

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

**OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO Carbón/ZnO/SnO₂ Y SU EVALUACIÓN
COMO CÁTODO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA**

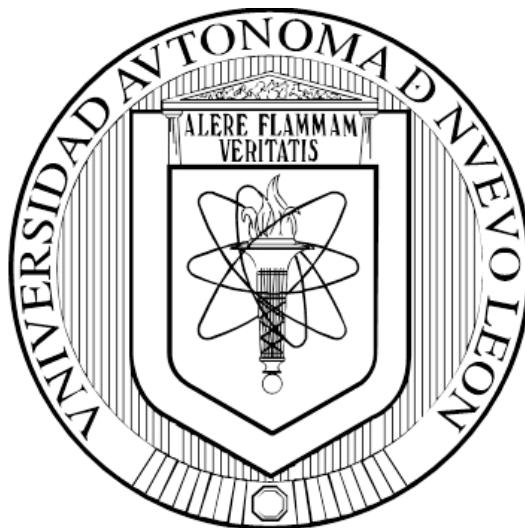
POR

MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ OLGUÍN

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

SEPTIEMBRE, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**OBTENCIÓN DEL COMPÓSITO Carbón/ZnO/SnO₂ Y SU EVALUACIÓN
COMO CÁTODO EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA**

POR

MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ OLGUÍN

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

SEPTIEMBRE, 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**Obtención del compósito Carbón/ZnO/SnO₂ y su evaluación
como cátodo en una celda de combustible microbiana**

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Presidente

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Secretario

Dra. Lorena Garza Tovar
1^{er} vocal

Dr. Alejandro Vázquez Dimas
2^o vocal

Dr. Tomás Hernández García
3^{er} vocal

Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de revisión de tesis

**Obtención del compósito Carbón/ZnO/SnO₂ y su evaluación
como cátodo en una celda de combustible microbiana**

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Presidente

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes
Secretario

Dra. Lorena Garza Tovar
1^{er} vocal

Dr. Alejandro Vázquez Dimas
2^o vocal

Dr. Tomás Hernández García
3^{er} vocal

Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

A mi familia

Dedicado con amor a mis padres y hermanos quienes me siguen enseñando tantas cosas a pesar de los años.

A Dios por la oportunidad de continuar mi formación y estar siempre con nosotros.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), mediante el proyecto SEP-CONACYT CB 2014-236812, y el apoyo económico otorgado a mi persona mediante la beca de maestría. Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) por la infraestructura facilitada para la realización de este proyecto.

Agradezco al Dr. Eduardo Sánchez por su apoyo incondicional a lo largo de mi paso por el Laboratorio de Almacenamiento y Conversión de Energía. A la Dra. Nora Aleyda García Gómez por la oportunidad y la confianza durante estos 3 años. Por toda su atención y paciencia no me queda más que estar eternamente agradecido con usted. A la Dra. Lorena Garza por su tutela y las palabras de aliento y soporte que me dio durante la realización de mis estudios. Al Dr. Nelson Garza, Dr. Francisco y el Dr. Javier por el apoyo recibido para la realización de este trabajo, que sin ello este no habría llegado a un buen término.

A mis compañeros y amigos: Ricardo Briones, Mario Esquer, Ariel Godoy, Patricio Cortés, Jorge Flores, Francisco Acosta, Izzy Rangel, Fanny Gutiérrez, Sabas Ovalle. Nunca olvidaré tantos retos y retas entre nosotros. A todos ustedes les dedico la canción Nunca me faltes de Antonio Ríos con un aprecio 100 por ciento real.

A Rosa Lara por su apoyo en la realización de este trabajo y a quien le dedico la canción Do you remember love? de Animetal y Aimée Zamora por su apoyo moral antes y durante mis estudios de maestría y a quien le dedico la canción Ángeles fuimos de Termosismicos.

Muchas cosas pasaron en estos dos años, cosas que a lo largo del tiempo pueden caer en el olvido. Por lo tanto quiero que por este medio queden grabadas lecciones, a las cuales pueda recurrir, tanto su servidor y quien guste leer este libro. No aprendí nada diferente a lo que una persona de mayor experiencia no haya hablado antes: que dos años pasan muy rápido, que se deben disfrutar los viajes aunque exista una responsabilidad de por medio, que las personas pueden y tienen derecho a cambiar de opinión, a cuidar y disfrutar de la presencia de aquellas personas con quienes tenemos el placer de conocer, que estudiar es un trabajo, a buscar motivación en cualquier medio real o ficticio, que tener fe en uno mismo siempre es lo más importante, que uno debe creer en lo que hace, que es mejor preguntar que vivir siempre con un "y si hubiera", que cualquier situación siempre depende de la percepción de cada uno y su dificultad varía según como uno quiera, que si no tienes el valor de

asumir las consecuencias de tus actos tal vez no tengas el derecho de estar parado donde debes y si no sabes qué hacer, muévete y el camino aparecerá.

Quiero concluir con un diálogo de una serie animada, el cual su servidor considera un monólogo que funciona tanto para su vida personal como profesional:

Adrian: You didn't push him into anything! He was a grown man and he did what he had to do!

And you have no right to feel guilty for what happened.

You don't! You were a champion, and you did what you were expected to do, and you did what I and everybody else thought you should do. And you wanna tell me that those fights weren't real, that you were carried?

Well I don't believe it! But it doesn't matter what I believe because you're the one that's got to carry that fear around inside you, afraid that everybody's going to take things away and afraid that you're going to be remembered as a coward, that you're not a man anymore.

Well, none of it's true! But it doesn't matter if I tell you. It doesn't matter, because you're the one that's gotta settle it. Get rid of it!

Because when all the smoke has cleared and everyone's through chanting your name, it's just going to be us.

And you can't live like this. We can't live like this. Cause it's going to bother you for the rest of your life. Look what it's doing to you now.

Apollo thinks you can do it, so do I.

But you gotta want to do it for the right reasons. Not for the guilt over Mickey, not for the people, not for the title, not for money or me, but for you. Just you.

Just you alone.

Rocky: And if I lose?

Adrian: Then you lose. But at least you lose with no excuses, no fear. And I know you can live with that.

RESUMEN

Miguel Ángel Rodríguez Olguín

Fecha de Graduación: Septiembre 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Obtención del compósito Carbón/ZnO/SnO₂ y su evaluación
como cátodo en una celda de combustible microbiana

Número de páginas: 65

Candidato para el grado de Maestro en
Ciencias con Orientación en Química de
los Materiales

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se desarrolló un nuevo material para ser utilizado como cátodo en celdas de combustible microbiana y con esto mejorar la eficiencia en la producción de electricidad de las mismas. Para esto se recurrió a la modificación de materiales carbonáceos, los cuales se ha demostrado que poseen excelentes características para ser utilizados como electrodos en celdas de combustible microbiana. En este proyecto se modificó la superficie de nanofibras de carbón utilizando ZnO y SnO₂ para así mejorar las propiedades de éstas. Estos materiales decorados fueron obtenidos por la técnica de electrospinning seguido de proceso de calcinado, así como también la técnica de hidrotermal. Las propiedades morfológicas, químicas y estructurales fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDXS), espectroscopía Raman y difracción de rayos X en polvos (DRX). Las propiedades electroquímicas fueron estudiadas por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltametría lineal (LSV) y cíclica (CV) y la taza de reacciones de reducción de oxígeno de los materiales.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró decorar las nanofibras de carbón con partículas de ZnO y SnO₂. Se demostró que la presencia del ZnO y SnO₂ sobre las nanofibras de carbón mejoran las propiedades electroquímicas de las nanofibras de carbón. Las nanofibras de carbón modificadas con ambos óxidos permite llevar a cabo mayores tasas de reducción de oxígeno en comparación con las fibras de carbón sin modificar. Se logró armar una celda de combustible microbiana de cátodo de aire utilizando los materiales decorados como cátodos, obteniendo una mayor densidad de corriente (24 mA/m²) y de potencia (9.26 mW/m²) para las nanofibras decoradas con ambos óxidos. En base a estos resultados, las nanofibras de carbón decoradas con partículas de ZnO y SnO₂ son materiales que pueden ser utilizados como cátodos en celdas de combustible microbiana.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes.....	6
1.3. Justificación.....	15
1.4. Hipótesis.....	16
1.5. Objetivos.....	16
1.5.1. Objetivo General.....	16
1.5.2. Objetivos Específicos.....	16
2. FUNDAMENTO TEORICO.....	18
2.1. Métodos de síntesis.....	18
2.1.1. Método electrospinning.....	18
2.1.2. Método hidrotermal.....	19
2.2. Métodos de caracterización.....	20
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).....	20
2.2.2. Espectroscopía de energías dispersivas de Rayos X (EDXS).....	21
2.2.3. Difracción de Rayos X en polvos.....	22
2.2.4. Espectroscopía Raman.....	23
2.2.5. Voltametría de Barrido Lineal (LSV) y Voltametría Cíclica (CV).....	24
2.2.6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	26
2.3. Reacciones de reducción de oxígeno (RRO).....	30
2.4. Celda de combustible microbiana con cátodo de aire.....	32
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
Ubicación del desarrollo del proyecto.....	34
3.1. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
3.1.1. Reactivos.....	34
3.1.2. Síntesis de nanofibras por electrospinning.....	35
3.1.2.1. Configuración del equipo electrospinning.....	35
3.1.2.2. Soluciones precursoras.....	36
3.1.2.3. Electrohilado de nanofibras.....	36
3.1.2.4. Tratamiento térmico.....	36
3.1.3. Síntesis de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO ₂ y Carbón/ZnO/SnO ₂ por hidrotermal.....	37
3.1.3.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	37
3.1.3.2. Ensamble de los compósitos Carbón/ZnO,	

Carbón/SnO ₂ y Carbón/ZnO/SnO ₂	38
3.1.4. Caracterización morfológica, química y estructural de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO ₂ y Carbón/ZnO/SnO ₂	38
3.1.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS).....	38
3.1.4.2. Difracción de Rayos X en polvos.....	39
3.1.4.3. Espectroscopía Raman.....	39
3.1.5. Caracterización electroquímica de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO ₂ y Carbón/ZnO/SnO ₂	39
3.1.6. Evaluación del compósito Carbón/ZnO/SnO ₂ como electrocatalizador de la Reacción de Reducción de Oxígeno.....	40
3.1.7. Desempeño del compósito Carbón/ZnO/SnO ₂ como cátodo en una celda de combustible microbiana.....	41
3.1.7.1. Ensamble de la celda de combustible microbiana.....	41
3.1.7.2. Caracterización de la celda de combustible microbiana mediante voltametría de barrido lineal (LSV).....	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1. Caracterización morfológica, química y estructural de los materiales obtenidos.....	43
4.1.1. Caracterización morfológica.....	43
4.1.2. Caracterización cristalográfica.....	51
4.2. Caracterización electroquímica de los materiales obtenidos.....	54
4.2.1. Voltametría cíclica.....	54
4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	55
4.2.3. Modelado de circuitos equivalentes.....	56
4.2.4. Evaluación de las RRO.....	57
4.3. Desempeño del material como cátodo en una celda de combustible microbiana.....	58
5. CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS.....	74
ANEXO A.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Celda de combustible microbiana de intercambio protónico.	4
2. Esquema de una celda de combustible microbiana donde se muestran las principales reacciones químicas en ambas cámaras.	7
3. Voltamograma cíclico y sus principales componentes.	25
4. Representación sinusoidal de la señal de excitación en V y su respuesta en I con cambio en el ángulo de fase.	28
5. Circuito equivalente de una celda de Randles simplificada.	30
6. Equipo electrospinning armado en el grupo de trabajo.	35
7. Arquitectura propuesta para la elaboración de una CCM de cátodo de aire.	41
8. Micrografía SEM para la muestra NFPAN a) 10 kX, b) 5 kX.	44
9. Proceso de estabilización oxidativa del PAN.	44
10. Proceso de carbonización del PAN.	45
11. Micrografías SEM a 5 kX para a) ZnO, b) SnO ₂ .	45
12. Micrografía SEM para la muestra NFC/ZnO a) 5 kX, b) 10 kX.	46
13. Espectro EDXS para la muestra NFC/ZnO.	47
14. Micrografía SEM para la muestra NFC/SnO ₂ a) 20 kX, b) 5 kX.	47
15. Espectro EDXS para la muestra NFC/SnO ₂ .	48
16. Micrografía SEM para la muestra NFC/ZnO/SnO ₂ a) 5 kX, b) 10 kX.	49
17. Mapeo por EDXS de la muestra NFC/ZnO/SnO ₂ a) Zn, b) Sn.	49
18. Espectro EDXS para la muestra NFC/ZnO/SnO ₂ .	50
19. a) Espectro Raman para las diferentes muestras sintetizadas, b) Amplificación del espectro.	51
20. Patrones de difracción para las muestras A) NFC/ZnO, B) NFC/SnO ₂ y C) NFC/ZnO/SnO ₂ , mostrando sus intensidades correspondientes a las fichas PDF-00-001-1136 y PDF-00-001-0657.	52
21. Voltamogramas cíclicos para los diferentes materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 25 mV/s. a) NFC y NFC/SnO ₂ , b) NFC y NFC/ZnO, c) NFC y NFC/ZnO/SnO ₂ .	55
22. Diagramas de Nyquist de los compósitos obtenidos.	55
23. Circuito equivalente propuesto para analizar el comportamiento electroquímico de los materiales.	56
24. Voltamogramas cíclicos para las muestras NFC y NFC/ZnO/SnO ₂ a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrolito de KOH 1 M.	58
25. Celda de combustible microbiana con cátodo de aire fabricada para este proyecto.	58

