAN}$ a 100 kX.

Las curvas del análisis termogravimétrico presentadas en la figura 18 revelan el porcentaje en pérdida de peso del material por efecto de la temperatura; por otra parte las curvas del análisis térmico diferencial de la figura 19 revelan un número de inflexiones correspondientes a los eventos que toman lugar por efecto de la temperatura en las nanofibras sencillas, duales y núcleo-coraza; así como también las curvas del análisis calorimétrico diferencial de barrido mostradas en la figura 20 corroboran las energías de los procesos ocurridos en el material. Todos los eventos que aparecen en los termogramas son interpretados a continuación.

Para el análisis térmico de los materiales electrohilados, nos enfocamos principalmente en las nanofibras duales de $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP/PAN, debido a que este material es primordial para el objetivo de este estudio, y la información de los otros materiales es complementaria o contribuye con el soporte del análisis de resultados sobre las nanofibras duales.

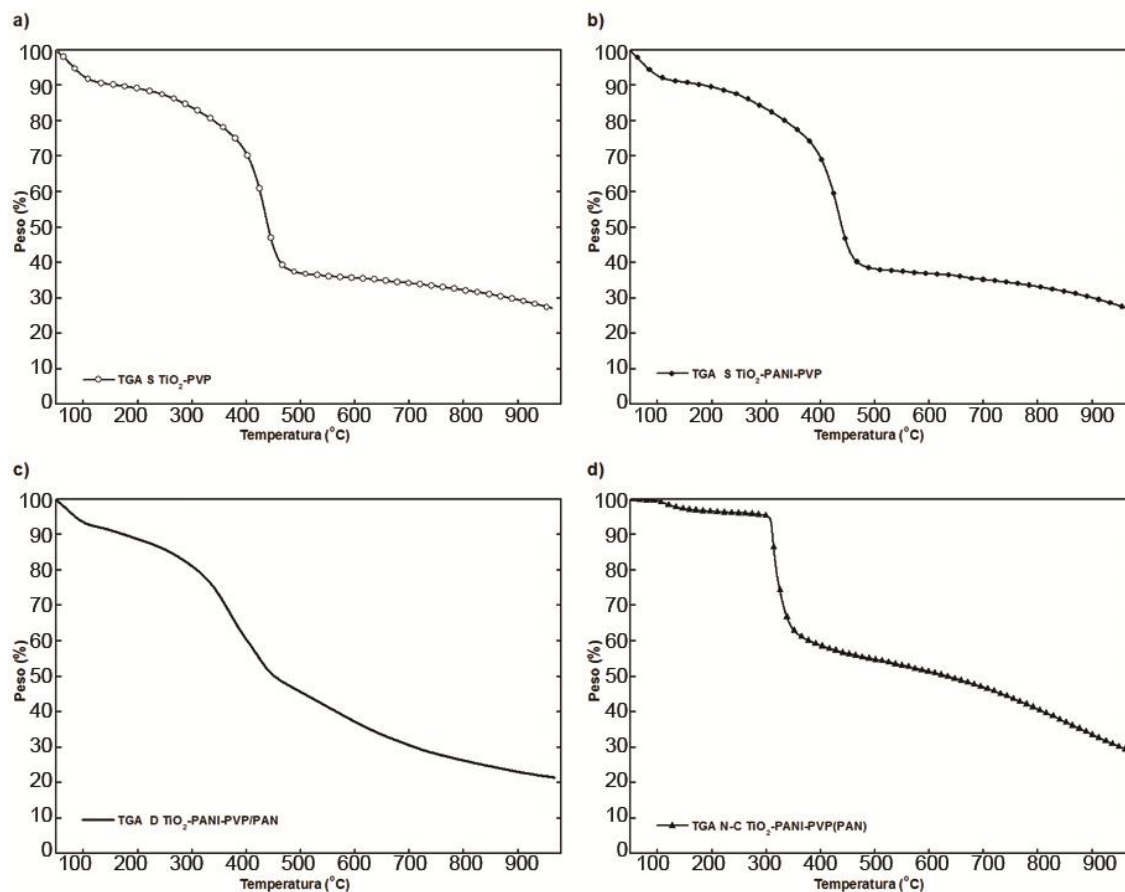


Figura 18. Termogramas de TGA para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(O_iPr)₄-PVP; b) sencillas de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP; c) duales de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP(PAN).

Para la gráfica que corresponde justo a la nanofibra dual de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP/PAN, en la figura 19c, se aprecia un primer evento como una inflexión endotérmica a los 80 °C, misma que indica la evaporación de humedad y solventes, este evento está asociado con una pérdida de masa del 8%, el siguiente evento notable está representado por una inflexión endotérmica ligera alrededor de las 288 °C, el cual está relacionado con la desprotonación de PANI⁹⁶, una inflexión exotérmica ligeramente más pronunciada se presentó alrededor de los 327 °C y corresponde con el proceso de estabilización

oxidativa de PAN⁹⁷ el cual implica la formación de un anillo⁹⁸; posiblemente también sea debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos lactama del PVP y grupos nitrilo de PAN⁹⁹; la pirolisis de PVP está asociada a una inflexión endotérmica alrededor de 409 °C¹⁰⁰; la inflexión exotérmica débil que se aprecia alrededor de los 518 °C corresponde a la degradación de la cadena principal de PANI formada por anillos de seis miembros, específicamente con la eliminación de acetileno¹¹⁹; finalmente, una inflexión exotérmica apareció a los 640 °C y está relacionado con la pérdida de hidrógeno y oxígeno de la estructura de PAN⁹⁹.

El total de eventos de la desprotonación de PANI, la estabilización oxidativa de PAN y la eliminación de acetileno de la cadena principal de PANI está asociado con el 79% de la pérdida en masa y la reducción del diámetro de las nanofibras duales carbonizadas (figura 18c). Por otra parte las nanofibras sencillas de Ti(O_iPr)₄-PVP y Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP presentaron una pérdida de peso total del 73% en ambos casos (figuras 18a y 18b); y por último, las nanofibras núcleo-coraza de PAN(Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP) perdieron 71% de su peso (figura 18d).

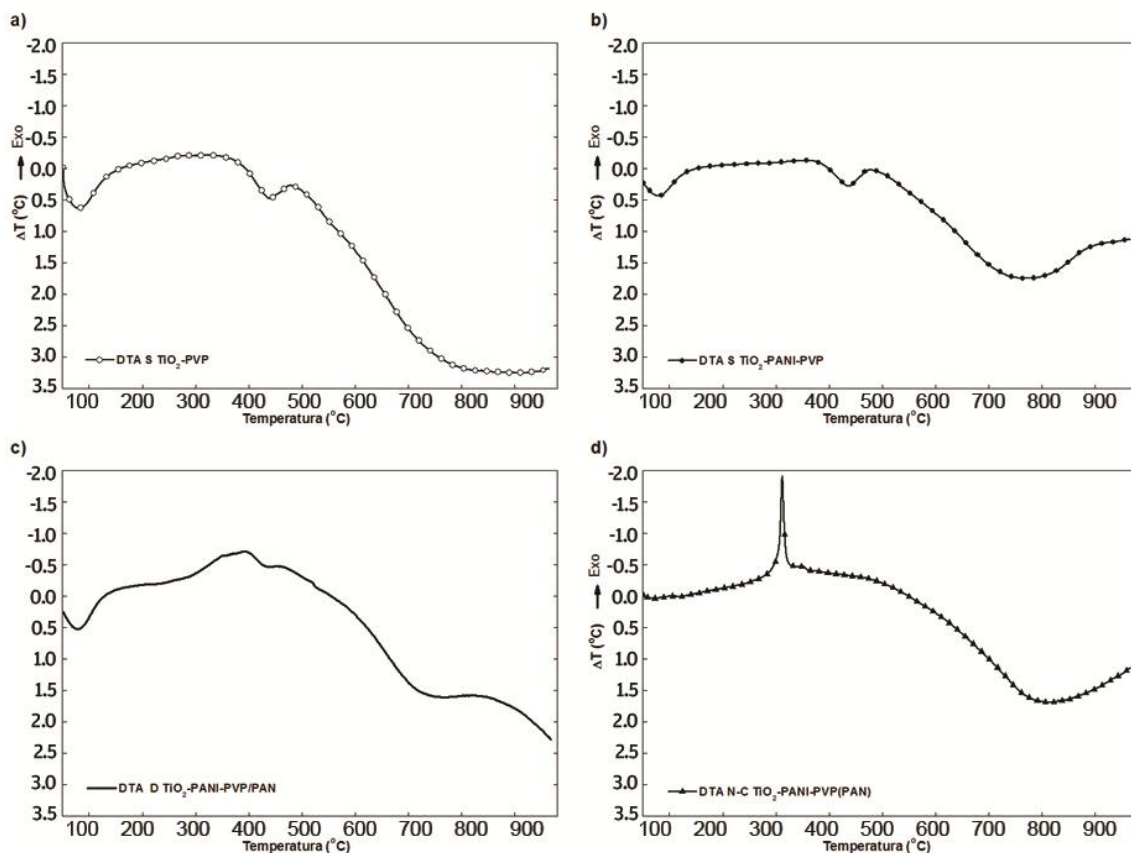


Figura 19. Termogramas de DTA para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(O_iPr)₄-PVP; b) sencillas de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP; c) duales de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP(PAN).

Al comparar las curvas de los termogramas de DTA obtenidos para las nanofibras duales de Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP/PAN, con las nanofibras sencillas de Ti(O_iPr)₄-PVP y Ti(O_iPr)₄-PANI-PVP, fue posible observar la manifestación de los eventos correspondientes a cada composición específica. Por lo tanto, solo la curva correspondiente a las nanofibras duales está relacionada con las transformaciones de PAN, PANI y la unión PVP-PAN; mientras las curvas para las nanofibras sencillas de Ti(O_iPr)₄-PVP presentan solamente las transformaciones de PVP y en las curvas de las nanofibras de Ti(O_iPr)₄-PANI-

PVP se observan las transformaciones relacionadas con PVP y PANI. Todos estos procesos que se observaron en las curvas del DTA y las temperaturas de su aparición se presentan en la tabla III que es presentada más adelante.

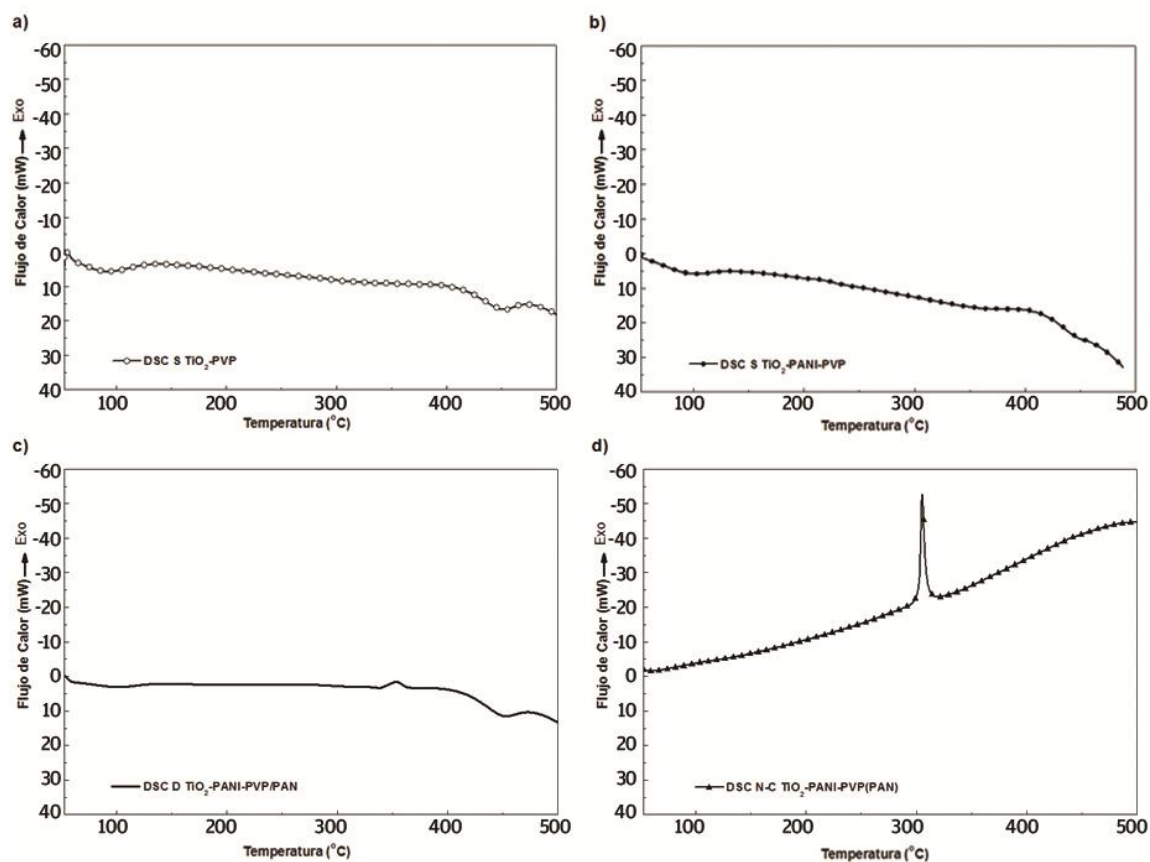


Figura 20. Termogramas de DSC para las nanofibras tal como fueron hiladas. Calentamiento de 15 °C/min, en N₂ a 20 cc/min. a) sencillas de Ti(OiPr)₄-PVP; b) sencillas de Ti(OiPr)₄-PANI-PVP; c) duales de Ti(OiPr)₄-PANI-PVP/PAN; d) núcleo-coraza de Ti(OiPr)₄-PANI-PVP(PAN).

Un comportamiento muy particular se presentó en las gráficas de DTA para las nanofibras núcleo-coraza, debido a que se presentó una inflexión muy pronunciada justo a una temperatura de 305 °C, este valor se encuentra dentro del intervalo de temperaturas en el que se presenta la formación de los puentes

de hidrógeno de los grupos lactama del PVP y los grupos nitrilo del PAN, formando uniones entre fibras adyacentes. Esto sugiere que en las nanofibras núcleo coraza se favorece la intimidad entre las nanofibras de diferente composición, incluso con respecto a las nanofibras duales. Este punto aquí discutido se corrobora con las curvas de DSC, en donde es posible apreciar nuevamente un marcado incremento en la inflexión que aparece alrededor de los 303 °C para la curva de las nanofibras núcleo-coraza. Lo anterior no se manifiesta en las gráficas de DSC de las nanofibras sencillas, debido a que no contienen PAN.

Sin embargo el hecho de que esta inflexión sea tan pronunciada en los termogramas de DSC, deriva en una difícil elucidación de otros cambios de menor energía, presentes en el material.

El proceso de la formación de fase cristalina del TiO₂, no fue claramente identificado en los termogramas debido a la posibilidad de que este evento fue enmascarado con los eventos anteriormente identificados; o bien, debido a que los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno. De no tener estas condiciones, se debería observar un pico exotérmico alrededor de los 400 °C.

TABLA III.
EVENTOS ENCONTRADOS EN LAS CURVAS DE DTA PARA TODAS LAS NANOFIBRAS ELECTROHILADAS

Temperatura	Endo/Exo	Evento
Nanofibras duales de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN		
100 °C	Endo	Fusión de PVP + Evaporación de solventes
246 °C	Endo	Pirólisis de PANI + Desprotonación de PANI
327 °C	Exo	Formación de puentes de hidrógeno
409 °C	Endo	Pirólisis de PVP
518 °C	Exo	Remoción de acetileno
656 °C	Endo	Pérdida de H_2 y O_2
Nanofibras sencillas de $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP		
100 °C	Endo	Fusión de PVP + Evaporación de solventes
256 °C	Endo	Desprotonación de PANI
410 °C	Endo	Pirólisis de PVP
656 °C	Endo	Pérdida de H_2 y O_2
Nanofibras sencillas de $Ti(O_iPr)_4$ -PVP		
100 °C	Endo	Fusión de PVP + Evaporación de solventes
399 °C	Endo	Pirólisis de PVP
666 °C	Endo	Pérdida de H_2 y O_2
Nanofibras núcleo-coraza de $(Ti(O_iPr)_4)$ -PANI-PVP(PAN)		
90 °C	Endo	Fusión de PVP + Evaporación de solventes
305 °C	Exo	Formación de puentes de hidrógeno
744 °C	Endo	Pérdida de H_2 y O_2

Los resultados obtenidos de esta serie de análisis comparativos corroboran la identificación de los eventos encontrados en cada una de las nanofibras.

Con la intención de tener una conclusión más certera acerca de los procesos que ocurren en nuestros materiales por efecto de la temperatura, será necesario corroborar cada uno de estos cambios con una técnica complementaria como puede ser espectrometría de infrarrojo, sin embargo en este trabajo esto queda como un reto a perseguir en el futuro. A pesar de esto, con el análisis de datos realizado a los termogramas fue posible observar que las nanofibras duales y sencillas fueron estables hasta alrededor de los 350 °C, así como las temperaturas en las que tuvieron lugar las transformaciones en cada caso. Esta información se utilizó para establecer un protocolo de calentamiento adecuado para las muestras, con el fin de obtener las estructuras deseadas.

A partir de este punto nos limitaremos a presentar los resultados obtenidos del estudio de las nanofibras sencillas y duales, haciendo especial énfasis en las duales, por los motivos antes expresados.

Los patrones de difracción de rayos X de las nanofibras duales con diferentes tratamientos se muestran en la figura 21, los resultados aquí expuestos hacen evidente la importancia del tiempo en el que las nanofibras electrohiladas deben estar expuestas al aire antes de someterlas al

procesamiento térmico. Lo anterior es debido a que en este tiempo se lleva a cabo el proceso de hidrólisis de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, y por este camino se promueve a su vez la cristalización posterior del TiO_2 . Por lo tanto, si nos saltamos este importante paso, no aparecerán reflexiones en los patrones de DRX, esto aún y que las muestras sean calentadas a $425\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire.

En la figura 21 es posible apreciar los patrones de difracción de Rayos X tanto para las nanofibras duales no hidrolizadas e hidrolizadas; estas últimas al ser calentadas hasta $425\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire presentaron las reflexiones características del TiO_2 en su fase anatasa ((JCPDS # 21-1272). Posterior al desarrollo de los cristales de anatasa, las nanofibras duales se trataron térmicamente hasta tres diferentes temperaturas en atmósfera de nitrógeno. Al calentar hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ se pudieron observar reflexiones que corresponden a la fase rutilo de TiO_2 (JCPDS # 21-1276), así mismo se presentaron reflexiones de la fase anatasa (JCPDS # 21-1272). Sin embargo las nanofibras duales carbonizadas hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ solo mostraron reflexiones características de una fase pura de TiO_2 rutilo (JCPDS # 21-1276).

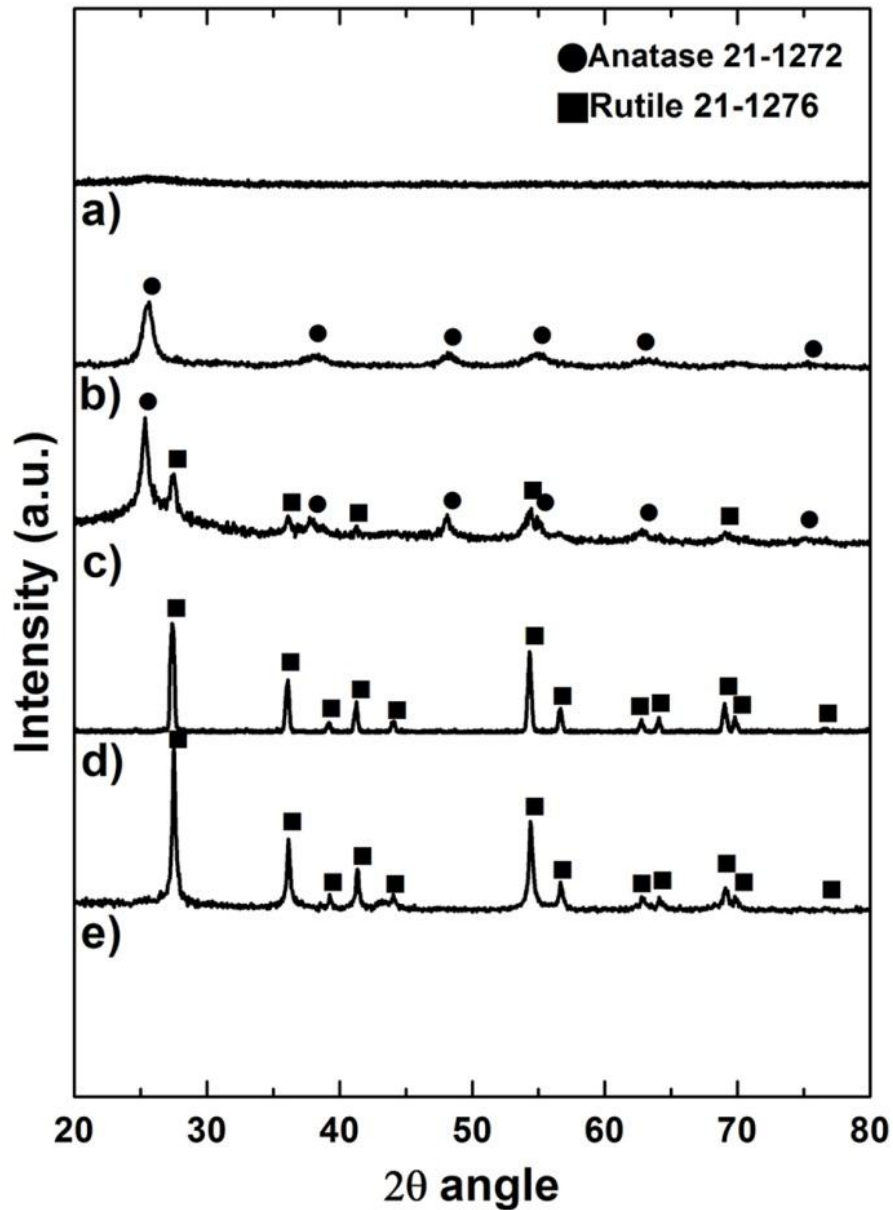


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de nanofibras duales obtenidas por un proceso de electrospinning y calentadas a diferentes temperaturas. a) a 425 °C sin tratamiento previo de hidrólisis; b) a 425 °C; c) a 550 °C; d) a 700 °C y e) a 1000 °C con tratamiento de hidrólisis.

Con la intención de mejorar la comprensión de los resultados observados en los patrones de difracción, la tabla IV resume los efectos sobre la estructura cristalina de las nanofibras duales ante la variación de condiciones de tratamiento térmico.

TABLA IV.
CONDICIONES DEL TRATAMIENTO TÉRMICO Y LAS FASES CRISTALINAS OBTENIDAS EN LAS NANOFIBRAS DUALES

Patrón de DRX	Hidrólisis	Estabilización en atm. de aire $T_{Est.} (^{\circ}C)$	Cristalización en atm. de aire $T_{Crist.} (^{\circ}C)$	Carbonización en atm. de N_2 $T_{Carb.} (^{\circ}C)$	Fase cristalina
a)	No	280	425	No	Ninguna
b)	Si	280	425	No	Anatasa
c)	Si	280	425	550	Anatasa + Rutilo
d)	Si	280	425	700	Rutilo
e)	Si	280	425	1000	Rutilo

En la etapa de calcinado en atmósfera inerte, además de obtener estructuras carbonáceas (provenientes en su mayoría del PAN) como parte de la composición de las nanofibras, conduce también a la transición de fase del polimorfo anatasa del TiO_2 a su polimorfo rutilo, mismo proceso que transcurre de manera irreversible.

A medida que la temperatura de carbonización se incrementó, las reflexiones del TiO_2 en su fase anatasa, se desaparecieron, y por consiguiente aparecieron las reflexiones de la fase rutilo. La transición completa de fase se logró hasta los $700^{\circ}C$ en las nanofibras duales, mismas que contenían carbón en sus estructuras.

Hasta este punto es importante hacer un alto para resaltar la importancia que juega este proceso de calcinado en la transformación del polímero PAN en estructuras carbonáceas, a pesar de que estos cambios no se lograron apreciar en los patrones de DRX, si se llevaron a cabo durante el tratamiento térmico de las muestras.

Es importante detenernos aquí pues más adelante en la sección de HRTEM quedará evidenciado esta transformación, y sus implicaciones en las propiedades eléctricas de estas nanofibras.

El poliacrilonitrilo (PAN) es un polímero con fórmula molecular $[C_3H_3N]_n$, en donde los átomos de C están conectados unos a otros, como se muestra en la figura 22. El PAN ha sido ampliamente utilizado como precursor en la obtención de fibras de carbón, debido a que presenta un rendimiento relativamente alto, mayor al 50% en masa de carbón¹⁰¹; además permite tener un material térmicamente estable y con una estructura molecular extremadamente orientada. Otra ventaja de utilizar PAN como precursor en la obtención de fibras, es que presenta una alta velocidad de pirolisis, sin cambios en su estructura básica¹⁰².

