



# Producción de bioelectricidad utilizando nanofibras duales de $\text{TiO}_2$ /carbón como electrodo de una celda de combustible microbiana

images.forwallpaper.com

NORA ALEYDA GARCÍA GÓMEZ\*, DOMINGO IXCÓATL GARCÍA GUTIÉRREZ\*\*, EDUARDO M. SÁNCHEZ\*



**Premio de Investigación**

2 0 1 4

56% para 2040. Las celdas de combustible microbianas (MFC, por sus siglas en inglés)

Encontrar fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles es uno de los principales problemas que afronta la sociedad en nuestros días, debido a que se estima que el consumo de energía mundial crecerá

son dispositivos electroquímicos que convierten la materia orgánica en energía mediante la acción biocatalítica de microorganismos exoelectrogénicos.<sup>1,2</sup> Una MFC consta de dos cámaras, una anódica y otra catódica, divididas por una membrana de intercambio protónico. Los microorganismos exoelectrógenos oxidan la materia orgánica de la cámara anódica, lo que produce electrones que viajan a través de una serie de enzimas respiratorias y logran salir de la célula; enseguida los electrones son transferidos hacia

El presente artículo está basado en la investigación "Producción de bioelectricidad utilizando nanofibras duales de  $\text{TiO}_2$ /carbón como electrodo de una celda de combustible microbiana", galardonado con el Premio de Investigación UANL 2014 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en agosto de 2014.

\* Universidad Autónoma de Nuevo León. FCQ.  
Contacto: noraaleyda@gmail.com

el ánodo y fluyen hacia el cátodo. Para conservar la electroneutralidad del sistema, la transferencia de electrones debe acompañarse 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 agua.<sup>3</sup>

Estos dispositivos aún son una promesa tecnológica, debido a sus bajos rendimientos de potencia; 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 factores.<sup>4</sup> 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. 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.

Lo anterior ha motivado a diversos investigadores a desarrollar estrategias alternas dirigidas a la obtención de nuevos materiales anódicos con la capacidad para soportar biopelículas electroactivas, y que además sean capaces de transferir la carga eléctrica, producto del metabolismo electrogénico de los microorganismos.<sup>5-9</sup>

Diversos estudios se han enfocado en la obtención de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y de carbón, e incluso hasta de polímeros conductores por la técnica de electrospinning;<sup>10-2</sup> sin embargo, no existen reportes en la bibliografía hasta el momento que nos hablen sobre la obtención de redes compuestas por nanofibras duales de  $\text{TiO}_2$ -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 gru-

po de investigación se interesó en abordar este tema, con el fin de obtener resultados que redituén en conocimiento científico de interés.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de nanofibras duales electrohiladas de $\text{TiO}_2/\text{C}$

Las nanofibras duales (d-NF) se obtuvieron con la técnica de electrospinning de bicomponente, cuyas condiciones se han reportado en nuestros trabajos previos.<sup>13</sup> Dos soluciones precursoras distintas (A:  $\text{TiO}_2$ -PVP-PANI y B: PAN) se expulsaron simultáneamente a través de un spinneret integrado por dos agujas confinadas en una geometría "side-by-side" (figura 1). El proceso térmico se llevó a cabo en un horno tubular (Mini -Mite™). Las nanofibras se calentaron ( $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta  $280^\circ\text{C}$  en aire durante 1 h; posteriormente, se calcinaron ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) a  $425^\circ\text{C}$  durante 1 h, con el fin de obtener la fase cristalina de  $\text{TiO}_2$ . Por último, las nanofibras se carbonizaron a  $1000^\circ\text{C}$  durante 1 h en  $\text{N}_2$ .

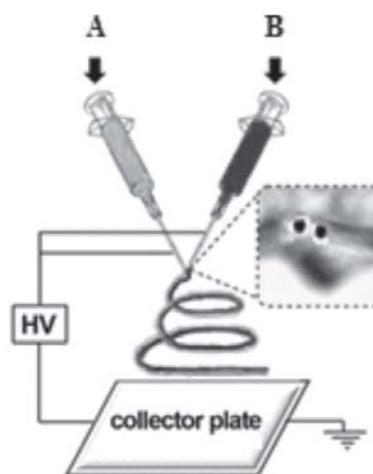


Fig. 1. Diagrama del electrospinning de bicomponente. Inseto: micrografía del spinneret doble utilizado en este trabajo.

