

# Nuevos materiales anódicos para la generación de bioelectricidad en celdas de combustible microbianas

Nora Aleyda García-Gómez<sup>A</sup>, Domingo Ixcóatl García-Gutiérrez<sup>B</sup>,  
Salomé M. de la Parra-Arciniega<sup>A</sup>, Eduardo M. Sánchez<sup>A\*</sup>

<sup>A</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

<sup>B</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería

Mecánica y Eléctrica

eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

## RESUMEN

*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, 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. Las nanofibras duales favorecen los procesos de transferencia de carga, siendo la nanofibra de TiO<sub>2</sub>(rutilo)-C(semi-grafito)/C(semi-grafito) la más efectiva. Debido a esto, este tipo de materiales son prometedores para su aplicación como electrodos en dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía, de manera particular en celdas de combustible microbianas.*

## PALABRAS CLAVE

Nanofibras duales, ánodos, bioelectricidad, celdas de combustible microbianas.

## ABSTRACT

*In an effort to contribute to the development and advancement of new technologies in the area of alternative sources of energy, in the present contribution a study on the development of dual nanofibres networks, whose composition and synthesis methodology is fundamental in the growth of exoelectrogenic biofilms on their surface, which favors the bioconversion of a chemical substrate into electricity, is presented. The dual nanofibres promote the electrical charge transfer processes, being the TiO<sub>2</sub>(ruthile)-C(semi-graphite)/C(semi-graphite) nanofibres the most effective in this regard. Thus, this type of materials are promising for their application as electrodes in devices for charge storage or energy conversion, particularly in microbial fuel cells.*

## KEYWORDS

Dual nanofibres, amode, bioelectricity, microbial fuel cells.



Artículo basado el trabajo "Producción de bioelectricidad utilizando fibras duales de TiO<sub>2</sub>/carbón como electrodo en la celda de combustible microbiana" Premio de Investigación UANL 2014 en el área de Ingeniería y Tecnología.

## INTRODUCCIÓN

### Problema Energético mundial

En la actualidad más de 7 mil millones de personas habitamos nuestro planeta, y para el 2050 se estima que habrá 9.4 mil millones de personas.<sup>1</sup> Lo que implica que este consumo energético se incrementara de 524 cuatrillones de BTUs (unidades térmicas) en el 2010 a 630 cuatrillones de BTUs en el 2020, hasta llegar a casi 820 cuatrillones de BTUs en el 2040. 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 alternativas que nos permitan obtener beneficios energéticos sin comprometer la calidad de nuestro futuro.

### México y el desarrollo de energía sustentable

Las energías renovables son indispensables para asegurar la sustentabilidad y el cuidado del medio ambiente, así como una mayor independencia energética del país. Es por esto que los temas de investigación y desarrollo en el área de fuentes alternativas de energía son de vital importancia para el desarrollo del país, ya que nos permitirán ir mitigando esa falta de capacidad técnica que actualmente se tiene, para poder lograr un mayor aprovechamiento de las fuentes alternativas en la generación de energía. Interesados en participar en el desarrollo energético nuestro grupo de investigación pretende impulsar la obtención de energía sustentable a través de la del desarrollo de materiales novedosos que nos permitan obtener energía a través del uso de celdas de combustible microbianas.

### ¿Qué son las celdas de combustible microbianas (MFC's)?

Las celdas de combustible microbianas (MFC, por sus siglas en inglés) 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.<sup>2</sup> Generalmente el proceso de generación de electricidad está acompañado de la biodegradación de un compuesto orgánico o de aguas de desecho,<sup>3</sup> por lo que de esta manera el uso de estos dispositivos pueden resolver dos problemas, el relacionado con la obtención de energía limpia y el del manejo sustentable de residuos.

### ¿Cómo funciona una MFC?

Una celda de combustible microbiana está compuesta por dos cámaras, una anódica y otra catódica, divididas entre sí, por una membrana de intercambio protónico. En la figura 1 se presenta un diagrama de una MFC común. Típicamente la cámara anódica es mantenida en condiciones anaerobias, mientras que la cámara catódica debe estar expuesta al aire. 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. Para conservar la electroneutralidad del sistema, la transferencia de electrones del ánodo al cátodo debe ir acompañada

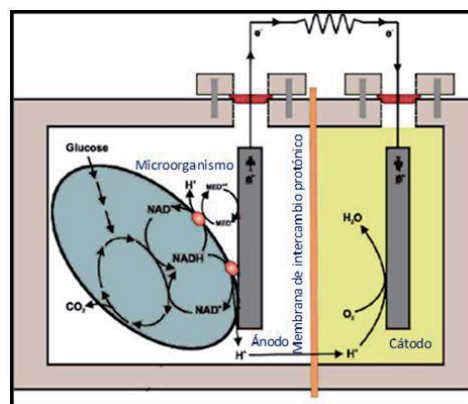


Fig. 1. Celda de combustible microbiana.<sup>5</sup>

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>4</sup>

Los electrones y los protones son excretados por los microorganismos gracias a un proceso metabólico desasimilativo de la oxidación de los sustratos orgánicos.<sup>6</sup> 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.

### ¿Por qué utilizar una MFC?

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 inocua; de esta forma no solo resolvemos el problema energético, sino también el del manejo sustentable de residuos.<sup>7</sup>

### Los retos de las MFC's

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 investigación.<sup>8</sup> El motivo principal por el cual estos dispositivos no son una realidad comercial en la actualidad, se debe 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 factores.<sup>9</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.