26. Curva densidad de potencia vs densidad de corriente para las diferentes CCM construidas. 59
27. a) Curvas de polarización obtenidas para las diferentes CCM construidas. b) Curva de polarización ideal.⁷⁷ 60

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Resultados obtenidos para los elementos de impedancia para NFC y NFC/ZnO/SnO ₂ con el circuito (RE(Cdl(RctW))).	57
2. Listado de densidad de corriente, potencia y voltaje máximos para las CCM construidas con los diferentes compósitos sintetizados.	61
3. Listado de algunas CCM con cátodo de aire reportadas en la literatura. ⁷⁹	65

LISTA DE PREFIJOS

Prefijo	Nombre
k	Kilo
μ	Micro
m	Mili
n	Nano

LISTA DE UNIDADES

Unidad	Nombre
A	Amper
m^3	Metro cúbico
m^2	Metro cuadrado
cm^2	Centímetro cuadrado
L	Litro
h	Hora
min	Minuto
s	Segundo
V	Volts
%p/p	Porcentaje en peso
%p/v	Porcentaje peso/volumen
$^{\circ}C$	Grado centígrado
cm	Centímetro
eV	Electrón volts
Å	Ångström
M	Molar
ton	Tonelada
Hz	Hertz
g	Gramos
W	Watt

LISTA DE CONSTANTES

Constante	Nombre
d	Distancia interatómica entre planos de un cristal
θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
ω	Frecuencia radial
π	Número pi
f	Frecuencia

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En años recientes la temática del cambio climático ha cobrado importancia a nivel mundial debido los estragos que éste fenómeno está generando al ambiente. Por lo tanto, es de vital importancia tomar las medidas necesarias para mitigar los efectos causados por este fenómeno, ya que de lo contrario se pondrá en peligro la existencia de gran cantidad de recursos naturales y de especies animales, afectando incluso nuestra existencia en el planeta.¹

El cambio climático es ocasionado por la emisión de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂. Una de las principales fuentes de este gas proviene de la quema de combustibles fósiles para diversos fines, principalmente para generación de energía eléctrica.

El rápido aumento de la demanda mundial de electricidad y la constante necesidad de una mayor integración al sistema mundial ha generado que se produzcan dos escenarios económicos. El primero es continuar utilizando recursos no renovables para satisfacer la demanda eléctrica, aunque con altos impactos ambientales, y el segundo es incrementar el uso de fuentes de energía renovables, las cuales actualmente presentan dificultades en su aprovechamiento debido a la intermitencia en su generación.²

Para aumentar el potencial de eficiencia energética y mitigar los efectos del cambio climático es necesaria una transformación completa de la forma en la que se produce, consume y distribuye este tipo de energía.¹

Por lo anterior es necesario desarrollar nuevas fuentes de energía renovable que sean capaces de producir energía de manera continua y con bajos costos de operación, para que de esta manera se descontinúe el uso de recursos no renovables y se pueda hacer frente de manera eficiente al cambio climático.

Dentro de los diferentes tipos de energías renovables destacan las celdas de combustible, las cuales han ganado popularidad debido a su alta eficiencia, limpieza y su buena relación costo beneficio para suministrar energía.

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de una reacción en electricidad produciendo agua y calor como subproductos. De manera general estos dispositivos están integrados por tres elementos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. El proceso de generación de electricidad comienza en el ánodo, donde se llevan a cabo reacciones de oxidación de diferentes combustibles, generando electrones y protones. Los protones generados se difunden hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones viajan por un circuito eléctrico externo. Finalmente en el cátodo ocurre la reducción del oxígeno mediante la combinación de oxígeno, electrones y protones.

Existen diversos tipos de celdas de combustible, donde destacan la celda de combustible de electrolito polimérico sólido o PEM (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) y la celda de óxidos sólidos o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) por ser las celdas más estudiadas y utilizadas como sistemas de producción de energía en aplicaciones estacionarias y portátiles.³

Actualmente, los mejores desempeños de celdas se obtienen empleando hidrógeno como combustible, ya que la cinética de electro-oxidación del H₂ es más rápida que otros combustibles compuestos, como alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo, el uso de H₂ como combustible es altamente peligroso y costoso.

Un nuevo sistema de celda desarrollado en los últimos años son las celdas de combustible microbiana (CCM), la cual permite la generación de energía eléctrica a través de la degradación de sustratos orgánicos mediante la acción catalítica de ciertos tipos de microorganismos.^{4,5}

Estos dispositivos difieren significativamente de otras celdas de combustible en el uso de componentes con baja toxicidad, utilizan microorganismos como catalizadores, tienen la capacidad de utilizar gran variedad de desechos orgánicos como combustible, como lo son las aguas residuales que posean carga orgánica y poseen la capacidad de operar a temperatura ambiente.⁶

Debido a la naturaleza biológica de la celda es posible fabricar dispositivos con bajo costo, pueden operar por tiempo indefinido, los biocatalizadores utilizados no pueden ser envenenados y solo producen biomasa al momento de ser desechados. Estas características de celda permiten generar energía por períodos largos de tiempo de manera continua. Incluso, las CCM son capaces de trabajar a temperaturas ambientales (o a temperaturas que permitan la vida bacteriana) y no utilizan altas presiones para su correcto funcionamiento.^{5,6}

Por estas características es que las CCM pueden llegar a ser una fuente de energía continua y sustentable a largo plazo, y además de poder disminuir la generación de CO₂, puede dar pie al uso eficiente de desechos orgánicos (aguas residuales).

Arquitectura de una Celda de Combustible Microbiana

Una CCM está constituida por tres partes principales: la cámara anódica, la cámara catódica y una membrana intercambiadora de protones que las separa, como se muestra en la Figura 1.⁷

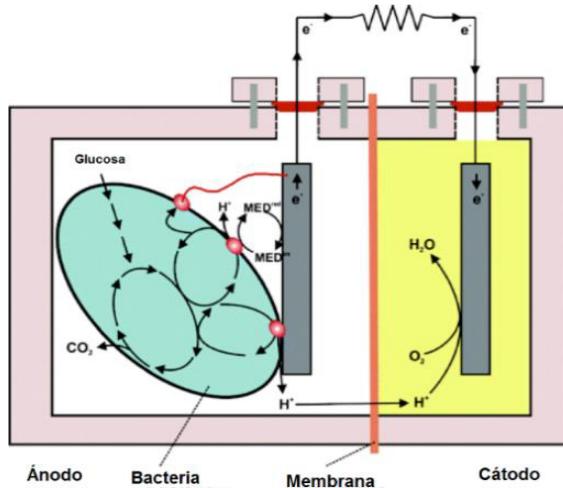
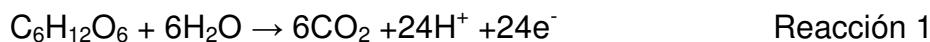


Figura 1. Celda de combustible microbiana de intercambio protónico.

El proceso de generación de electricidad comienza en la cámara anódica, en la cual microorganismos exoelectrogénicos degradan gran variedad de sustancias orgánicas, convirtiendo estos compuestos en electrones, protones y CO₂. Actualmente no se ha determinado el tipo de microorganismos más adecuado para ser utilizado en CCM. Bacterias como *Geobacter sulfurreducens*, *Escherichia coli* y *Shewanella oneidensis* han demostrado ser las bacterias con mayores tasas de transferencia de electrones.⁸ Sin embargo, las investigaciones se han dirigido al uso de consorcios microbianos obtenidos de aguas residuales, esto con el objetivo de utilizar bacterias que se encuentran en el ambiente y así disminuir más los costos de generación de energía.

La Reacción 1 muestra la reacción global de oxidación de glucosa por acción bacteriana:



Aunque en la Reacción 1 se observa la generación de CO_2 éste proceso, su emisión no constituye un aumento neto en la huella de carbono debido a que este carbono fue contemplado en el ciclo del carbono.

Una vez generados los electrones por los microorganismos, estos son transferidos al ánodo por medio de diferentes mecanismos, ya sea por transferencia directa entre la bacteria y el ánodo o por medio de mediadores naturales o artificiales.⁹ Usualmente los materiales utilizados como ánodos deben ser biocompatibles, buenos conductores eléctricos y con una alta área superficial, siendo los materiales carbonáceos (como grafito, óxido de grafeno reducido, nanotubos de carbón, entre otros) los más utilizados.¹⁰

A la par de este proceso, los protones generados en la cámara anódica son transportados a hacia la cámara catódica a través de la membrana intercambiadora de protones, mientras que los electrones generados son transferidos desde la cámara anódica a la catódica por medio de un circuito eléctrico externo. Actualmente se ha extendido el uso de membranas poliméricas de Nafion, pero debido a su alto costo se ha investigado sustituirlos con otros materiales como cerámicos, celulosa, sedimentos, entre otros.^{11,12}

En la cámara catódica los electrones y protones transferidos participan en la reacción de diversas especies químicas, generando como producto principal agua^{5,6}, como se muestra en la Reacción 2:



Los materiales utilizados como cátodos deben poseer las mismas propiedades que los ánodos, difiriendo en que estos no deben permitir la proliferación de microorganismos en su superficie. Por lo tanto, el uso de materiales carbonáceos como cátodos también se ha investigado.¹³

La eficiencia en la producción de electricidad de una CCM se determina mediante la medición de parámetros como la densidad de potencia, densidad de corriente, voltaje de celda, la resistencia interna de la celda (R_{int}), la demanda química de oxígeno entre muchos otros factores. Debido a que este tipo de celdas son una tecnología reciente, no se han establecido sus parámetros óptimos de operación, pero se ha determinado que la baja tasa de transferencia de electrones desde la bacteria hacia el ánodo, la baja tasa de reacciones de reducción en la cámara catódica y la baja transferencia de protones desde la cámara anódica a la cámara catódica, afectan de manera directa el desempeño de la celda.⁷ A pesar de esto se encuentran reportes del uso de CCM para mantener en funcionamiento aparatos electrónicos pequeños, como sensores, relojes y dispositivos de iluminación.

Por lo tanto, dentro de esta investigación se decidió realizar la modificación del material utilizado como cátodo en una CCM ya que éste electrodo, junto con el ánodo, llevan a cabo reacciones electroquímicas en su superficie, las cuales generan la corriente de la CCM.

1.2 Antecedentes

Como se mencionó anteriormente, es en la superficie de los electrodos donde se llevan a cabo las reacciones típicas en una CCM las cuales son: la oxidación de materia orgánica en la cámara anódica la cual genera electrones, protones y CO_2 como productos y la reducción de diversas especies químicas

en la cámara catódica, principalmente reducción de O_2 para formar agua como producto final, como se muestra en la Figura 2.¹⁴

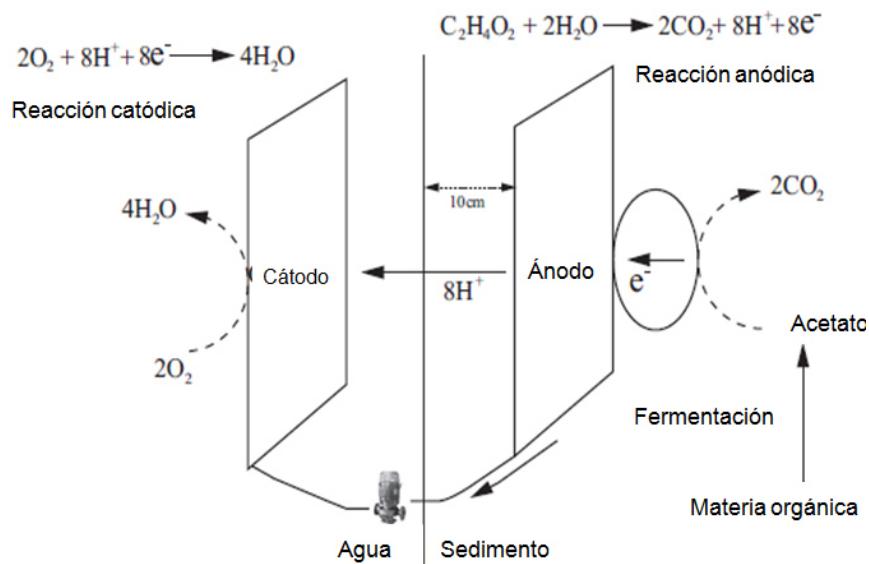


Figura 2. Esquema de una celda de combustible microbiana donde se muestran las principales reacciones químicas en ambas cámaras.