## Caracterización

La estabilidad térmica de las nanofibras electrohiladas se determinó con un analizador térmico simultáneo de TGA y DTA (STA6000 PerkinElmer, Inc.) hasta 980°C (15°C/min), en N<sub>2</sub>. También se utilizó un calorímetro de barrido diferencial (Diamond DSC PerkinElmer, Inc.), usando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia, hasta 500°C (15°C/min) en N<sub>2</sub>. La identificación de fases y la determinación de la estructura cristalina se llevó a cabo con un difractorómetro de rayos X en polvo (D5000 Siemens) CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ), a 35 kV y 25 mA; la intensidad se midió entre 20° y 80° por 1 h. 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), equipado con un detector EDXS (EDAX). Un estudio detallado sobre la morfología, así como la composición de las nanofibras y sus características estructurales, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión (FEI TEM Titan G<sup>2</sup> 80-300, FEI Company), equipado con un detector High Angle Annular Dark Field, HAADF (Gatan), un detector Annular Dark Field, ADF, un detector de STEM (Gatan) y un detector EDXS (EDAX).

La estabilidad electroquímica de las nanofibras se evaluó mediante voltametría cíclica, en un potencióstato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). El comportamiento electroquímico de las nanofibras se obtuvo mediante espectroscopía de impedancia, en un potencióstato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). Los circuitos equivalentes fueron propuestos con la ayuda del software ZSimWin 3.21. Se utilizó un sistema de tres electrodos, los cuales consistían en: electrodo de trabajo (E<sub>w</sub>), electrodo auxiliar (E<sub>A</sub>) de platino en forma de espiral y electrodo de referencia (E<sub>R</sub>) de Ag/

AgCl en una solución de KCl 3 M y K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como electrolito soporte. 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.

## Diseño y ensamble de una media celda de combustible microbiana

Las células de *E. coli* K-12 (Bio-Rad, S.A.) se inocularon a 20% en un medio de cultivo fresco “medio estándar” (MS) compuesto por 10 g/L de glucosa anhidra, 5 g/L de extracto de levadura, 10 g/L de NaHCO<sub>3</sub>, 5 g/L de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, y pH de 7. El cultivo obtenido hasta esta etapa será “*E. coli* K-12 cultivo original”, este cultivo fue sometido a un proceso de tres electroactivaciones, aplicando 0.035 V, 0.045 V y 0.05 V por 15 segundos, con un potencióstato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). Las células electroactivadas con 0.05 V las llamaremos “*E. coli* K-12 electroactivada”. Para el desarrollo de la biopelícula sobre las nanofibras duales, se sumergieron en una suspensión celular de *E. coli* K-12 electroactivada en un medio estándar. Se mantuvo el sistema anaerobio y en incubación estática a 37°C por 15 días, el medio se reemplazó cada 24 h.

## Desempeño de las nanofibras como ánodo en una celda de combustible microbiana

Para evaluar el desempeño las nanofibras duales de TiO<sub>2</sub>-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<sub>w</sub>) se compuso de las nanofibras duales de TiO<sub>2</sub>-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 en 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. 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.

## Resultados y discusión

En esta sección de resultados, se observa un claro enfoque hacia el análisis riguroso de la obtención y el comportamiento de las nanofibras duales de  $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN, sobre los otros materiales desarrollados y caracterizados. Las nanofibras duales de  $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN se representan de esta manera para indicar que es el material tal como fue electrohilado, una vez sometido a un proceso térmico particular nos referiremos a éste de manera general como  $TiO_2$ -Carbón/Carbón.

Al hacer modificaciones en los spinnerets utilizados en el equipo de electrospinning, se electrohilieron redes de nanofibras con diferentes arquitecturas. Como se muestra en la figura 2, 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 dispues-

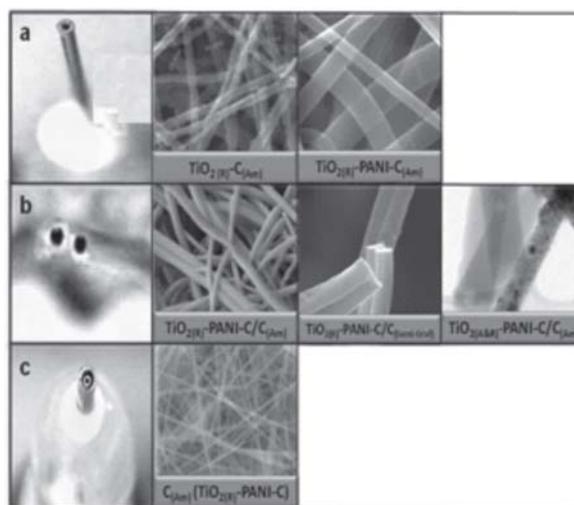


Fig. 2. Micrografías de los spinnerets y las arquitecturas de las nanofibras electrohiladas que se produjeron después de un tratamiento térmico particular: a) spinneret para nanofibras sencillas; b) spinneret para nanofibras duales; c) spinneret para nanofibras núcleo-coraza.

tas de manera aleatoria sobre el sustrato de aluminio. Estas imágenes confirman la presencia de nanoestructuras tipo fibras que se interconectaron y, como producto de estas interconexiones, formaron una red no tejida “mat non-woven”.