### La importancia del ánodo en el desempeño de las MFC's

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 biocatalítica de un sustrato en electricidad. El electrodo anódico participa particularmente en el metabolismo de los microorganismos debido a que al incrementar la corriente de la MFC, se produce un decremento en el potencial del ánodo y de esta manera los microorganismos se ven forzados a entregar los electrones provenientes de la oxidación de sustratos reducidos.<sup>10</sup> Por lo tanto se sabe que el ánodo influye en el metabolismo oxidativo del sustrato. 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 MFC.<sup>11</sup> Se ha reportado que el material anódico debe presentar una alta conductividad eléctrica, debe contar con una gran área superficial, una buena compatibilidad biológica y debe ser estable químicamente frente a la solución de la cámara anódica.<sup>12</sup> Por lo que es muy importante la selección y el desarrollo de los materiales y su morfología.

### Composición química de los ánodos en MFC

El desempeño del ánodo está íntimamente ligado con su composición química, por lo que es un aspecto importante a considerar. Algunos materiales como el TiO<sub>2</sub> cuentan 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; además es químicamente estable y biocompatible, lo que permite su aplicación

en distintos dispositivos electroquímicos como celdas solares y baterías de ion litio. Por otra parte, se ha empleado la combinación de TiO<sub>2</sub>/PANI como ánodo en MFC, y se encontró que este material tiene la capacidad de albergar una célula de *E. coli*. Con este último acontecimiento queda demostrado que la combinación de TiO<sub>2</sub> con PANI resulta un excelente anfitrión para el desarrollo de biopelículas exoelectrogénicas; se conoce que la superficie rugosa del material anódico favorece el desarrollo de pilis y estos contribuyen a la transferencia electrónica extracelular hacia la superficie del ánodo durante la reacción electroquímica, produciendo 1495 mW/m<sup>2</sup>.<sup>13</sup>

Por otra parte, el carbón en algunas de sus diferentes formas ha sido ampliamente utilizado como electrodo,<sup>14</sup> debido a su alta versatilidad, precio económico y fácil manejo, además de sus interesantes características eléctricas y morfológicas. Se han desarrollado nanofibras carbonáceas a partir de poliacrilonitrilo (PAN) electrohilado, obteniendo materiales con una conductividad eléctrica de 840 Scm<sup>-1</sup>; se ha reportado que las altas temperaturas de carbonización mejoran el contacto entre las fibras de la red y favorecen la grafitización.<sup>15</sup> En los últimos años, el sistema de TiO<sub>2</sub>-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, esto se probó con Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> con grafeno en una batería de ion litio debido a que el carbón provee al TiO<sub>2</sub> un camino para la transferencia de electrones.<sup>16</sup> En dispositivos fotocatalíticos también se ha demostrado que los materiales carbonáceos aumentan la eficiencia del TiO<sub>2</sub> debido a que actúa como una trampa de electrones y promueve la separación electrón-hueco, minimizando la recombinación de cargas y mejorando la conductividad del TiO<sub>2</sub>.<sup>17</sup> 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 conductores.<sup>18</sup> 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  $\pi$  que se conjugan en el sistema alternándose entre los enlaces dobles y triples de la cadena polimérica principal.<sup>19</sup> Se ha demostrado que PANI 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).<sup>20</sup> La presencia de nanotubos de carbón a las películas de PANI obtenidas por oxidación química, produce un incremento en el área superficial del electrodo (50.2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>); 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.<sup>21</sup>

### Morfología de los ánodos en MFC

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 exoelectrogénicos.<sup>22</sup> 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 o área superficial/volumen 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.<sup>23,24</sup>

### Arquitectura & propiedades funcionales de las nanofibras

Cuando las fibras electrohiladas 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 conductividad.<sup>25</sup> Además, nuestro grupo de investigación considera que los 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. Se ha demostrado que se pueden obtener nanofibras duales al hacer una modificación a la técnica de electrospinning.<sup>26</sup> Las nanofibras duales obtenidas se distinguen por presentar algunas ventajas que han sido probadas en fotocatalisis como: Una máxima exposición de ambas nanofibras en la superficie reduciendo la recombinación de pares electrón-hueco e incrementando la eficiencia cuántica del sistema; altas áreas superficiales; y presentan una morfología que favorece la recuperación del material.<sup>27</sup> Estas características también podrían favorecer en gran medida las aplicaciones como ánodo, en MFC's, al aumentar los puntos de contacto entre ellas, y por lo tanto la conductividad.<sup>28</sup>

Por lo expuesto anteriormente, nuestro grupo de investigación se interesó en desarrollar materiales anódicos que optimicen el desarrollo de biopelículas exoelectrogénicas sobre su superficie, para eficientizar la conversión de energía de un sustrato bioconvertible en electricidad, al favorecer el flujo electrónico en una MFC, y entonces obtener resultados que reditúen en conocimiento científico de interés para el desarrollo de nuestra sociedad.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de nanofibras duales electrohiladas de TiO<sub>2</sub>/C

Las nanofibras duales (d-NF) se obtuvieron por la técnica de *electrospinning* de bicomponente, cuyas condiciones se han reportado en trabajos previos.<sup>25</sup> Dos soluciones precursoras distintas (A y B) se expulsaron simultáneamente a través de un spinneret integrado por dos agujas confinadas en una geometría "*side-by-side*" (figura 2).

La solución precursora (A) para las fibras de TiO<sub>2</sub>-PVP-PANI se preparó mezclando una solución polimérica compuesta por PVP:PANI (1:4 molar), disuelta en DMF, y Ti(OiPr)<sub>4</sub> disuelta en ácido acético y etanol. Por último, la solución resultante se agitó antes de ser electrohilada. La solución precursora (B), para fibras de PAN, se disolvió PAN en DMF a 8 % w/w.<sup>26</sup> La caída doble de las soluciones A y B, se expulsaron directamente hacia la placa colectora de aluminio, posteriormente las nanofibras electrohiladas se expusieron al aire a temperatura ambiente y una humedad relativa de 40-60 % para promover la hidrólisis del Ti(OiPr)<sub>4</sub>. El proceso térmico se llevó a cabo en un horno tubular (Mini -Mite™). Las nanofibras se calentaron (3°C/min) desde 20°C a 280°C en aire durante 1 h, posteriormente se calcinaron (5°C/min) a 425°C durante 1 h con el fin de obtener la fase cristalina de TiO<sub>2</sub>. Por último, las nanofibras se carbonizaron a 1000°C durante 1 h, en N<sub>2</sub>.