A lo largo de 20 años de investigación en estos dispositivos se ha descubierto que la naturaleza de los electrodos afecta en el desempeño de las CCM, siendo que los electrodos elaborados con materiales carbonáceos (malla de carbón, nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras de carbón, etc.) son materiales ideales para ser utilizados en estos dispositivos debido a sus características físicas, químicas, su alta área de contacto, estabilidad, conductividad y además por su biocompatibilidad con los microorganismos del medio.^{4,5}

Los materiales carbonáceos además poseen la ventaja de ser materiales de bajo costo, pueden ser obtenidos a partir de desechos y son inocuos al ambiente, lo que los hace capaces de ser utilizados extensamente. Sin embargo, a pesar de estas cualidades, los rendimientos energéticos de las CCM utilizando sólo materiales carbonáceos no han alcanzado niveles adecuados para ser utilizados en dispositivos electrónicos o como generadores

de electricidad a gran escala, debido a las bajas tasas de transferencia de electrones desde la bacteria hacia la superficie del ánodo o debido a las bajas cinéticas de reacción de diversas especies en la cámara catódica.^{6,7}

Con esto en mente, se comenzó la modificación de los habituales materiales carbonáceos con materiales que permitieran aumentar el desempeño del electrodo. Como lo realizado por Chou H *et al.* en el 2014, al modificar esponjas de melanina con una mezcla de óxido de grafeno reducido y nanotubos de carbón, incrementando la corriente de la celda hasta los 335 A/m³, atribuyendo esta mejora al incremento del área superficial y la conductividad del material.¹⁵ Del mismo modo en el año 2015, Liu X *et al.* realizaron la modificación de papel de carbón y tela de carbón utilizando poli(3,4-etilendioxitofeno) (PEDOT) polimerizado electroquímicamente en su superficie, obteniendo un aumento en la potencia de salida de la celda del 43% comparándola contra electrodos de materiales sin modificar.¹⁶ Además, en el año 2014 Li B. *et al.* realizaron la modificación química de tela de carbón mediante oxidación electroquímica utilizando ácido nítrico, ácido sulfúrico, nitrato y sulfato de amonio como agentes oxidantes y utilizar este material modificado como electrodo en una CCM. En su trabajo observaron un aumento en la potencia generada por la CCM debido a un aumento en la conductividad del material modificado por la presencia de grupos nitro, sulfato, hidróxido, así como la presencia de carbono saturado e insaturado.¹⁷

Estos grupos de investigación demostraron que el área superficial del material, la modificación de los materiales carbonáceos con otros materiales conductores y el aumento en el número de grupos funcionales mejoran el desempeño del electrodo.

En concordancia con lo antes expuesto, diversas investigaciones indican que el cátodo juega un papel importante en el desempeño de las CCM, ya que

es en su superficie donde se llevan a cabo las reacciones de reducción que cierran el circuito eléctrico de la celda.^{5,6}

Dentro de las principales especies utilizadas en la cámara catódica para llevar a cabo las reacciones de reducción se encuentra el $K_3[Fe(CN)_6]$, el cual es utilizado por su bajo sobrepotencial, provocando que el cátodo trabaje a potenciales muy cercanos al potencial de circuito abierto. A pesar de esto tiene la gran desventaja de ser un componente tóxico para el ambiente, puede influir en el desempeño de la CCM a largo plazo debido a la difusión del ion ferricianuro por la membrana intercambiadora de protones hacia la cámara anódica y su alto costo, lo que restringe su uso en CCM. Además de que este acceptor presenta la desventaja de no ser adecuadamente oxidado en el medio y por lo tanto necesitan ser recargados constantemente; limitando la potencia generada por la CCM.^{6,18,19}

Uno de los retos a vencer para las CCM es poder utilizar el O_2 para llevar a cabo reacciones de reducción, ya que es considerado como el agente oxidante ideal en una CCM debido a que es accesible, barato, posee un gran potencial de reducción y mediante su posterior reacción con protones se obtiene agua como producto final.⁷

A pesar de ello, se demostró que el tipo de material utilizado como cátodo en CCM afecta su desempeño. Dentro de esto, se determinó que la reacción del O_2 en cátodos de CCM presenta una baja tasa de reducción en materiales carbonáceos sin modificar, y, por lo tanto, es necesario utilizar otros aceptores de electrones con bajos potenciales redox o realizar modificaciones al material utilizado como cátodo.^{7,18,19}

Para mejorar el desempeño de una CCM se han realizado una amplia variedad de modificaciones a los materiales utilizados como cátodos, donde

destaca la elaboración de compósitos de materiales carbonáceos con materiales semiconductores de metales de transición.

En 2015 Ge B. *et al.* realizaron un compósito de carbón activado con Co_3O_4 mediante el método rolling-press y lo utilizaron como cátodo en una CCM. Este grupo reportó que el compósito incrementó la potencia de la celda en un 97.36% con respecto al electrodo de carbón activado²⁰. De la misma manera en el año 2015, Liu Z. *et al.* modificaron electrodos de carbón activado utilizando CuO como cátodo de aire en una CCM, observando un aumento en la potencia del 77% comparado contra un electrodo de carbón activado.²¹

En el año 2014, Zhang P. *et al.* modificaron electrodos hechos a base de carbón activado utilizando nanocristales de $\gamma\text{-MnO}_2$, empleando estos materiales como cátodos de aire en CCM, ellos demostraron que la potencia es 1.5 veces mayor con este material sintetizado que el control con carbón.²²

Este incremento de potencia de salida de una CCM es generada debido a un incremento en el área superficial del material elaborado, además que el uso de materiales semiconductores de metales de transición aumentan la actividad catalítica para la reducción de O_2 en su superficie, poseen estabilidad química en las condiciones del medio y aumentan la conductividad de los compósitos debido a efectos sinérgicos entre ellos.

A pesar de las ventajas que presentan los compósitos antes mencionados, la aplicación práctica de estos electrodos conlleva diversas dificultades, siendo uno de los retos a solucionar la utilización de materiales que no representen un riesgo ambiental una vez que hayan concluido su tiempo de vida como electrodo en el dispositivo, que sus componentes sean inocuos al ambiente y además que estén hechos a base de materiales de bajo costo.^{14,23}

El ZnO es un material semiconductor de color blanco, abundante en la naturaleza y económico. Este óxido ha recibido mucha atención por la comunidad científica debido a su capacidad para presentar propiedades como material aislante, conductor, piezoelectrónico o incluso como ferromagnético a temperatura ambiente. Esta diversidad de comportamientos depende del método de obtención, la temperatura de cristalización, la presencia de dopantes o los materiales que lo acompañen.^{24, 25, 26, 27}

Se ha reportado que los compósitos de ZnO con otros semiconductores mejoran sus propiedades eléctricas. Muestra de esto es el trabajo realizado por Albo J. *et al.* en el año 2015, quienes encontraron que al utilizar como cátodo un compósito de ZnO y Cu₂O se mejora el desempeño de una celda reducción de CO₂ en metanol, debido a efectos sinérgicos entre los materiales.²⁸ De manera similar en el 2014 el grupo de Reddy M. *et al.* sintetizaron compósitos de ZnO y Fe₂O₃ mediante el método de sal fundida y determinaron su desempeño como ánodo en una batería de ion litio, observando que el compósito mejoró la capacidad de carga que los ánodos compuestos por Fe₂O₃.²⁹

Además de las propiedades antes mencionadas, se demostró que el ZnO es capaz de llevar a cabo la reducción del O₂ en su superficie, debido a las vacancias de iones Zn²⁺ y O²⁻ que existen en su superficie. Pero debido a su posible mecanismo de reducción del O₂ en la superficie del ZnO se encontró que esta reducción provoca la disolución del ZnO.³⁰

Por otro lado, el SnO₂ es un semiconductor que se ha utilizado formando compósitos con el ZnO, y ha sido empleado satisfactoriamente como electrodo en diferentes tipos de dispositivos electrónicos.

En el 2015, Kong J. *et al.* sintetizaron por electrodeposición nanobarras de ZnO, en las cuales se hizo crecer nanoflores de SnO₂ por medio del método hidrotermal y se determinaron las propiedades electrocatalíticas de este

material en la oxidación de fenol. En su estudio concluyen que la efectiva oxidación del fenol depende de la composición química y morfología de los materiales sintetizados, donde el compósito ZnO/SnO₂ posee mejores propiedades electrocatalíticas que sus componentes por separado, e incluso que un electrodo de Pt⁰, debido a un mejoramiento en los procesos de transferencia de carga y un mejor contacto del electrodo con el electrolito.³¹

Li J. en el 2014 sintetizaron películas del compósito ZnO-SnO₂ con diferentes proporciones molares por medio de la técnica de spin coating utilizando un precursor sol-gel, determinando sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. En sus conclusiones explican que un aumento en el ZnO añadido disminuye el crecimiento de grano del SnO₂, favoreciendo el crecimiento del ZnO. Además, este grupo observó un aumento en la conductividad del compósito, atribuyendo este comportamiento a un aumento en los niveles de energía implicados entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del ZnO por la presencia del Sn.³²

En concordancia con los estudios antes mencionados, se ha observado que el uso de ambos materiales aumenta las propiedades anticorrosivas del ZnO, como lo reporta Zhang Z. *et al.* en el 2014 al sintetizar el compósito ZnO-SnO₂ por el método hidrotermal, encontrando que el SnO₂ evita que el ZnO se disuelva en el medio de la batería y por lo tanto reportaron un aumento en la potencia de la batería secundaria de Zn/Ni en el que fue probada.³³

Estos grupos de investigación demuestran que el SnO₂ modifica las propiedades eléctricas y electroquímicas del ZnO, ya que el Sn produce un mejor contacto eléctrico entre óxidos, provee mayor resistencia ante la corrosión, afecta la morfología del ZnO y aumenta el tiempo de vida de los dispositivos en los que se utiliza.

Debido a que las propiedades del ZnO combinado con SnO₂ son recientes y aún continúan en estudio, el uso de este material como electrodo en CCM no se ha reportado. Por lo anterior se propone modificar el electrodo tradicional de carbón con la mezcla de semiconductores de ZnO/SnO₂, con esto aprovechar las propiedades conductoras del ZnO y alargar su estabilidad y tiempo de vida como electrodo con la presencia del SnO₂.

Como se señaló con anterioridad, un aspecto importante para mejorar el desempeño de un electrodo en una CCM es la morfología y el área superficial del material por lo que es importante tomar en cuenta el método de síntesis de estos materiales. La técnica electrospinning ha recibido gran atención debido a que es posible sintetizar materiales con tamaños nanométricos con gran área superficial y sensibilidad. Además, los materiales obtenidos por esta técnica poseen excelente integridad mecánica, mejor conductividad eléctrica, mejor estabilidad térmica y mejor humectabilidad que otros materiales carbonáceos como la tela de grafito, el negro de carbón y electrodos de Pt⁰, Au⁰ y Cu⁰.^{34, 35}

Esta técnica está basada en la aplicación de un alto voltaje entre dos electrodos donde uno de ellos es un tubo capilar que contiene el líquido precursor, cuando las fuerzas de tensión superficial del líquido son vencidas por el alto voltaje aplicado, un chorro de precursor se sale disparada hacia el electrodo opuesto. Durante este proceso el solvente del líquido precursor se evapora y se colecta un material sólido en forma de fibras delgadas en el contraelectrodo del sistema.

Este método de síntesis permite la obtención de materiales con diámetros variables de fibras, los cuales pueden estar desde el orden micrométrico hasta nanométrico, dependiendo su tamaño de la naturaleza del precursor utilizado y las condiciones de electrohilado como el voltaje, la distancia entre electrodos, la temperatura de operación, el flujo de inyección del precursor y la humedad.³⁵

Se han reportado recientemente síntesis del compósito ZnO-SnO₂ mediante el uso de esta técnica. En el año 2014 Zhu J. et al. sintetizaron nanobarras de SnO₂ sobre nanofibras de ZnO por medio de la técnica de electrospinning y utilizaron este material como electrodo en baterías de ion litio. En su trabajo observaron un mejoramiento en la capacidad de la batería, así como también un aumento en la cantidad de ciclos carga-descarga comparado contra los materiales por separado.³⁶

De manera similar, en el año 2015 Yan S. et al. sintetizaron el compósito ZnO-SnO₂ por electrospinning y determinaron el desempeño del material como sensor de acetona. En su trabajo concluyen que este material posee una mejor capacidad para detectar acetona comparado contra sus componentes individuales, además de observar una respuesta rápida y selectiva contra otros solventes volátiles.³⁷

Además de la técnica de electrospinning, los materiales obtenidos por este método suelen ser modificados mediante el uso de diversas técnicas, siendo el método hidrotermal la opción más viable para su modificación, ya que este método utiliza solventes comunes como medio de reacción, principalmente agua, y calentamiento a baja temperatura para preparar gran cantidad de materiales. De manera particular, el ZnO ha sido sintetizado por medio de esta técnica, y se ha demostrado que este material puede formar gran cantidad de nanoestructuras, dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas, impactando directamente en las propiedades de este material como lo son: tamaños variables de partícula, generación de vacancias de oxígeno en su estructura, cambios en el band gap del material, entre otros.^{38,39,40,41}

En conclusión, estos grupos de investigación atribuyen el mejoramiento en el desempeño de estos dispositivos a la estructura mesoporosa y

heterogénea de los nanomateriales sintetizados, así como también al uso en conjunto del ZnO y el SnO₂.

Por lo antes mencionado se propone utilizar la técnica de electrospinning para sintetizar un material hecho a base de carbón, SnO₂ y ZnO para ser utilizado como cátodo en CCM, debido las propiedades físicas y químicas que estos materiales poseen y sus propiedades para reducir O₂ en su superficie.

1.3 Justificación

Aunque las CCM son dispositivos que teóricamente pueden producir electricidad de manera indefinida, estos presentan una diversidad de dificultades, siendo las principales: la baja transferencia de electrones desde la bacteria hacia el ánodo, la baja transferencia de protones desde el ánodo hacia el cátodo y la baja cinética de reducción de diversas especies en el cátodo.