En la figura 3 se presentan las nanofibras duales; es posible destacar la rugosidad en una de las de las nanofibras, esta característica topográfica de la su-

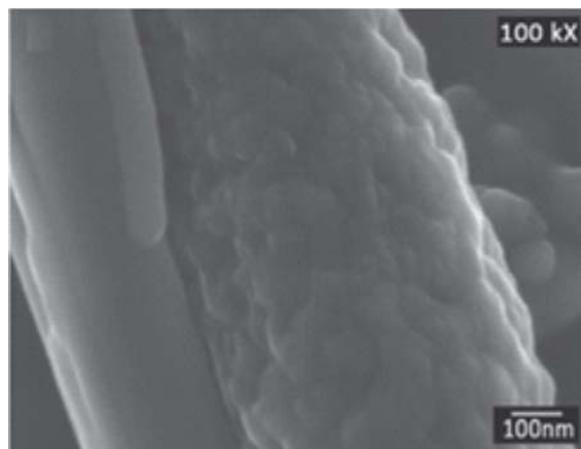


Fig. 3. Micrografías obtenidas por FESEM de las nanofibras duales de  $Ti(O_iPr)_4$ -PANI-PVP/PAN.

perficie del material es característica del PAN,<sup>14</sup> lo que comprueba que los chorros paralelos de las dos soluciones viajaron juntos hacia la placa colectora para formar la red no tejida de nanofibras duales.

Las curvas del análisis termogravimétrico presentadas en la figura 4a 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 4b revelan un número de inflexiones correspondientes a los eventos que toman lugar por efecto de la temperatura en las nanofibras sencillas y duales; asimismo, las curvas del análisis calorimétrico diferencial de barrido mostradas en la figura 4c corroboran las energías de los procesos ocurridos en el material. Para la gráfica que corresponde justo a la nanofibra dual de  $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP/PAN, en la figura 4b, se aprecia un primer evento a los 80°C, que indica la evaporación de humedad y solventes, este evento está asociado con una pérdida de masa de 8%. El siguiente evento notable está representado por una inflexión a los 288°C, relacionado con la desprotonación de PAN;<sup>15</sup> una inflexión exotérmica se presentó a los 327°C y corresponde con el proceso de estabilización oxidativa de PAN,<sup>16</sup> el cual implica la formación de un anillo;<sup>17</sup> posiblemente también se deba a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos lactama del PVP y grupos nitrilo de PAN;<sup>18</sup> la pirolisis de PVP está asociada a una inflexión endotérmica a los 409°C.<sup>19</sup> La inflexión a los 518°C corresponde a la degradación de la cadena principal de PANI, con la eliminación de acetileno; finalmente, una inflexión a los 640°C se relaciona con la pérdida de hidrógeno y oxígeno de la estructura de PAN.<sup>16</sup>

El total de eventos (79%) de la pérdida en masa y la reducción del diámetro de las nanofibras duales carbonizadas se presenta en la figura 4a. Un comportamiento muy particular se presentó en las gráficas de DSC para las nanofibras duales (figura 4c),

debido a que se presentó una inflexión pronunciada justo a una temperatura de 340°C. Este valor se encuentra en el 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 duales se favorece la intimidad entre las nanofibras de diferente composición.

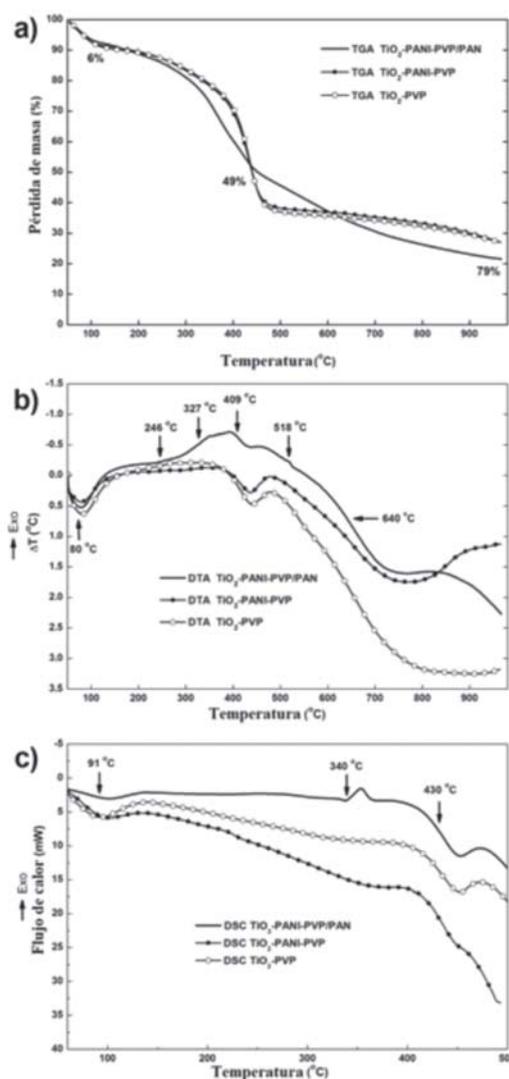


Fig. 4. Termogramas para las nanofibras tal como fueron hiladas sencillas de  $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PVP; sencillas de  $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP y duales de  $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ -PANI-PVP/PAN. Calentamiento de 15°C/min en  $\text{N}_2$  a 20 cc/min. a) TGA, b) DTA, c) DSC