### Caracterización de los materiales

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.) con  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia, se calentó de temperatura ambiente 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 utilizando un difractor de rayos X en polvo (D5000 Siemens) a temperatura ambiente, CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ), a 35 kV y 25  $\mu$ A. 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 llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión (FEI TEM Titan G<sup>2</sup> 80-300, FEI Company) y un detector EDXS (EDAX). La estabilidad electroquímica de las nanofibras se evaluó mediante voltametría cíclica en un

potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl 3 M. El comportamiento electroquímico de las nanofibras se obtuvo mediante espectroscopia de impedancia, en un potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument) con software EC-Lab 10.18 y ZSimWin 3.21. Electrodo de trabajo ( $E_W$ ), Electrodo Auxiliar ( $E_A$ ) de platino y Electrodo de Referencia ( $E_R$ ) de Ag/AgCl en KCl 3 M y  $K_2SO_4$  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

Cultivo y electroactivación de las células de *Escherichia coli* K-12: Las células de *E. coli* K-12 (Bio-Rad, S.A.) liofilizadas se activaron anaeróbicamente en una incubadora (1575 Shel-Lab ®) a 37°C y 200 rpm por 24 h en un medio de cultivo Luria Beltrani, LB a pH 7. Posteriormente las células se inocularon al 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  $NaHCO_3$ , 5 g/L de  $NaH_2PO_4$ , 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 potenciostato/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument). Para cada electroactivación se montó una celda de doble cámara, separada por un puente salino de KI saturado en medio sólido. En la cámara anódica se colocó el cultivo original suspendido en MS y se utilizó una malla de platino (BAS Bioanalytical Systems Inc.) como electrodo de trabajo (EW); 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; el electrolito utilizado fue KCl 0.1 M. Todo se esterilizó previamente y se trabajó bajo condiciones de asepsia. Entre cada electroactivación se inocularon las células electroactivadas al 10 % en un medio fresco MS y el cultivo resultante se mantuvo anaeróbicamente en incubación (311DS, Labnet International Inc.) 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”.

Desarrollo de la biopelícula sobre las nanofibras duales: 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 por un medio estándar fresco, para asegurar la viabilidad de las células y el desarrollo de la biopelícula sobre el sustrato.

### Desempeño de las nanofibras como ánodo en una MFC

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 (EW) 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 (ER) y un alambre de Pt en forma de espiral como electrodo auxiliar (EA). 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.

## RESULTADOS

En esta sección de resultados se analiza rigurosamente la obtención y el comportamiento de las nanofibras duales de  $Ti(OiPr)_4$ -PANI-PVP/

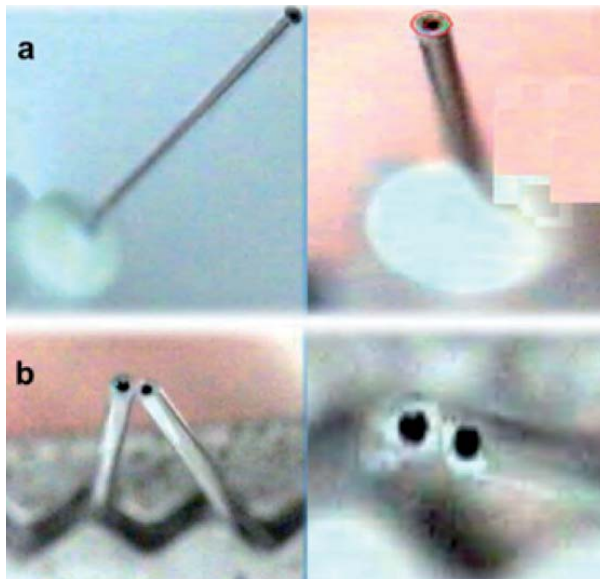


Fig. 2. *Spinnerets* diseñados para la obtención de nanofibras sencillas, duales y coaxiales. a) spinneret sencillo; b) spinneret dual.

PAN, la información de los otros materiales es complementaria y contribuye con el sustento de los resultados del material principal. Las nanofibras duales de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP/PAN}$  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 este de manera general como  $\text{TiO}_2\text{-Carbón/Carbón}$ .

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 dos *spinnerets* utilizados se lograron obtener redes compuestas por nanofibras sencillas y duales al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos del equipo de electrospinning de 20 y 25 kV respectivamente.