Los estudios realizados hasta la fecha reportan modificaciones realizadas a materiales utilizados como ánodos, debido a que es en su superficie donde los electrones son transferidos por los microorganismos. Aunque las modificaciones al ánodo a primera vista son importantes, las modificaciones de materiales utilizados como cátodos también resultan de gran importancia debido a que también limitan la generación de electricidad producida. A pesar de que las modificaciones a los materiales utilizados como cátodos son variadas, aún no se ha elaborado un material que sea económicamente accesible y que posea las características electroquímicas necesarias para ser utilizado extensivamente como cátodo en CCM.^{4,5}

El compósito ZnO-SnO₂ ha demostrado ser un material de gran utilidad debido a que ha sido utilizado satisfactoriamente en dispositivos electroquímicos, mejorando su desempeño principalmente por la naturaleza de sus componentes.

Es por esto que es necesario mejorar las propiedades físicas y electroquímicas del material utilizado como cátodo en una CCM, para así facilitar la reducción de diversas especies químicas en su superficie y no limitar la potencia generada por la celda.

1.4 Hipótesis

Es posible sintetizar el compósito hecho a base de Carbón, SnO₂ y ZnO y que este material posea potencial aplicación como cátodo en una celda de combustible microbiana.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el compósito hecho a base de Carbón, SnO₂ y ZnO obtenidos por la técnica electrospinning e hidrotermal y evaluar su desempeño como cátodo en una celda de combustible microbiana de intercambio protónico.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanofibras de carbón grafítico por medio de la técnica electrospinning.
2. Sintetizar los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO₂ y Carbón/ZnO/SnO₂ por medio de la técnica hidrotermal.

3. Caracterizar morfológica, química y estructuralmente los materiales obtenidos por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS), Difracción de Rayos X en polvos (DRX) y Espectroscopía RAMAN.
4. Caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados por medio de Voltamperometría Cíclica (CV) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
5. Determinar la capacidad de los materiales obtenidos para llevar a cabo reacciones de reducción de oxígeno (ORR) por medio de técnicas electroquímicas.
6. Determinar el desempeño catódico del material sintetizado en una celda de combustible microbiana.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Métodos de síntesis

2.1.1 Método electrospinning

El proceso de electrospinning permite la síntesis de materiales en forma de hilos con grandes relaciones área/volumen y altamente porosos, a partir de precursores de origen orgánico e inorgánico.

La técnica consiste en hacer fluir de manera constante gotas de soluciones poliméricas precursoras a través de una alta diferencia de potencial. Debido al campo eléctrico aplicado, se generan cargas eléctricas dentro de las gotas de solución, provocando la deformación de estas a una forma cónica. En este punto, fibras ultrafinas emergen desde la gota cónica de polímero (cono de Taylor), y se aceleran a altas velocidades hacia una placa colectora metálica.^{35,36}

Un chorro de precursor estable solo se forma cuando la solución polimérica tiene suficiente fuerza de cohesión, el cual permite a las cadenas de polímero estirarse y deslizarse entre ellas dentro de la solución, lo que resulta en la formación de fibras con diámetros pequeños, desde los micrómetros hasta los nanómetros.

Existen una gran cantidad de parámetros que afectan al proceso de electrospinning, los cuales se clasifican en:

- a) Parámetros de electrospinning
- b) Parámetros de solución
- c) Parámetros ambientales

Dentro de estos parámetros podemos mencionar: el campo eléctrico aplicado, la distancia entre los electrodos, el flujo, el diámetro de la aguja, la humedad, la temperatura, entre otros³⁶.

2.1.2 Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal involucra reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de los 100 °C y 1 bar de presión. Este método agrupa una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión por encima de la atmosférica. Debido a su simplicidad, se ha extendido su uso para la síntesis de materiales con una gran cantidad de aplicaciones, como lo son catalizadores, capacitores electroquímicos, materiales fotovoltaicos, entre otros.⁴²

Mediante esta técnica es posible lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema, permitiendo nuclear el producto en su entorno sobre especies “plantilla”. Además permite modificar las propiedades de los materiales obtenidos dependiendo del mecanismo de reacción y las condiciones de hidrotermal utilizadas, como lo son los precursores, temperatura del reactor hidrotermal y la duración de la reacción.^{43, 44}

En este estudio se utilizó la técnica hidrotermal para llevar a cabo la modificación de las nanofibras de carbón obtenidas por el método de electrospinning con nanoestructuras de ZnO y SnO₂.

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) es una técnica que permite la observación y caracterización de la superficie de materiales con muy alta resolución.⁴⁵

Este tipo de microscopios utilizan un filamento de emisión de campo que se rige por el principio de Nordheim-Fowler, esto permite alcanzar una resolución mayor a la que se tiene con los microscopios electrónicos termoiónicos. Además, la intensidad de corriente en el filamento es aproximadamente cinco veces mayor, por lo que la cantidad de señal recogida por el detector es también mucho mayor.⁴⁵

Las imágenes adquiridas resultan de la interacción de la superficie de una muestra y un haz de electrones enfocado sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. Las emisiones de partículas por el material (electrones o fotones) que pueden ser analizadas son:

- Electrones secundarios, los cuales son extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente ofreciendo información sobre la morfología de la muestra.
- Electrones retrodispersados, que son reflejados elásticamente por los átomos de la muestra y dan información sobre la distribución de elementos químicos en la misma.

- Fotones con energías en el rango de los Rayos X y que son característicos de los átomos del material bajo estudio (análisis conocido como Energía Dispersiva de Rayos X, EDX). Esta radiación es producida por el retorno a su estado de equilibrio de átomos previamente excitados por un haz de electrones muy energético.
- Electrones Auger: Cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando una vacante o hueco, un electrón de un nivel de energía externo puede caer en esta vacante, resultando en un exceso de energía. Esta es liberada como un fotón (fluorescencia de rayos X), aunque también puede ser transferida a otro electrón, el cual es emitido del átomo (electrón Auger).
- Fotones con energías en el rango visible del espectro resultantes de la recombinación de pares electrón-hueco que han sido previamente creados por la incidencia del haz de electrones sobre la muestra⁴⁶.

Las señales más utilizadas para la formación de imágenes son las provenientes de electrones secundarios y los electrones retrodispersados los cuales nos da información sobre la distribución elemental dentro de la muestra.

2.2.2 Espectroscopía de energías dispersivas de Rayos X (EDXS)

La Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS) se fundamenta en la propiedad de los materiales de emitir rayos X cuando estos son bombardeados con electrones.

Este fenómeno se origina cuando un electrón de alta energía interactúa con los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra, ocasionando que algunos electrones de capas internas del átomo salgan expulsados. Unos picosegundos después, electrones de orbitales de mayor

energía del átomo ocupan este lugar disponible para volver al equilibrio, haciendo que se emita un fotón de rayos X característico para cada elemento.⁴⁷

Un espectro EDXS se obtiene cuando, en un equipo FESEM o TEM, se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra y se determina el número de rayos X que alcanzan el detector. Debido a que cada elemento emite radiación X con distinta energía, el espectro obtenido se comparara contra la energía de emisión de rayos X de elementos estándar y con esto se determina la composición química de la muestra.⁴⁶

2.2.3 Difracción de Rayos X en polvos

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva y una de las más importantes para la caracterización de materiales cristalinos.

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda conocida sobre un cristal, los cuales, al chocar elásticamente con los electrones de los átomos, produce que el haz se difracte en diferentes direcciones, pero conservando la energía y la fase con la que se incide el haz.⁴⁸

La caracterización estructural de las diferentes muestras analizadas por esta técnica es posible ya que la mayoría de los rayos X incididos son difractados en gran cantidad de direcciones, provocando en la mayoría de las veces, que la radiación dispersada genere interferencia destructiva entre sí. Sin embargo, al hacer incidir la radiación X en determinadas direcciones, y debido precisamente al arreglo periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente, observando una señal en el equipo.

La condición matemática para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está determinada por la ley de Bragg (Ecuación 1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

La cual establece que la difracción de rayos X será posible cuando haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre planos imaginarios del cristal, con un ángulo de incidencia θ . Será necesario que, tras la reflexión, ambos haces continúen en fase para que exista una reflexión cooperativa entre ellos, situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los rayos X antes y después de incidir sobre el cristal sea un número entero n de veces la longitud de onda del haz incidido.⁴⁹

La técnica DRX permite obtener diferente tipo de información, desde parámetros de red, el grupo espacial, la cantidad de fases presentes en la muestra, tamaño de cristalito, entre otras características.⁵⁰

2.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica basada en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano.

En esta técnica, una muestra es iluminada con un láser monocromático, el cual interactúa con las moléculas de la muestra y origina un haz de luz difractado. Este haz difractado posee una frecuencia diferente a al haz de luz incidente (difracción inelástica) y se utiliza para construir el espectro Raman.

El espectro Raman se origina debido a colisiones inelásticas entre la radiación monocromática incidente y las moléculas de la muestra. Solo una

pequeña parte de la radiación incidente posee una frecuencia diferente, y constituye la dispersión Raman. Cuando la frecuencia del haz de luz incidente es mayor que la frecuencia de la radiación dispersada, aparece una línea de Stokes en el espectro Raman. Pero cuando la frecuencia de la radiación incidente es menor que la frecuencia del haz dispersado, una línea anti-Stokes aparece en el espectro Raman.⁵¹

2.2.5 Voltametría de Barrido Lineal (LSV) y Voltametría Cíclica (CV)

Los métodos de barrido de potencial son los más utilizados a nivel mundial para el estudio de procesos electroquímicos en electrodos. Estos consisten en la aplicación de un potencial variable con el tiempo al electrodo de trabajo, lo cual provoca diferentes procesos electroquímicos: la oxidación o reducción de especies electroactivas de la solución, la adsorción de especies dependiendo del potencial aplicado y la generación de corriente capacitiva debido a la generación de una doble capa electroquímica.

El principal uso de las técnicas de barrido de potencial es determinar mecanismos de reacción electroquímicos, lo cual permite identificar especies presentes en solución, y con esto, determinar de velocidades de reacción semicuantitativas.⁵²

Existen dos formas de controlar el barrido de potencial: la voltametría de barrido lineal (LSV) y la voltametría cíclica (CV).

En la voltametría lineal se aplica un potencial al electrodo de trabajo en una sola dirección de barrido, deteniendo el análisis en un valor determinado de potencial, siendo la dirección del barrido positiva o negativa y, en principio, la velocidad de barrido puede ser cualquier valor.

La voltametría cíclica tiene el mismo fundamento en la voltametría lineal. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular, las cuales pueden variar desde unos cuantos milivolts por segundo hasta cientos de volts por segundo. Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción).

Las respuestas obtenidas en corriente al aplicar un potencial se grafican y se obtiene lo que se conoce como voltamperograma cíclico, como se muestra en la Figura 3.

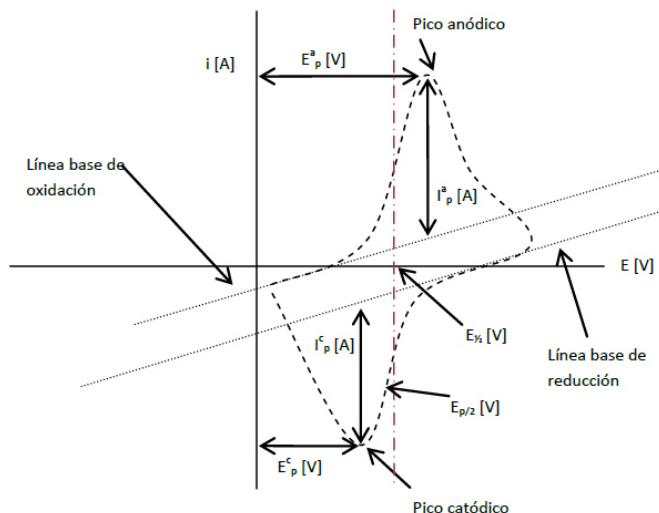


Figura 3. Voltamograma cíclico y sus principales componentes.

De este gráfico se puede obtener parámetros como el potencial de pico anódico y catódico (E_p^a y E_p^c), las corrientes asociadas a estos potenciales llamadas corrientes de pico anódica y catódica (I_p^a y I_p^c), los cuales aportan información de las especies que componen el sistema de estudio.

Además de estos parámetros se pueden variar diversos factores como la velocidad de barrido, que permiten explicar fenómenos tales como la aparición de especies intermedias de procesos redox, comprobar la formación de pares redox, así como estudiar muestras con dos o más analitos presentes.⁵³

La corriente faradáica asociada a una reacción en el electrodo es registrada en una zona relevante de potencial donde la reacción se lleva a cabo. También existe el aporte de corriente debido a la capacitancia de la doble capa, debido a la inversión de potencial del sistema, la cual incrementa de manera directa al aumentar la velocidad de barrido.

2.2.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de análisis utilizada para la determinación del comportamiento electroquímico de un material en base a la aplicación de un potencial o una corriente sinusoidal.

Para explicar el concepto impedancia es preciso conocer primero diversos conceptos eléctricos.

Definimos la resistencia de un material (R) como la habilidad que posee para oponerse al flujo de una corriente eléctrica (I), siendo ésta definida por la ley de Ohm como (Ecuación 2):

$$R = \frac{E}{I} \quad (2)$$

Donde la resistencia de un material es igual al voltaje (V) aplicado dividido por la corriente que fluye por éste. Esta relación define el concepto de resistor ideal ya que:

- Sigue la ley de Ohm a todo valor de corriente y voltaje.
- El valor de la resistencia es independiente de la frecuencia de la corriente y del voltaje.
- Las señales de corriente y voltaje alterno se encuentran en fase cuando fluyen por el material.

Debido a que en mediciones reales no se cumplen las condiciones antes mencionadas, se utiliza un parámetro de circuito más general: la impedancia (Z).