Después de que las nanofibras se sometieron a los procesos térmicos, el diámetro de éstas decreció dramáticamente; estos cambios se asocian a la pérdida de componentes orgánicos de las nanofibras electrohiladas, por efecto del tratamiento térmico. 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. Las figuras 5a y 5b mues-

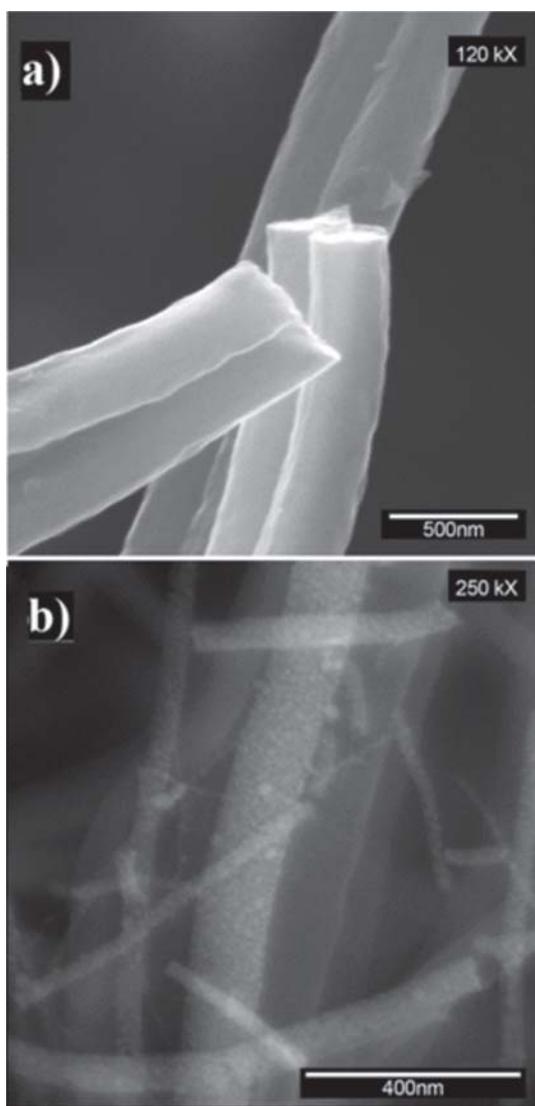


Fig. 5. a) Nanofibras duales, detector *Everhart-Thornley*; b) nanofibras duales a 250 kX y adquirida con un detector *Through Lens*.

tran un cambio evidente en las morfologías de las nanofibras individuales que las componen. En la imagen generada con el detector de electrones retrodispersados, que se presenta en la figura 6e, es posible apreciar que desapareció la rugosidad atribuida a PAN en el análisis de la figura 3; mientras que la otra nanofibra la incrementó, debido a la formación de estructuras tridimensionales y facetadas que comprueban la formación de cristales de  $\text{TiO}_2$ .

Se realizó un análisis morfológico y cristalográfico a las nanofibras duales de  $\text{TiO}_2$ -C/C, calcinadas hasta  $1000^\circ\text{C}$  durante 3 h, en atmósfera inerte. Al incrementar la temperatura, observamos, mediante HRTEM, que las estructuras carbonáceas de las nanofibras individuales provenientes de PAN incrementaron el ordenamiento de sus átomos. 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 el incerto de la figura 6, la presencia de puntos correspondientes a  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo puro, mediante la identificación de las familias de planos {110}, {200}, {111}, {211} y {220} (JCPDS # 21-1276). El ordenamiento atómico no fue lo suficientemente alto como el de las estructuras grafiticas, pero sí podemos afirmar que tenemos estructuras semi-grafíticas.