En la figura 3 se muestran los resultados del análisis morfológico obtenido por SEM de las redes

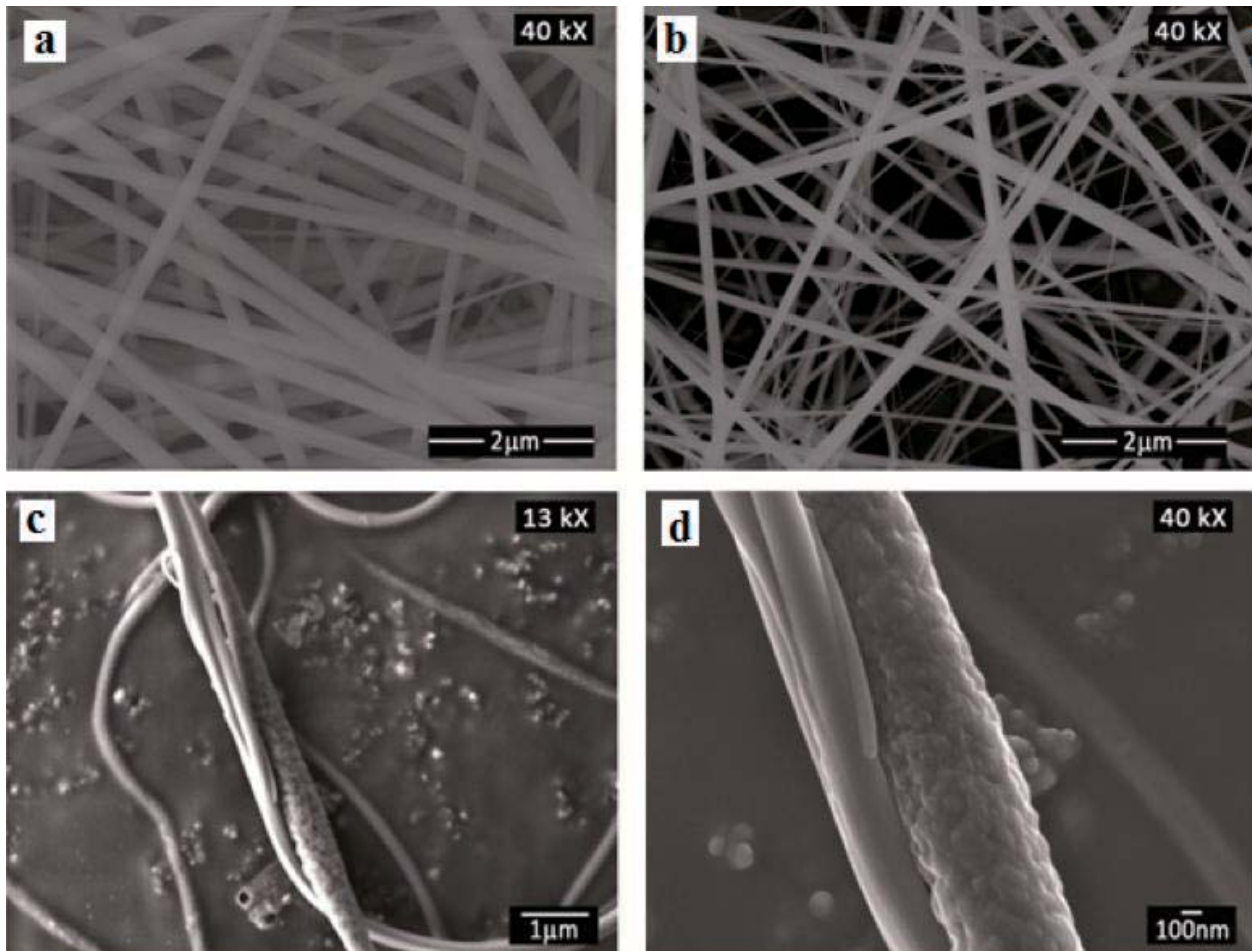


Fig. 3. Micrografías obtenidas por FESEM de las nanofibras tal y como fueron electrohiladas. a) nanofibras sencillas de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4\text{-PVP}$ ; b) nanofibras sencillas de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP}$ ; c) y d) nanofibras duales de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4\text{-PANI-PVP/PAN}$ .

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”. Las figuras 2c y 2d corresponden 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, debido a que una de ellas presenta rugosidad.

En la figura 4, se presentan las micrografías para las nanofibras carbonizadas, en ellas podemos observar

que se conservó la uniformidad en las fibras y no se apreciaron inestabilidades axisimétricas<sup>29</sup> en sus morfologías. Después del proceso de carbonización los diámetros disminuyeron notablemente; las nanofibras sencillas  $\text{TiO}_2\text{-C(PVP)}$  cambiaron de 210 nm a 90 nm, las nanofibras sencillas  $\text{TiO}_2\text{-C(PANI+PVP)}$  cambiaron de 200 nm a 110 nm y las nanofibras duales  $\text{TiO}_2\text{-C(PANI+PVP)/C(PAN)}$  cambiaron de 500 nm a 120 nm.

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  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , mientras las duales como  $\text{TiO}_2\text{-C/C}$ .

Se realizó un análisis morfológico y cristalográfico a las nanofibras duales de  $\text{TiO}_2\text{-C/C}$  calcinadas hasta  $1000^\circ\text{C}$  durante 3 h en atmósfera inerte por TEM en bright field. Al incrementar la temperatura