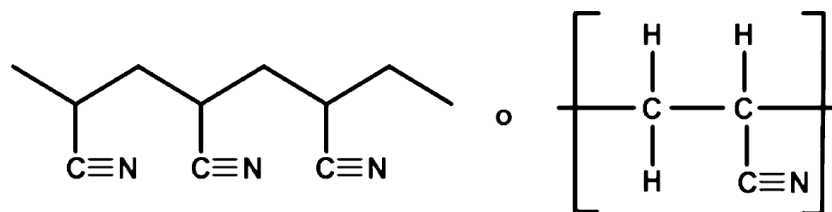


Figura 22. Estructura molecular del poliacrilonitrilo (PAN)¹⁰³.

Se han reportado tres pasos para la conversión de PAN como precursor a nanofibras de carbón¹⁰⁴, los cuales se presentan a continuación:

- 1) Estabilización oxidativa, en la cual se forma una estructura tipo escalera, que puede soportar altas temperaturas de calentamiento.
- 2) Carbonización a alta temperatura, se mantienen los átomos de carbón.
- 3) Grafitización, se mejora la orientación de los planos atómicos y la rigidez de las fibras.

Para explicar el proceso de estabilización de las fibras compuestas por PAN, es necesario hacerlo en términos de las reacciones químicas involucradas en este proceso, como las reacciones de ciclación, deshidrogenación, aromatización, oxidación y entrecruzamiento^{105,106}. El proceso de estabilización juega un papel muy importante en la formación de una estructura conjugada tipo escalera que se muestra en la figura 23, para la obtención de esta estructura se transformaron los enlaces C≡N en enlaces C=N¹⁰⁷, además que

se promovió el entrecruzamiento de las moléculas de PAN¹⁰⁸. Con los cambios estructurales anteriores se favorece la resistencia a las altas temperaturas de procesamiento y se minimiza la volatilización de material carbonáceo.

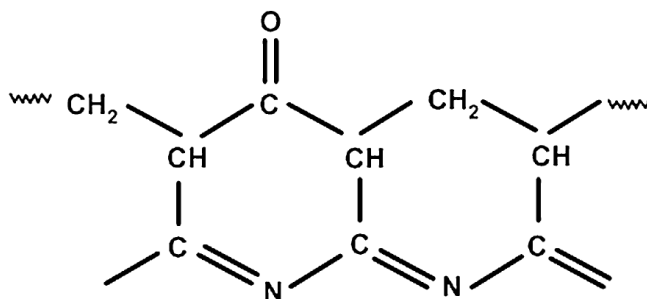


Figura 23. Estructura estabilizada de PAN, tipo escalera¹⁰⁸.

Para la formación de la nueva estructura tipo escalera de PAN, se ha observado que se lleva a cabo un proceso de ciclación de los grupos nitrilo en las moléculas de acrílico¹⁰⁹. También se ha reportado que las reacciones de eliminación, ciclación y aromatización, dan como resultado la desaparición completa de los grupos CH₂ y CN, y se forman los grupos C=C, C=N y =C-H₂.

De manera complementaria, la reacción de oxidación debe ocurrir durante el proceso de estabilización, y ésta se lleva a cabo en atmósfera oxidante, típicamente en aire y a temperaturas entre los 250 °C y los 300 °C.

Durante la deshidrogenación se forman los dobles enlaces que estabilizan la cadena de carbonos, y durante esta reacción se han reconocido dos pasos fundamentales, primero la oxidación y en seguida la eliminación de agua¹¹⁰. Los

enlaces insaturados que se forman en la reacción, mejoran la estabilidad térmica del polímero y reducen la división de la cadena durante la carbonización¹¹¹.

La última reacción que se lleva a cabo es la ciclación, y es considerada la reacción más importante en el proceso de estabilización de las fibras de PAN. En la reacción de ciclación los grupos nitrilo del polímero precursor, reaccionan con los grupos adyacentes, para formar anillos y de esta forma obtener un polímero estable tipo escalera, en un proceso exotérmico¹¹². Esta reacción es necesaria para mantener las moléculas juntas dentro de la fibra y aumentar su rigidez. Tanto la reacción de deshidrogenación y ciclación se ilustran en la figura 24.

La etapa de ciclado se puede producir en atmósfera de aire o en presencia de un gas inerte, debido a que el oxígeno no está involucrado en el mecanismo de reacción. Sin embargo, es sabido que al incrementar la temperatura más allá de los 600 °C, la estructura se somete a un proceso de ciclado en dirección lateral, produciendo estructuras tipo gráfica, consistiendo de tres hexágonos en dirección lateral, enlazados por átomos de nitrógeno¹¹³.

En este proyecto de investigación el proceso de estabilización se llevó a cabo a una temperatura de 280 °C en atmósfera de aire.

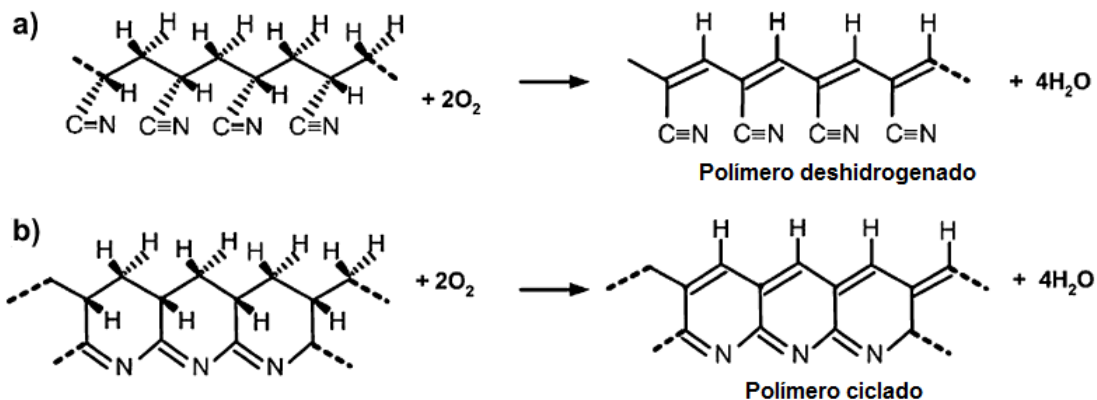


Figura 24. Reacciones de estabilización de PAN. a) deshidrogenación; b) ciclación.

Carbonización

La carbonización representa una etapa de crecimiento aromático y polimerización, a pesar de que la carbonización se puede llevar hasta temperaturas elevadas como 3000 °C, si se efectúa un calentamiento hasta 1000 °C es posible producir fibras con alta fuerza tensil. Este proceso de carbonización puede cambiar la estructura de PAN, tal como se muestra en la figura 25, en ambas se presentan propuestas de nuevas estructuras.

El proceso de carbonización ocurre solamente bajo atmósfera inerte, se ha encontrado que es posible incrementar significativamente la fuerza tensil y el módulo de las fibras cuando se utiliza una atmósfera de nitrógeno¹¹⁴.

El proceso de carbonización involucra dos pasos, el primero es la pirólisis hasta los 600 °C, y se logra con una velocidad de calentamiento baja,

aproximadamente $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para evitar daños en la estructura de la fibra. En la segunda etapa el material se sigue calentando, pero a diferencia de la primera etapa, en ésta la velocidad de calentamiento puede ser mayor, debido a que ya no existe el mismo riesgo de dañar la estructura¹¹⁵.

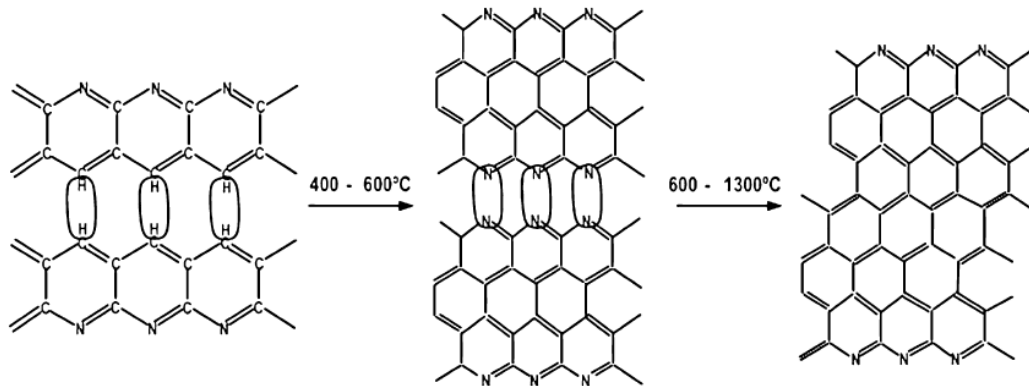


Figura 25. Cambios en la estructura de PAN, después del proceso de carbonización¹¹⁶.

Grafitización

Con la intención de mejorar el rendimiento, la fibra carbonizada puede someterse a proceso de grafitización. La grafitización es la transformación de la estructura de carbono en la estructura de grafito por tratamiento térmico, este proceso es similar al proceso de carbonización, pero regularmente la fibra se somete a una temperatura mucho más elevada, hasta $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹¹⁷. En esta etapa el 99% del polímero carbonizado se grafiiza. A pesar de que las altas temperaturas juegan un papel muy importante en el desarrollo de estructuras gráficas, también es posible obtener estos resultados con la ayuda de un

catalizador metálico que disminuye dramáticamente la temperatura a la cual se puede observar grafitización del material.

Por otra parte, estudios de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo con la intención de dilucidar la morfología de las nanofibras recién electrohiladas, tal y como se mostró anteriormente. Sin embargo, esta técnica se utilizó también para detectar los cambios morfológicos que las nanofibras pudieron haber experimentado después del proceso de calcinado, mismos que se presentan en la figura 26.

Después de que las nanofibras se sometieron a los procesos térmicos de estabilización, cristalización y carbonización hasta 1000 °C, el diámetro de éstas decreció dramáticamente como se puede observar en los datos de la tabla V; estos cambios se asocian a la pérdida de componentes orgánicos de las nanofibras electrohiladas, por efecto del tratamiento térmico, tal y como se observó en las curvas de TGA de la figura 18. Por otra parte, la longitud de las nanofibras se mantuvo en el rango de los milímetros, esto es indicativo de la prevalencia de su continuidad, característica que las distingue como fibras.

Comparando la reducción de los diámetros entre las nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PVP})}$ y $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI-PVP})}$, podemos apreciar que las primeras sufrieron una mayor disminución en su diámetro; esto puede ser atribuido a que las últimas contenían PANI en su estructura, y de acuerdo con los reportes de la

literatura, este polímero conductor es altamente estable a temperaturas hasta de 1000 °C en atmósfera inerte.

Las micrografías de las nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI-PVP})}/\text{C}_{(\text{PAN})}$, mostradas en las figuras 26c, 26d y 26e, muestran un cambio evidente en las morfologías de las nanofibras individuales que las componen. Particularmente en la imagen generada con el detector de electrones retrodispersados, que se presenta en la figura 26e es posible apreciar que desapareció la rugosidad atribuida a PAN en el análisis de la figura 17, mientras que la otra nanofibra la incrementó debido a la formación de estructuras tridimensionales y facetadas que comprueban la formación de cristales de TiO_2 , previamente analizados en los patrones de DRX de la figura 21.

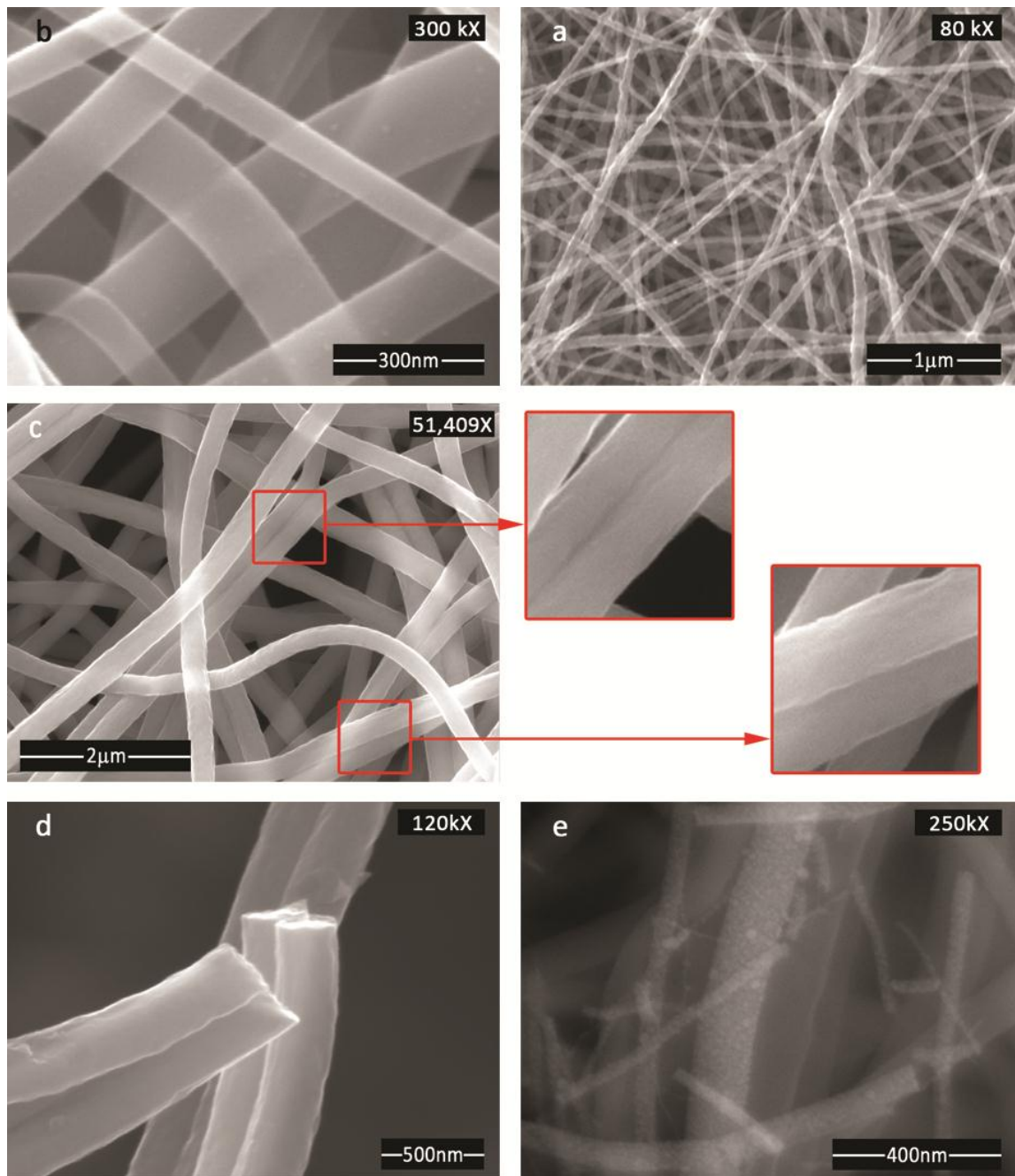


Figura 26. Micrografías de las nanofibras tal y como fueron electrohiladas obtenidas por FESEM. a) nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PVP})}$; b) nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI})}\text{-C}_{(\text{PVP})}$; c) nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})}/\text{C}_{(\text{PAN})}$ a 40 kX, adquirida con un detector *Everhart-Thornley* (ETD); d) nanofibras duales a 120 kX, adquirida con un detector *Everhart-Thornley* (ETD); e) nanofibras duales a 250 kX y adquirida con un detector *Through Lens* (TLD).

En todos los casos, tanto las nanofibras electrohiladas como las carbonizadas fueron uniformes y no se apreciaron inestabilidades axisimétricas¹¹⁸ en sus morfologías.

TABLA V.
DIÁMETRO DE LAS NANOFIBRAS ELECTROHILADAS Y CALCINADAS

Tipo de Nanofibra	Nanofibras electrohiladas (nm)	Nanofibras calcinadas (nm)
Sencilla TiO ₂ -C _(PVP)	210	90
Sencilla TiO ₂ -C _(PANI+PVP)	200	110
Dual TiO ₂ -C _{(PANI+PVP)/C_(PAN)}	500	120

La composición química cualitativa y semi-cuantitativa de las nanofibras después del proceso de carbonización se confirmó mediante un análisis de espectroscopia de energías dispersivas de rayos X.

El espectro mostrado en la figura 27a nos permite observar que las señales presentes corresponden a las energías características del titanio, oxígeno y carbón, tal y como lo esperábamos, debido a que esta nanofibra sencilla estaba compuesta de TiO₂ y carbón proveniente de PVP. Por otra parte el espectro de la nanofibra sencilla de TiO₂-C_(PANI+PVP) de la figura 27b muestra las mismas señales que la nanofibra sencilla anterior, pero adicionalmente se

encuentra presente una señal correspondiente al nitrógeno, posiblemente esta sea una evidencia más de que las estructura carbonáceas resultantes de PANI y PAN aun contengan nitrógeno después del proceso térmico a 1000 °C en atmósfera inerte.

Los datos mostrados en la tabla VI nos permiten corroborar la presencia de mayor contenido de carbón en la nanofibra cuyo contenido carbonáceo proviene no solo de la PVP, sino también de PANI.

TABLA VI.
RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO SEMI-CUANTITATIVO DE LAS
NANOFIBRAS SENCILLAS OBTENIDO POR EDXS

Nanofibra	Elemento	% Peso	% Atómico
Sencilla TiO ₂ -C _(PVP)	C	38.88	50.97
	O	44.13	43.44
	Ti	16.99	05.59
	N	---	---
Sencilla TiO ₂ -C _(PANI+PVP)	C	53.46	66.31
	O	20.48	19.07
	Ti	17.39	05.41
	N	08.66	09.21

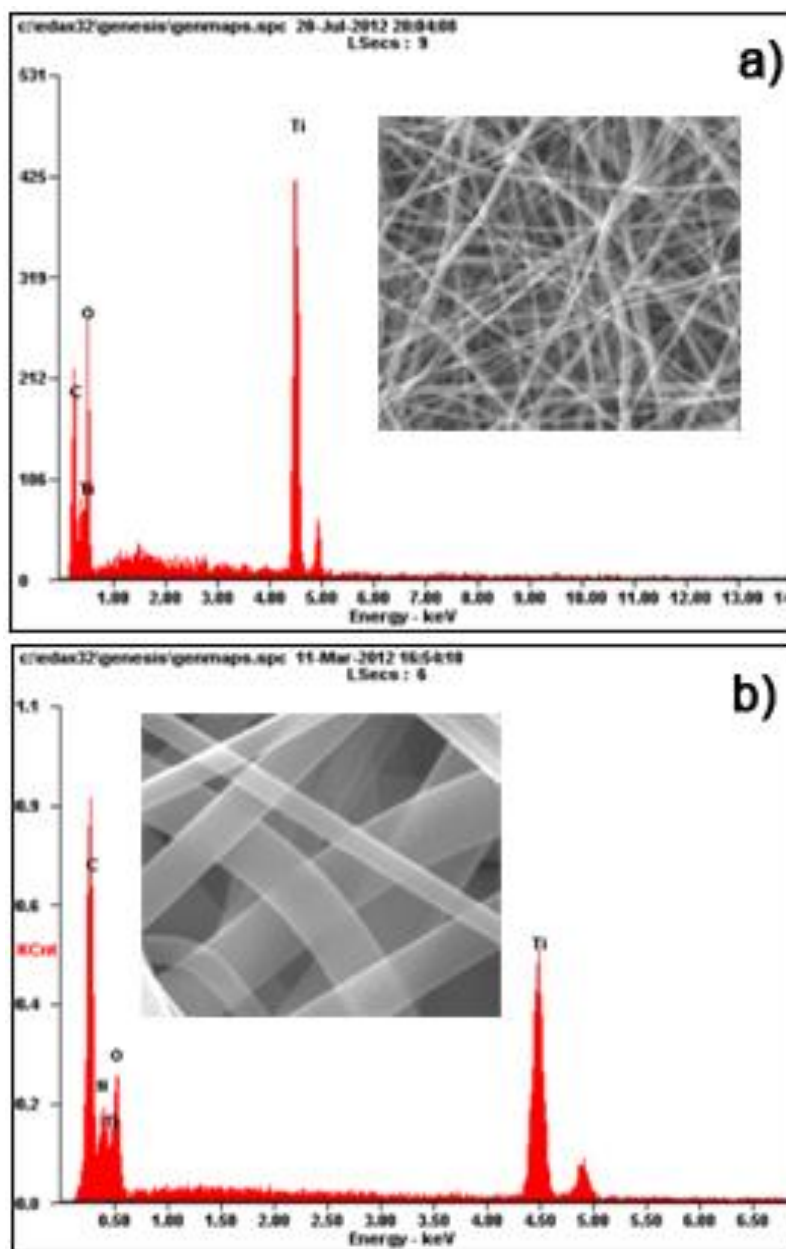


Figura 27. Espectros de energías dispersivas de rayos X par alas nanofibras sencillas después del proceso de carbonización. a) nanofibra sencilla de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PVP})}$; b) Nanofibra sencilla de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})}$. Incertors: micrografías de las nanofibras correspondientes obtenidas por FESEM.

En la figura 28a se presenta un análisis químico cualitativo por EDXS de las nanofibras duales $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})/\text{C}_{(\text{PAN})}}$ carbonizadas, y en esta se muestran nuevamente las señales características del carbono, nitrógeno,

oxígeno y titanio; tal y como lo esperábamos. Además de lo anterior, las gráficas de la figura 28c obtenidas del perfil lineal semi-cuantitativo realizado en la sección transversal de las nanofibras duales presentadas en la figura 28b, nos indican que una de las nanofibras mostró una alta señal de Ti, O y N con respecto a la señal generada en la otra nanofibra, en la que solo se observó un aumento para la señal del C; lo anterior sugiere la posibilidad de que una nanofibra efectivamente está compuesta por TiO_2 , con algo de carbón y nitrógeno, mientras que la otra está compuesta por carbón.

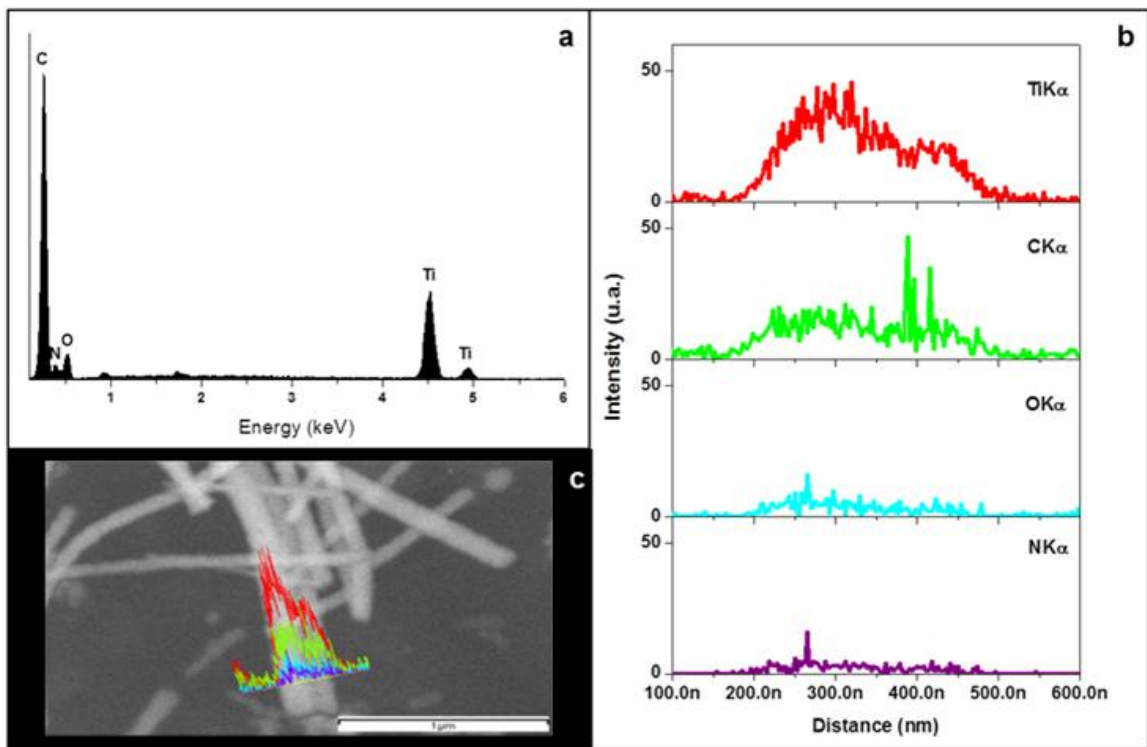


Figura 28. Microanálisis de nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI+PVP})}/\text{C}_{(\text{PAN})}$. a) Espectro de EDXS par alas nanofibras duales; b) Imagen de FESEM del área analizada por EDXS. c) Perfil de concentración lineal detallado de las nanofibras duales.