Se llevó a cabo un escaneo lineal sobre una sección transversal de una nanofibra dual de  $\text{TiO}_2$ -C/C, de manera particular. En la figura 6a se aprecia 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 6b. 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, y sugiere así un alto contenido de  $\text{TiO}_2$ , mientras la otra nanofibra muestra

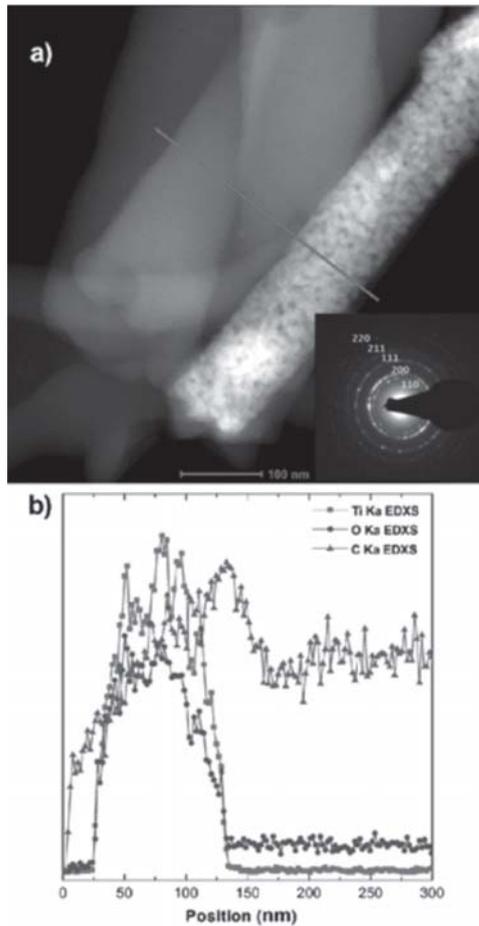


Fig. 6. a) Micrografía HAADF-STEM de nanofibras dual de TiO<sub>2</sub>-C/C; b) Perfil de escaneo lineal de EDXS.

solamente una clara señal de carbón, lo que a su vez sugiere un alto contenido de carbón en su composición.

En los voltamperogramas (figura 7) de los sistemas de electrodos de redes de nanofibras sencillas de TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C<sub>(amorfo)</sub>, duales de TiO<sub>2</sub>(anatasa+rutilo)-C<sub>(amorfo)</sub>/C<sub>(amorfo)</sub> y duales de TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C<sub>(semigrafito)</sub>/C<sub>(semigrafito)</sub> fue posible identificar una ventana de potencial de 1.8 V, y no se observan reacciones faradáicas que indiquen la alteración de los electrodos. Para el sistema de redes de nanofibras duales de TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C<sub>(semigrafito)</sub>/C<sub>(semigrafito)</sub>, el voltamperograma mostró un sesgo en la evolución del hidrógeno. 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. Los fenómenos de transporte de los portadores de carga son preferentemente difusivos más que capacitivos para los cuatro sistemas estudiados.

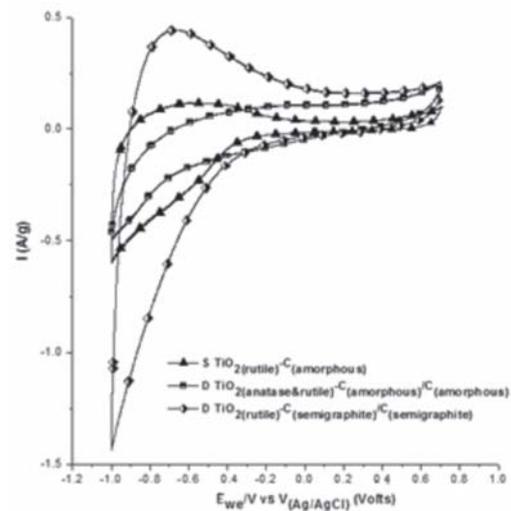


Fig. 7. Voltamperometría cíclica para las redes de nanofibras en K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.5 M a 20.

En la figura 8 se muestran las gráficas de Nyquist, que representa la admitancia de los cuatro sistemas estudiados; al aplicar un potencial catódico de perturbación de -0.1V, es posible apreciar la disminución en los valores de la  $R_{ct}$  para las nanofibras duales de TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C<sub>(semigrafito)</sub>/C<sub>(semigrafito)</sub>. A altas frecuencias, los valores de admitancia real son mayores para las nanofibras TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C<sub>(semigrafito)</sub>/C<sub>(semigrafito)</sub>, en comparación con el resto de las muestras, o bien, con mayor facilidad para la transferencia de carga eléctrica a través del material.