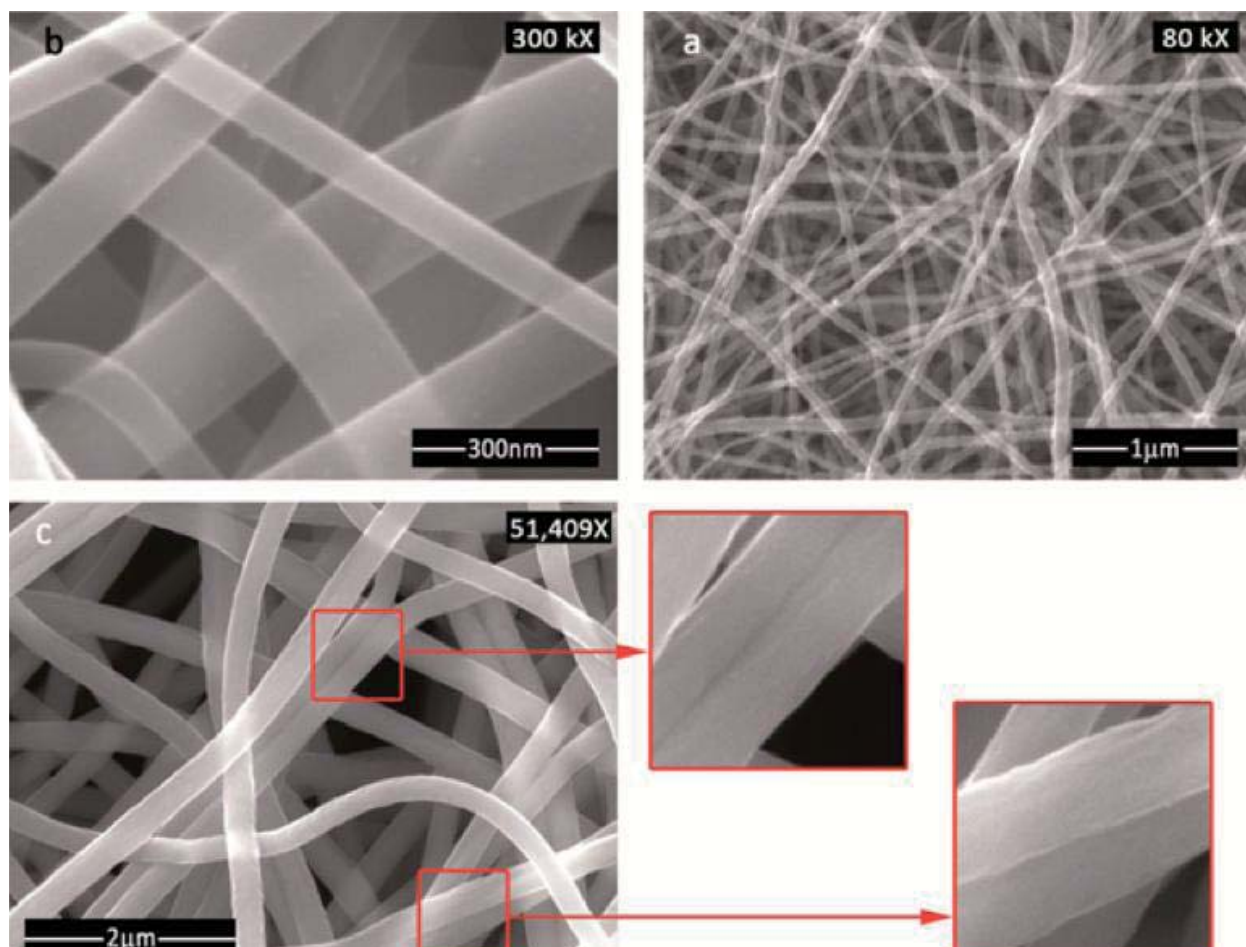


Fig. 4. Micrografías de las nanofibras carbonizadas obtenidas por FESEM. a) nanofibras sencillas de  $\text{TiO}_2\text{-C(PVP)}$ ; b) nanofibras sencillas de  $\text{TiO}_2\text{-C(PANI)-C(PVP)}$ ; c) nanofibras duales de  $\text{TiO}_2\text{-C(PANI+PVP)/C(PAN)}$ .



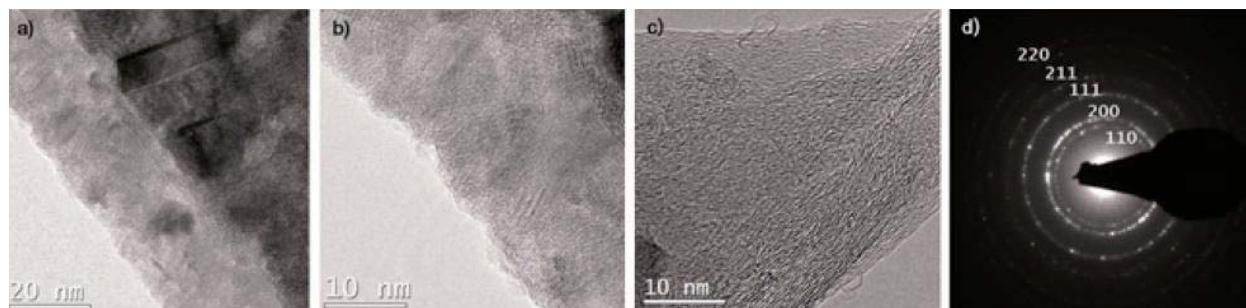


Fig. 5. Imágenes de fragmentos de las fibras individuales que conforman las nanofibras duales de  $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafto})}/\text{C}_{(\text{semi-grafto})}$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 3h en atmósfera inerte. a) y b) nanofibra individual de  $\text{TiO}_2$  embebida en una matriz de carbón. c) nanofibra individual de carbón; d) patrón de SAED de la nanofibra individual de  $\text{TiO}_2$ .

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 5b. 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 5d la presencia puntos correspondientes a  $\text{TiO}_2$  en su fase rutilo puro con estructura tetragonal, 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 5a pudimos constatar la presencia de cristales embebidos en una matriz de carbón, 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 5b. 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 grafíticas, debido a que no aparecieron puntos de difracción en el patrón de SAED. Para la obtención de nanoestructuras de carbón con ordenamiento grafítico es necesario calentar la muestra hasta alrededor de  $3000^\circ\text{C}$  en vacío; sin embargo, bajo estas condiciones el resto de los componentes de las nanofibras duales puede presentar inestabilidades.