La manifestación de la presencia de nitrógeno en este análisis semi-cuantitativo, sustentan de manera importante que un proceso interesante de transformación estructural está ocurriendo en PANI. Además de ésta evidencia, el hecho de que se manifiesten eventos relacionados con su estructura en los análisis térmicos realizados (figura 19), y su influencia en la morfología de las nanofibras después del proceso de calcinado (figura 26) sugieren que el tratamiento térmico hasta 1000 °C en atmósfera inerte, inducen a su transformación estructural para obtener un compuesto carbonizado con nitrógeno en su estructura. Este comportamiento estable de PANI ha sido antes reportado, y se presume la posibilidad de obtener estructuras cuyas propiedades conductoras sean aún mayores después de su transformación térmica hasta 1100 °C, sin perder sus características morfológicas de fibras^{119,120}.

Dada la importancia de PANI en la composición de las nanofibras, a partir de ahora todos los resultados expuestos para las nanofibras sencillas serán referidos únicamente a las nanofibras sencillas que contienen PANI, por lo que las nanofibras serán solamente representadas como TiO₂-C, mientras las duales como TiO₂-C/C, en ambos casos ya no se especificarán las fuentes de donde proviene el carbón, a pesar de que en las duales ha quedado claro que uno proviene de PANI+PVP y el otro de PAN.

Por microscopía electrónica de transmisión fue posible observar la microestructura de las nanofibras sencillas y duales, tal como se puede apreciar

en la figura 29. Por otra parte, el estudio detallado sobre la estructura cristalina del material se realizó por TEM de alta resolución y por difracción de electrones de área selecta (SAED); tal y como se muestra a más adelante.

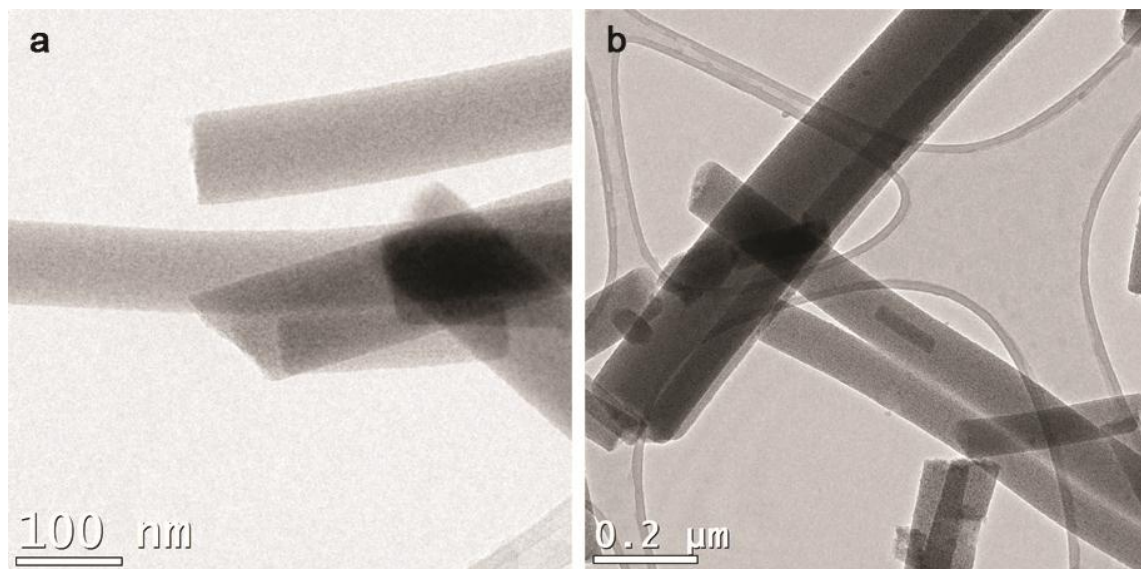


Figura 29. Micrografías de las nanofibras calcinadas. a) nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2\text{-C}$; b) nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$.

En la figura 30a se muestra la imagen obtenida por TEM en bright field de las nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$ calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$, las secciones marcadas con cuadrados rojos en la figura 26a, se presentan en las figuras 30b y 30c a altas magnificaciones.

Con las micrografías de TEM para las nanofibras duales, se pone en evidencia que estas están compuestas por dos nanofibras sencillas, mismas que en la figura 30a presentan diferentes morfologías, una de las nanofibras

sencillas mostró una estructura amorfa (figura 30b), mientras que la otra nanofibra sencilla mostró una estructura policristalina, debido a que en esta última es posible observar múltiples nanocristales con tamaños entre 3 y 5 nm, embebidos en una estructura carbonácea amorfa como se muestra en la figura 30c. En ambas nanofibras las estructuras carbonáceas se originaron de los precursores poliméricos calcinados a 550 °C por 8 h en atmósfera inerte de nitrógeno.

La cristalinidad de las nanofibras fue adicionalmente confirmada por estudios de difracción de electrones de área selecta (SAED). El inserto de la figura 30b confirma lo que se puede apreciar en la imagen, la naturaleza amorfa de esta nanofibra individual, debido a la ausencia de puntos de difracción en el patrón de SAED para esta nanofibra. Por otra parte, tal y como se muestra en el inserto de la figura 30c, los puntos de difracción se observan claramente y esto permitió la identificación de las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos {101}, {004}, {200}, {211} y {204} que corresponden a la estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo de la fase anatasa de TiO_2 (JCPDS # 21-1272); así como también se identificaron las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos {110} y {101} de un cristal de TiO_2 en su fase rutilo con estructura tetragonal (JCPDS # 21-1276).

Esta información cristalográfica confirma los resultados obtenidos con difracción de rayos-X en polvos, acerca de la presencia de ambas fases

anatasa y rutilo en las nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$, previamente presentadas en el difractograma de la figura 21c.

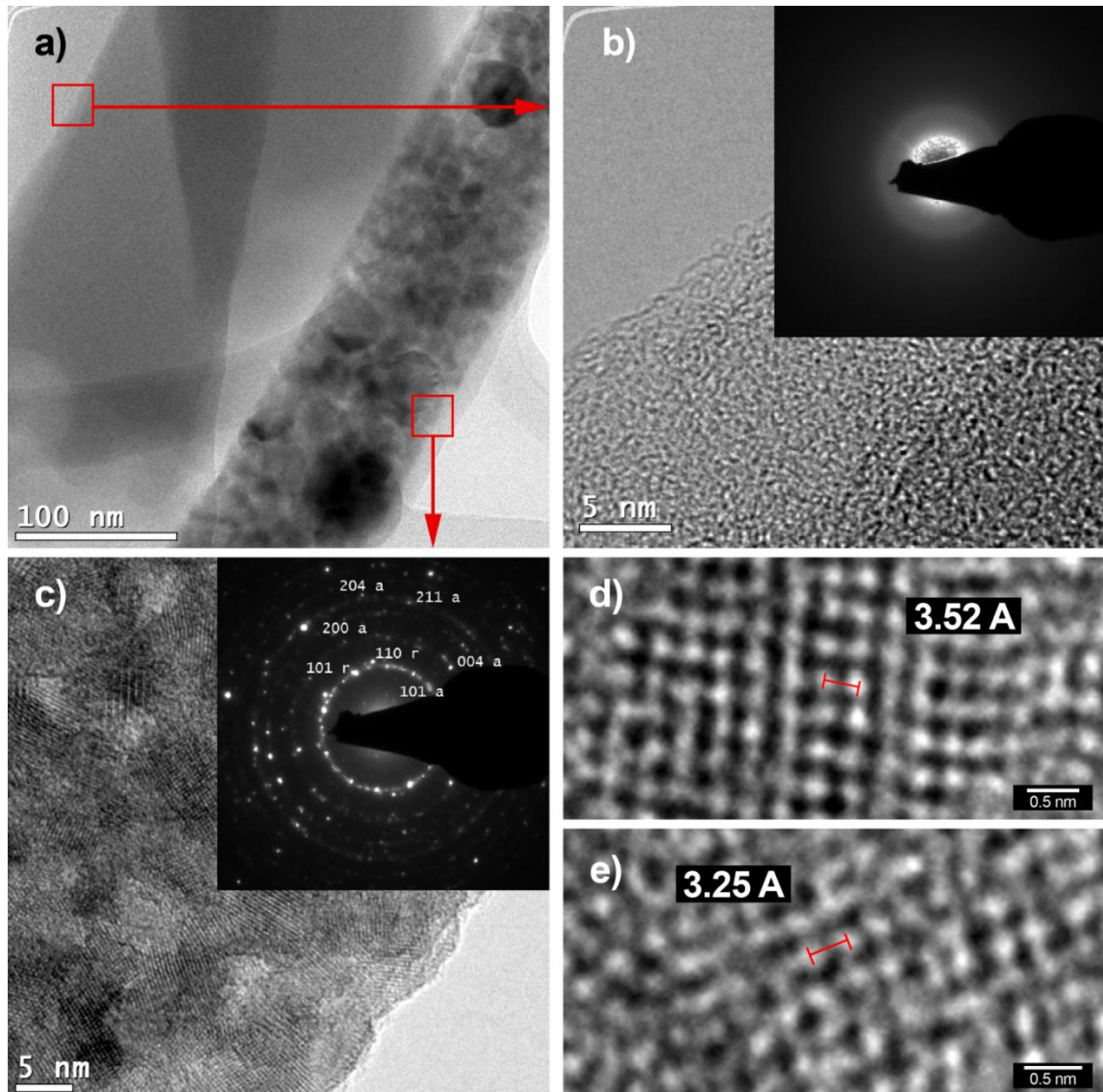


Figura 30. a) micrografía para las nanofibras duales de TiO_2 (anatasa&rutilo)-Carbón/Carbón después del proceso de carbonización a $500\text{ }^\circ\text{C}$ obtenida por TEM en Bright-field; b) y c) micrografías de HRTEM de las posiciones marcadas de la nanofibra dual, con sus correspondientes patrones de SAED, d) y e) imágenes de HRTEM de los nanocristales de TiO_2 en las fases anatasa y rutilo, respectivamente.

En las figuras 30d y 30e se muestran dos imágenes obtenidas por TEM en alta resolución que corresponden a la nanofibra policristalina, en ellas fue posible medir (Gatan DigitalMicrograph, FEI) el valor promedio de dos espaciamentos interplanares, cuyos valores aproximados fueron de 3.52 Å y 3.25 Å. Estas distancias interplanares están en acuerdo con la separación interplanar en los planos {101} y los planos {110} en las estructuras de TiO₂ en fases anatasa y rutilo respectivamente. Así mismo, estas distancias también se identificaron a partir de los puntos de difracción en los patrones de difracción de electrones de estas estructuras.

La composición química se evaluó nuevamente mediante EDXS, sin embargo estos nuevos análisis se realizaron en el TEM. Las principales diferencias entre realizar este tipo de estudios en el SEM y en el TEM son los siguientes:

- El volumen de interacción de los electrones con la muestra es mayor en el SEM que en el TEM, por lo que nos puede dar resultados poco específicos de una zona determinada de la muestra.
- En el TEM es posible hacer análisis más puntuales, por la alta resolución del equipo.
- En TEM es posible identificar elementos cuya energía de ionización sea superior a 15 keV y en SEM no es posible por el voltaje de aceleración del equipo. Esto es debido a que el voltaje

de aceleración de los electrones que inciden sobre la muestra debe ser al menos el doble de la energía de ionización del elemento a analizar.

Por las ventajas antes mencionadas sobre el análisis de EDXS en TEM es que se llevó a cabo un escaneo lineal sobre una sección transversal de una nanofibra dual de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$ calcinada hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, en atmósfera inerte. Este estudio de EDXS se realizó con la intención de detectar cambios en la composición del material y los resultados se muestran en la figura 31. De manera particular en la figura 31a es posible apreciar la micrografía adquirida mediante HAADF-STEM de las nanofibras duales, la línea roja indica la región de la muestra que se estudió durante el análisis de escaneo lineal; mientras tanto, el espectro obtenido se muestra en la figura 31b.

El espectro resultante señala que una de las nanofibras, específicamente aquella cuya morfología es policristalina, presenta señales claras de la presencia de Ti y O, sugiriendo así un alto contenido de TiO_2 , mientras la otra nanofibra muestra solamente una clara señal de carbón, lo que a su vez sugiere un alto contenido de carbón en su composición. Estos resultados sustentan con mayor seguridad lo que previamente se discutió de la figura 28.

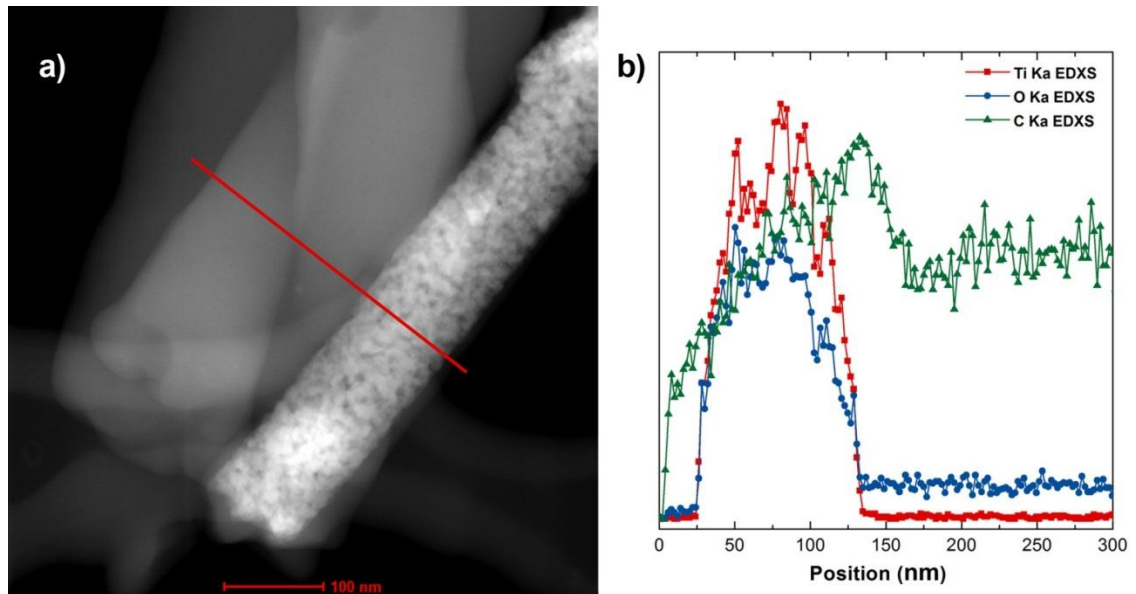


Figura 31. a) Micrografía HAADF-STEM de nanofibras dual de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C/C}$ calcinada hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$; b) Perfil de escaneo lineal de EDXS mostrando la variación en composición a través de la línea roja sobre la muestra de la imagen HAADF-STEM.

También se realizó un análisis morfológico y cristalográfico a las nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$ calcinadas hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h en atmósfera inerte. Al incrementar la temperatura pudimos observar mediante HRTEM que las estructuras carbonáceas de las nanofibras individuales provenientes de PAN incrementaron el ordenamiento de sus átomos, tal y como se muestra en la figura 32b. Por otra parte la nanofibra individual policristalina también sufrió cambios; al realizar estudios de SAED pudimos corroborar en el patrón de difracción que se muestra en la figura 32d la presencia puntos correspondientes a TiO_2 en su fase rutilo puro, mediante la identificación de las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos $\{110\}$, $\{200\}$, $\{111\}$, $\{211\}$ y $\{220\}$ (JCPDS # 21-1276).

Al observar la imagen de la figura 32a pudimos constatar la presencia de cristales embebidos en una matriz de carbón, situación similar a la que se presentó en las nanoifbras calcinadas hasta 550 °C (figura 30c) en donde los cristales de anatasa y rutilo se encontraban embebidos en una matriz carbonácea amorfa; sin embargo, en estas nuevas estructuras la matriz de carbón proveniente de PANI y PVP presenta cierto ordenamiento atómico, y esta evidencia se presenta en la imagen de la figura 32b.

De manera general podemos afirmar que el ordenamiento de las estructuras carbonáceas se ve favorecido al incrementar la temperatura de calcinado. Sin embargo, el ordenamiento atómico no fue lo suficientemente alto como el de las estructuras gráficas, debido a que no aparecieron puntos de difracción en el patrón de SAED. Para la obtención de nanoestructuras de carbón con ordenamiento gráfico es necesario calentar la muestra hasta alrededor de 3000 °C en vacío; sin embargo, bajo estas condiciones el resto de los componentes de las nanofibras duales puede presentar inestabilidades.

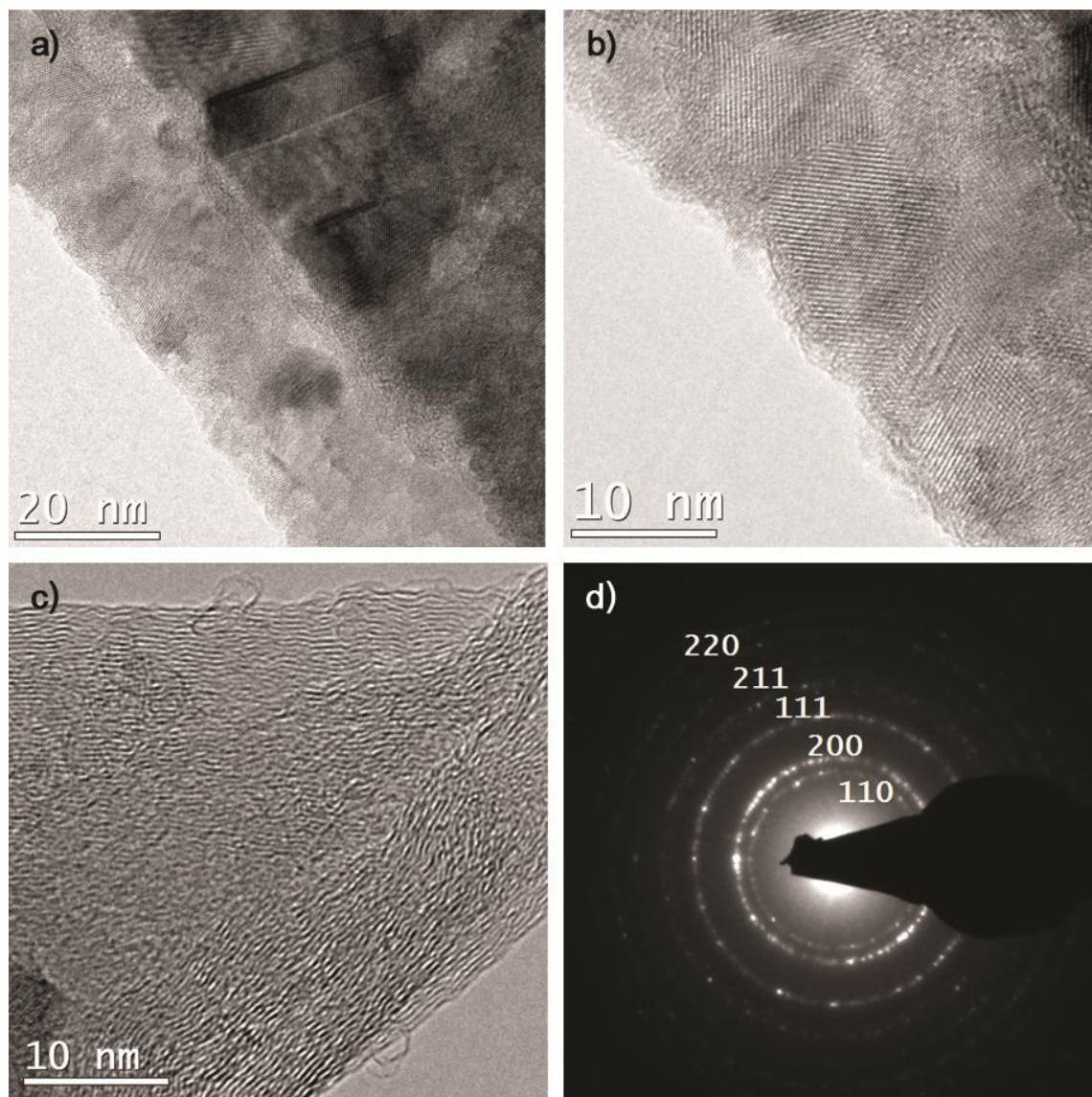


Figura 32. Imágenes de fragmentos de las fibras individuales que conforman las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h en atmósfera inerte. a) y b) nanofibra individual de TiO_2 embebida en una matriz de carbón. c) nanofibra individual de carbón; d) patrón de SAED de la nanofibra individual de TiO_2 .

Con la intención de obtener nanoestructuras carbonáceas con alto ordenamiento atómico a bajas temperaturas electrohilamos una red de nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C}_{(\text{PANI-PVP})}/\text{C}_{(\text{PAN+Fe}^{2+})}$, con un catalizador metálico de

Fe^{2+} en la solución precursora de PAN, y las nanofibras se calcinaron hasta $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera inerte durante 8 h.

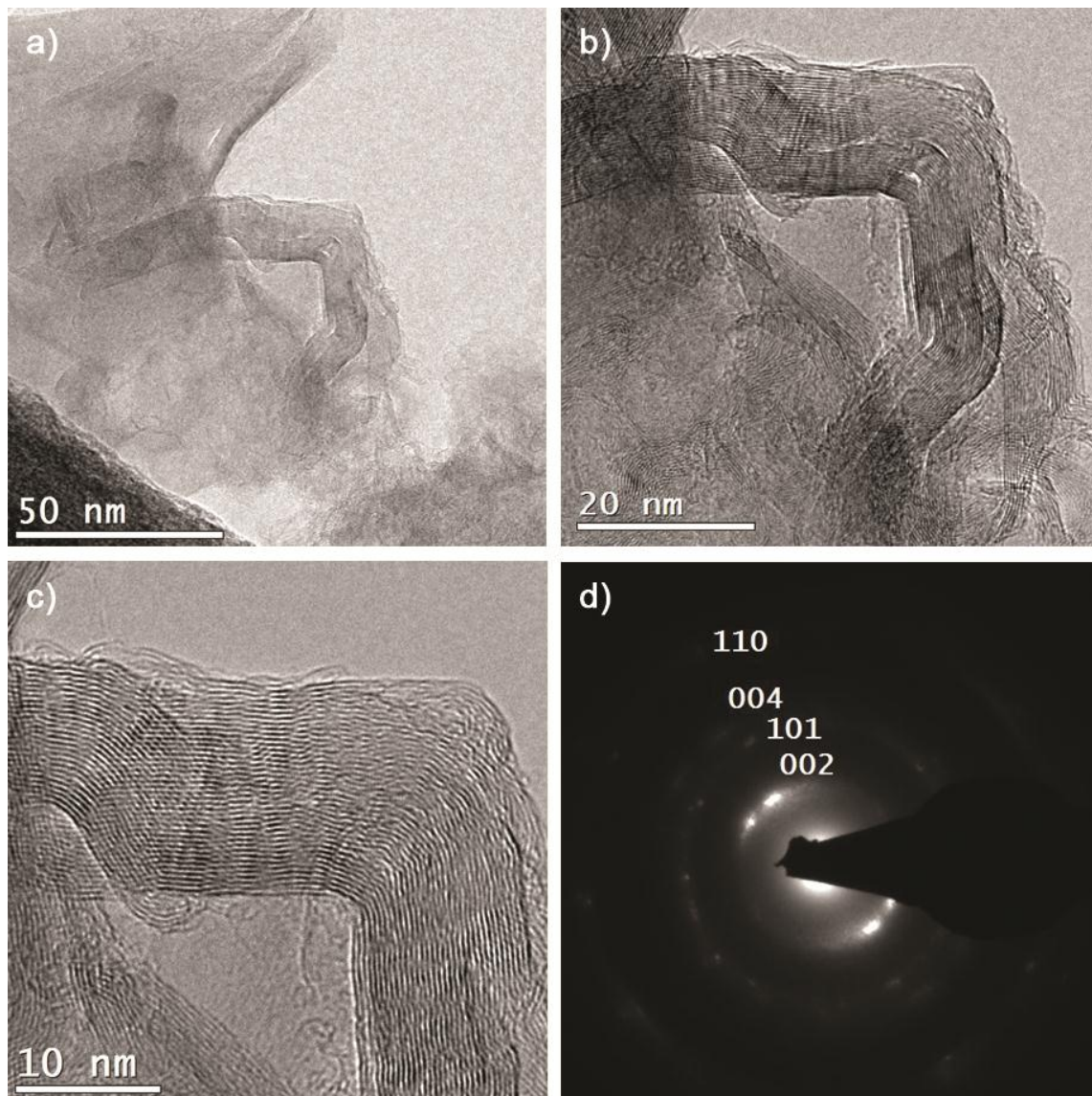


Figura 33. a)-c) Imágenes de fragmentos de fibras individuales de carbón proveniente de las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ con catalizador Fe^{2+} calcinadas a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8h en atmósfera inerte. d) patrón de SAED de la nanofibra individual de carbón

En la figura 33a se muestra la micrografía obtenida por HRTEM, de la nanofibra individual compuesta por carbón a partir de PAN electrohilado y utilizando un catalizador metálico; en esta imagen es posible observar un elevado ordenamiento de los átomos de carbón, y al hacer estudios de difracción de electrones de área selecta fue posible la identificación de las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos {002}, {101}, {004} y {110} (tabla VII) que corresponden a la estructura cristalina del grafito (JCPDS # 75-1621).