Al igual que la resistencia, la impedancia es la habilidad de un material para oponerse al flujo de una corriente eléctrica, pero sin estar limitada por las condiciones de un resistor ideal.

La impedancia electroquímica se basa en la aplicación de bajas señales de voltaje alterno a diferentes frecuencias generando una respuesta de salida en corriente alterna en la celda.

La impedancia está definida matemáticamente de manera similar a la ley de Ohm, pero a diferencia de ésta, se toman en cuenta la frecuencia radial (ω) y el tiempo (t) con el que fluye el voltaje y la corriente (Ecuación 3):

$$Z_\omega = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (3)$$

La señal de excitación de voltaje en función del tiempo se describe por la siguiente expresión (Ecuación 4):

$$E_t = E_0 \operatorname{sen}(\omega t) \quad (4)$$

Donde E_t es el potencial a un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial (radianes/segundo), que se define como (Ecuación 5):

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

Por lo tanto, si aplicamos una señal de excitación en E con la forma de la Ecuación 3, obtendremos una respuesta en corriente (I) de la misma forma, pero en diferente fase, para un sistema lineal (Ecuación 6):

$$I_t = I_0 \operatorname{sen}(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

Donde I_t es la corriente respuesta, I_0 es la amplitud de la señal diferente a la aplicada y φ representa el cambio de fase de la respuesta (Figura 4).

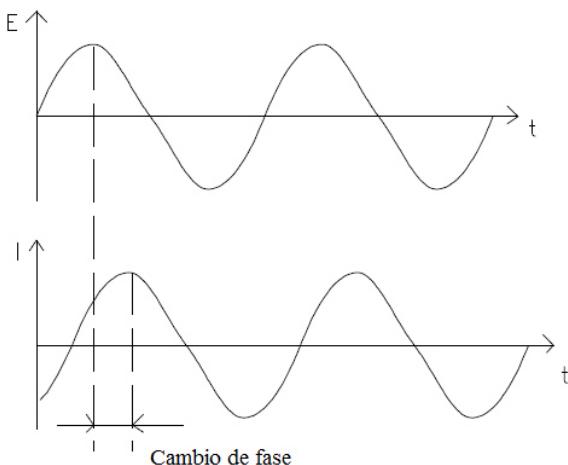


Figura 4. Representación sinusoidal de la señal de excitación en V y su respuesta en I con cambio en el ángulo de fase.

Por lo que el cálculo de la impedancia se obtiene al sustituir las Ecuaciones 3 y 4 en la Ecuación 2, como análogo de la ley de Ohm (Ecuación 7):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \operatorname{sen}(\omega t)}{I_0 \operatorname{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\operatorname{sen}(\omega t)}{\operatorname{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (7)$$

Utilizando la relación de Euler (Ecuación 8):

$$e^{(j\varphi)} = \cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi \quad (8)$$

Es posible definir la impedancia como una función compleja, describiendo el potencial como (Ecuación 9):

$$E_t = E_0 e^{(j\omega t)} \quad (9)$$

Y la corriente de respuesta como (Ecuación 10):

$$I_t = I_0 e^{(j\omega t - \varphi)} \quad (10)$$

Por lo tanto, la impedancia se puede representar como (Ecuación 11)⁵⁴:

$$Z_\omega = \frac{E}{I} = Z_0 e^{(j\varphi)} = Z_0 (\cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi) \quad (11)$$

Dependiendo del tipo de información que nosotros queramos obtener del análisis de impedancia, esta se puede representar de dos maneras distintas: el gráfico de Nyquist y el gráfico de Bode.

El análisis de los datos obtenidos por esta técnica se realiza mediante el ajuste de los mismos a un circuito eléctrico equivalente, el cual está construido con distintos elementos de circuitos eléctricos, como lo son resistencias, capacitores e inductores.

Para que el circuito equivalente propuesto sea de utilidad, este debe estar basado en procesos electroquímicos del sistema.

Uno de los circuitos equivalentes más utilizados para el análisis de datos de impedancia es la celda de Randles simplificada, la cual consiste en una resistencia (R_s), que simula la resistencia generada entre el electrolito y el electrodo que está en contacto con él, conectada en serie con un capacitor (C_{dl}) y una resistencia (R_{ct} ó R_p) ambos conectados en paralelo, los cuales indican la capacitancia generada por la doble capa electroquímica y la resistencia a la transferencia de carga del material, como se muestra en la Figura 5.⁵²

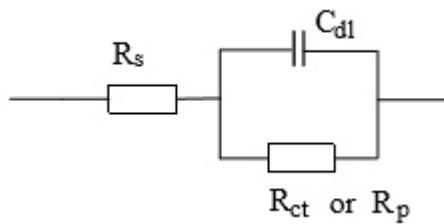


Figura 5. Circuito equivalente de una celda de Randles simplificada.

2.3 Reacciones de reducción de oxígeno (RRO)

El estudio de las CCM en las últimas décadas ha permitido definir factores que afectan el desempeño a estos dispositivos, como lo son diseño de la celda, tipo de microorganismo, tipo de sustrato, tipos de membranas utilizadas, entre otros.⁵⁵

Dentro de estos factores, se determinó que las reacciones de reducción de especies electroactivas en la superficie del cátodo son de gran importancia, ya que puede limitar la eficiencia de una CCM, y una celda electroquímica en general.

La reacción de reducción más deseable en cualquier tipo de celda de combustible, incluyendo las CCM, son las reacciones de reducción de oxígeno (RRO), ya que el O₂ es considerado el aceptor de electrones preferencial debido a su nulo costo (proviene del aire), disponibilidad, y además, su reacción con H⁺ produce agua como producto final.⁷

Las RRO son reacciones multielectrones que proceden por dos vías diferentes: la vía directa de 4 electrones y la vía indirecta de 2 electrones.

En la vía directa a 4 electrones el O₂ es directamente reducido en moléculas de agua, como se mostró en la Reacción 3:



Por otro lado, la vía indirecta a 2 electrones, el O₂ es reducido en moléculas de agua por el intermediario H₂O₂, como se muestra en las Reacciones 4 y 5:



La reducción del O₂ por la vía indirecta disminuye el número de electrones transferidos por molécula de O₂ que reacciona, haciendo preferible las reacciones por la vía a 4 electrones.^{55,56}

El acomodo ineficiente del O₂ en la superficie de los materiales utilizados como cátodos, las bajas transferencias de protones y electrones, una alta adhesión de microorganismos en la superficie del material, la ineficiente transferencia de electrones debido a la naturaleza biológica de la celda y la baja velocidad de difusión del O₂ en la superficie son algunos retos a vencer por los materiales que son utilizados como cátodos o como catalizadores en una CCM.

2.4 Celda de combustible microbiana con cátodo de aire

Las celdas de combustible microbianas (CCM) son dispositivos que utilizan microorganismos para convertir gran variedad de sustratos orgánicos en energía eléctrica a través de su propio metabolismo.⁵

Este tipo de dispositivos constan de tres partes principales: la cámara anódica, la cámara catódica y una membrana intercambiadora de protones que las separa, como se muestra en la Figura 1.

La cámara anódica contiene los microorganismos responsables de la oxidación de diferentes tipos de sustratos orgánicos, generando por su metabolismo electrones, protones y CO₂ como productos de la oxidación. Los electrones generados por los microorganismos son capturados por el ánodo y son transferidos hacia el cátodo por medio de un circuito externo.

En la cámara catódica se llevan a cabo reacciones de reducción de las distintas especies que forman el catolito, dentro de las cuales las más comunes son las reacciones del ion ferricianuro y Mn⁺⁴ a sus correspondientes iones reducidos y la reacción de los protones producidos en la cámara anódica con O₂ para generar agua como producto. Los protones producidos en la cámara anódica migran hacia la cámara catódica a través de la membrana intercambiadora de protones para mantener la electroneutralidad del sistema.

La cámara catódica contiene especies químicas cuya reacción de reducción en la superficie del cátodo cierra el circuito eléctrico de la celda; siendo el K₃[Fe(CN)₆] el compuesto químico más utilizado por su bajo sobrepotencial, provocando que el cátodo trabaje a potenciales muy cercanos al potencial de circuito abierto.

Uno de los retos a vencer para las CCM es poder utilizar el O₂ del aire para llevar a cabo reacciones de reducción, ya que le considera como el agente oxidante ideal en una CCM debido a que es accesible, barato, posee un gran potencial de reducción y mediante su posterior reacción con protones se obtiene agua como producto final.⁷

Existen diversas configuraciones de CCM dentro de las cuales destacan las CCM con cátodo de aire, donde la cámara catódica es completamente removida, colocando el cátodo sobre la superficie de la membrana intercambiadora de protones, utilizando el O₂ ambiental como aceptor de electrones.

Este tipo de configuración de CCM ha permitido obtener una mayor potencia eléctrica y, por su simplicidad operacional, le permite tener aplicaciones prácticas dentro del tratamiento de aguas residuales.⁵⁷

Una de las principales limitantes de las CCM con cátodo de aire es el uso extendido de catalizadores de alto valor económico como el Pt⁰, el cual, a pesar de ser un excelente material para llevar a cabo RRO, este es rápidamente afectado por compuestos que puedan envenenarlo, disminuyendo su vida útil, siendo este el motivo por el cual es necesario desarrollar nuevos materiales que permitan las RRO en su superficie, que sean de bajo costo y de alta durabilidad.

El uso de materiales con una alta área superficial y con diferentes tratamientos en su superficie han permitido mejorar el desempeño de las CCM con cátodo de aire, al ser capaces de llevar a cabo una mayor cantidad de RRO en su superficie, siendo los materiales carbonáceos modificados con catalizadores (nanomateriales, óxidos de metales de transición o compuestos macrocíclicos) los más investigados en estos dispositivos.⁵⁸

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del desarrollo del proyecto

Este proyecto se llevó a cabo en la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y en la Universidad Politécnica de Aguascalientes (UPA). La parte experimental se desarrolló principalmente en el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), UANL. Adicionalmente se trabajó en el Laboratorio de Materiales III de la FCQ, UANL y en el Laboratorio de Microscopía Alta Temperatura, CIIDIT, FIME UANL.

La descripción de los reactivos utilizados, así como el equipo, los procedimientos analíticos y experimentales seguidos en esta investigación se detallan en esta sección con la finalidad de describir claramente las condiciones experimentales y propósitos que se persiguieron en cada etapa.

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1 Reactivos

En este proyecto los reactivos se utilizaron sin purificación previa, siendo todos éstos de calidad reactivo. Las especificaciones de cada sustancia utilizada son detalladas en su apartado correspondiente.

3.1.2 Síntesis de nanofibras de carbón por electrospinning

3.1.2.1 Configuración del equipo electrospinning

La síntesis de las nanofibras utilizadas en esta investigación se llevó a cabo en un equipo de electrospinning ensamblado en el laboratorio (Figura 6), el cual ha sido reportado por nuestro grupo de investigación.⁵⁹ A continuación se indican sus componentes:

- Fuente de poder del alto voltaje (Gamma, ES100P-20W) con un rango de voltaje de 0 a 100 kV y corriente de 0 a 200 μ A.
- Bomba de infusión para jeringa (KD Scientific, KDS100) con una velocidad de flujo que oscila entre 0.001 μ l/h y 2120 ml/h.
- Spinneret compuesto por jeringas (Terumo) desechables de plástico de 5 cc y agujas hipodérmicas (Terumo) de acero inoxidable de 27 G y punta plana.
- Placas colectoras de aluminio.
- Caja de acrílico para aislar el sistema, con pestañas internas para ajustar la distancia entre la placa colectora de aluminio y el spinneret.

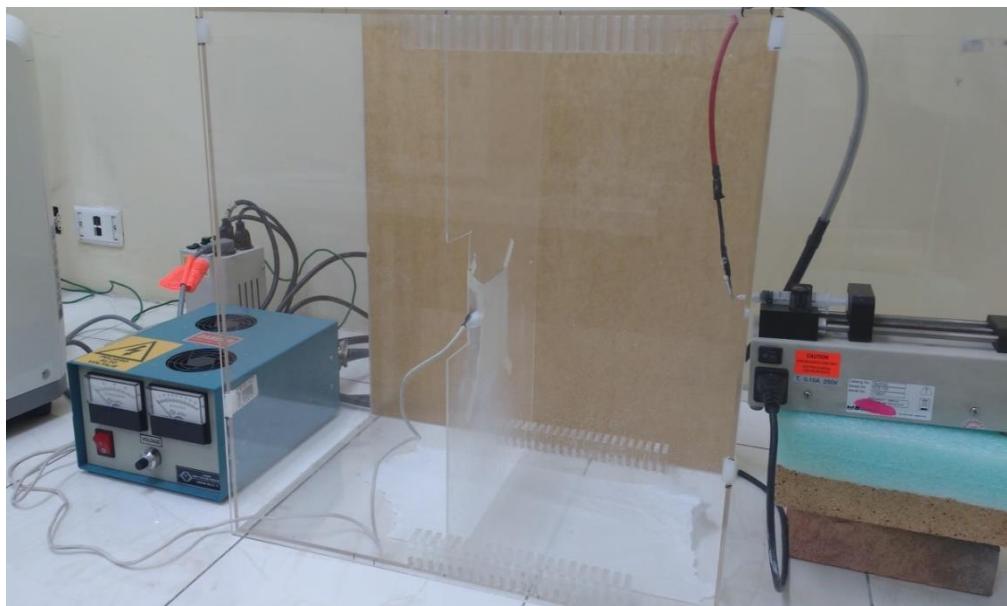


Figura 6. Equipo electrospinning ensamblado por el grupo de trabajo.