Los cambios en la composición del material se analizaron por EDXS y los resultados se muestran en la figura 6 en donde 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

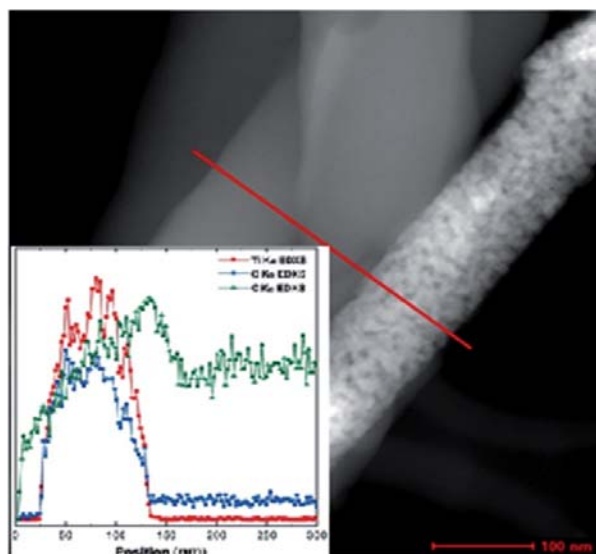


Fig. 6. Micrografía HAADF-STEM de nanofibras dual de  $\text{TiO}_2(\text{anatasa}\&\text{rutilo})\text{-C/C}$  calcinada hasta  $550^\circ\text{C}$ ; Incerto: Perfil de escaneo lineal de EDXS mostrando la variación en composición a través de la línea roja sobre la muestra de la imagen HAADF-STEM.

escaneo lineal; mientras tanto, el espectro obtenido se muestra en el incerto. 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  $\text{TiO}_2$ , 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.

Los detalles cristalográficos fueron corroborados por DRX. Los patrones obtenidos se muestran en la figura 7 y los resultados presentados desatacan la importancia del proceso de hidrólisis de  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  antes del procesamiento térmico, para promover la cristalización posterior del  $\text{TiO}_2$ . En la figura 6 es

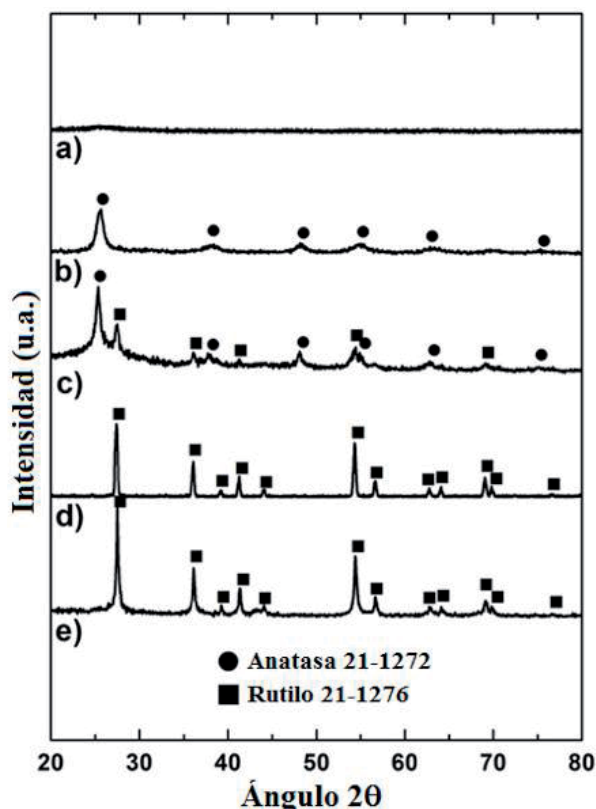


Fig. 7. Patrones de difracción de rayos X de nanofibras duales obtenidas por un proceso de electrospinning y calentadas a diferentes temperaturas. a) a 425°C sin tratamiento previo de hidrólisis; b) a 425°C; c) a 550°C; d) a 700°C y e) a 1000°C con tratamiento de hidrólisis.

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°C en atmósfera de aire presentaron las reflexiones características del TiO<sub>2</sub> 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 oC se pudieron observar reflexiones que corresponden a la fase rutilo de TiO<sub>2</sub> (JCPDS # 21-1276), así mismo se presentaron reflexiones de la fase anatasa (JCPDS # 21-1272). Sin embargo las nanofibras duales carbonizadas hasta 700 oC y 1000 oC solo mostraron reflexiones características de una fase pura de TiO<sub>2</sub> rutilo (JCPDS # 21-1276), corroborando lo observado por SAED.

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<sub>2</sub> a su polimorfo rutilo, mismo proceso que transcurre de manera irreversible. A medida que la temperatura de carbonización se incrementó, las reflexiones del TiO<sub>2</sub> 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°C en las nanofibras duales, mismas que contenían carbón en sus estructuras. El carbón proveniente de los polímeros precursores cuenta con una estructura molecular extremadamente orientada<sup>30</sup> pero no lo suficiente como para difractar.

En la figura 8 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 TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(amorfo)</sub>, duales de TiO<sub>2(anatasa&rutilo)</sub>-C<sub>(amorfo)</sub>/C<sub>(amorfo)</sub>, y duales de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semi-grafito)</sub>/C<sub>(grafito)</sub> además de los diagramas de Nyquist, nos apoyamos en los diagramas de Bode correspondientes.