TABLA VII.

DISTANCIAS INTERPLANARES Y FAMILIAS DE PLANOS ATÓMICOS DE LA ESTRUCTURA DEL GRAFITO CONENIDO EN LAS NANOFIBRAS DUALES DE $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ catalizadas con Fe^{2+}

d(Å)	Planos
3.3950	002*
2.0402	101
1.6975	004
1.2350	110

A pesar de haber obtenido carbón grafito a bajas temperaturas, por efecto del catalizador utilizado, estos materiales presentaron un problema. Durante la etapa de calentamiento las nanofibras se sinterizaron y perdieron su morfología

característica de red de nanofibras duales. Esta información fue corroborada por análisis microscópico electrónico de barrido como se muestra en la figura 34 que se presenta a continuación.

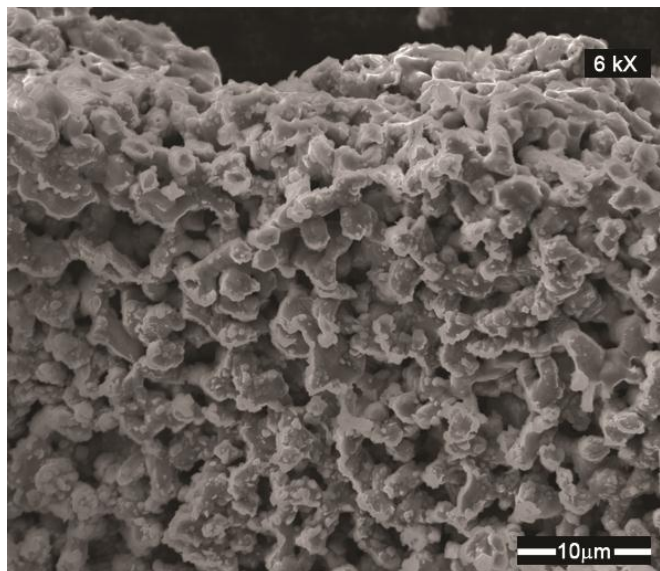


Figura 34. Micrografía obtenida por SEM de la sinterización de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafito})$ en presencia de un catalizador de Fe^{2+} después del proceso térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h en atmósfera inerte.

Debido al problema de sinterización ocurrido a las nanofibras con estructuras carbonáceas gráficas, es que estos materiales no se consideraron ideales para el propósito perseguido en este estudio. A pesar de este inconveniente presentado, los resultados en relación a este material se seguirán presentando con fines comparativos.

3.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ELÉCTRICA

En esta sección se expondrán todos los resultados relacionados con el comportamiento electroquímico y eléctrico de las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2\text{-C/C}$, Así mismo, para sustentar estos resultados y con el firme propósito de encontrar una explicación a los fenómenos electroquímicos que ocurren en el material de interés, de manera complementaria se discutirán los siguientes sistemas de redes de nanofibras:

- Nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})$
- Nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$
- Nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$
- Nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafito})$

De manera particular en esta sección se discutirán los resultados obtenidos en relación con la estabilidad electroquímica del material bajo las condiciones de estudio; su capacidad para resistirse al flujo de una corriente

eléctrica y por último el comportamiento de los electrones dentro del material y en su interfase con la solución electrolítica utilizada.

Mediante el estudio de voltamperografía cíclica fue posible evaluar la ventana de potencial en la que el material no presenta reacciones farádicas que pudieran llevar a la descomposición de las redes de nanofibras utilizadas como electrodos.

Entre los fenómenos que pueden ocurrir dentro de un material al aplicar sobre él un barrido de potencial, está el proceso de acumulación de carga mediante la formación de la doble capa dieléctrica sobre la superficie de las nanofibras, mediante voltamperometría cíclica también fue posible evaluar esta capacidad de las redes de nanofibras para desarrollar procesos de almacenamiento de carga o la distribución de la misma a través de procesos de difusión o transferencia de cargas.

Por otra parte, es importante considerar que el electrolito empleado en una celda electroquímica tiene un efecto directo sobre la ventana de potencial del sistema, y su interacción con el electrodo influye también de manera significativa en los procesos electrónicos que en él ocurren. Para la caracterización electroquímica de las nanofibras electrohiladas se utilizó una solución de K_2PO_4 0.5M como electrolito; la naturaleza acuosa y neutra de esta solución iónica nos permite simular las condiciones generales del sistema en el que posteriormente se aplicará el material electródico. En una media celda de

combustible microbiana, los microorganismos involucrados en este dispositivo deberán estar en contacto en una solución electrolítica acuosa y neutra.

En las figuras 35 a 38 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento difusor o capacitivo de los portadores de carga que migran desde el electrolito hacia las redes de nanofibras y en su interior. En todas estas gráficas de voltamperometría cíclica correspondientes a los sistemas de electrodos de redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa+rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$ y duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$ fue posible identificar una ventana de potencial de 1.8 V; es decir, desde el potencial catódico con valor de -1.0 hasta el potencial anódico de 0.8 no se observan reacciones faradáicas que indiquen la alteración de los electrodos.

En relación con los eventos reversibles que se aprecian en los sistemas de electrodos de redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})$ (Figura 35), y duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$ (Figura 37) a potenciales catódicos pueden ser atribuidos al par redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, esta reacción está a su vez relacionada con la capacidad conductora del TiO_2 . Por el contrario estos eventos no se alcanzan a apreciar cuando en el sistema tenemos una mezcla de anatasa y rutilo en los electrodos.

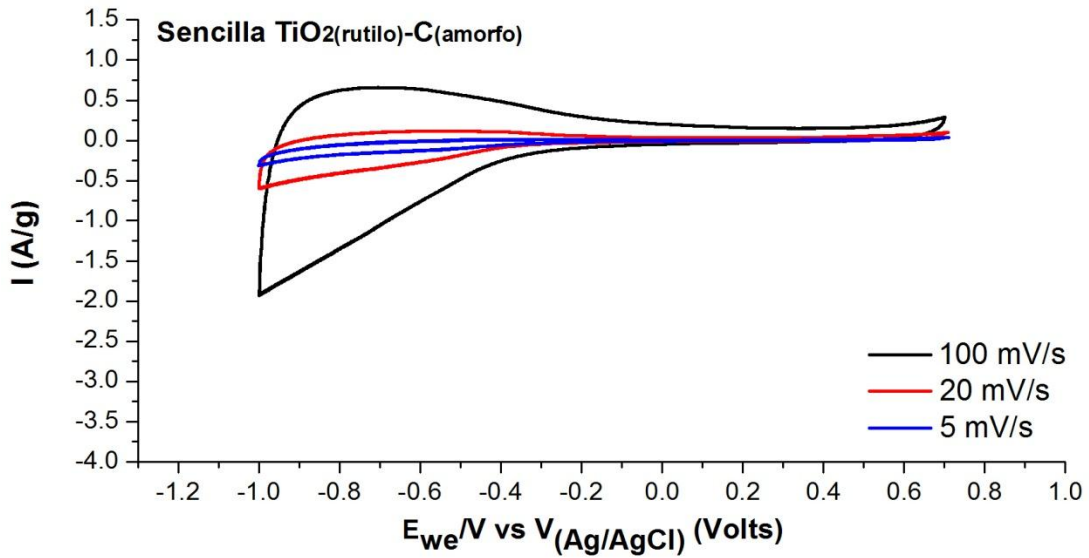


Figura 35. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras sencillas de TiO₂(rutilo)-C(amorfo) en K₂PO₄ 0.5 M a diferentes velocidades de barrido

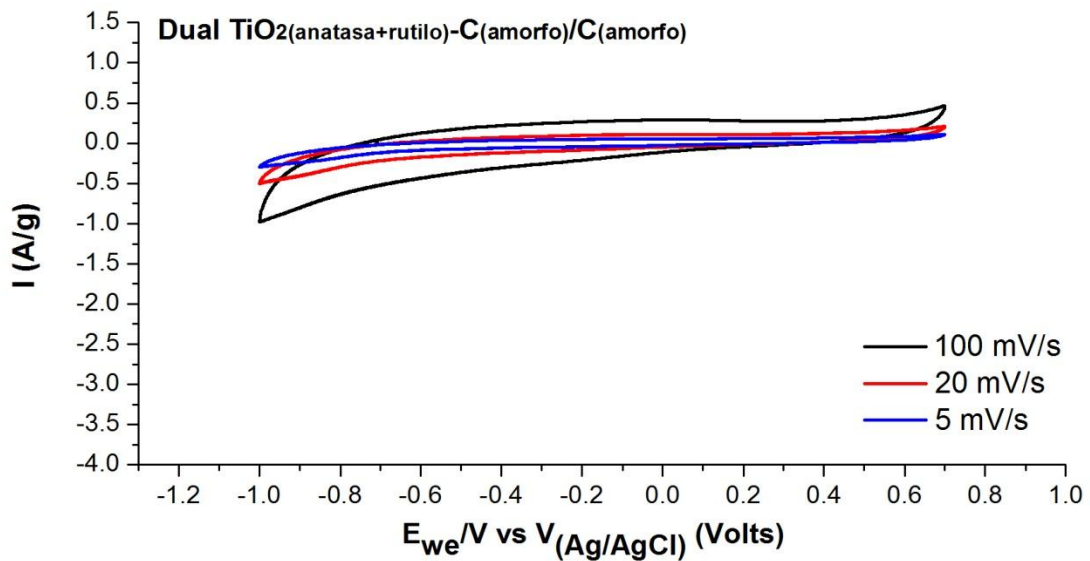


Figura 36. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de TiO₂(anatasa+rutilo)-C(amorfo)/C(amorfo) en K₂PO₄ 0.5 M a diferentes velocidades de barrido

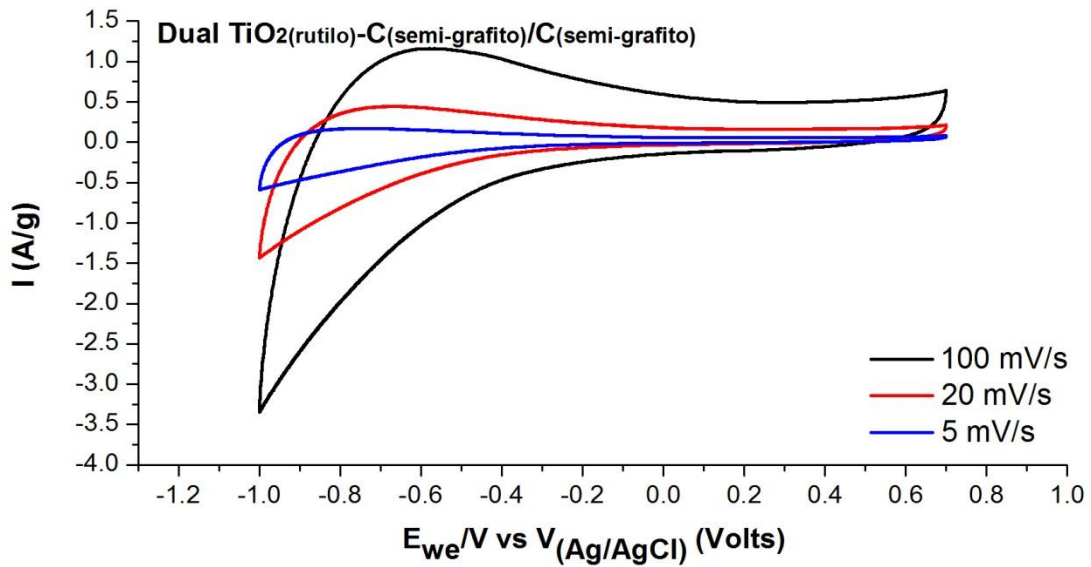


Figura 37. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de TiO₂(rutilo)-C(semi-grafito)/C(semi-grafito) en K₂PO₄ 0.5 M a diferentes velocidades de barrido

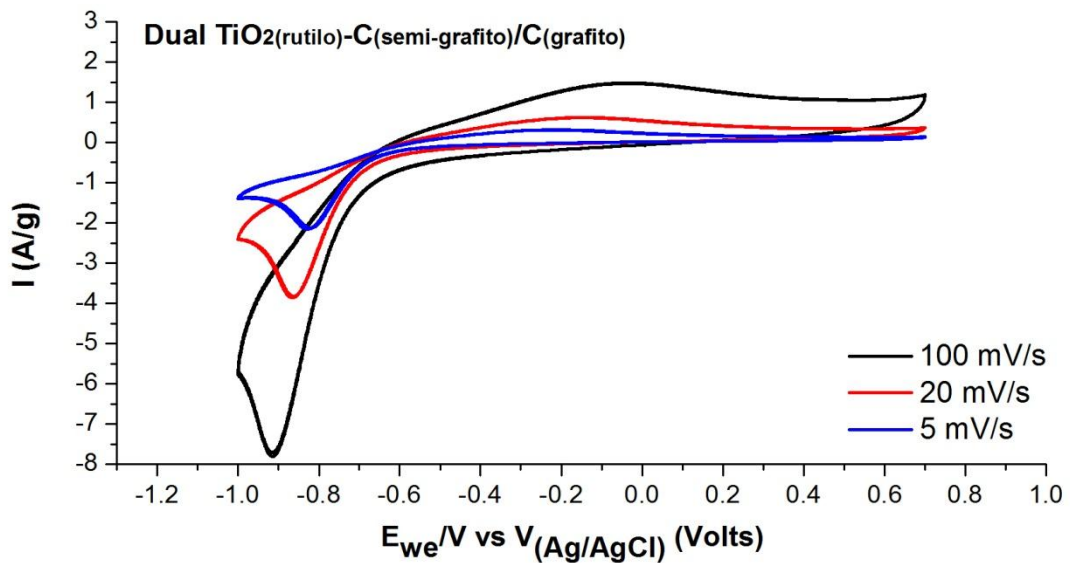


Figura 38 Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras duales de TiO₂(rutilo)-C(semi-grafito)/C(grafito) en K₂PO₄ 0.5 M a diferentes velocidades de barrido

Para el sistema de redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ mostrado en la figura 38, el voltamperograma mostró un sesgo en la evolución del hidrógeno. De este gráfico podemos observar que la diferencia abrupta en la corriente está regida por procesos de transferencia de cargas. Al llegar a -0.91 V los portadores de carga se acumulan sobre la superficie del material; sin embargo, cuando esta superficie se agota, comienzan nuevamente los procesos difusivos en los que las cargas viajan desde el seno de la disolución hacia el electrodo y eso cuesta trabajo, por lo que se observa una disminución en la corriente.

Debido a la forma de los voltamperogramas, fue posible corroborar que los fenómenos de transporte de los portadores de carga son preferentemente difusivos más que capacitivos para los cuatro sistemas estudiados, debido a que se observa una variación en la intensidad de corriente, al variar el potencial aplicado en el sistema. Este comportamiento difusivo hacia la superficie del electrodo o en el interior del mismo se acentuó al incrementar las velocidades de barrido.

En los voltamperogramas de las nanofibras sencillas de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{amorfo})}$ (figura 35), duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ (figura 36) y duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ (figura 37) se observó el fenómeno de adsorción-desorción de hidrógeno, indicando que en estos tres sistemas se favorecen más los procesos de difusión que en la nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{anatasa+rutilo})}\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$ (figura 38).

Para complementar este estudio en relación a los procesos electródicos de las redes de nanofibras electrohiladas, se realizaron también análisis por espectroscopia de impedancia; por lo que a continuación se discutirán los resultados de impedancia y admitancia, representados en gráficos de Nyquist y Bode; así como la interpretación de los procesos mediante la propuesta de circuitos equivalentes que describan el comportamiento eléctrico de estos materiales.

En la figura 39 se muestran las gráficas de Nyquist representando la impedancia de los cuatro sistemas estudiados al aplicar un potencial catódico de perturbación de -0.1V.

Para elucidar los procesos que se llevan a cabo en las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$, y duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafito})$ además de los diagramas de Nyquist, nos apoyamos en los diagramas de Bode correspondientes.

Para los electrodos compuestos por nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$ y duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafito})$ se observa que a altas frecuencias se favorecieron la resistencia del material al paso de la corriente. Sin embargo, a medida que disminuye la frecuencia se favorece el movimiento de los portadores de carga hacia el material, y es por eso que más bajas frecuencias se presenta un exceso de

acumulación de carga que permite la polarización del material y se llega a observar una tendencia hacia procesos más capacitivos. Para el caso de las nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{anatasa}\&\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$, la acumulación de carga llega a ser tal, que incluso el material se vuelve a comportar de manera resistiva (figura 40).

Por otra parte, los electrodos compuestos por nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ presentaron un comportamiento distinto en relación con los materiales antes discutidos. Estas redes de nanofibras iniciaron con un comportamiento resistivo, mientras a frecuencias intermedias el material presentó procesos de difusión, por último a medida que las frecuencias fueron bajando ocurrió una polarización del material por la acumulación de las cargas en los límites de las fronteras entre una fibra y otra (figura 40).

De manera general, podemos mencionar que en los diagramas de Bode para los cuatro sistemas estudiados que se presentan en la figura 40, es posible observar que las nanofibras sencillas de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{amorfo})}$, duales de $\text{TiO}_{2(\text{anatasa}\&\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$, y duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{rafito})}$, mostraron un comportamiento resistivo mayor que las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$, misma que mostró un comportamiento con mayor difusión a frecuencias intermedias.

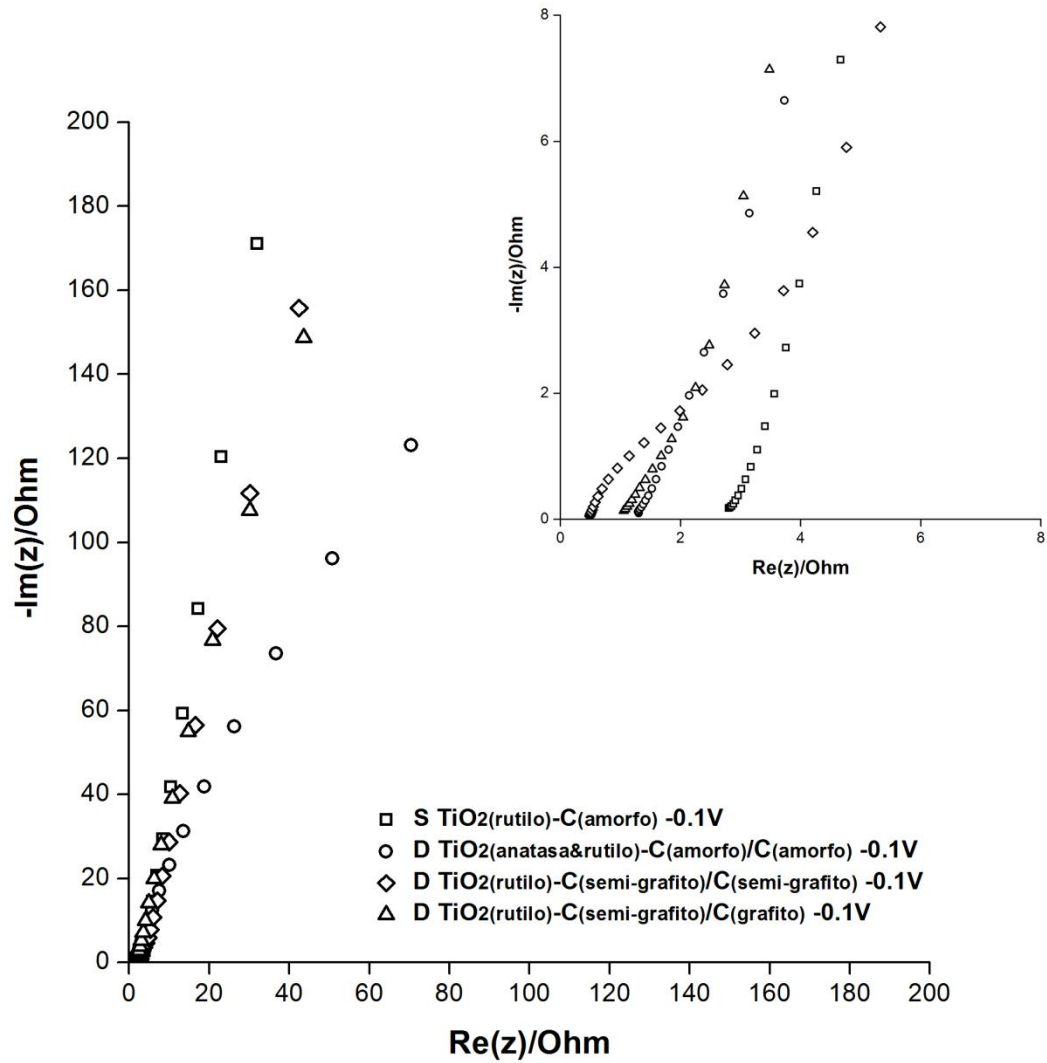


Figura 39. Gráfico de Nyquist representando la impedancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa}\&\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$, $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$ y $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{Grafítico})$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.

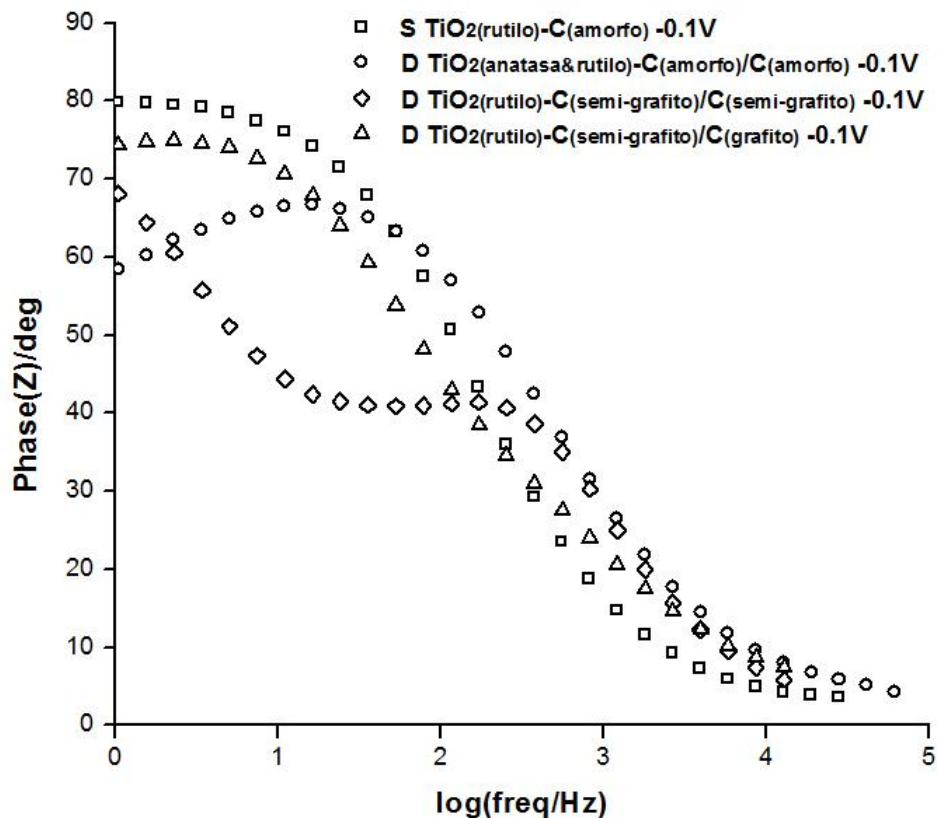


Figura 40. Gráfico de Bode para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$, $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$ y $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafítico})$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.

A través de un proceso de simulación de datos (Software ZSimpWin 3.21) y mediante el ajuste de los datos obtenidos en los diagramas de Nyquist para impedancia se estimaron los circuitos equivalentes para describir el comportamiento electrónico de las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})-\text{C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$, y duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$.

En la tabla VIII se presentan los circuitos equivalentes propuestos para los materiales estudiados y los valores de cada elemento de impedancia que los compone.