El comportamiento electroquímico de las nanofibras sencillas de C<sub>(semi-grafito)</sub> se representa por el

circuito  $R_s(R_{ct}Q_{dl})Q_p$ , donde  $R_s$  es la resistencia interna, y  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga. Los elementos de fase constante  $Q$  tienen relación con la alta área superficial, donde  $Q_{dl}$  se interpreta como la capacitancia de la doble capa, y  $Q_p$  como un elemento pseudocapacitivo. Para las nanofibras sencillas  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(amorfo)}$  y las duales  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfo)}/C_{(amorfo)}$  se usó un mismo circuito equivalente  $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ . El valor de  $R_{ct}$  calculado para las nanofibras sencillas de  $C_{(semigrafito)}$  es tan sólo de 19  $\Omega$ . La presencia de altas cantidades de  $C_{(amorfo)}$  en las nanofibras duales  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfo)}/C_{(amorfo)}$  reduce el valor de  $R_{ct}$  hasta 1490  $\Omega$ . El modelo más adecuado de circuito equivalente que puede representar el comportamiento electroquímico de las nanofibras duales de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semigrafito)}/C_{(semigrafito)}$  es el  $R_s(Q_{dl}(R_{ct}W))Q_p$ , éste presenta un elemento de difusión representado por el elemento de impedancia Warburg ( $W$ ), para considerar los posibles eventos farádicos que se presentarían debido a la mayor conductividad de las estructuras carbonáceas semigráficas. La resistencia a la transferencia de carga en estos materiales fue de 3.1  $\Omega$ , lo que indica una buena contribución de las estructuras semigráficas en la disponibilidad de portadores de carga electrónicos.

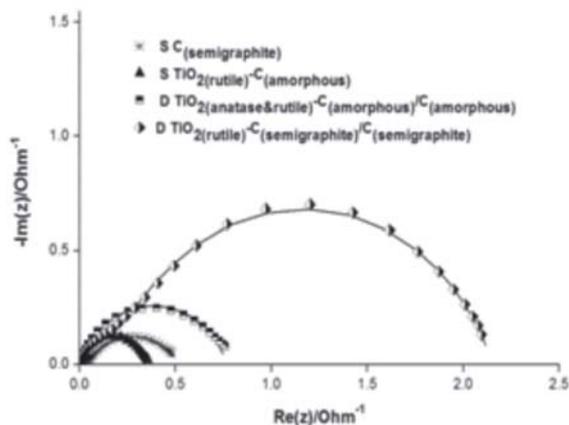


Fig. 8. Diagrama de Nyquist de Admitancia a -0.1V.

Los datos de conductividad obtenidos a partir de la prueba de dos puntas fueron de  $4.75 \times 10^{-2}$  S para las redes de nanofibras duales de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semigrafito)}/C_{(semigrafito)}$ ; y para las nanofibras sencillas de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(amorfo)}$  y duales de  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfo)}/C_{(amorfo)}$ , de  $4.2 \times 10^{-8}$  y  $3.5 \times 10^{-8}$ , respectivamente.

Para tratar de entender el comportamiento de los electrones dentro de nuestro material, es necesario describir el tipo de unión que existe, y a su vez explicar la promoción de la conducción electrónica del sistema en términos de sus estructuras de bandas. La bibliografía reporta una amplia variedad de valores de función potencial para el  $TiO_2$ .<sup>20-22</sup> En esta sección, usaremos los valores recientemente reportados por Bulakhe *et al.*<sup>22</sup> Consecuentemente, la función potencial para  $TiO_2$  es 4.7 eV. Además, el *band gap* reportado es de 3.1 eV. Para el caso del material con comportamiento semigráfico, aplicamos un valor de función potencial de 4.2 eV.<sup>23</sup> Cuando el semiconductor y el metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el material semiconductor hacia el semigrafito, y la transferencia continuará hasta que la  $E_F$  sea la misma en la interfase de los dos sistemas. Las funciones potenciales de los materiales son de 4.2 eV y 4.7 eV para el grafito y el  $TiO_2$ , respectivamente. Al considerar estas magnitudes tenemos que  $F_{Grafito} < F_{TiO_2}$ , 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.

Es posible desarrollar biopelículas de *E. coli* K12 electroactivadas de la tercera generación, sobre las redes de nanofibras duales de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semigrafito)}/C_{(semigrafito)}$ ; de esta manera queda demostrado que estas redes de bicomponente con arquitectura dual tienen la capacidad para el crecimiento de biopelículas con una alta densidad celular sobre su superficie, como se muestra en la figura 10. La adhesión de la

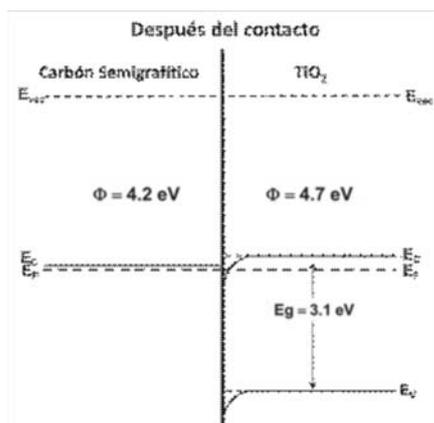


Fig. 9. Estructura de bandas para grafito y TiO<sub>2</sub> después de la unión.