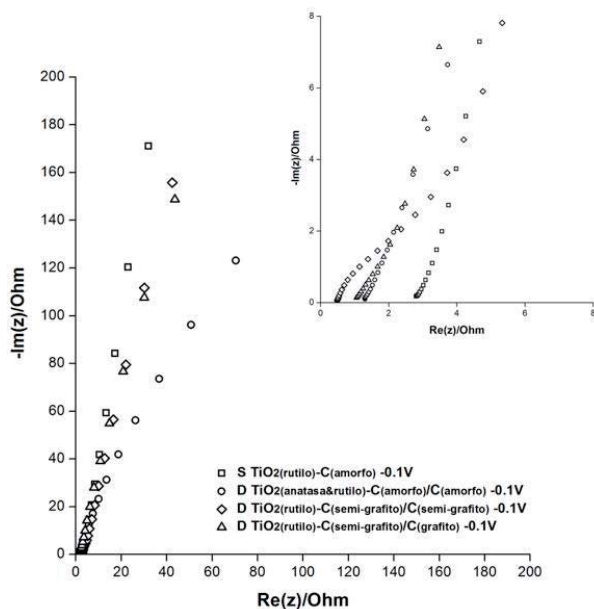


Fig. 8. Gráfico de Nyquist representando la impedancia para varios sistemas electroquímicos con E<sub>w</sub>: las redes de nanofibras sencillas de TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(amorfo)</sub>, duales de TiO<sub>2(anatasa&rutilo)</sub>-C<sub>(amorfo)</sub>/C<sub>(amorfo)</sub>, TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semi-grafito)</sub>/C<sub>(semi-grafito)</sub> y TiO<sub>2(rutilo)</sub>-C<sub>(semi-grafito)</sub>/C<sub>(grafito)</sub>; E<sub>A</sub>: Pt(s); y E<sub>R</sub>: Ag/AgCl en KCl 3 M y un electrolito soporte de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Bajo un potencial de -0.1V.

A través de un proceso de simulación de datos (Software ZSimpWin 3.21) y mediante el ajuste de los datos de los diagramas de Nyquist para impedancia se estimaron los circuitos equivalentes para describir el comportamiento electrónico de las redes de nanofibras. El comportamiento electroquímico de las nanofibras sencillas de  $C_{(semi-grafito)}$  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  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(amorfó)}$  y las duales  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfó)}/C_{(amorfó)}$  se usó un mismo circuito equivalente  $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ . El valor de  $R_{ct}$  calculado para las nanofibras sencillas de  $C_{(semi-grafito)}$  es tan solo de 19  $\Omega$ , un valor bajo comparado con la resistencia a la transferencia de carga de 7800 $\Omega$  para las nanofibras sencillas de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(amorfó)}$ , confirmando que en este último material hay una baja cantidad de cargas eléctricas disponibles en el  $TiO_2$ . La presencia de altas cantidades de  $C_{(amorfó)}$  en las nanofibras duales  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfó)}/C_{(amorfó)}$  reduce el valor de  $R_{ct}$  hasta 1490  $\Omega$ , 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  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$  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 3.1 $\Omega$ , 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  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$ . 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.

Los datos de conductividad obtenidos a partir de la prueba de dos puntas nos indican que las redes de nanofibras duales de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$  presentaron un valor de conductividad de  $4.75 \times 10^{-2}$  S a temperatura ambiente, valor superior a  $4.2 \times 10^{-8}$  S y  $3.5 \times 10^{-8}$  S obtenidos para las nanofibras sencillas de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(amorfó)}$  y duales de  $TiO_{2(anatasa\&rutilo)}-C_{(amorfó)}/C_{(amorfó)}$ , respectivamente.

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.<sup>31,32</sup> Lo anterior nos guía en la razón por la cual las redes de nanofibras de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$  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.<sup>33</sup>

En la figura 9 es posible apreciar la formación de la biopelícula de *E. coli* K12 electroactivadas de la tercera generación, sobre las redes de nanofibras duales de  $TiO_{2(rutilo)}-C_{(semi-grafito)}/C_{(semi-grafito)}$ ; 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.

La curva de densidad de corriente obtenida del ánodo probado en una media celda de combustible microbiana se muestra en la figura 10. La máxima densidad de corriente obtenida fue de 8 A/m<sup>3</sup> después de un periodo de aclimatación de 4.5 h. Realizar un análisis comparativo de nuestro resultado con los obtenidos por otros investigadores resulta complicado debido a que la eficiencia depende de muchos factores. Sin embargo, podemos mencionar que el valor de densidad de corriente obtenido es superior a lo reportado por Lanas, V. and Logan, B.E., quienes lograron una densidad de corriente máxima de 4 A/m<sup>2</sup> utilizando fibra de grafito como

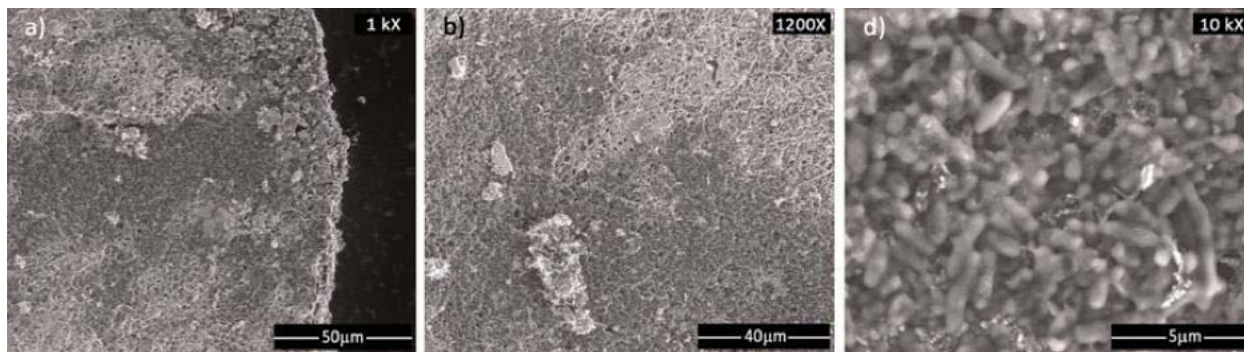


Fig. 9. Micrografías obtenidas por SEM de la biopelícula de *E. coli* K12 electroactivada, 3ra. Generación, sobre redes de nanofibras duales de  $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$ .