El comportamiento electroquímico de las nanofibras sencillas de $C_{(\text{semi-grafito})}$ (ver Apéndice A) puede ser representado por el circuito equivalente $R_s(R_{ct}Q_{dl})Q_{ps}$, donde R_s es la resistencia interna y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga. Los elementos de fase constante Q son usados para establecer una relación con la alta área superficial, donde Q_{dl} es interpretado como la capacitancia de la doble capa y Q_{ps} como un elemento pseudocapacitivo.

Para las nanofibras sencillas $TiO_{2(\text{rutilo})}-C_{(\text{amorfo})}$ y las duales $TiO_{2(\text{anatasa\&rutilo})}-C_{(\text{amorfo})}/C_{(\text{amorfo})}$ se usó un mismo circuito equivalente $R_s(R_{ct}Q_{dl})$. El valor de R_{ct} calculado para las nanofibras sencillas de $C_{(\text{semi-grafito})}$ es tan solo de 19Ω , un valor bajo comparado con la resistencia a la transferencia de carga de 7800Ω para las nanofibras sencillas de $TiO_{2(\text{rutilo})}-C_{(\text{amorfo})}$, confirmando que en este último material hay una baja cantidad de cargas eléctricas disponibles en el TiO_2 . La presencia de altas cantidades de $C_{(\text{amorfo})}$ en las nanofibras duales $TiO_{2(\text{anatasa\&rutilo})}-C_{(\text{amorfo})}/C_{(\text{amorfo})}$ reduce el valor de R_{ct} hasta 1490Ω , sugiriendo de esta forma que las cargas eléctricas son provistas por el carbón.

El modelo más adecuado de circuito equivalente que puede representar el comportamiento electroquímico de las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}$ es el $R_s(Q_{dl}(R_{ct}W))Q_{ps}$, éste presenta un elemento de difusión representado por el elemento de impedancia Warburg (W) para considerar los posibles eventos faradáicos que se pueden presentar debido a la mayor conductividad de las estructuras carbonáceas semi-grafíticas. La resistencia a la transferencia de carga en estos materiales fue de 3.1Ω , lo que indica una Buena contribución de las estructuras semi-grafíticas en la disponibilidad de portadores de carga electrónicos. Lo anterior mejora la promoción de las especies electroactivas en la interfase entre el electrolito y la superficie de las nanofibras duales $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}$.

Aquí se resalta la reducción en el valor de la R_{ct} en las nanofibras que contienen C_{sg} en su estructura, destacando que las nanofibras duales, aquellas que contienen TiO_2 son las que permiten una mayor difusión de los portadores de carga.

A partir de los diagramas de Nyquist de impedancia y de los circuitos equivalentes propuestos para cada sistema, fue posible determinar la resistencia del electrolito soporte empleado para estos estudios. Los valores obtenidos de resistencia del electrolito soporte al aplicar los diferentes voltajes de perturbación se muestran en la tabla IX.

**TABLA IX.
RESISTENCIAS DEL ELECTROLITO**

Resistencia del electrolito, Ω			
Voltaje (V)	Redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})$	Redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$	Redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$
-1.10	2.801	1.112	0.464
-1.00	2.748	1.133	0.475
-0.85	2.571	1.166	0.457
-0.70	2.501	1.189	0.423
-0.55	2.564	1.252	0.522
-0.40	2.589	1.112	0.519
-0.25	2.645	1.255	0.511
-0.10	1.258	1.299	0.461

Otro parámetro estudiado para determinar las propiedades eléctricas del material fue la admitancia (Y). La admitancia de un circuito es la facilidad que éste ofrece al paso de la corriente.

$$Y = Z^{-1} = \frac{1}{Z} \quad (11)$$

Donde: Z= Impedancia

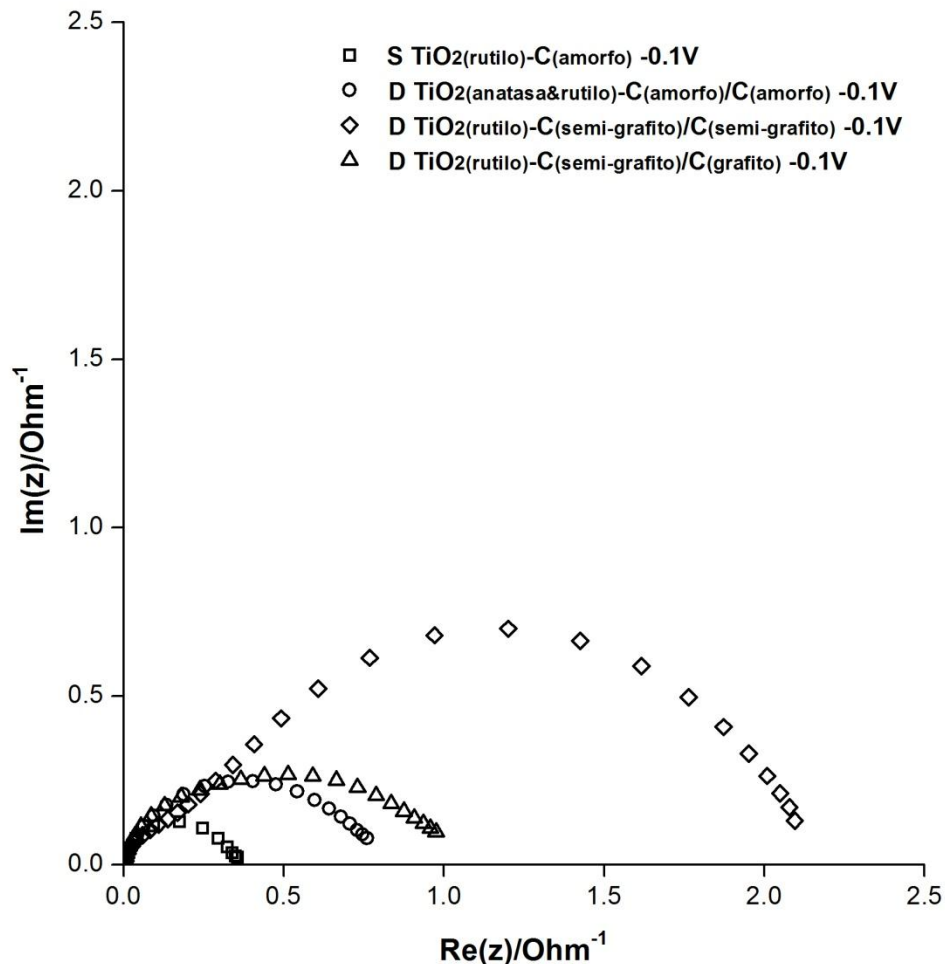


Figura 41. Gráfico de Nyquist representando la admitancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})$, duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}(\text{amorfo})/\text{C}(\text{amorfo})$, $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$ y $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{grafito})$; E_A : Pt(s); y E_R : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.

En la figura 41 se muestran los diagramas de Nyquist para la admitancia de los cuatro sistemas de nanofibras estudiados; de los resultados aquí expuestos es posible apreciar mejor lo discutido previamente sobre la disminución en los valores de la R_{ct} para las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$. A altas frecuencias los valores de admitancia real es

mucho mayor para las nanofibras $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$, en comparación con el resto de las muestras, es decir menor impedancia, o bien, mayor facilidad para la transferencia de carga eléctrica a través del material. A su vez, las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{grafito})}$ mostraron el segundo valor más alto de admitancia, seguido por las nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$ y por último las nanofibras sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$.

Los datos de conductividad obtenidos a partir de la prueba de dos puntas se presentan en la tabla X, en estos nuevamente se observa que las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ presentaron los más altos valores de conductividad.

TABLA X
CONDUCTIVIDAD DE LAS NANOFIBRAS a 25°C

Redes de nanofibras	Conductividad, (S)
Sencillas de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}$	4.2×10^{-8}
Duales de $\text{TiO}_2(\text{anatasa\&rutilo})\text{-C}_{(\text{amorfo})}/\text{C}_{(\text{amorfo})}$	3.5×10^{-8}
Duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$	4.75×10^{-2}

Era de esperarse que las nanofibras con estructuras de carbón grafito presentaran una menor impedancia, o una menor resistencia al paso de la

corriente, sin embargo no resultó así debido al problema de sinterización de las nanofibras, presentado anteriormente. El material no conservó su morfología de fibras nanométricas; si no por el contrario, el material bajo estas condiciones se comporta como un material en bulto.

Es ampliamente conocido que en los materiales de tamaño nanométrico ocurre una conducción eléctrica anómala cuya relevancia se pone de manifiesto en el desempeño de los dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía^{121,122,123}. Lo anterior nos guía en la razón por la cual las redes de nanofibras de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ presentaron la menor de las impedancias, esto no solo por el hecho de que sus estructuras carbonáceas estuvieran parcialmente ordenadas, sino también por su tamaño nanométrico.

Otro aspecto interesante de estos resultados es el hecho de que estas redes de nanofibras contenían en su composición la fase rutilo del TiO_2 . La presencia de esta fase cristalina en contacto con estructuras de carbón semi-grafíticas contribuyeron a la obtención de estos resultados, incluso más favorables en términos de admitancia que los obtenidos por redes de nanofibras sencillas de $\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ como se muestra en la figura 42.

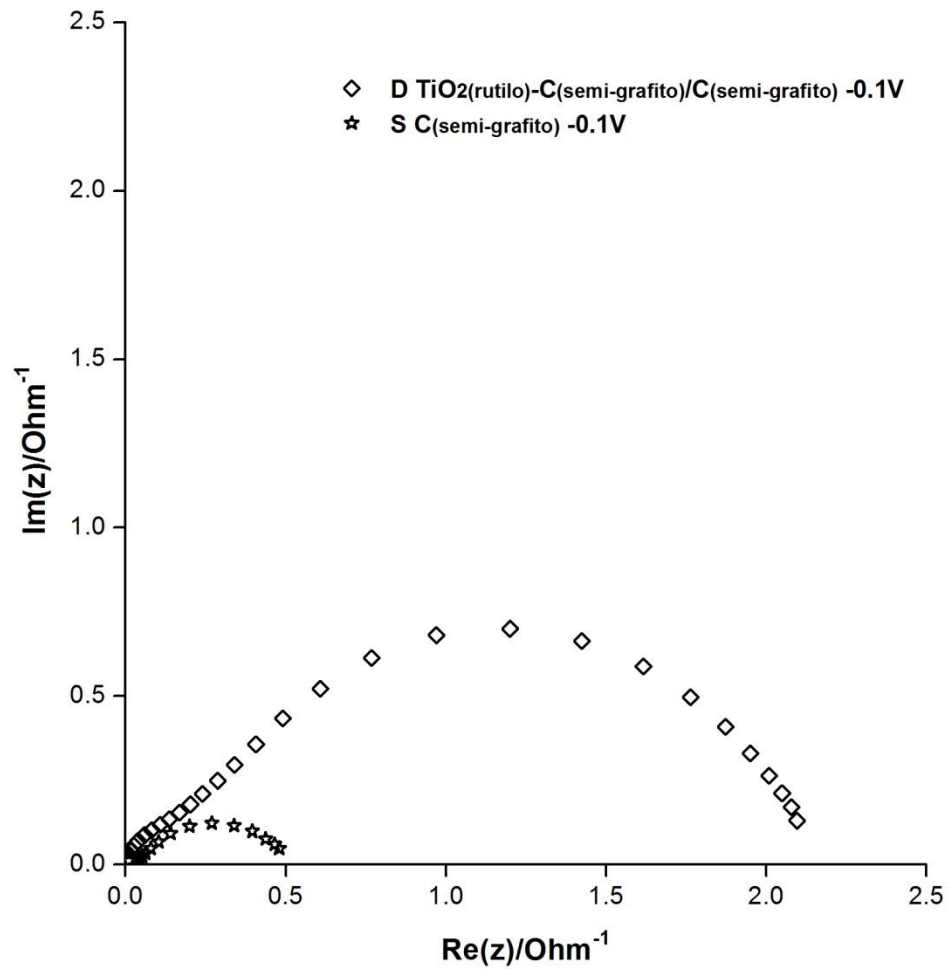


Figura 42. Gráfico de Nyquist representando la admitancia para varios sistemas electroquímicos con E_W : las redes de nanofibras sencillas de $C_{(semi-grafito)}$, y duales de $TiO_2(rutilo)-C_{(semi-grafito)}/C_{(grafito)}$; E_{AUX} : Pt(s); y E_{REF} : Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M. Bajo un potencial aplicado de -0.1V.

De las figuras 41 y 42 es importante destacar también que las redes de nanofibras con arquitectura dual mostraron menor resistencia al paso de la corriente en relación con las redes de nanofibras sencillas.

Para tratar de entender el comportamiento de los electrones dentro de nuestro material, es necesario describir el tipo de unión que existe entre una nanofibra de TiO_2 y una nanofibra de carbón con ordenamiento semi-grafítico, y a su vez explicar la promoción de la conducción electrónica del sistema en términos de sus estructuras de bandas.

Para analizar el flujo electrónico entre los dos materiales de TiO_2 y carbón debemos partir de lo siguiente:

Cuando dos sistemas (materiales) se ponen en contacto comienza la transferencia de electrones de un sistema a otro hasta que se alcanza el equilibrio y las corrientes de electrones en ambos sentidos se iguala. Los procesos de transferencia en ambos sentidos se producen a la misma velocidad. Se puede pensar que en equilibrio la “probabilidad de transferencia” de electrones es proporcional al número de electrones en un sistema (n) y al número de estados accesibles vacantes (v) del otro sistema:

$p \propto n_1 v_2$, *probabilidad de transferencia.*

Entonces en equilibrio tendremos:

$$n_1 v_2 = n_2 v_1 \quad (12)$$

$$g_1 f_{FD1} g_2 (1 - f_{FD2}) = g_2 f_{FD2} g_1 (1 - f_{FD1}) \quad (13)$$

$$f_{FD1} g_1 g_2 = f_{FD2} g_1 g_2 \quad (14)$$

Donde: $g_{1,2}(\epsilon)$ = función densidad de estados; $f_{FD1,2}(\epsilon)$ = función de distribución de Fermi-Dirac; $n_{1,2}(\epsilon)$ = número de electrones; $v_{1,2}(\epsilon)$ = número de estados vacantes.

Esta última igualdad es cierta sólo si ambos sistemas tienen una única Energía de Fermi o bien si los dos sistemas de Fermi están en contacto, debido a que si se encuentran en equilibrio, todo el sistema debe tener la misma energía de Fermi en la interfase entre los dos materiales.

Los procesos de difusión de los portadores de carga están definidos por los tipos de unión entre los dos sistemas, en este trabajo se abordarán los procesos de difusión específicamente que se dan entre el TiO_2 y el carbón con ordenamiento semi-grafítico. Es importante considerar la naturaleza desde el punto de vista electrónico de ambos materiales, para realizar un estudio detallado del mecanismo de difusión que se presenta entre estos.

Construcción de las estructuras de bandas para TiO_2 y grafito

Las estructuras de bandas construidas para los dos sistemas aislados se presentan en la figura 43., en este diagrama fue posible incluir las magnitudes de las energías involucradas^{124,125,126}, así como la Función Potencial (Φ) para cada sistema:

- E_{vac} = Energía del electrón libre o de vacío.
- E_C = Energía de la banda de conducción
- E_F = Energía en el nivel de Fermi
- E_V = Energía en la banda de valencia
- Φ = Función Potencial

Es importante mencionar que los valores reportados en los diagramas de la figura 43 fueron obtenidos de la literatura, a excepción de la E_{vac} , este valor fue obtenido de la siguiente manera.

Se consideró que el grafito tiene un comportamiento muy similar al de los metales, por lo tanto podemos asumir que:

$$\Phi_{\text{Grafito}} = E_{vac(\text{Grafito})} - E_{F(\text{Grafito})} \quad (15)$$

$$E_{vac(\text{Grafito})} = \Phi_{\text{Grafito}} + E_{F(\text{Grafito})} \quad (16)$$

$$E_{vac(\text{Grafito})} = 4.325 \text{ eV} \quad (17)$$

También asumimos que este mismo valor de E_{vac} era aplicable al sistema del TiO_2 .

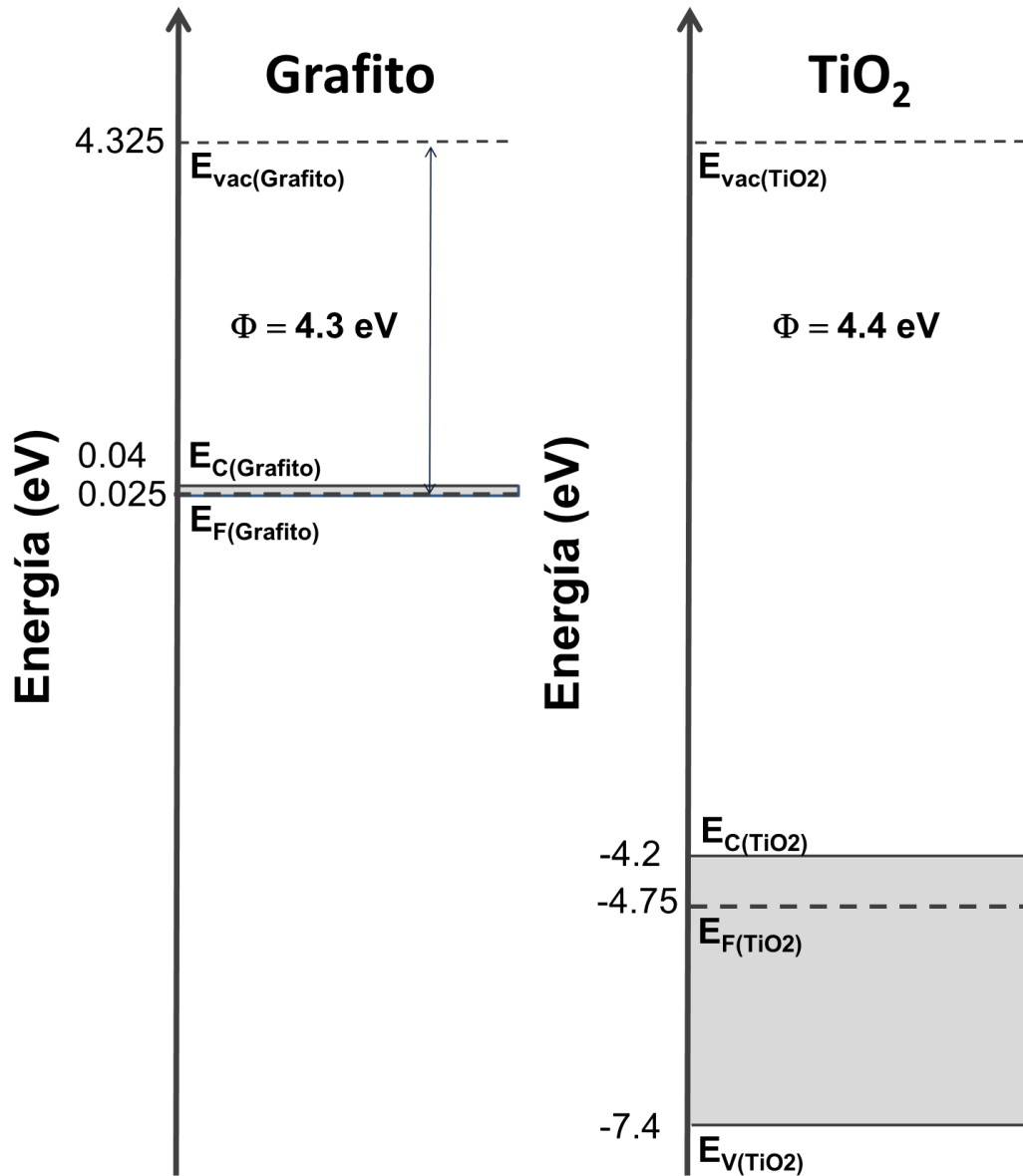


Figura 43. Estructura de bandas para grafito y TiO₂ aislados uno del otro.

De esta última figura es posible observar que las magnitudes de las energías de Fermi y las funciones potenciales son distintas para cada sistema; esto nos permite recordar que estos parámetros dependen del material al cual hacen referencia.

Cuando el semiconductor y el metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el material semiconductor hacia el semimetal, en este caso el grafito y la transferencia continuará hasta que el equilibrio haya sido alcanzado, es decir, hasta que la E_F sea la misma en la interfase de los dos sistemas

El TiO_2 es un semiconductor tipo- n , debido a que los electrones son los portadores de carga mayoritarios en el material; para alcanzar el equilibrio el TiO_2 pierde electrones y queda cargado positivamente, mientras que el grafito gana electrones y se carga negativamente, por lo que se genera un potencial de contacto. La diferencia de potencial cae sobre el TiO_2 en la región de precontacto (W_{TiO_2}), en la cual hay una deficiencia de portadores de cargas fijas de resistencia muy alta. Entonces en esa región las bandas se flexionan, como se muestra en la figura 43.

En la figura 44 es posible observar la flexión de bandas del TiO_2 hacia el grafito promovida por la unión entre estos dos sistemas. Las funciones potenciales de los materiales son de 4.3 eV y 4.4 eV para el grafito y el TiO_2 respectivamente, considerando estas magnitudes tenemos que $\Phi_{\text{Grafito}} < \Phi_{\text{TiO}_2}$, y esta es la condición necesaria que se debe cumplir para considerar que la unión entre el material semiconductor tipo- n y el semimetal tenga las características de un contacto óhmico.

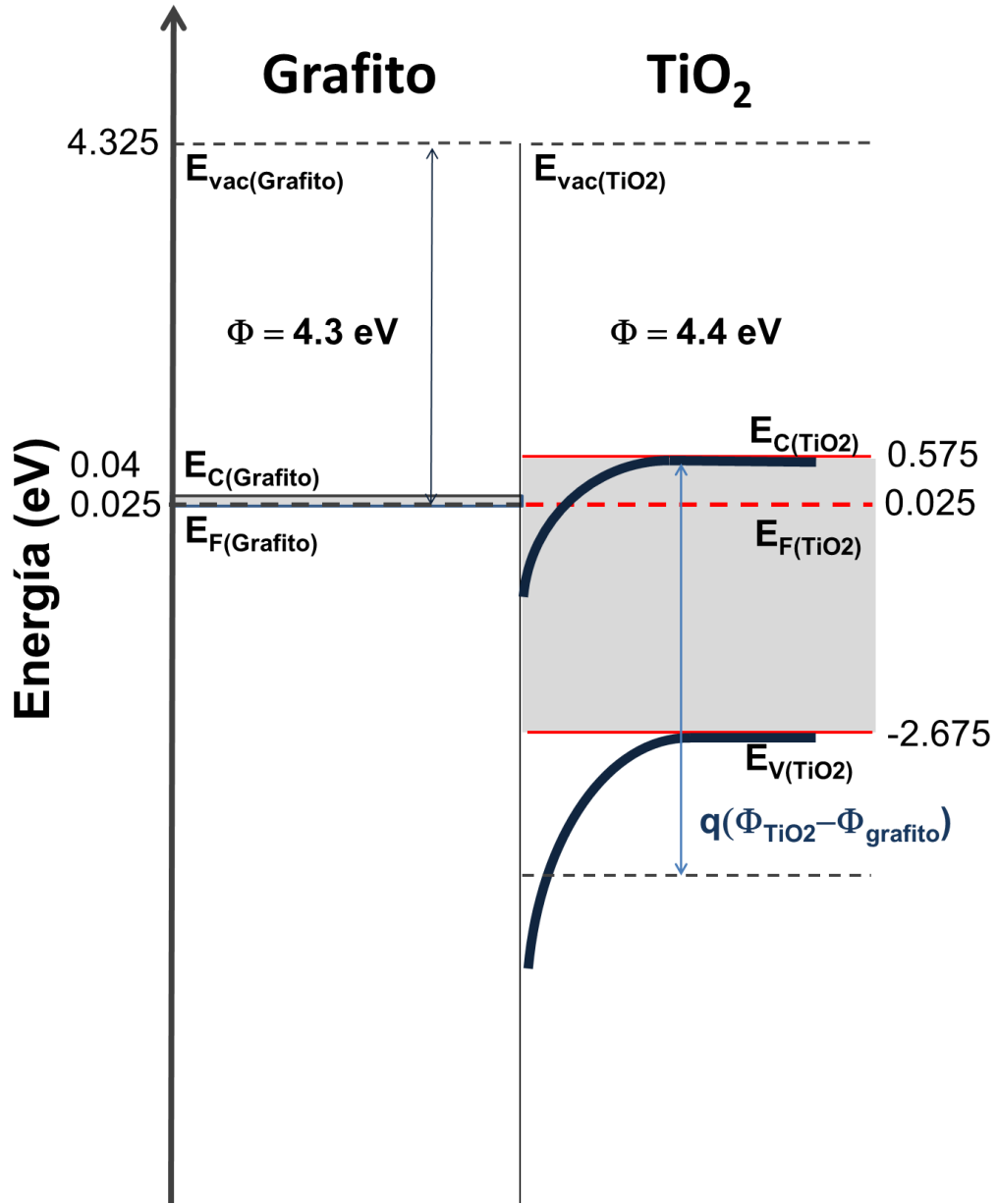


Figura 44. Estructura de bandas para grafito y TiO₂ unidos.