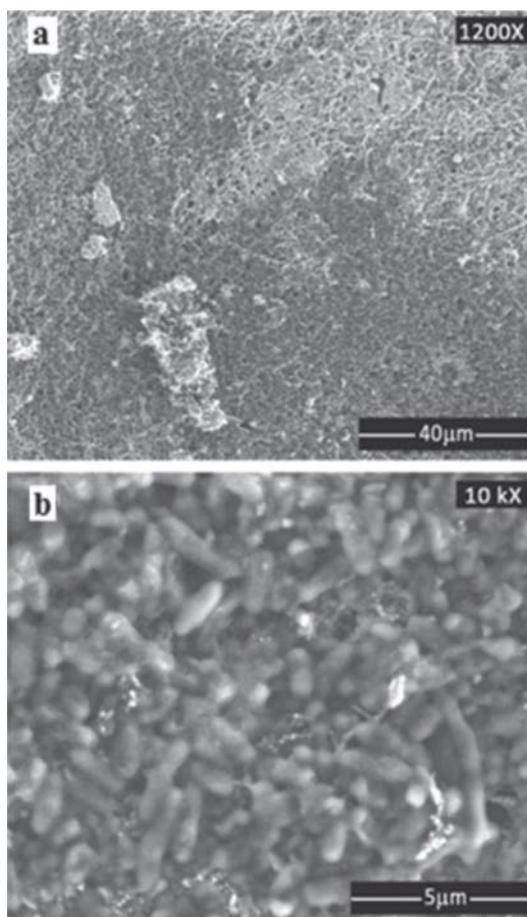


Fig. 10. Micrografías obtenidas por SEM de la biopelícula de *E. coli* K12 electroactivada sobre nanofibras duales de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semigráfico)</sub>/C<sub>(semigráfico)</sub>.

biopelícula se debió a la alta área superficial de la red de nanofibras que fue de 28.738 m<sup>2</sup>/g, este valor es 60 veces mayor al área superficial de la tela de grafito, que comúnmente se utiliza para este propósito.<sup>24</sup>

El valor máximo de densidad de corriente generada biocatalíticamente fue de 8 A/m<sup>2</sup> a las 4.5, utilizando una red de nanofibras duales de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semigráfico)</sub>/C<sub>(semigráfico)</sub>. La densidad de corriente fue en decremento hasta que se alcanzó en un intervalo de 4 A/m<sup>2</sup> y 5 A/m<sup>2</sup>, y en estos valores se mantuvo por seis horas. Estos resultados obtenidos son comparables con los recientemente reportados por Lanas y Logan.<sup>25</sup> Los resultados de densidad de corriente obtenidos hacen a las nanofibras duales de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semigráfico)</sub>/C<sub>(semigráfico)</sub> materiales atractivos para utilizarse como soporte de crecimiento de microorganismos y, junto con *E. coli* K12 electroactivadas, un buen electrodo anódico en celdas de combustible microbianas.

## CONCLUSIONES

En relación con los resultados previamente mostrados y discutidos, es posible proponer a las nanofibras duales electrohiladas de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semigráfico)</sub>/C<sub>(semigráfico)</sub> como nanomateriales anódicos prometedores en el desempeño de celdas de combustible microbianas, no sólo por su morfología nanométrica unidimensional, sino porque su composición y arreglo estructural favorece el flujo de los electrones entre sus componentes a esas dimensiones; además, son materiales biocompatibles sobre los que se pueden desarrollar aprovechando su alta área superficial. El uso de estos materiales como ánodos en celdas de combustible microbianas produce densidades de corriente superiores a las reportadas en la bibliografía por otros materiales, como biopelículas de microorganismos exoelectrogénicos.

## RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de un novedoso material compuesto por redes de nanofibras duales de  $\text{TiO}_{2(\text{rutile})}-\text{C}_{(\text{semigrafito})}/\text{C}_{(\text{semigrafito})}$ , con interesantes características morfológicas y propiedades eléctricas. Los resultados obtenidos de voltamperometría cíclica (CV), espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) y conductividad eléctrica demuestran que este material cuenta con las características necesarias para aplicarse como ánodo en una celda de combustible microbiana. La morfología de este material fue comprobada por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), mientras que la composición química de las nanofibras fue claramente observada por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS), y su análisis cristalográfico se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX) y difracción de electrones de área selecta (SAED). Este material nanoestructurado con alta área superficial es biocompatible y puede hospedar una densa biopelícula de *E. coli* K12 electroactivadas. El desempeño del electrodo anódico se evaluó por amperometría, y se generó biocatalíticamente una densidad de corriente de 800 mA/cm<sup>2</sup>.