3.1.2.2 Soluciones precursoras

La solución polimérica precursora utilizada consistió en una solución al 8 %p/p de poliacrilonitrilo (PAN) en N,N-dimetilformamida (DMF), la cual se agitó por ultrasonido (Bransonic, 1510R-MT) durante 2 h, en combinación con un Vortex (Scientific Industries, SI-T246) durante 15 min. Lo anterior con el objetivo de evitar la presencia de grumos en la solución.

3.1.2.3 Electrohilado de nanofibras

Para el electrohilado de las soluciones precursoras se establecieron los siguientes parámetros:

- Distancia entre electrodos: 23 cm
- Diferencia de potencial: 23 kV
- Flujo: 0.5 mL/h
- Temperatura: 25 °C

Además de estos parámetros se controló la humedad ambiental con un deshumidificador (Frigidaire, FAD301NWD).

3.1.2.4 Tratamiento térmico

Una vez electrohilados los materiales, se sometieron a un tratamiento térmico que permitiera la formación de carbón semigrafítico. Para esto se utilizó un horno tubular (Thermo, TF5503A-1) utilizando las siguientes rampas de calentamiento:

- Rampa 1: Calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 250°C a una velocidad de 3 °C/min en atmósfera de aire y se mantuvo por 60 min.
- Rampa 2: Se continuó el calentamiento de las fibras hasta los 900°C a una velocidad de 4.5 °C/min en atmósfera de N₂ y se mantuvo por 60 min.

- Rampa 3: Se decrementó la temperatura de 900 °C hasta 25 °C a una velocidad de enfriamiento de 3 °C/min en atmósfera de N₂.

3.1.3 Síntesis de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO₂ y Carbón/ZnO/SnO₂ por hidrotermal

3.1.3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO

El ZnO es un compuesto blanco e insoluble en agua usualmente utilizado como aditivo en diversos materiales y productos. Es un semiconductor del grupo de semiconductores II-IV y posee un band gap de 3.37 eV. Es un material de interés científico debido a que puede formar diversas nanoestructuras 0, 1 y 2D, sus diversas propiedades eléctricas y fotoquímicas, no es tóxico y es un material biocompatible.⁶⁰

El ZnO utilizado para la modificación de las nanofibras de carbón se sintetizó a partir de soluciones acuosas de ZnCl₂ anhidro (Karal) y NaOH (CTR Scientific). Ambas soluciones se mezclaron y calentaron a baño María durante 1 h, hasta la formación de un precipitado blanco. Una vez fría la solución, el material obtenido se decantó y se lavó repetidas veces con una solución 1:1 de etanol y agua desionizada.

Las propiedades conductoras del ZnO pueden ser modificadas dependiendo del tratamiento térmico al cual es sometido, por lo que el ZnO sintetizado se trató térmicamente a 400 °C en una atmósfera de N₂ durante 40 min para favorecer la conductividad.⁶¹

3.1.3.2 Ensamble de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO₂ y Carbón/ZnO/SnO₂.

Para la obtención de los compósitos de nanofibras de carbón con ZnO y SnO₂ (Sigma Aldrich), se cortaron las fibras en cuadrados de 1 cm² aproximadamente. Después, se colocaron en contacto con suspensiones acuosas al 20 %p/p de ZnO, SnO₂ y ZnO-SnO₂ y se agitaron durante 24 h dentro de una incubadora con agitación (LABNET, 311DS). Al terminar el tiempo de agitación, cada suspensión se vertió en un reactor hidrotermal de vidrio, se aforó a un volumen de 100 mL y se calentó a 100 °C (Quincy lab, 20GC) durante 12 h. Una vez fría la solución, las fibras se lavaron con una solución etanol-agua 1:1, y se secaron a 60 °C por 12 h en un horno provisto de vacío (Thermo, 6500).

3.1.4 Caracterización morfológica, química y estructural de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO₂ y Carbón/ZnO/SnO₂.

3.1.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS)

La caracterización por FESEM y EDXS de los materiales obtenidos se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido termoiónico (Vega 3SBH, TESCAN) equipado con un detector EDXS (Incasight 6650, Oxford). Las muestras analizadas por este equipo se montaron sobre una cinta de carbono conductor y se analizaron en condiciones de alto vacío a una potencia de 15 kV.

3.1.4.2 Difracción de Rayos X en polvos

La caracterización cristalográfica de las muestras obtenidas después del proceso hidrotermal se realizó en un Difractómetro de Rayos X (Bruker, D2 Phaser) con radiación $K_{\alpha 1}$ de Cu ($\lambda=1.5418$ Å). Los difractogramas se analizaron en un rango de ángulos de 2θ entre 10° y 90° en pasos de 0.05° con tiempos de 0.5 s.

3.1.4.3 Espectroscopía Raman

La caracterización Raman de las muestras obtenidas después del proceso hidrotermal se realizó en un espectrógrafo Raman Microscope DXR, Thermo Scientific con una lámpara de 535 nm.

3.1.5 Caracterización electroquímica de los compósitos Carbón/ZnO, Carbón/SnO₂ y Carbón/ZnO/SnO₂

La configuración de la celda utilizada consistió en un sistema de 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo utilizado fueron los materiales obtenidos después del tratamiento hidrotermal, un electrodo de Ag/AgCl (solución KCl 3M) como electrodo de referencia y un alambre de Pt° como contraelectrodo. Estos electrodos se colocaron en una celda de 100 mL utilizando 80 mL de K₂SO₄ 0.5 M como electrolito soporte.

La elaboración del electrodo de trabajo se describe a continuación. Primero, se cortaron mallas de acero inoxidable en forma cuadrada de 4 cm^2 de área, se colocaron en ultrasonido (BranSonic 1510R-MY) con acetona por 15 min y se secaron a 100°C por 10 min. Luego, para incorporar el material de interés a las mallas de acero se prepararon pastas de nanofibras decoradas con carbón conductor y teflón en una relación de 70/15/15 %p/p y se mezclaron en un mortero de ágata. Una vez incorporados, la pasta se dejó reposar por 1 h y

se expandió hasta formar una placa de material de aproximadamente 150 μm de espesor. Después, la placa se cortó en cuadros de 0.7 mm x 0.6 mm y se secaron durante 24 h en un horno a vacío a una temperatura de 70 °C. El material seco se pesó en balanza analítica (AND GR-202), se colocó dentro de la malla de acero inoxidable cortada y se prensó a 8 ton/min utilizando una prensa hidráulica (Carver 4350).

Las pruebas por Voltamperometría Cíclica se realizaron utilizando un potenciómetro/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instrument), con el sistema de 3 electrodos antes descrito. Cada análisis se llevó a cabo con ciclos de 3 repeticiones en un rango de potencial de -0.2 V a 0.8 V.

Los análisis por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se realizaron utilizando la configuración de la celda antes descrita, utilizando un rango de frecuencias de 1 kHz hasta 5 mHz a una diferencia de potencial de 0.1 V. Los datos obtenidos se procesaron utilizando el software EC-Lab 10.18.

El modelado de circuitos equivalentes se realizó haciendo uso del software ZSimWin 3.21, obteniendo el valor estadístico de X^2 para cada elemento de impedancia, como parámetro de verificación de resultados.

3.1.6 Evaluación del compósito Carbón/ZnO/SnO₂ como electrocatalizador de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

La capacidad de los materiales sintetizados frente a las RRO se determinó mediante Voltametría Cíclica utilizando un potenciómetro/galvanostato (VMP3, Biologic Science Instruments). Cada análisis se llevó a cabo con ciclos de 3 repeticiones en un rango de potencial de -0.5 V a 0.5 V.

La configuración de la celda utilizada consistió en un sistema de 3 electrodos, utilizando un electrodo de Hg^0/HgO como electrodo de referencia y un alambre de Pt^0 como contraelectrodo. El electrodo de trabajo utilizado se fabricó a partir de 1.5 mg de material sintetizado dispersado por ultrasonido en 100 μL Nafion y 900 μL de agua desionizada. Luego de esto se depositaron 5 μL de solución sobre un electrodo de carbón vítreo pulido de 2 cm^2 de área y se secó por 24 h en un horno a vacío a 50 °C. Estos electrodos se colocaron en una celda de 100 mL utilizando 80 mL de KOH 0.1M como electrolito soporte.^{62,63}

3.1.7 Desempeño del compósito Carbón/ZnO/SnO₂ como cátodo en una celda de combustible microbiana

3.1.7.1 Ensamble de la celda de combustible microbiana

Para la elaboración de nuestra CCM se propuso la arquitectura mostrada en la Figura 7. Estas piezas se maquinaron en una fresadora (Viwa, VCM3-M400-DC) operada por control numérico computarizado (CNC). La pieza A corresponde a la cámara anódica, la cual tiene capacidad para 12 mL de solución y la pieza B se maquinó de modo que ésta dejase expuesto el cátodo al aire.

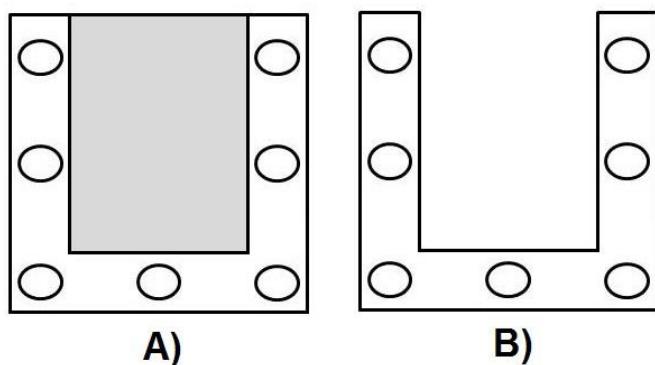


Figura 7. Arquitectura propuesta para la elaboración de una CCM de cátodo de aire.

A continuación se especifican los materiales utilizados para la construcción de la CCM con cátodo de aire.

- Ánodo: Fieltro de grafito cortado en cuadros de 2 cm X 2 cm. En esta cámara se utilizó una solución de agua sanitaria como electrolito, la cual se obtuvo de las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Anexo A).
- Cátodo: Éste consistió en la deposición de 0.01 g de material sintetizado en un área de 4 cm^2 sobre una malla de acero inoxidable colocada entre la membrana de intercambio protónico y la Pieza B. Para fijar el material sobre la superficie de la malla fue necesario mezclarlo con la menor cantidad de gotas de solución al 20 %p/v de p-toluensulfonamida (Sigma-Aldrich) disuelta en isopropanol (CTR Scientific). Esta cámara no necesitó de electrolito.
- Membrana de intercambio protónico: Se utilizó una placa de celulosa, ya que se ha encontrado que este material permite el flujo de protones a través de su estructura, sirviendo como filtro de sales, material orgánico y como regulador de la humedad en el cátodo^{64, 65}.

El voltaje de salida de la celda se monitoreó con un multímetro (LG DM-313) hasta que el voltaje de la celda fuese constante.

3.1.7.2 Caracterización de la celda de combustible microbiana mediante voltametría de barrido lineal (LSV)

Para la caracterización de las CCM de cátodo de aire construidas se utilizó un potenciómetro/galvanómetro marca Gamry PCI4-750^a, mediante la técnica LSV. Las curvas LSV se obtuvieron desde los 0 V contra potencial de circuito abierto, hasta los 0.05 V contra el electrodo de referencia a una velocidad de barrido de 1 mV/s con un tamaño de paso de 1 mV.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante este proyecto de investigación. Para una mejor comprensión de los mismos, los materiales obtenidos serán representados de la siguiente manera:

- ✓ NFPAN: nanofibras de poliacrilonitrilo.
- ✓ NFC: nanofibras de carbón obtenidas a partir de la calcinación de la muestra NFPAN.
- ✓ NFC/ZnO: nanofibras de carbón tratadas mediante el método hidrotermal con ZnO.
- ✓ NFC/SnO₂: nanofibras de carbón tratadas mediante el método hidrotermal con SnO₂.
- ✓ NFC/ZnO/SnO₂: nanofibras de carbón tratadas mediante el método hidrotermal con ZnO y SnO₂.

4.1 Caracterización morfológica, química y estructural de los materiales obtenidos

4.1.1 Caracterización morfológica

La Figura 8 muestra las micrografías para las muestras NFPAN y NFC, donde se observa que los materiales hilados antes y después de un proceso de calcinación poseen una estructura continua, homogénea y sin deformaciones, con diámetros entre los 200 y 300 nm para la muestra NFPAN y de 303 nm para la muestra NFC.