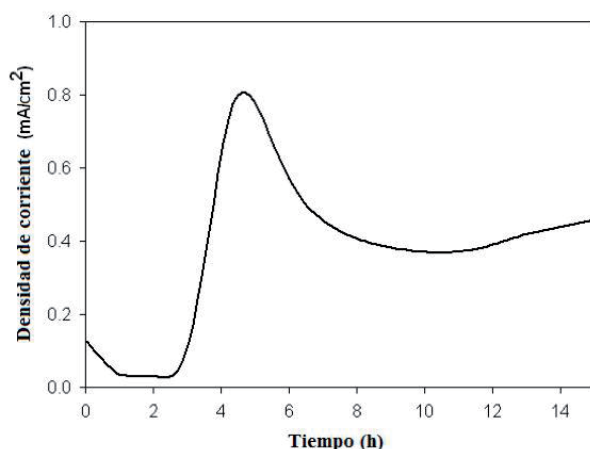


Fig. 10. Curva cronoamperométrica de la generación biocatalítica de corriente usando nanofibras duales de  $\text{TiO}_2(\text{rutilo})\text{-C}_{(\text{semi-grafito})}/\text{C}_{(\text{semi-grafito})}$  como ánodo.

ánodo.<sup>34</sup> Los resultados presentados en este trabajo representan el primer estudio en el que se aplica una red de nanofibras duales de  $\text{TiO}_2(\text{rutile})\text{-C}_{(\text{semi-graphitic})}/\text{C}_{(\text{semi-graphitic})}$ , como electrodo anódico para una MFC.

## CONCLUSIONES

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  $\text{TiO}_2$ -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 del tiempo en el proceso. Las nanofibras duales favorecen los procesos de transferencia de carga, sobre las nanofibras sencillas; 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; además de ser biocompatibles, estos materiales tienen la capacidad para ser empleados como sustrato del desarrollo de biopelículas de *E. coli* K12 sobre su superficie y producen una densidad de corriente de  $8 \text{ A/m}^2$  al ser utilizados como ánodo en una media celda de combustible microbiana. Por lo anterior, es posible que este tipo de materiales, como las nanofibras duales de  $\text{TiO}_2$  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.

## 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. Así mismo se reconoce el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León por medio del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica. NAGG agradece el apoyo a CONACyT por la beca otorgada.

## REFERENCIAS

1. Lewis NS y Nocera DG. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. PNAS. 2006, 103, 15729-35.

2. Watanabe K. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2008,106, 528–36.
3. Wilkinson S. “Gastrobots”-benefits and challenges of microbial fuel cells in food-powered robot applications. *Autonomous Robots*. 2000, 9, 99-111.
4. Logan BE y Regan JM. Electricity producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*. 2006, 14, 512-18.
5. Logan BE. *Microbial Fuel Cells*, Wiley, USA, 2006 ISBN: 978-0-470-23948-3.
6. Rabaey K, y Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 2005, 6, 291–98.
7. Logan BE. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*. 2009, 7, 375-81.
8. The Fuel Cell Today Industry Review 2012, Johnson Matthey plc. Group, <http://www.fuelcelltoday.com>
9. 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.
10. Rabaey K y Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in biotechnology*. 2005, 23, 291-98.
11. 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.
12. 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.
13. 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, 113-19.
14. 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, 5181-92.
15. 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.
16. Aryal S, Kim CK, Kim KW, Khil MS y Kim HY. Multi-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber by electrospinning. *Materials Science and Engineering C*. 2008, 28, 75–9.
17. Liang Y, Wang H, Casalongue HS, Chen Z, Dai H. TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Research*. 2010, 3, 701–5.
18. 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, 441–62.
19. Gerard M, Chaubey A y Malhotra BD. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2002, 17, 345-159.
20. 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, 4962–8.
21. 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.
22. 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, 3341-6.
23. 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.

24. Huang Ch, Wu H y Li Y. Hydrogen storage in platelet graphite nanofibers. *Separation and Purification Technology*. 2007, 58, 219–23.
25. Greiner, A. y Wendorff, J.H. Funcional self-assembled nanofibers by electrospinning. *Advances in Polymer Science*. 2008, 219, 107–71.
26. Teo, W.E. y Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*. 2006, 17, 89–106.
27. Liu Z, Sun DD, Guo P y Leckie JO. An efficient bicomponent TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by-side dual spinneret method. *Nano Letters*. 2007, 7, 1081–5.
28. Niu H, Zhang J, Xie Z, Wang X. y Lin T. Preparation, structure and supercapacitance of bonded carbon nanofiber electrode materials. *Carbon*. 2011, 49, 2380–8.
29. Fong H, Chun I y Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 1999, 40, 4584–92.
30. Wangxi Z, Jie L y Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*. 2003, 41, 2805–12.
31. Yu-Guo Guo, Jin-Song Hu y Li-Jun Wan. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials*. 2008, 20, 2878–87.
32. Balaya, P. Size effects and nanostructured materials for energy applications. *Energy Environmental Science*. 2008, 1, 645–54.
33. Garcia-Gomez NA, Mosqueda HA, Garcia-Gutierrez DI y Sanchez EM. Electrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>/carbon dual nanofibers. *Electrochimica Acta*. 2014, 116, 19–25.
34. Logan BE y Lanas V, Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 2013, 148, 379–85.

Revista

# Ingenierías

Informes:

Tel: ( 52 ) ( 81 ) 83294020 ext: 5854  
Fax: ( 52 ) ( 81 ) 83320904

E-mail: [revistaingenierias@gmail.com.mx](mailto:revistaingenierias@gmail.com.mx)

Internet: <http://ingenierias.uanl.mx>