La unión que se forma entre el semiconductor tipo-*n* TiO₂ y el material carbonáceo con ordenamiento semi-grafito es del tipo Contacto Ohmico, esto nos indica que una vez que se genera el portador de carga en el TiO₂, se fomenta el flujo de estos portadores al carbón, y en este trayecto no hay nada

que impida el paso de la corriente más allá que el contacto o la interfase óhmica entre los materiales.

3.3 DESEMPEÑO DEL MATERIAL COMO ÁNODO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

En esta sección se expondrán los resultados relacionados con el desarrollo de una biopelícula de *Escherichia coli* K12 sobre la superficie de las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$, así como el desempeño de este sistema como material anódico en una celda de combustible microbiana.

En la figura 45 se muestran las gráficas de cronoamperometría para la electroactivación de las tres generaciones de *E. coli* cultivadas, en estas podemos observar que los cambios en la respuesta de corriente generada a través del tiempo en el que se aplicaron diferentes potenciales.

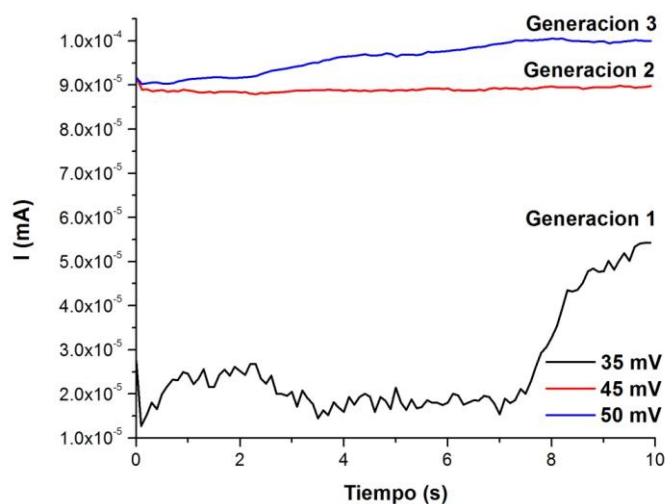


Figura 45. Cronoamperogramas para la electroactivación de las células de *E. coli* K12.

En la figura 46 es posible apreciar la formación de la biopelícula de *E. coli* K12 electroactivadas de la tercera generación, sobre las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$; de esta manera queda demostrado que estas redes de bicomponente con arquitectura dual tiene la capacidad para el crecimiento de biopelículas con una alta densidad celular sobre su superficie. Así mismo se manifestó la biocompatibilidad de estos nuevos materiales con estas células bacterianas.

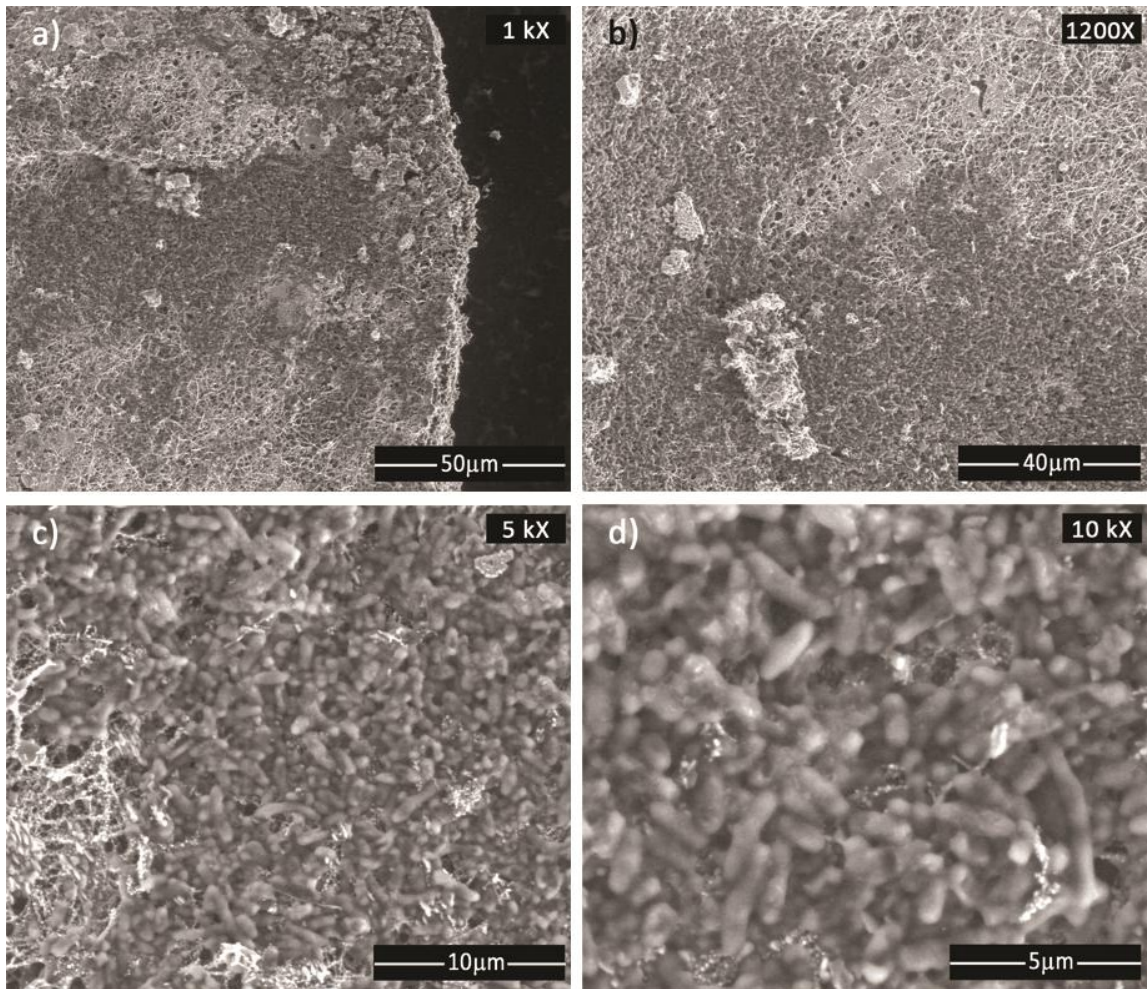


Figura 46. Micrografías obtenidas por SEM de la biopelícula de *E. coli* K12 electroactivada, 3ra. Generación, sobre redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_2(\text{rutilo})-\text{C}(\text{semi-grafito})/\text{C}(\text{semi-grafito})$.

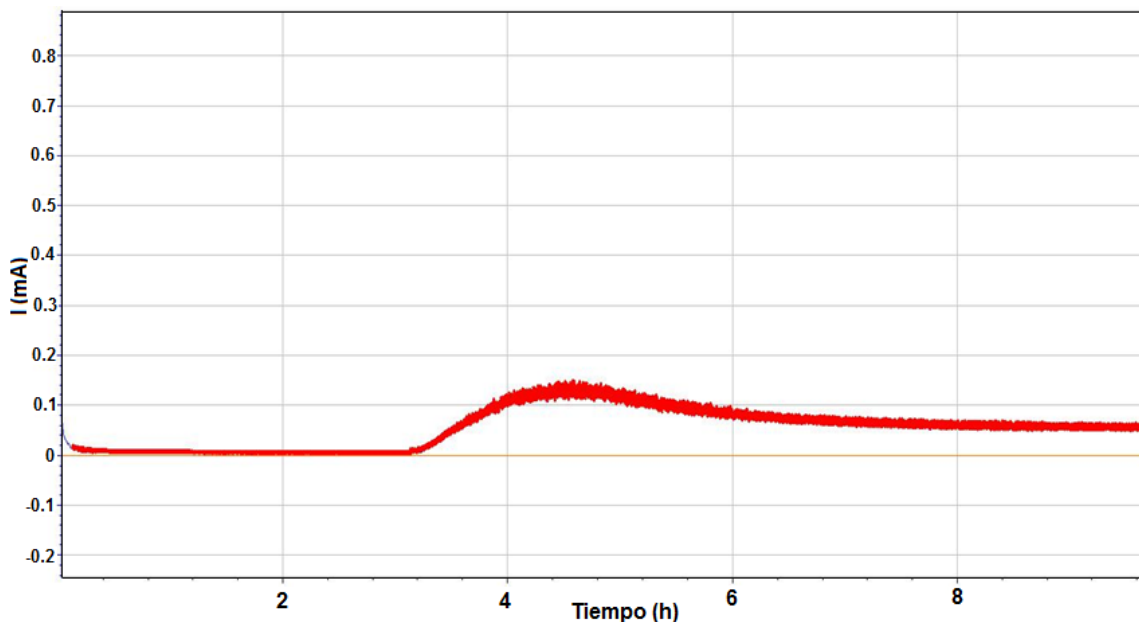


Figura 47. Curva cronoamperométrica de la generación biocatalítica de corriente usando nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ como ánodo.

La generación biocatalítica de corriente se presenta en la figura 47 para el material anódico compuesto por nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$, en esta gráfica podemos observar al aplicar un voltaje de 0.2 V la corriente presenta un pico máximo de 0.145 mA, después de un periodo de 4 h, además de 24 h de adaptación previa. El valor de corriente generada biocatalíticamente corresponde a 23.4 mA/g de material anódico, considerando que se utilizaron 0.062 g de material.

Esto hace a las nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ un material atractivo para ser utilizado como soporte de crecimiento de microorganismos y junto con *E. coli* K12 electroactivadas un buen electrodo anódico en celdas de combustible microbianas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Se logró diseñar y armar un equipo de electrospinning con éxito para el electrohilado de diferentes soluciones poliméricas en combinación con precursores cerámicos.

Con la técnica de electrospinning es factible obtener nanofibras continuas y homogéneas que están conectadas entre sí y son capaces de formar redes no tejidas con un gran número de puntos de coalescencia entre las fibras. Es posible obtener estas características con nanofibras de diferente naturaleza y con tamaños cercanos a 100 nm, todo esto de una manera versátil y sencilla.

Con una modificación al spinneret convencional, que involucra el cambiar de una punta capilar metálica plana a dos puntas paralelas unidas tipo “side-by-

side” es posible obtener nanofibras duales, que a su vez están conformadas por nanofibras sencillas, cuya composición individual es diferente entre ellas.

Esta configuración de nanofibras duales de bicomponente asegura un buen contacto entre las nanofibras individuales de TiO₂-Carbón y las nanofibras de carbón, ambas obtenidas en un solo paso de síntesis y de manera *in-situ*, lo cual conlleva a una optimización del tiempo en el proceso.

La presencia de hierro en concentraciones traza en las nanofibras electrohiladas, cataliza la formación de estructuras gráficas a 1000°C; sin embargo, este catalizador metálico condujo a la sinterización de las nanofibras durante el proceso térmico.

La pérdida de morfologías nanométricas en el material conduce a la disminución de sus características electroquímicas de transferencia de potadores de carga en el sistema.

A temperaturas superiores a 700°C y en ausencia de catalizadores metálicos las estructuras carbonáceas comienzan a presentar un ordenamiento atómico similar al de las estructuras gráficas

Las nanofibras duales favorecen los procesos de transferencia de carga, sobre las nanofibras sencillas; siendo la nanofibra de TiO₂(rutilo)-C_(semi-grafito)/C_(semi-grafito) la más efectiva para ese propósito.

La unión que se forma entre el semiconductor tipo- n TiO_2 y el carbón semi-grafítico puede ser del tipo de contacto Ohmico, esto nos indica que una vez que se genera el portador de carga en el TiO_2 , se fomenta el flujo de estos portadores al material carbonáceo y en ese trayecto no hay nada que impida el paso de la corriente más allá que el contacto o la interfase óhmica entre los materiales.

Las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}-\text{C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ son materiales biocompatibles y tienen excelente capacidad para ser empleados como sustrato del desarrollo de biopelículas de *E. coli* K12 sobre su superficie.

El utilizar como Las redes de nanofibras duales de $\text{TiO}_{2(\text{rutilo})}-\text{C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ soportando una biopelícula de *E. coli* K12 electroactivada como ánodo en una media celda de combustible microbiana se generó una densidad de corriente de

Por lo anterior, es posible que este tipo de materiales, como las nanofibras duales de TiO_2 y carbón sean prometedoras para su aplicación como ánodos en celdas de combustible microbianas, no solo por su morfología nanométrica unidimensional, sino porque se favorece el flujo de los electrones entre los dos materiales a esas dimensiones.

REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS

-
- 1 Lewis NS y Nocera DG. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *PNAS*, 2006 103:43 15729-35.
 - 2 Reddy LV, Kumar SP y Wee YJ. Microbial Fuel Cells (MFCs) - a novel source of energy for new millennium, Current Research, Technology and Education *Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, A. Mendez-Vilas (Ed.) 2010 956-64.
 - 3 Logan BE. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, 2009 7: 375-81.
 - 4 Du Z, Li H y Gu T. A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, 2007 25 464–482.
 - 5 Watanabe K. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008 106 528–36.
 - 6 Wilkinson S. “Gastrobots”-benefits and challenges of microbial fuel cells in food-powered robot applications. *Autonomous Robots* 2000 9: 99-111.
 - 7 Logan BE y Regan JM. Electricity producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 2006 14:12 512-18. DOI:10.1016/j.tim.2006.10.003.

-
- 8 Logan BE. *Microbial Fuel Cells*, Wiley, USA, 2006 ISBN: 978-0-470-23948-3.
- 9 Rabaey K, y Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 2005 6: 291–98.
- 10 Min B y Logan BE. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell *Environmental Science and Technology*, 2004 38 5809–14 DOI:10.1021/es0491026.
- 11 He Z, Minteer SD y Angenent LT. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, 2005 39: 5262–5267 DOI: 10.1021/es0502876.
- 12 The Fuel Cell Today Industry Review 2012, Johnson Matthey plc. Group, <http://www.fuelcelltoday.com>
- 13 H. Liu, S.A. Cheng, B.E. Logan, Power generation in fedbatch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature and reactor configuration. *Environmental Science and Technology*, 2005 39: 5488–93.
- 14 Rabaey K y Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in biotechnology*, 2005 23:6 291-98. DOI:10.1016/j.tibtech.2005.04.008
- 15 Sun JJ, Zhao HZ, Yang QZ, Song J y Xue A. A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization, and application in microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2010 55: 3041–47. DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.103.
- 16 Logan BE, Cheng S, Watson V y Estadt G. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 2007 41: 3341–3346.
- 17 Jha AK, Prasad K, y Kulkarni AR. Synthesis of TiO₂ nanoparticles using microorganisms. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2009) 71:2 226-229. DOI:10.1016/j.colsurfb.2009.02.007.

-
- 18 Choi MG, Lee YG, Song SW y Kim KM. Lithium-ion battery anode properties of TiO₂ nanotubes prepared by the hydrothermal synthesis of mixed (anatase and rutile) particles. *Electrochimica Acta*, 2010 55:20 5975-83. DOI:10.1016/j.electacta.2010.05.052.
- 19 Qiao Y, Bao SJ, Li ChM, Cui XQ, Lu ZS y Guo J. Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells. *ACS Nano*, 2008 2:1 113-19. DOI:10.1021/nn700102s.
- 20 Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schöder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W y Rabaey K. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 2006 40:17 5181-92. DOI:10.1016/j.tim.2006.10.003.
- 21 Zhou Z, Lai C, Zhang L, Qian Y, Hou H, Reneker DH y Fong H. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 2009 50: 2999–3006. DOI:10.1016/j.polymer.2009.04.058.
- 22 Zhu N, Liu W, Xue M, Xie Z, Zhao D, Zhang M, Chen J y Cao T. Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun Li₄Ti₅O₁₂ for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2010 55: 5813 5818. DOI:10.1016/j.electacta.2010.05.029.
- 23 Aryal S, Kim CK, Kim KW, Khil MS y Kim HY Multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composite nanofiber by electrospinning. *Materials Science and Engineering C*, 2008 28: 75–79. DOI:10.1016/j.msec.2007.10.002.
- 24 Nagamine S, Ishimaru S, Taki K y Ohshima M. Fabrication of carbon-core/TiO₂-sheath nanofibers by carbonization of poly(vinyl alcohol)/TiO₂ composite nanofibers prepared via electrospinning and an interfacial sol-gel reaction. *Materials Letters* 2011 65: 3027–3029. DOI:10.1016/j.matlet.2011.06.067.
- 25 Liang Y, Wang H, Casalongue HS, Chen Z, Dai H. TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Research*, 2010 3: 701–705.

-
- 26 Sadia Ameen S, Akhtar MS y Husain M. A Review on Synthesis Processing, Chemical and Conduction Properties of Polyaniline and Its Nanocomposites. *Science of Advanced Materials*, 2010 2: 441–462. DOI:10.1166/sam.2010.1126.
- 27 Gerard M, Chaubey A y Malhotra BD. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2002 17: 345-159.
- 28 Bleda-Martínez MJ, Morallón E y Cazorla-Amorós D. Polyaniline/porous carbon electrodes by chemical polymerisation: Effect of carbon surface chemistry. *Electrochimica Acta*, 2007 52: 4962–4968. DOI:10.1016/j.electacta.2007.01.073.
- 29 Qiao Y, Li ChM, Bao SJ y Bao QL. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007 170: 79–84. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.03.048.
- 30 Neubert S, Pliszka D, Thavasi V, Wintermantel E y Ramakrishna S. Conductive electrospun PANi-PEO/TiO₂ fibrous membrane for photo catalysis. *Materials Science and Engineering B*, 2011 176: 640–646. DOI:10.1016/j.mseb.2011.02.007.
- 31 Logan B, Cheng S, Watson V y Estadt G. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology*, 2007 41: 3341-3346. DOI:10.1021/es062644y.
- 32 Aricó AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon JM y Schalkwijk WV. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005 4: 366-377. DOI:10.1038/nmat1368.
- 33 Shahgaldi S, Yaakob Z, Khadema DJ, Jafar D y Wan Daud WR. Characterization and the hydrogen storage capacity of titania-coated electrospun boron nitride nanofibers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012 37: 11237-43 DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.03.144.
- 34 Huang Ch, Wu H y Li Y. Hydrogen storage in platelet graphite nanofibers. *Separation and Purification Technology*, 2007 58: 219–23. DOI:10.1016/j.seppur.2007.07.032.

-
- 35 Chaudhari GN, Bambole DR y Bodade AB. Characterization of nanosized TiO₂ based H₂S gas sensor. *Journal of Material Science*, 2006 41: 4860-64, DOI:10.1007/s10853-006-0042-7
- 36 Teo WE y Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 2006 17: 89–106, DOI:10.1088/0957-4484/17/14/R01.
- 38 Greiner A y Wendorff JH. A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International* 2007 46:5670–703.
- 39 Ramakrishna S, Fujihara K, Teo WE, Lim TCh y Ma Z. An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific, Singapore, 2005 ISBN 981-256-415-2.
- 40 Ji L, Yao Y, Toprakci O, Lin Z, Liang Y, Shi Q, Medford AJ, Millns CR y Zhang X. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010 195: 2050–56, DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.10.021.
- 41 Kurban Z, Lovell A, Jenkins D, Bennington S, Loader I, Schober A. y Skipper N. Turbostratic graphite nanofibres from electrospun solutions of PAN in dimethylsulphoxide. *European Polymer Journal*, 2010 46: 1194–202, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2010.03.015.
- 42 Prilutsky S, Schechner P, Bubis E, Makarov V, Zussman E y Cohen Y. Anodes for glucose fuel cells based on carbonized nanofibers with embedded carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 2010 55: 3694–702. DOI:10.1016/j.electacta.2010.02.005.
- 43 Reddy MV, Jose R, Teng TH, Chowdari BVR y Ramakrishna S. Preparation and electrochemical studies of electrospun TiO₂ nanofibers and molten salt method nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 2010 55: 3109–3117. DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.095.

-
- 44 Tang H, Yan F, Tai Q y Chan HLW. The improvement of glucose bioelectrocatalytic properties of platinum electrodes modified with electrospun TiO₂ nanofibers. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010 25: 1646–51. DOI:10.1016/j.bios.2009.11.027.
- 45 Greiner, A. y Wendorff, J.H. Funcional self-assembled nanofibers by electrospinning. *Advances in Polymer Science*, 2008 219: 107-71. DOI:10.1007/12_2008_146.
- 46 Liu Z, Sun DD, Guo P y Leckie JO. An efficient bicomponent TiO₂/SnO₂ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method. *Nano Letters*, 2007 7:4 1081-1085. DOI:10.1021/nl061898e.
- 47 Niu H, Zhang J, Xie Z, Wang X. y Lin T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. *Carbon*, 2011 49: 2380-2388.
- 48 Zhou Z, Lai C, Zhang L, Qian Y, Hou H, Reneker DH y Fong H. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 2009 50: 2999–3006.
- 49 Neubert S, Pliszka D, Thavasi V, Wintermantel E y Ramakrishna S. Conductive electrospun PANi-PEO/TiO₂ fibrous membrane for photo catalysis. *Materials Science and Engineering B*, 2011 176: 640–6.
- 50 Sujith K, Asha AM, Anjali P, Sivakumar N, Subramanian KRV, Nair SV y Balakrishnan A. Fabrication of highly porous conducting PANI-C composite fiber mats via electrospinning. *Materials Letters*, 2012 67: 376-8.
- 51 Ghasemi, M., Shahgaldi, S., Ismail, M., Hong Kim, B., Yaakob, Z. y Wan Daud, W.R. (2011) Actived carbon nanofibers as an alternative cathode catalyst to platinum in two-chamber microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 13746-13752 DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.07.118.

-
- 52 Li J, Fu Q, Zhu X, Liao Q, Zhang L y Wang H. A solar regenerable cathodic electron acceptor for microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2010 55: 2332–37. DOI:10.1016/j.electacta.2009.11.064.
- 53 Li X, Hu B, Suib S, Lei Y y Li B. Manganese dioxide as a new cathode catalyst in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010 195: 2586–91 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.084.
- 54 Liu XW, Sun XF, Huang YX, Sheng GP, Zhou K, Zeng RJ, Dong F, Wang SG, Xu AW, Tong ZH y Yu HQ. Nano-structured manganese oxide as a cathodic catalyst for enhanced oxygen reduction in a microbial fuel cell fed with a synthetic wastewater. *Journal of Power Sources*, 2010 44:18 5298-305 DOI:10.1016/j.watres.2010.06.065
- 55 Srivastava Y, Loscertales I, Marquez M y Thorsen T. Electrospinning of hollow and core/sheath nanofibers using a microfluidic manifold. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2007 4:3 245-50. DOI: 10.1007/s10404-007-0177-0.
- 56 Srivastava Y, Marquez M y Thorsen T. Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007 106: 3171–78. DOI: 10.1002/app.26810
- 57 Teo WE y Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 2006 17: 89–106. DOI: 10.1088/0957-4484/17/14/R01.
- 58 Wang X, Niu H, Lin T y Wang X. Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil. *Polymer Engineering and Science*, 2009 49:8 1582-86. DOI: 10.1002/pen.21377.
- 59 Yarin AL y Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer*, 2004 45: 2977–80. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.02.066.
- 60 Zhou FL, Gong RH y Porat I. Polymeric nanofibers via flat spinneret electrospinning. *Polymer Engineering and Science*, 2009 49:12 2475-81. DOI: 10.1002/pen.21498.

-
- 61 Zhou FL, Gong RH y Porat I. Three-jet electrospinning using a flat spinneret. *Journal of Materials Science*, 2009 44: 5501–08. DOI: 10.1007/s10853-009-3768-1.
- 62 Teo, W.E. y Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 2006 17: 89–106. DOI:10.1088/0957-4484/17/14/R01.
- 63 Li D, McCann JT y Xia Y. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006 89:6 1861–69. DOI:10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x.
- 64 Hong Y, Li D, Zheng J y Zou G Sol–gel growth of titania from electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Nanotechnology*, 2006 17: 1986–93 Doi:10.1088/0957-4484/17/8/032.
- 65 Nataraj SK, Yang KS y Aminabhavi TM. Polyacrylonitrile-based nanofibers— A state-of-the-art review. *Polymer Science*, 2012 37: 487–513. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.
- 66 Haines J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems, Blackie Academic and Professional, London, 1995.
- 67 Dodd JW y Tonge KH. Thermal Methods, Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1987.
- 68 Skoog D, Holler J y Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGrawHill. 2001.
- 69 Cullity BD y Stock SR, Elements of X-Ray Diffraction 3era. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. E.U.A. 1956. Skoog, D., Holler, J. y Nieman, T. Principios de análisis instrumental. McGrawHill. 2001.
- 70 Skoog D, Holler J y Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGrawHill. 2001.