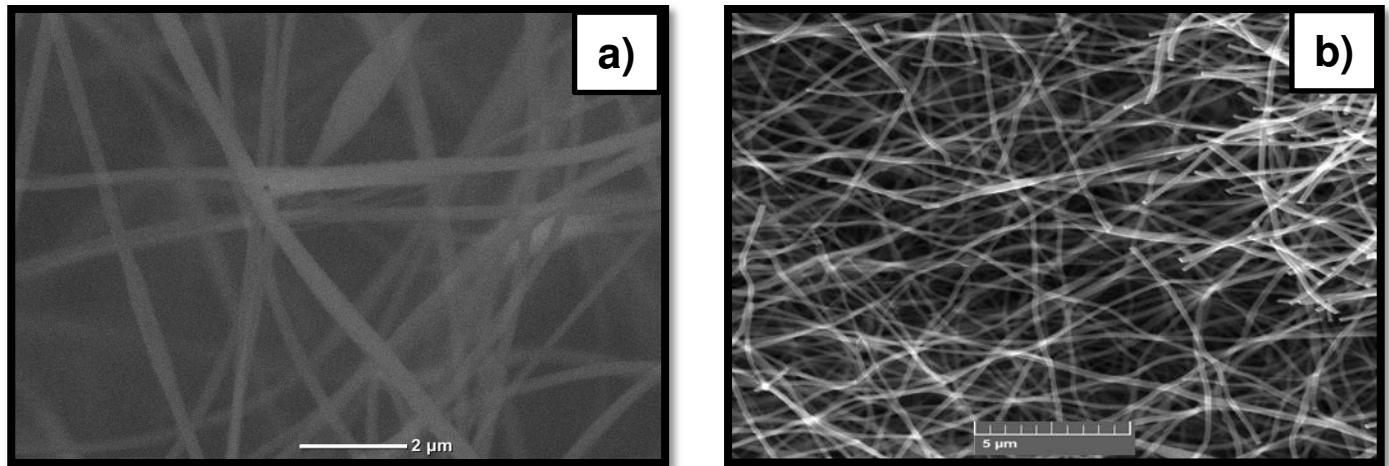


Figura 8. Micrografía SEM para la muestra NFPAN a) 10 kX, b) 5 kX.

La diferencia de diámetros se debe al proceso de conversión de las fibras de poliacrilonitrilo en carbón, ya que durante el proceso de carbonización del PAN, se elimina H_2 y N_2 , dejando solo en su composición carbono, el cual es un proceso que se lleva a cabo en tres etapas:

1. Estabilización oxidativa, en la cual el poliacrilonitrilo forma estructuras tipo escalera, lo que permite al material ser procesado a altas temperaturas. Durante este proceso las moléculas de PAN sufren procesos de ciclación y deshidrogenación, como se muestra en la Figura 9.

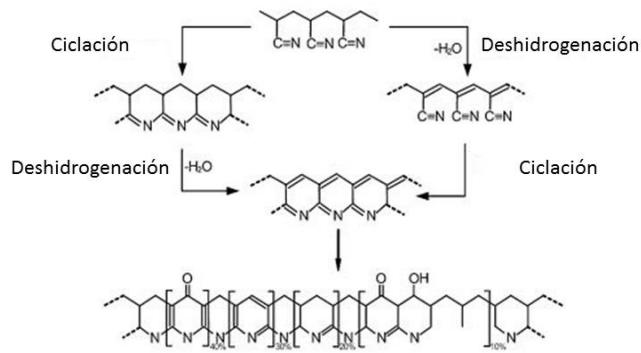


Figura 9. Proceso de estabilización oxidativa del PAN.

2. Carbonización a alta temperatura. En esta etapa, las escaleras de PAN se entrecruzan aún más y forman estructuras con solo carbón en su composición debido a procesos de polimerización y crecimiento aromático, como se muestra en la Figura 10.

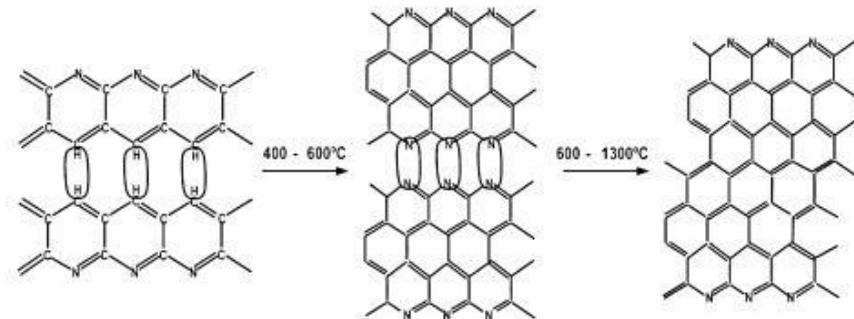


Figura 10. Proceso de carbonización del PAN.

3. Grafitización, el cual permite una mejor orientación de los planos atómicos y la rigidez de las fibras.⁶⁶

La Figura 11 muestra las micrografías para el ZnO sintetizado y el SnO₂ utilizado en este estudio. En ambas micrografías, se observan aglomerados de partículas de diferentes tamaños micrométricos, sin forma definida.

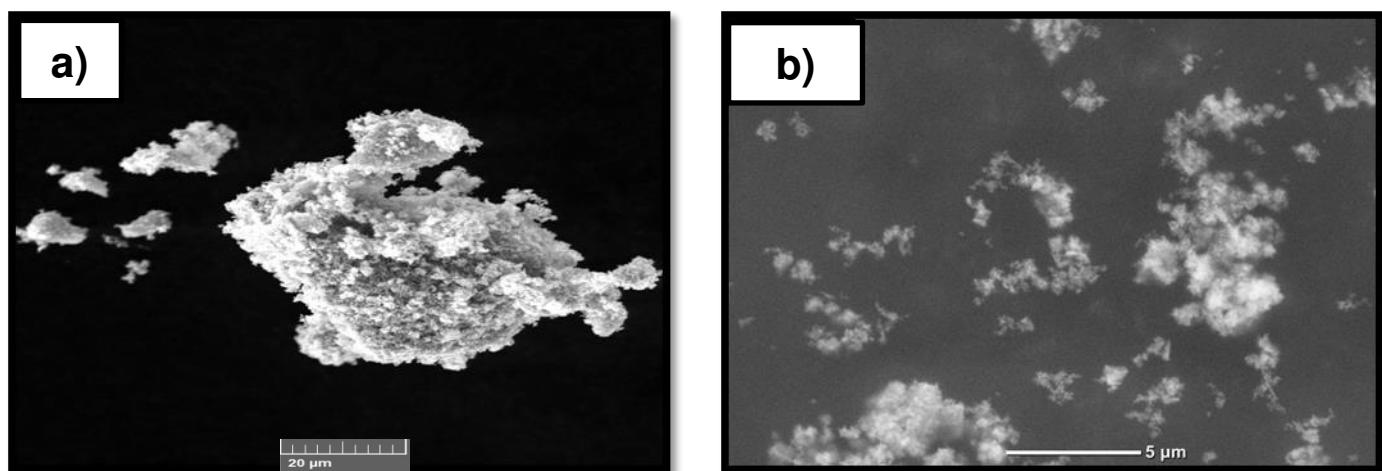


Figura 11. Micrografías SEM a 5 kX para a) ZnO, b) SnO₂.

En la Figura 12 se presentan las micrografías SEM para la muestra NFC/ZnO. Se observa que las partículas de ZnO se adhirieron a la superficie de las NFC, formando así un compósito. Las partículas de ZnO muestran una forma semicircular, mostrando un mayor tamaño de partícula que las NFC teniendo diámetro promedio de 442 nm. Además se observa en la micrografía que la estructura de las NFC no se ve afectada por el tratamiento hidrotermal.

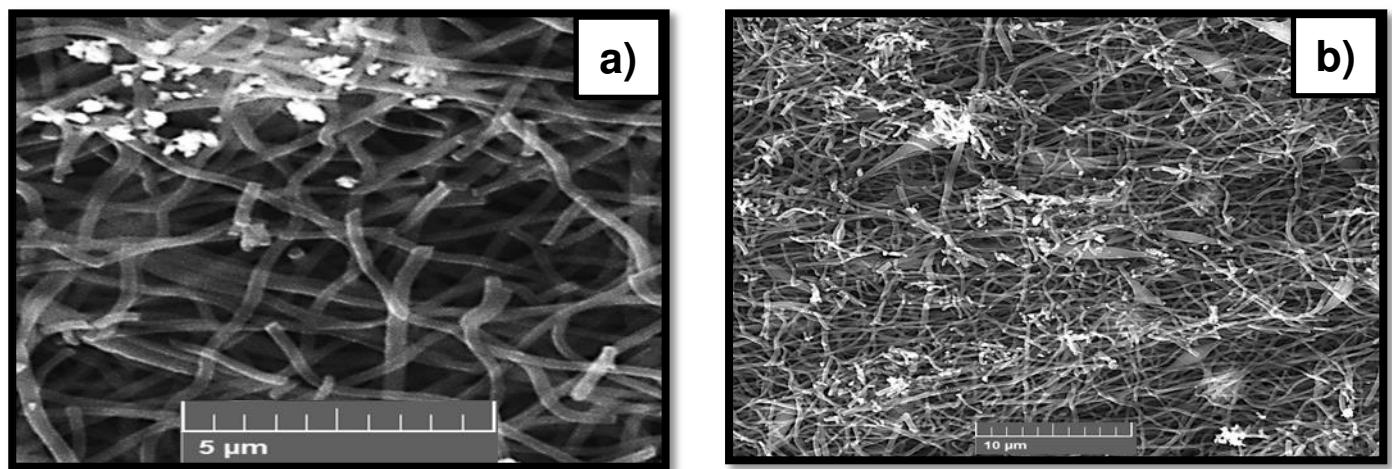


Figura 12. Micrografía SEM para la muestra NFC/ZnO a) 5 kX, b) 10 kX.

En la Figura 13 se presenta el análisis por EDXS de la muestra NFC/ZnO tomada a una magnificación de 10 kX, la cual muestra intensidades características para el carbón a 0.25 keV, para el O a 0.5 keV y para el Zn a 1.1 keV, los cuales corresponden a los elementos que conforman nuestros materiales de partida.

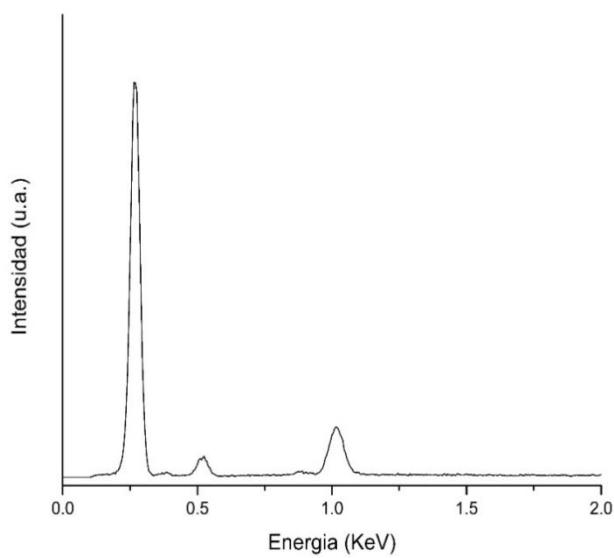


Figura 13. Espectro EDXS para la muestra NFC/ZnO.

En la Figura 14 se muestran las micrografías obtenidas para la muestra NFC/SnO₂. En ellas se observa la modificación de las NFC mediante el decorado del SnO₂ sobre la superficie de las NFC. Las partículas de SnO₂ que decoran la superficie de las NFC poseen un tamaño de diámetro promedio de 171 nm, las cuales son de menor tamaño que las NFC, muestran una forma semicircular y poca aglomeración. De manera similar, no se observa algún cambio en la estructura de las NFC debido al tratamiento hidrotermal al que fueron sometidas.

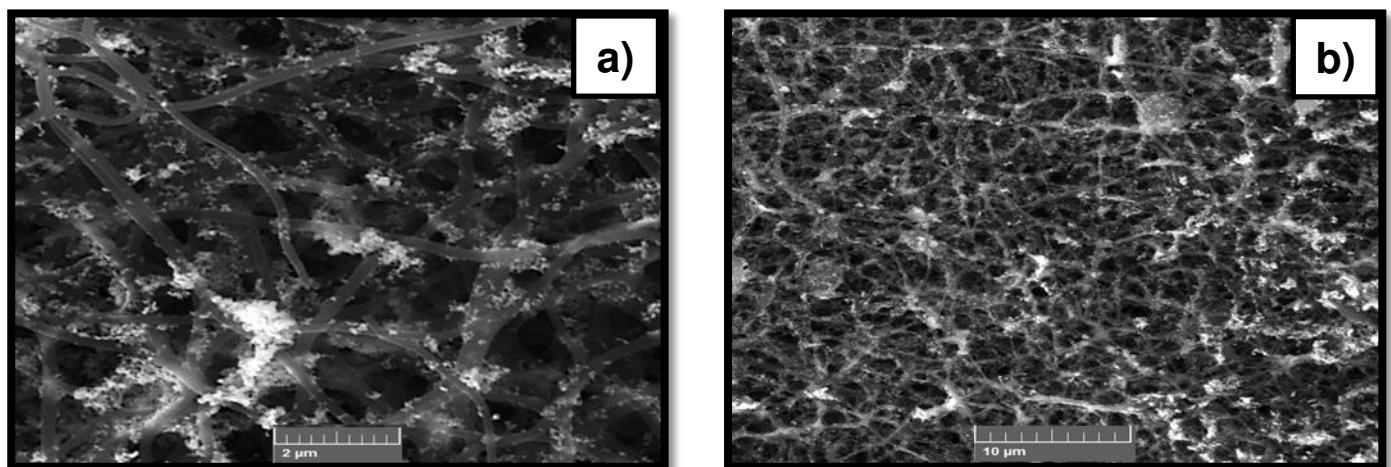


Figura 14. Micrografía SEM para la muestra NFC/SnO₂ a) 20 kX, b) 5 kX.

El análisis por EDXS de la muestra NFC/SnO₂ tomado a una magnificación de 10 kX se presenta en la Figura 15, en la cual se observan intensidades características para el carbón a 0.25 keV, para el O a 0.5 KeV y el Sn a los 3.4, 3.6 y 3.9 keV, los cuales corresponden a los elementos que conforman nuestros materiales de partida.