**Palabras clave:** Nanofibras duales, Contacto óhmico Bioelectricidad, Celdas de combustible microbianas.

## ABSTRACT

In summary, we present a novel material composed of dual nanofibers of  $\text{TiO}_{2(\text{rutile})}-\text{C}_{(\text{semi-graphitic})}/\text{C}_{(\text{semi-graphitic})}$  with interesting morphological and electrical properties. Based on the results obtained by cyclic voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyses and electrical conductivity, it was shown that the material is suitable for

application as the anodic material in a microbial fuel cell. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) confirmed the morphology of these materials; while the difference in composition between the fibers forming the dual fibers was clearly observed by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS), and the crystallinity of nanofibers was evident in the results obtained from the X-Ray Diffraction (XRD) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) studies. This nanostructured material with high superficial area is biocompatible and can host a dense biofilm of electroactivated *E. coli*. The anodic electrode performance was evaluated by chronoamperometry. The maximum current density obtained in these conditions was 800 mA/cm<sup>2</sup>.

**Keywords:** Dual nanofibers; Ohmic contact, Bioelectricity; Microbial fuel cell.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la Secretaría de Educación Pública y a la Secretaría de Energía, por los proyectos SEP-Conacyt 151587 y Sener-Conacyt 150111. Asimismo, reconocen el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por medio del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica.

## Referencias

1. 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.
2. Watanabe K. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008 106 528–36.

3. Logan B.E. y Regan J.M. Electricity producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 2006 14:12 512-18. DOI:10.1016/j.tim.2006.10.003.
4. 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.
5. Logan B.E., 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.
6. Qiao Y., Bao S.J., Li Ch.M., Cui X.Q., Lu Z.S. y Guo J. Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells. *ACS Nano*, 2008 2:1 113-19. DOI:10.1021/nn700102s.
7. Logan B.E., 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.
8. Sadia Ameen S., Akhtar M.S. 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.
9. Bleda-Martínez M.J., 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.
10. Zhou Z., Lai C., Zhang L., Qian Y., Hou H., Reneker D.H. 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.
11. Neubert S., Pliszka D., Thavasi V., Wintermantel E. y Ramakrishna S. Conductive electrospun PANi-PEO/TiO<sub>2</sub> fibrous membrane for photo catalysis. *Materials Science and Engineering B*, 2011 176: 640-6.
12. Sujith K., Asha A.M., Anjali P., Sivakumar N., Subramanian K.R.V., Nair S.V. y Balakrishnan A. Fabrication of highly porous conducting PANI-C composite fiber mats via electrospinning. *Materials Letters*, 2012 67: 376-8.
13. García-Gómez, N.A., García-Gutiérrez, D.I., Sepúlveda-Guzmán, S., Sánchez, E.M., 2013. Enhancement of electrochemical properties on TiO<sub>2</sub>/carbon nanofibers by electrospinning process. *J. Mater. Sci. Mater. El.* 24, 3976-3984.
14. García-Gómez, N.A., Mosqueda, H.A., García-Gutiérrez, D.I., Sánchez, E.M., 2014. Electrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>/carbon dual nanofibers. *Electrochim. Acta.* 116, 19-25.
15. Kim B.H., Yang K.S. y Woo H.G. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Linkov V.M., Sanderson R.D. y Jacobs E.P. Carbon membranes from precursors containing low-carbon residual polymers. *Polymer International*, 1994 35:3 239-42.
19. Du Y.K., Yang P., Mou Z.G., Hua N.P. y Jiang L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006 99:1 23-6.
20. Imanishi A., Tsuji E. y Nakato Y. Dependence of the work function of TiO<sub>2</sub> (Rutile) on crystal faces, studied by a

- scanning Auger microprobe. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007; 111: 2128–2132
21. Sasahara A., Uetsuka H., Onishi H. Local work function of a rutile  $\text{TiO}_2$  (1 1 0)-(1×1) surface observed by Kelvin probe force microscopy. *Surface Science*, 2003 529, L245-L250.
  22. Bulakhe R.N., Patil S.V., Deshmukh P.R., Shinde N.M. y Lokhande C.D. Fabrication and performance and polypyrrole (Ppy)/ $\text{TiO}_2$  heterojunction for room temperature operated LPG sensor. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2013 181: 417-423.
  23. Benayad A., Shin H.-J., Park H.K., Yoon S.-M, Kim K.K., Jin M.H., Jeong H.K., Lee J.C., Choi J.-Y. y Lee Y.H. Controlling work function of reduced graphite oxide with Au-ion concentration. *Chemical Physics Letters*, 2009 475: 91–95.
  24. Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguía S., Aelterman P., Verstraete W. y Rabaey K. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 2006 40: 5181-5192.
  25. Logan B.E. y Lanas V. Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. *Bioresource and Technology* 2013 148: 379–385.

*Recibido : 18/07/14*

*Aceptado: 18/08/14*