-
- 71 Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman Ch, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L y Michael J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 3ra. Ed. Springer, USA, 2007, ISBN 978-0-306-47292-3.
- 72 William DB y Carter CB. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 1st Ed., Springer, USA. 1996
- 73 ASM handbook: Materials characterization, Vol. 10 ASM International, Ruth E. Whan, 1992 ISBN: 0871700077, 9780871700070
- 74 William DB y Carter CB. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, 1st Ed., Springer, USA. 1996
- 75 ASM handbook: Materials characterization, Vol. 10 ASM International, Ruth E. Whan, 1992 ISBN: 0871700077, 9780871700070
- 76 Ibarra-Treviño S. Síntesis de óxidos de estaño con adiciones de óxidos de Cu, Co y Mn mediante el método pechini para su uso potencial en capacitores electroquímicos. Tesis de Doctorado en Química de los Materiales. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- 77 Franks AE, y Nevin KP. Microbial Fuel Cells, A Current Review *Energies* 2010 3: 899-919. DOI:10.3390/en3050899.
- 78 Logan BE, Murano C, Scott K, Gray ND y Head IM. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Res.* 2005 39: 942–52.
- 79 Frederick R. Blattner FR, Plunkett III G, Bloch CA, Perna NT, Burland V, Riley M, Collado-Vides J, Glasner JD, Rode CK, Mayhew GF, Gregor J, Davis NW, Kirkpatrick HA, Goeden MA, Rose DJ, Mau B y Ying Shao. The Complete Genome Sequence of Escherichia coli K-12. *Science*, 1997 277: 1453. DOI: 10.1126/science.277.5331.1453.

-
- 80 *Escherichia coli* K-12 Derivatives Final Risk Assessment, Biotechnology Program under the Toxic Substances Control Act (TSCA), United States Environmental Protection Agency, 2012, <http://www.epa.gov/oppt/biotech/pubs/fra/fra004.htm>.
- 81 Debabov VG. Electricity from microorganisms. *Microbiology* 2008 77: 123-31.
- 82 Park DH, Laivenieks M, Guettler MV, Jain MK y Zeikus JG. Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. *Applied Environmental Microbiology*, 1999 65:7 2912-27.
- 83 McKinlay JB y Zeikus JG, Extracellular iron reduction is mediated by neutral red and hydrogenase in *Escherichia coli*. *Applied Environmental Microbiology* 2004 70: 3467-74.
- 84 Zhang T, Cui CZ, Chen SL, Ai XP, Yang HX, Shen P y Peng ZR. A novel mediatorless microbial fuel cell based on direct biocatalysis of *Escherichia coli*. *Chemical Communications*, 2006 21: 2257-59. DOI: 10.1039/B600876C.
- 85 Zhang T, Cui Ch, Chen S, Yang H y Shen P. The direct electrocatalysis of *Escherichia coli* through electroactivated excretion in microbial fuel cell *Electrochemistry Communications*, 2008 10: 293-97. DOI:10.1016/j.elecom.2007.12.009.
- 86 Zhang T, Zeng YL, Chen SL, Ai XP, Yang HX, Improved performances of *E. coli*-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/PTFE anodes *Electrochemistry Communications*, 2007 9: 349-53. DOI:10.1016/j.elecom.2006.09.025.
- 87 Dunne WM Jr. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately? *Clinical Microbiology Reviews*, 2002 15: 155-66. DOI:10.1128/CMR.15.2.155-166.2002.
- 88 Donlan RM. Biofilms: microbial life on surfaces. *Emerging Infectious Diseases*, 2002 8: 881-90. DOI:10.3201/eid0809.020063

-
- 89 Kreft JU y Wimpenny JWT. Effect of EPS on biofilm structure and function as revealed by an individual-based model of biofilm growth. *Water Science and Technology*, 2001 43: 135-41.
- 90 Zita A. y Hermansson M. Effects of bacterial cell surface structures and hydrophobicity on attachment to activated sludge flocs. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997 63: 1168–70.
- 91 Whitehead NA, Barnard AML, Slater H, Simpson NJL y Salmond GPC. Quorum-sensing in Gram-negative bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 2001 25:4 365–404. DOI:10.1111/j.1574-6976.2001.tb00583.x.
- 92 Wood TK, Gonzalez Barrios AF, Herzberg M, Lee J. Motility influences biofilm architecture in *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006 72:2 361–7.
- 93 Sauer FG, Mulvey MA, Schilling JD, Martinez JJ y Hultgren SJ. Bacterial pili: molecular mechanisms of pathogenesis. *Current Opinion in Microbiology*. 2000 3: 65–72.
- 94 Reisner A, Haagensen JA, Schembri MA, Zechner EL y Molin S. Development and maturation of *Escherichia coli* K-12 biofilms. *Molecular Microbiology*, 2003 48: 933–46.
- 95 Kim BH, Yang KS y Woo HG. Thin, bendable electrodes consisting of porous carbon nanofibers via the electrospinning of polyacrylonitrile containing tetraethoxy orthosilicate for supercapacitor. *Electrochemistry Communications*, 2011 13: 1042–46. DOI:10.1016/j.elecom.2011.06.024.
- 96 Niu H, Zhang J, Xie Z, Wang X y Lin T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. *Carbon*, 2011 49: 2380-88.
- 97 Fitzer E, Frohs W y Heine M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon*, 1986 24:4 387–95.

-
- 98 Linkov VM, Sanderson RD y Jacobs EP. Carbon membranes from precursors containing low-carbon residual polymers. *Polymer International*, 1994 35:3 239–42.
- 99 Niu H, Zhang J, Xie Z, Wang X y Lin T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. *Carbon*, 2011 49: 2380-88.
- 100 Du YK, Yang P, Mou ZG, Hua NP y Jiang L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006 99:1 23–6.
- 101 Wangxi Z, Jie L y Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003 41:14 2805-12.
- 102 Wiles KB. Determination of reactivity ratios for acrylonitrile/methyl acrylate radical copolymerization via nonlinear methodologies using real time FTIR. Tesis de Maestría, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University: Blacksburg, Virginia, 2002.
- 103 Rahaman MSA, Ismail AF y Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 2007 92: 1421-32.
- 104 Liu J, Wang PH y Li RY. Continuous carbonization of polyacrylonitrilebased oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure. *Applied Polymer Science*, 1994 52:7 945-50.
- 105 Bashir Z. A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile. *Carbon*, 1991 29:8 1081-90.
- 106 Dalton S, Heatley F y Budd PM. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. *Polymer*, 1999 40:20 5531-43.
- 107 Ko TK. Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-based carbon fibers. *Applied Polymer Science*, 1991 42:7 1949-57.

-
- 108 David LIB y Ismail AF. Influence of the thermostabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation. *Journal Membrane Science*, 2002 213: 285-91.
- 109 Setnescu R, Jipa S, Setnescu T, Kappel W, Kobayashi S y Osawa Z. IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile. *Carbon*, 1999 37:1 1-6.
- 110 Fitzer E y Muller DJ. The Influence of oxygen on the chemical reaction during stabilization of PAN as carbon fiber precursor. *Carbon*, 1975 13:1 63-9.
- 111 Donnet JB, Wang TK, Peng JCM y Rebouillat S. Carbon fiber. 3rd ed. Marcel Dekker Inc.; 1998.
- 112 Peebles Jr LH, Peyser P, Snow W y Peters WC. On the exotherm of polyacrylonitrile: pyrolysis of the homopolymer under inert conditions. *Carbon*, 1990 28:5 707-15.
- 113 Fourduex A, Perret R, Ruland W. Carbon fibers and their composites and applications. London: The Plastic Institute; 1971.
- 114 Lee JK, Shim HJ, Lim JC, Choi GJ, Kim YD, Min BG y Park D. Influence of tension during oxidative stabilization on SO₂ adsorption characteristics of polyacrylonitrile (PAN) based activated carbon fibers. *Carbon*, 1997 35:6 837-43. DOI:10.1016/S0008-6223(97)00040-7
- 115 Mittal J, Mathur RB y Bahl OP. Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibers. *Carbon*, 1997 35:8 1196-97.
- 116 Zhu D, Xu C, Nakura N y Matsuo M. Study of carbon films from PAN/VGCF composites by gelation/crystallization from solution. *Carbon*, 2002 40:3 363-73.
- 117 Kaburagi M, Bin Y, Zhu D, Xu C y Matsuo M. Small angle X-ray scattering from voids within fibers during the stabilization and carbonization stages. *Carbon*, 2003 41:5 915-26. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00407-4.

-
- 118 Fong H, Chun I y Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*, 1999 40: 4584-92.
- 119 Langer, J. y Golczak, S. Highly carbonized polyaniline micro- and nanotubes. *Polymer Degradation and Stability*, 2007 92: 330-34.
- 120 Janosević A, Pasti I, Gavrilov N, Mentus S, Cirić –Marjanović G, Krstić J y Stejskal J. Micro/mesoporous conducting carbonized polyaniline 5-sulfosalicylate nanorods/nanotubes: Synthesis, characterization and electrocatalysis. *Synthetic Metals*, 2011 161: 2179–84.
- 121 Yu-Guo Guo, Jin-Song Hu y Li-Jun Wan. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials*, 2008 20:15 2878–87. DOI: 10.1002/adma.200800627.
- 122 Balaya, P. Size effects and nanostructured materials for energy applications. *Energy Environmental Science*, 2008 1: 645-54 DOI:10.1039/B809078P.
- 123 Aricó AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon JM y Schalkwijk WV. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 2005 4: 366-377. DOI:10.1038/nmat1368.
- 124 Spadavecchia F, Cappelletti G, Ardizzone S, Ceotto M y Falciola L. Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO₂ Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011 115: 6381–91. DOI: 10.1021/jp2003968.
- 125 Wang J, Zhang T, Wang D, Pan R, Wang Q y Xia H. Influence of CdSe quantum dot interlayer on the performance of polymer/TiO₂ nanorod arrays hybrid solar cell. *Chemical Physics Letters*, 2012 541: 105–109. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.074.
- 126 Schumann T, Tongay S y Hebard A F. Graphite based Schottky diodes on Si, GaAs, and 4H-SiC. *Applied Physics Letters*, 2009 95:22 222103-6. DOI: 10.1063/1.3268788.

APÉNDICES

APÉNDICE A

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

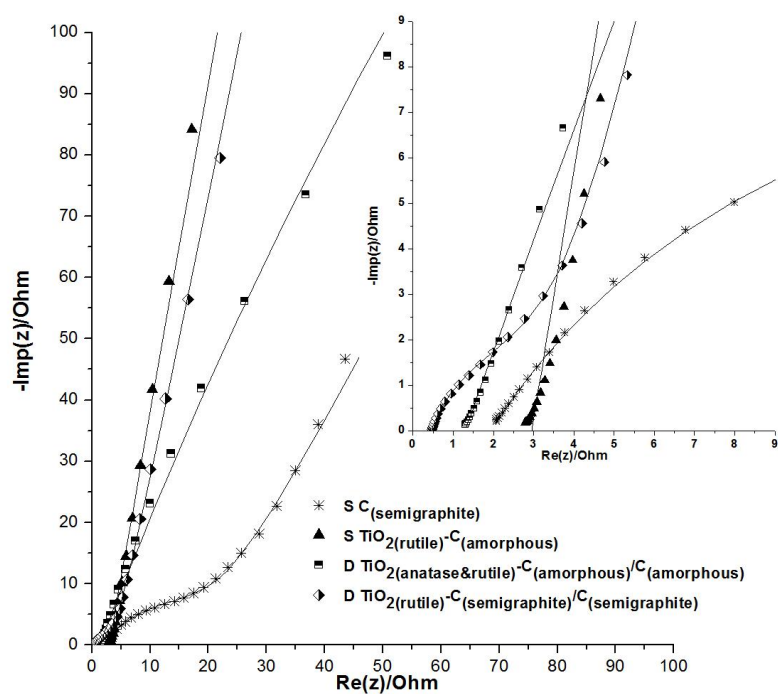


Figura 1A. Diagrama de Nyquist a -0.1 V para nanofibras.

APÉNDICE B

TIPO DE UNION Y MOVILIDAD ELECTRÓNICA ENTRE NANOFIBRAS DE TiO₂ Y CARBON

INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados han atraído mucho la atención en los últimos años, debido a sus interesantes propiedades eléctricas^{1,2}. Es ampliamente conocido que en los materiales de tamaño nanométrico ocurre una conducción eléctrica anómala cuya relevancia se pone de manifiesto en el desempeño de los dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía, como las celdas de combustible, las baterías de ion litio y las celdas solares excitónicas, entre otros^{3,4,5}.

Entre los numerosos materiales que se han estudiado para el desarrollo de los electrodos de estos dispositivos, podemos destacar al dióxido de titanio (TiO_2) que presenta interesantes propiedades electrónicas, ópticas, dieléctricas y su buena estabilidad química⁶. El TiO_2 es un material que puede presentarse en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, las cuales poseen brechas de energía ligeramente diferentes, sin embargo la estructura del rutilo tiene el índice de refracción más alto y es termodinámicamente más estable. El TiO_2 ha sido obtenido mediante la técnica de electrospinning como nanofibras, este tipo de morfología unidimensional ha comprobado su eficiencia en celdas solares y en dispositivos fotocatalíticos por su característica de semiconductor⁷.

Por otra parte se ha reportado que el TiO_2 en combinación con estructuras carbonáceas incrementa sus propiedades conductoras^{8,9,10}, debido a que las estructuras de carbón favorecen la transferencia de electrones porque proveen un camino para la conducción¹¹.

En este trabajo se describe el tipo de unión que existe entre una nanofibra de TiO_2 unida a otra nanofibra de Carbón grafitico, así como también se propone una explicación teórica de las condiciones necesarias para que se promueva la conducción electrónica entre estos dos materiales en el equilibrio, en base a sus estructuras de bandas.

DESARROLLO TEÓRICO

Para analizar el flujo electrónico entre los dos materiales debemos partir de lo siguiente:

Cuando dos sistemas (materiales) se ponen en contacto comienza la transferencia de electrones de un sistema a otro hasta que se alcanza el equilibrio y las corrientes de electrones en ambos sentidos se iguala. Los procesos de transferencia en ambos sentidos se producen a la misma velocidad. Se puede pensar que en equilibrio la “probabilidad de transferencia” de electrones es proporcional al número de electrones en un sistema (n) y al número de estados accesibles vacantes (v) del otro sistema:

$$p \propto n_1 v_2, \text{ probabilidad de transferencia.}$$

Entonces en equilibrio tendremos:

$$n_1 v_2 = n_2 v_1$$

$$g_1 f_{FD1} g_2 (1 - f_{FD2}) = g_2 f_{FD2} g_1 (1 - f_{FD1})$$

$$f_{FD1} g_1 g_2 = f_{FD2} g_1 g_2$$

Donde: $g_{1,2}(\epsilon)$ = función densidad de estados; $f_{FD1,2}(\epsilon)$ = función de distribución de Fermi-Dirac; $n_{1,2}(\epsilon)$ = número de electrones; $v_{1,2}(\epsilon)$ = número de estados vacantes.

Esta última igualdad es cierta sólo si ambos sistemas tienen una única Energía de Fermi o bien si los dos sistemas de Fermi están en contacto, debido a que si se encuentran en equilibrio, todo el sistema debe tener la misma energía de Fermi.

Los procesos de difusión de los portadores de carga están definidos por los tipos de unión entre los dos sistemas, en este trabajo nosotros abordaremos los procesos de difusión específicamente que se dan entre el TiO_2 y el Carbón gráfico. Es importante considerar la naturaleza desde el punto de vista electrónico de ambos materiales, para realizar un estudio detallado del mecanismo de difusión que se presenta entre estos.

Características del TiO_2

Las estructuras cristalinas anatasa y rutilo, pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 . Las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados. Las dos estructuras cristalinas difieren por la configuración de ensamble de la cadena de octaedros, y por la distorsión de

cada octaedro. Cada ion de Ti^{4+} es rodeado por un octaedro de seis iones de O^{2-} . El octaedro del rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que el octaedro en la anatasa es significativamente más distorsionado, por lo tanto su simetría es menor que la ortorrómbica. Por otro lado, las distancias Ti-Ti en la fase anatasa (0.379 y 0.304 nm) son mayores que en la fase rutilo (0.357 y 0.296 nm) mientras las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 nm)¹².

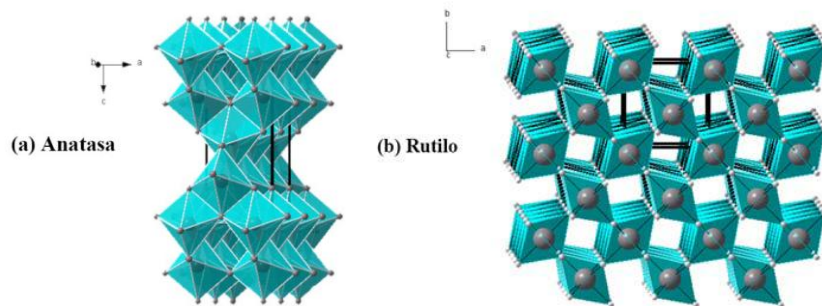


Figura 1B. Estructura cristalina de la fase anatasa (a) y rutilo (b) del TiO_2 .

En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno), mientras en la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en la estructuras de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas cristalinas del TiO_2 .

A continuación se describe la estructura de bandas de la fase rutilo.

En la estructura de rutilo mostrada en la figura 2B, cada átomo de Ti está rodeado por ocho átomos de oxígeno para formar un octaedro alrededor del metal. A su vez, cada átomo de oxígeno está unido a tres átomos de titanio. El conjunto forma cadenas infinitas de octaedros TiO_6 unidos por las aristas.

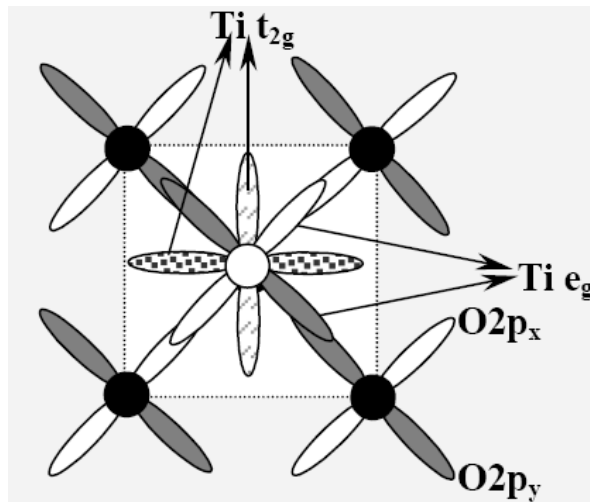


Figura 2B. Enlaces en la estructura del rutilo

La estructura de bandas del TiO_2 se obtiene a partir de la función de densidad de estados energéticos, que representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía. En el estado fundamental y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de la energía de Fermi (E_F), quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados.

Para una celda unidad, cuya composición es Ti_2O_4 , se construyen los orbitales moleculares teniendo en cuenta que en una unidad octaédrica aislada, los 5 niveles “ d ” del metal se desdoblán en tres niveles t_{2g} y dos niveles e_g . Los orbitales t_{2g} se orientan en la dirección de la bisectriz del ángulo O-Ti-O y por lo tanto no solapan efectivamente con simetría σ los orbitales “ s ” ó “ p ” del oxígeno. El solapamiento π , si bien es posible por simetría, es poco importante porque la extensión espacial de los orbitales t_{2g} es pequeña¹³.

El solapamiento de los orbitales “ p ” del oxígeno con los orbitales e_g del Ti estabiliza al O 2p, que adquiere un pequeño grado de Ti e_g y desestabiliza al Ti e_g , que adquiere un pequeño grado de O 2p. Los orbitales 2s del O y los 4s del Ti tienen poca contribución al enlace.

La banda O 1s tiene capacidad para 8N electrones (N es el número de celdas unidad en el sólido); la banda O 2p tiene capacidad para 24N electrones (16N que provienen del O y 8N que provienen del Ti). Ambas bandas están completamente llenas, quedando vacías las bandas a partir de Ti t_{2g} . La banda de valencia está asociada al nivel 2p de iones O^{2-} y la banda de conducción a los niveles t_{2g} iones Ti^{4+} . Debe tenerse en cuenta además que los desdoblamientos de los niveles responden a la simetría real de sólidos, que es inferior a la cúbica (octaedro), tanto para el rutilo como para la anatasa¹⁴.

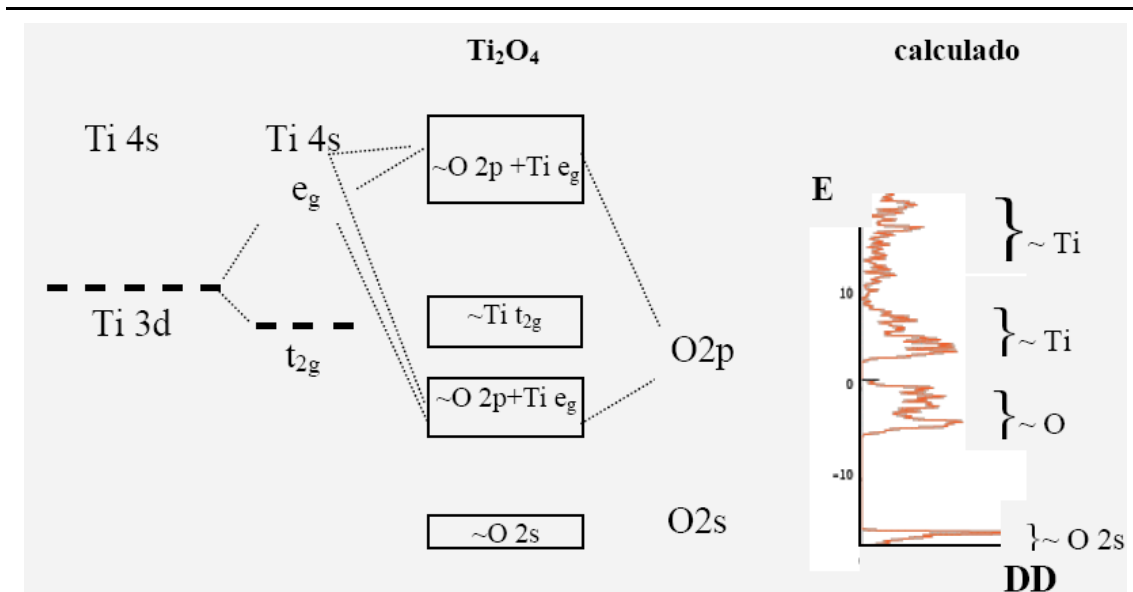


Figura 3B. Construcción de la estructura de bandas a partir del solapamiento de orbitales en una celda unidad de rutilo (izquierda) y comparación con cálculos de la DDE (derecha)¹⁴

Características del Grafito

El grafito es un semimetal con estructura laminar formada por átomos de carbono. Su alta anisotropía está asociada con la hibridación de los orbitales atómicos sp^2 ($s-p_x-p_y$), lo cual conduce a la generación de un enlace covalente interplanar de los átomos de carbono en los planos grafiticos, mientras los orbitales p_z no hibridizados proporcionan a la estructura un enlace débil entre sus capas.

La secuencia de empaquetamientos de capas de átomos de carbono permite diferenciar varios tipos de grafito:

-
- Grafito hexagonal o Bernal, con una secuencia de capas de la forma ABABAB, siendo esta la estructura más estable, con cuatro átomos por celda unitaria.
 - Grafito romboedral, con una secuencia ABCABC entre capas y dos átomos por celda unitaria o seis por celda convencional.
 - Grafito hexagonal simple, el cual es una estructura de monocapas de átomos de carbono arregladas en dos dimensiones y cuyo empaquetamiento de capas es de la forma AAAAAA, con dos átomos por celda unitaria.

La estructura de bandas de una lámina individual de grafito (grafeno) se encuentra organizada de la siguiente manera: hasta el fondo se localiza una banda ancha de enlace $sp^2_x-\sigma$, la cual es precedida de una banda de enlace $p_z-\pi$, ubicada en la parte superior de la banda de valencia misma que se encuentra completamente llena; sobre ellas se ubica la banda de conducción vacía que está conformada por las bandas de antienlace π^* y σ^* .

La zona Brillouin es un hexágono girado 60° con respecto a la red real. En condiciones ideales, la diferencia entre los niveles energéticos es más grande en Γ , disminuye en M y se desvanece en K cuando las bandas de valencia y conducción se degeneran en el nivel de Fermi; en esta situación la densidad de estados es igual a cero en el nivel de Fermi, sin embargo las

interacciones entre capas hace que la densidad de estados sea pequeña pero finita, es por eso que el grafito muestra un comportamiento metálico¹⁵.

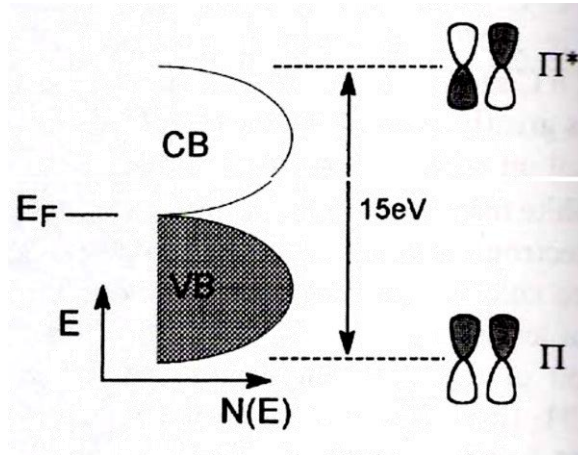


Figura 4B. Estructura de Bandas del Grafito

En la figura 4B se muestra el esquema de la estructura de bandas del grafito. En él, los niveles π y π^* no son discretos sino orbitales moleculares de todo el sólido (bandas de muchísimos niveles de energías $E(k)$). La banda de valencia (inferior) está llena y la banda de conducción está vacía, pero como ambas bandas se solapan en $0,04\text{ eV}$ en la estructura tridimensional los electrones de valencia pueden ser promovidos a la banda de conducción por lo que el grafito es un semimetal, negro y brillante¹⁶.

Construcción de las estructuras de bandas para TiO_2 y Grafito

Las estructuras de bandas construidas para los dos sistemas aislados se presentan^{17,18,19} en la Figura 5B, en este diagrama fue posible incluir las magnitudes de las energías involucradas, así como la Función Potencial (Φ) para cada sistema:

- E_{vac} = Energía del electrón libre o de vacío.
- E_C = Energía de la banda de conducción
- E_F = Energía en el nivel de Fermi
- E_V = Energía en la banda de valencia
- Φ = Función Potencial

Es importante mencionar que los valores reportados en los diagramas de la Figura 5B fueron obtenidos de la literatura, a excepción de la E_{vac} , este valor fue obtenido de la siguiente manera.

Se consideró que el grafito tiene un comportamiento muy similar al de los metales, por lo tanto podemos asumir que:

$$\Phi_{\text{Grafito}} = E_{vac(\text{Grafito})} - E_{F(\text{Grafito})}$$

$$E_{vac(\text{Grafito})} = \Phi_{\text{Grafito}} + E_{F(\text{Grafito})}$$

$$E_{vac(\text{Grafito})} = 4.325 \text{ eV}$$

También asumimos que este mismo valor de E_{vac} era aplicable al sistema del TiO_2 .

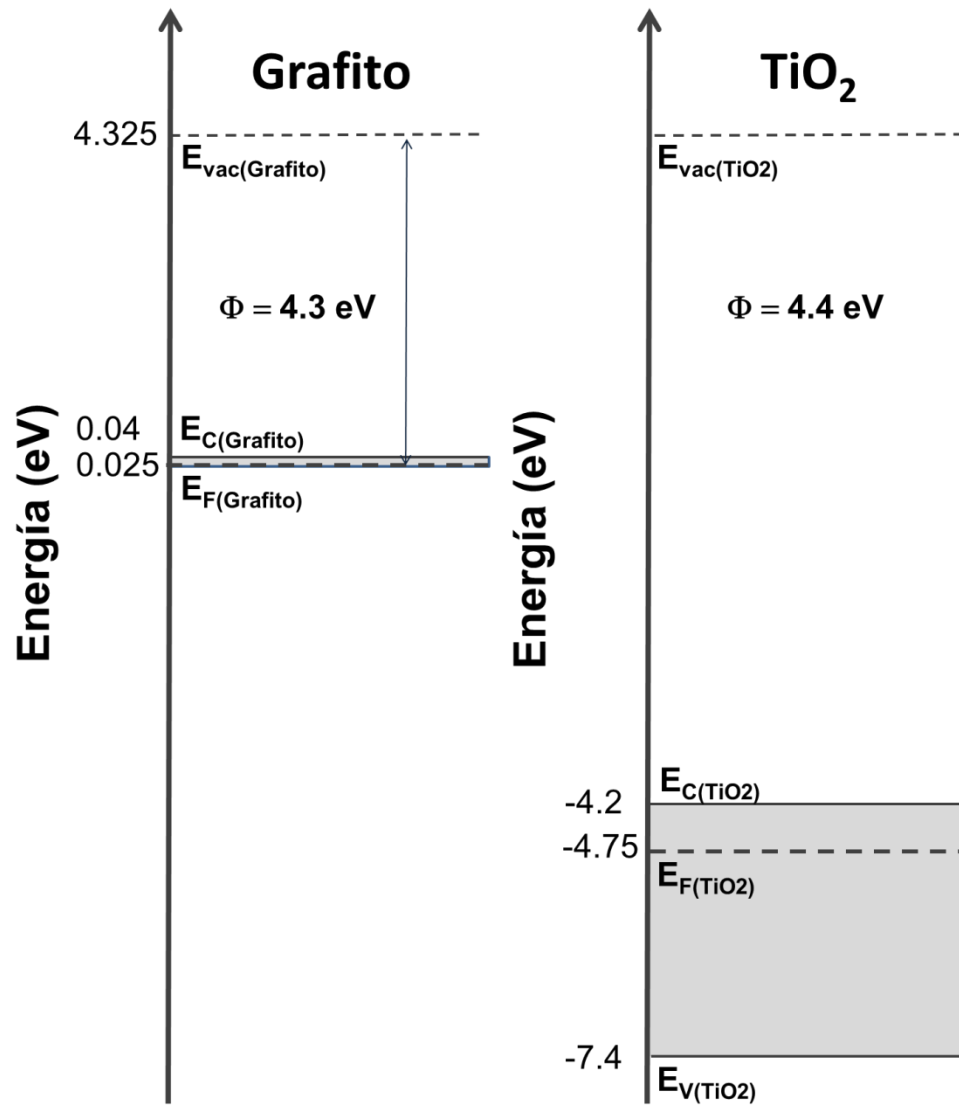


Figura 5B. Estructura de bandas para Grafito y TiO_2 aislados uno del otro

De esta última figura es posible observar que las magnitudes de las energías de Fermi y las funciones potenciales son distintas para cada sistema; esto nos permite recordar que estos parámetros dependen del material al cual hacen referencia.

Cuando el semiconductor y el metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el material semiconductor hacia el semimetal, en este caso el grafito y la transferencia continuará hasta que el equilibrio haya sido alcanzado, es decir, hasta que la E_F sea la misma en la interfase de los dos sistemas

El TiO_2 es un semiconductor tipo- n , debido a que los electrones son los portadores de carga mayoritarios en el material; para alcanzar el equilibrio el TiO_2 pierde electrones y queda cargado positivamente, mientras que el grafito gana electrones y se carga negativamente, por lo que se genera un potencial de contacto. La diferencia de potencial cae sobre el TiO_2 en la región de precontacto (W_{TiO_2}), en la cual hay una deficiencia de portadores de cargas fijas de resistencia muy alta. Entonces en esa región las bandas se flexionan, como se muestra en la Figura 6B.

En la Figura 6B es posible observar la flexión de bandas del TiO_2 hacia el grafito promovida por la unión entre estos dos sistemas. Las funciones potenciales de los materiales son de 4.3 eV y 4.4 eV para el grafito y el TiO_2

respectivamente, considerando estas magnitudes tenemos que $\Phi_{\text{Grafito}} < \Phi_{\text{TiO}_2}$, y esta es la condición necesaria que se debe cumplir para considerar que la unión entre el material semiconductor tipo- n y el semimetal tenga las características de un contacto óhmico.

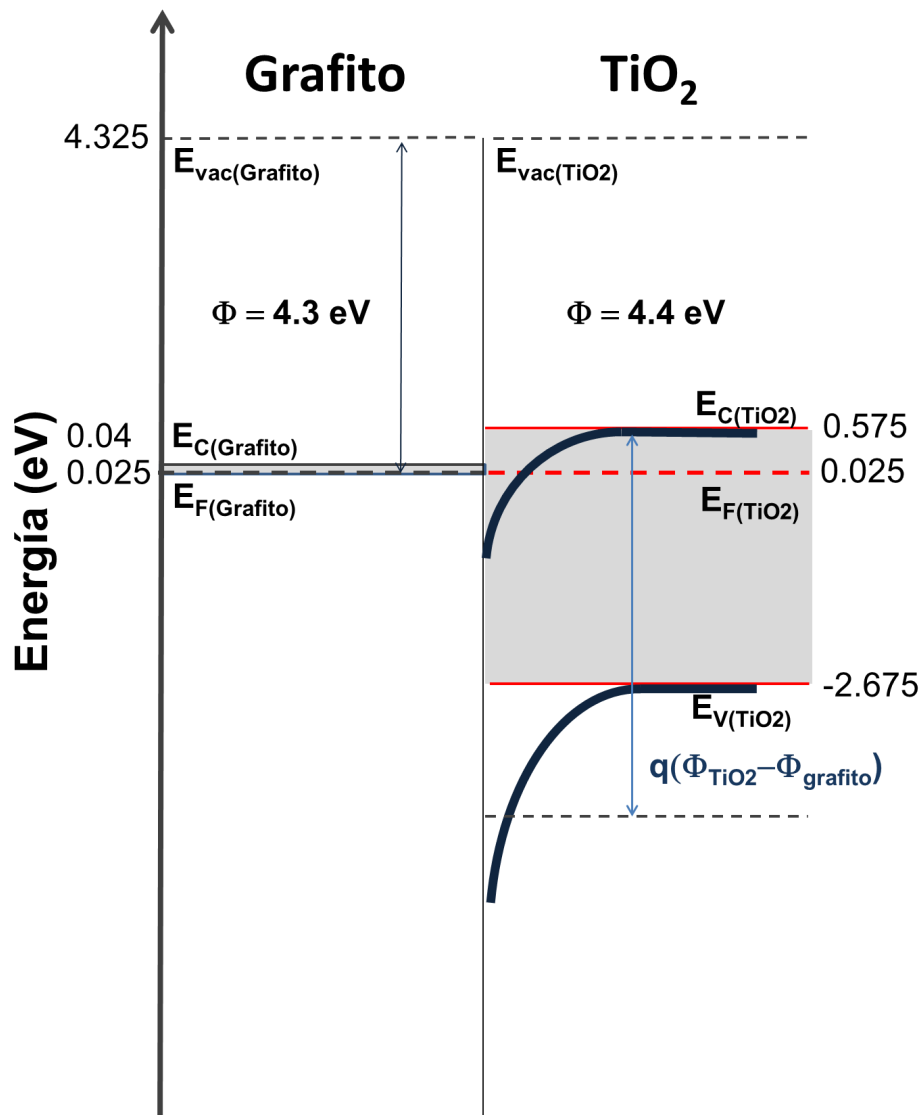


Figura 6B. Estructura de bandas para Grafito y TiO_2 unidos.

REFERENCIAS

1. Krasheninnikov, A.V. and Nordlund, K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of Applied Physics* , 2010 107:07 DOI: 10.1063/1.331 8261
2. Weissenberger, D., Gerthsen, D., Reiser, A., Prinz, G.M., Feneberg, M., Thonke, K., Zhou, H., Sartor, J., Fallert, J., Klingshirn, C. y Kalt, H. Influence of the measurement procedure on the field-effect dependent conductivity of ZnO nanorods. *Applied Physics Letters* 94:4 2009 DOI: 10.1063/1.3075849
3. Yu-Guo Guo, Jin-Song Hu, and Li-Jun Wan. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials* 2008, 20:15, 2878–2887 DOI: 10.1002/adma.200800627
4. Balaya, P. Size effects and nanostructured materials for energy applications. *Energy Environ. Sci.*, 2008,1, 645-654 DOI: 10.1039/B809078P
5. Aricó. A.S., Gruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M. and Schalkwijk, W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* 2005, 4: 366-377. DOI:10.1038/nmat1368
6. Graczyk-Zajac, M., Lazar, A.M. Chaumont, D., Sacilotti, M. and Riedel , R. Electrochemical Investigation of Lithium Intercalation in MOCVD Derived Nanostructured Anatase/Rutile TiO₂, *Electrochemical Society Transactions*. 2011, 35: 207. DOI: 10.1149/1.3654219
7. Chuangchote, S. Sagawa, T. and Yoshikawa. Fine-tuning of TiO₂ nanofibers-mixed nanoparticles-photoelectrode for high efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochemical Society Transaction*. 2009, 16:33 21-26 DOI: 10.1149/1.3095823
8. Wang, C.W., Guo, R.S., Chen, J.B., Li, Y. and Wang, J. Field Emission from TiO₂/Ti Nanotube Array Films Modified with Carbon Nanotubes. *Journal of the Korean Physical Society*, 2009. 55:6, 2662-2666. DOI: 10.3938/jkps.55.2662

-
9. Kim, C.H., Kim, B.H. y Yang, K.S. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. *Carbon*, 2012. 50: 2472-248. DOI:10.1016/j.carbon.2012.01.069

 10. Lee, K.M., Hu, C.W., Chen, H.W. y Ho, K.C. Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008. 92: 1628–1633. DOI:10.1016/j.solmat.2008.07.012

 11. Nagamine, S., Ishimaru, S., Taki, K. y Ohshima, M. Fabrication of carbon-core/TiO₂-sheath nanofibers by carbonization of poly (vinyl alcohol)/TiO₂ composite nanofibers prepared via electrospinning and an interfacial sol–gel reaction. *Materials Letters*, 2011. 65: 3027–3029, DOI:10.1016/j.matlet.2011.06.067

 12. Zhang, W., Li, Y., Zhu S. y Wang. F. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2004. 182: 192-198. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.08.050

 13. Goodenough, J. B. Les oxides des Metaux de Transition, Gauthier-Villars, Paris, 1973

 14. Franco Arias, L.M. Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por la técnica de pulverización catódica. Tesis de Maestría en Ciencias-Física. Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2012

 15. Feng, Guojun Jin. Introduction to condensed matter physics. Ed. World Scientific. Pág 325-325. 2005. ISBN: 981-238-711-0

 16. Painter G.S, Ellis D.E. Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from a Variational Approach. *Phys. Rev. B*. 1970. 1: 4747-4752. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.4747

 17. Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M. y Falciola, L. Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO₂ Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C*. 2011. 115: 6381–6391 DOI: 10.1021/jp2003968.

-
18. Wang, J., Zhang, T., Wang, D., Pan, R., Wang, Q. y Xia, H. Influence of CdSe quantum dot interlayer on the performance of polymer/TiO₂ nanorod arrays hybrid solar cell. *Chemical Physics Letters*. 2012. 541:105–109. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.074.

 19. Schumann T, Tongay S, Hebard A F. Graphite based Schottky diodes on Si, GaAs, and 4H-SiC. *Applied Physics Letters*. 2009. 95(22): 222103 - 222103_3. DOI: 10.1063/1.3268788.

APÉNDICE C

ESTRUCTURA DE BANDAS DE LA UNIÓN ENTRE NANOFIBRAS DE TiO₂ Y CARBON

La literatura reporta una amplia variedad de valores de función potencial para el TiO₂, éstas dependen de su estructura, el método de preparación, la orientación cristalgráfica al momento del análisis, entre otras cosas^{1,2,3}. En esta sección usaremos los valores recientemente reportados por Bulakhe *et al.*³. Consecuentemente, la función potencial para TiO₂ es 4.7 eV. Además, el band gap reportado es de 3.1 eV. Para el caso del material con comportamiento semi-grafítico usamos un valor de función potencial de 4.2 eV⁴. En la Figura 1C se muestra un diagrama de los niveles energéticos para las nanofibras compuestas por rutilo y carbón semi-grafítico antes y después del contacto, es decir, nanofibras individuales y duales respectivamente.

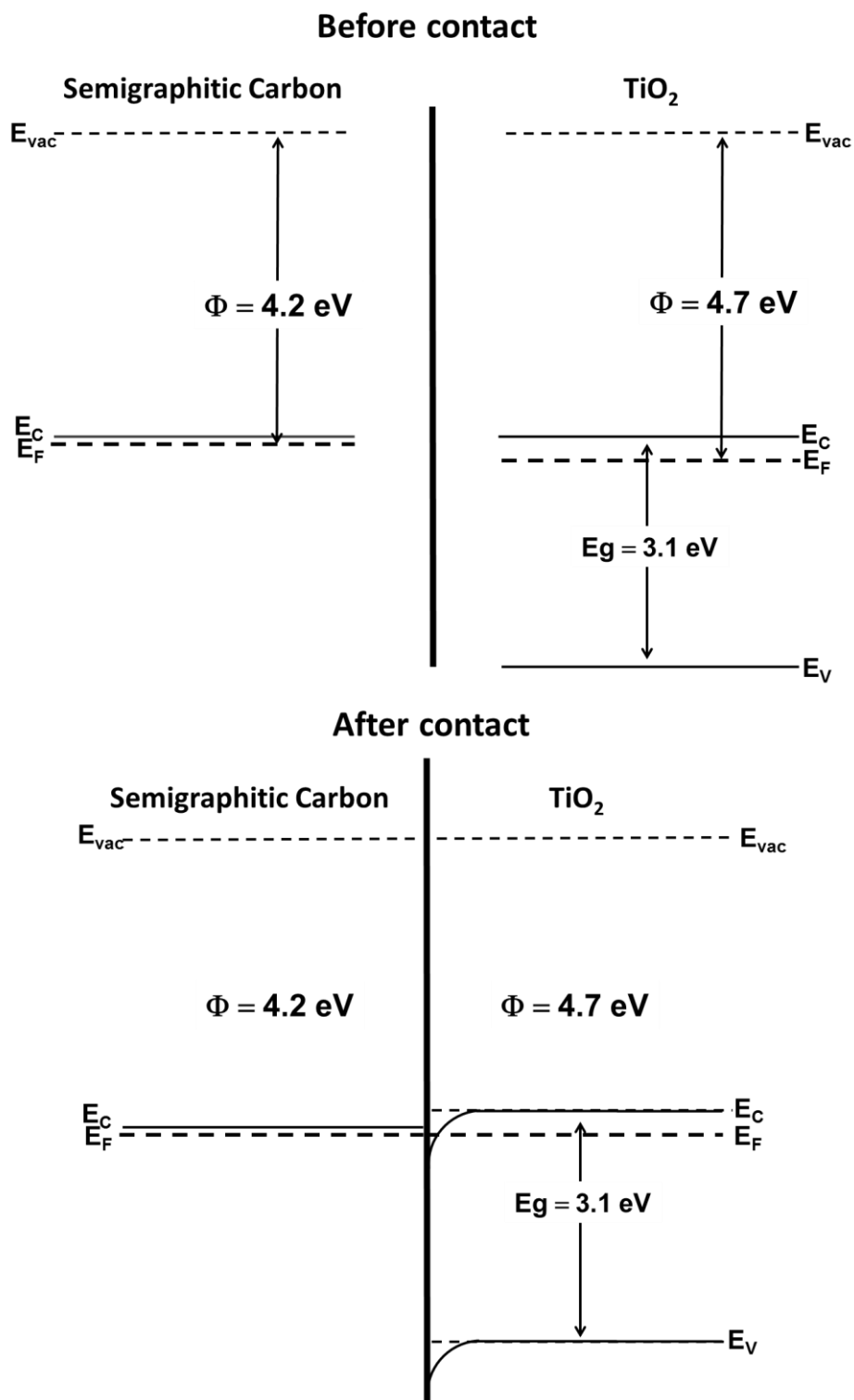


Figure 1C. Estructura de bandas del graffito y el TiO_2 antes y después de la unión⁵

REFERENCIAS

1. [Imanishi A, Tsuji E, Nakato Y. Dependence of the work function of TiO₂ (Rutile) on crystal faces, studied by a scanning Auger microprobe. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007; 111: 2128–2132
2. Sasahara A, Uetsuka H, Onishi H. Local work function of a rutile TiO₂ (1 1 0)-(1×1) surface observed by Kelvin probe force microscopy. *Surface Science*, 2003; 529, L245-L250.
3. Bulakhe RN, Patil SV, Deshmukh PR, Shinde NM, Lokhande CD. Fabrication and performance and polypyrrole (Ppy)/TiO₂ heterojunction for room temperature operated LPG sensor. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2013; 181: 417-423.
4. Benayad A, Shin H-J, Park HK, Yoon S-M, Kim KK, Jin MH, Jeong HK, Lee JC, Choi J-Y, Lee YH. Controlling work function of reduced graphite oxide with Au-ion concentration. *Chemical Physics Letters*, 2009; 475: 91–95.
5. **Garcia-Gomez NA**, Mosqueda HA, Garcia-Gutierrez DI, Sanchez EM. Electrochemical behavior of TiO₂/carbon dual nanofibers. *Electrochimica Acta*. Accepted for publication November 2013
DOI:10.1016/j.electacta.2013.10.208.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Nora Aleyda García Gómez

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de
Materiales

Título de Tesis:

Desarrollo de redes compuestas por nanofibras duales electrohiladas de TiO₂ y
carbón, con potencial aplicación en una celda de combustible microbiana

Nora Aleyda García Gómez nació en Monterrey, Nuevo León, México, el 19 de agosto de 1983, es hija del Ing. Hector Abel García Gómez y la Sra. Nora Aleida Gómez Moya. En el año 2000 inició sus estudios de educación superior y en el año 2005 recibió el título de Licenciado en Química Industrial de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Un mes después, recibió una beca por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología para realizar estudios de Maestría en Biotecnología con opción en Ciencia y Biotecnología de Enzimas en la Universidad Autónoma de Coahuila. En ese mismo año fue Galardonada, por el gobierno del Estado de Nuevo León, con el Premio Estatal de la Juventud 2005 por su destacada labor en el cuidado del medio ambiente; así mismo la Universidad Autónoma de Nuevo León, reconoció su trabajo de investigación de tesis de licenciatura realizado en la Facultad de Medicina y le otorgó el Premio de Investigación UANL 2005. Es co-autora de dos capítulos en libro, tres publicaciones en memorias de congresos internacionales, ocho en memorias de congresos nacionales y cuatro artículos en revistas de alto impacto, de los cuales dos derivan del trabajo realizado durante el doctorado en Ciencias con Orientación en Química de Materiales. Actualmente participa como candidato al ENI AWARD 2014 – Renewable Energy Prize.

PRODUCTOS DERIVADOS DE ESTE TRABAJO DE TESIS

DESARROLLO DE REDES COMPUESTAS POR NANOFIBRAS DUALES ELECTROHILADAS DE TiO₂ Y CARBÓN, CON POTENCIAL APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

Publicaciones Científicas

1. **Garcia-Gomez NA**, Garcia-Gutierrez DI, Sepulveda-Guzman S, Sanchez EM. Enhancement of electrochemical properties on TiO₂/carbon nanofibers by electrospinning process. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. (2013) DOI: 10.1007/s10854-013-1350-8.
2. **Garcia-Gomez NA**, Mosqueda HA, Garcia-Gutierrez DI, Sanchez EM. Electrochemical behavior of TiO₂/carbon dual nanofibers. Electrochimica Acta. Accepted for publication November 2013 DOI:10.1016/j.electacta.2013.10.208.

Participaciones en Congresos

1. Presentación de “Producción de bioelectricidad utilizando nanofibras duales de TiO₂/carbón como electrodo en una media celda de combustible microbiana” en el II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, 25-27 de septiembre de 2013 Monterrey, N.L. México.
2. Presentación de “Estudio morfológico y estructural de redes de nanofibras bicompuestas por TiO₂ y carbón” en el I Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde, 24-26 de octubre de 2013 Monterrey, N.L. México.
3. Presentación de “Caracterización microestructural de nanofibras duales de TiO₂ y carbón grafitico sintetizadas por electrospinning” en el XI Congreso Nacional de Microscopia 23-27 de septiembre de 2012, San Luis Potosí, S.L.P., México.

-
4. Presentación de “Morphological and structural study of TiO₂/carbon bicomponent nanofiber mats with potential application as electrode in microbial fuel cells” en el XXI International Material Research Congress 19-23 de agosto de 2012, Cancún, Quintana Roo, México
 5. Presentación de “Development of mats composed by TiO₂ and carbon bicomponent nanofibers by electrospinning process” en NANOTECH 2012 9th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology. 6th Annual Meeting of DINANO-SMF 20-23 de mayo de 2012, San Luis Potosí, S.L.P., México.
 6. Presentación de “Structural and electrochemical study of TiO₂/carbon side-by-side electrospun nanofibers” en el XXI International Material Research Congress 19-23 de agosto de 2012, Cancún, Quintana Roo, México

Distinciones

Best Poster Award 9th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology 6th Annual Meeting of DINANO-SMF 2012

Mención Honorífica en la Categoría de Materiales, por la fotografía "Nanofibras de TiO₂" en el Concurso de Fotografía Científica del CONAMI 2012