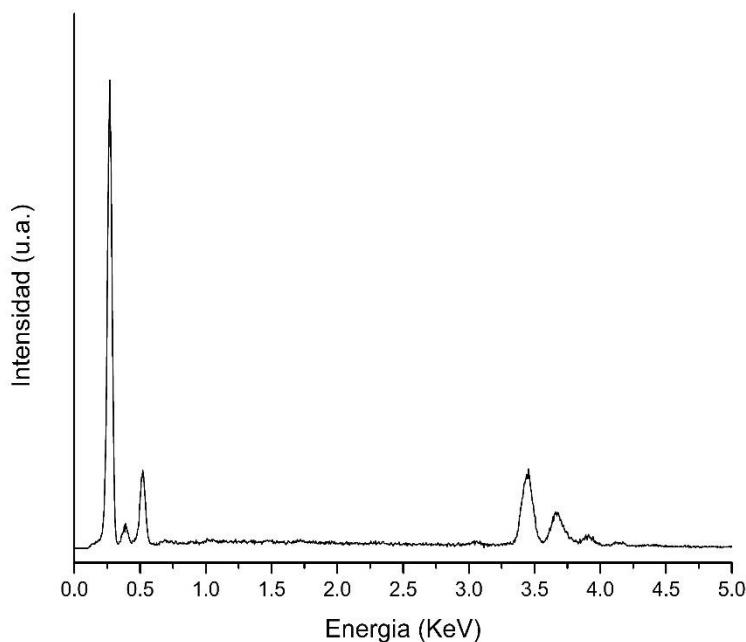


Figura 15. Espectro EDXS para la muestra NFC/SnO₂.

En la Figura 16 se presentan las micrografías SEM para la muestra NFC/ZnO/SnO₂. Se observa que las NFC fueron modificadas por partículas que decoran las fibras de carbón. Estas partículas tienen una forma semicircular, de menor tamaño que las NFC, con un diámetro promedio de 291 nm. Además, no se observan cambios en la estructura de las NFC debido al tratamiento hidrotermal.

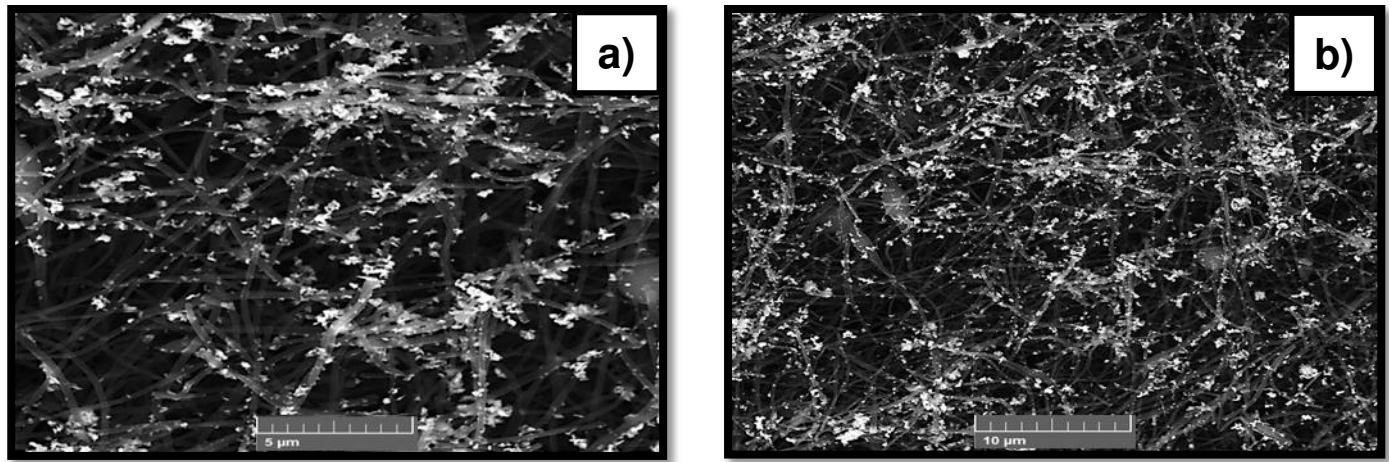


Figura 16. Micrografía SEM para la muestra NFC/ZnO/SnO₂ a) 5 kX, b) 10 kX.

En la Figura 17 se muestra un mapeo de la muestra NFC/ZnO/SnO₂ por EDXS a una magnificación de 10 kX en los cuales se puede apreciar que la presencia de los elementos Zn y Sn se encuentra distribuida de manera aleatoria a lo largo de toda la superficie de la fibra, sin preferencia alguna para alguno de ellos. De manera cualitativa se puede observar que existe una mayor presencia del Sn en la superficie de las NFC.

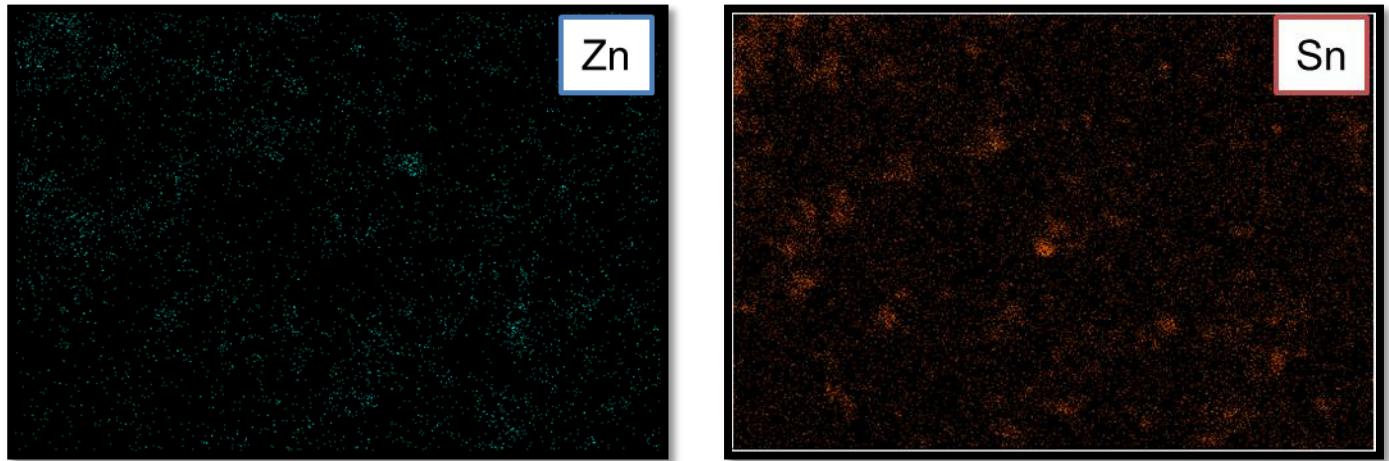


Figura 17. Mapeo por EDXS de la muestra NFC/ZnO/SnO₂ a) Zn, b) Sn.

El análisis por EDXS de la muestra NFC/ZnO/SnO₂ tomado a una magnificación de 10 kX se presenta en la Figura 18. En esta se observan las intensidades características para el carbón a 0.25 keV, para el O a 0.5 keV, el Zn a 1.1 keV y el Sn a los 3.4, 3.6 y 3.9 keV, los cuales corresponden a los elementos que conforman nuestros materiales de partida.

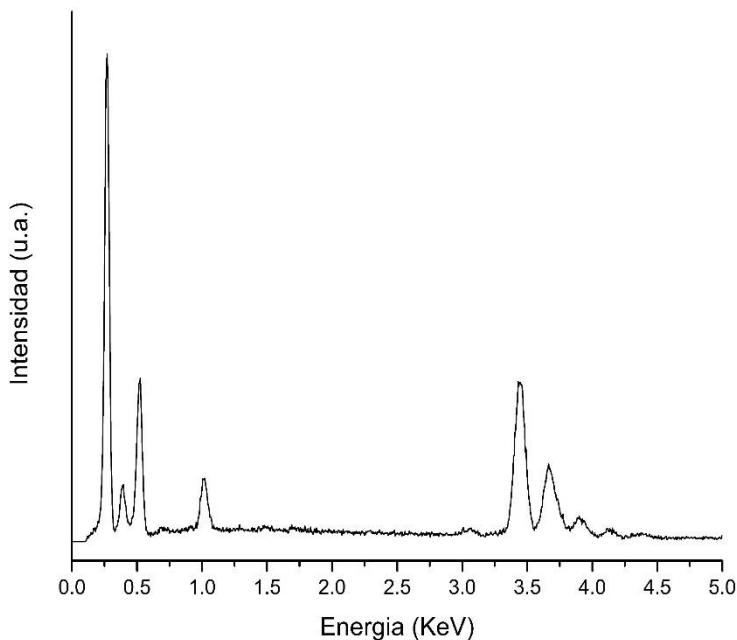


Figura 18. Espectro EDXS para la muestra NFC/ZnO/SnO₂.

La Figura 19 muestra los espectros Raman correspondientes a las NFC y los compósitos obtenidos. Para todos los espectros obtenidos se observa la banda G (1582 cm^{-1}) y la banda D (1352 cm^{-1}) para las NFC, los cuales se han reportado para todos los sistemas carbonáceos con sistemas con hibridación sp².^{67,68} Para la muestra NFC/ZnO se pueden observar el modo vibracional principal a los 427 cm^{-1} correspondiente al modo E₂(alto) y es característico para la wurtzita. Para la intensidad del ZnO a los 198 cm^{-1} se le atribuyen los modos vibracionales 2TA y 2E₂(bajo) y para la señal a los 320 cm^{-1} se le atribuye una combinación de los modos vibracionales E₂(alto) y E₂(bajo).⁶⁹ Para la muestra NFC/SnO₂ se observan intensidades Raman para los modos vibracionales A_{1g} (619 cm^{-1}) y B_{2g} (684 cm^{-1}). La señal Raman a los 765 cm^{-1} se atribuye a vacancias en la red del SnO₂ y al desorden en la red local, debido al

tamaño nanométrico del SnO_2 .⁷⁰ El espectro Raman para la muestra NFC/ZnO/SnO₂ posee las mismas intensidades Raman que las muestras NFC/ZnO y NFC/SnO₂, sin observarse algún en su posición o intensidad.

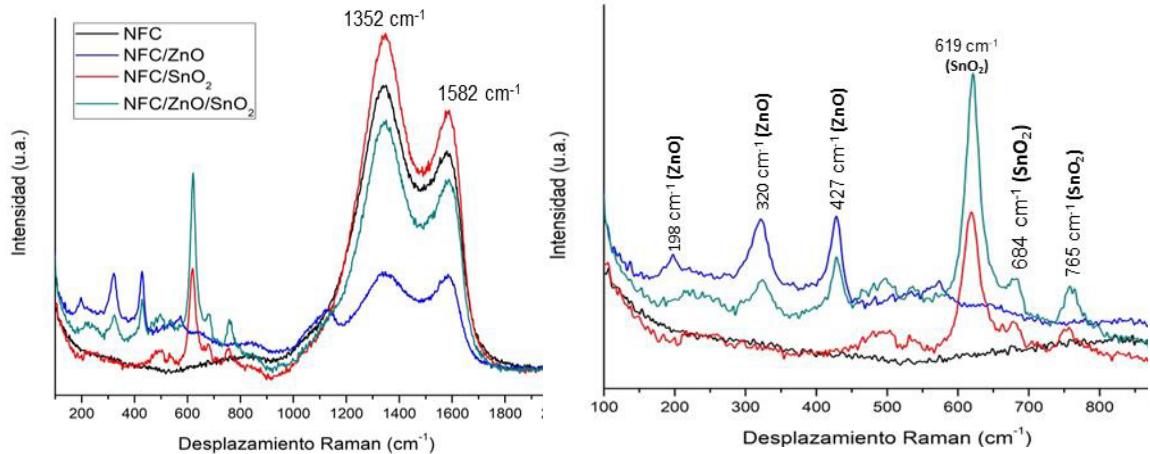


Figura 19. a) Espectro Raman para las diferentes muestras sintetizadas, b) Amplificación del espectro.

4.1.2 Caracterización cristalográfica

La Figura 20 muestra los patrones de difracción de rayos X en polvos para las NFC modificadas mediante el método hidrotermal. Los patrones de difracción obtenidos corresponden a las siguientes fichas cristalográficas:

- En todas las muestras se observa una intensidad de difracción característica para carbón grafítico a los 25.5° correspondiente al plano {002}.⁷¹
- PDF-00-001-1136, con reflexiones en los ángulos 2θ de 31.8°, 34.3°, 36.4°, 47.5°, 57.1°, 63.2°, los cuales corresponden a familias de planos de difracción {100}, {002}, {101}, {102}, {110}, {103} correspondientes al ZnO en su fase hexagonal.
- PDF-00-001-0657, con reflexiones en los ángulos 2θ de 26.6°, 33.9°, 38.0°, 52.2°, 54.9°, 58.3°, 62.2°, 64.6°, 66.2°, 71.4° y 79.0°, los cuales corresponden a familias de planos de difracción de {110}, {101}, {200}, {211}, {220}, {002}, {310}, {112}, {301}, {202} y {321}, la cual corresponde al SnO₂ en su fase tetragonal.

En base a los resultados obtenidos podemos determinar que el tratamiento hidrotermal es efectivo para lograr la modificación de las NFC con ZnO y el SnO₂. La formación de estos compósitos es posible ya que el método hidrotermal permite la disolución de especies insolubles en solventes acuosos debido a la temperatura y presión generados durante este proceso.⁷²

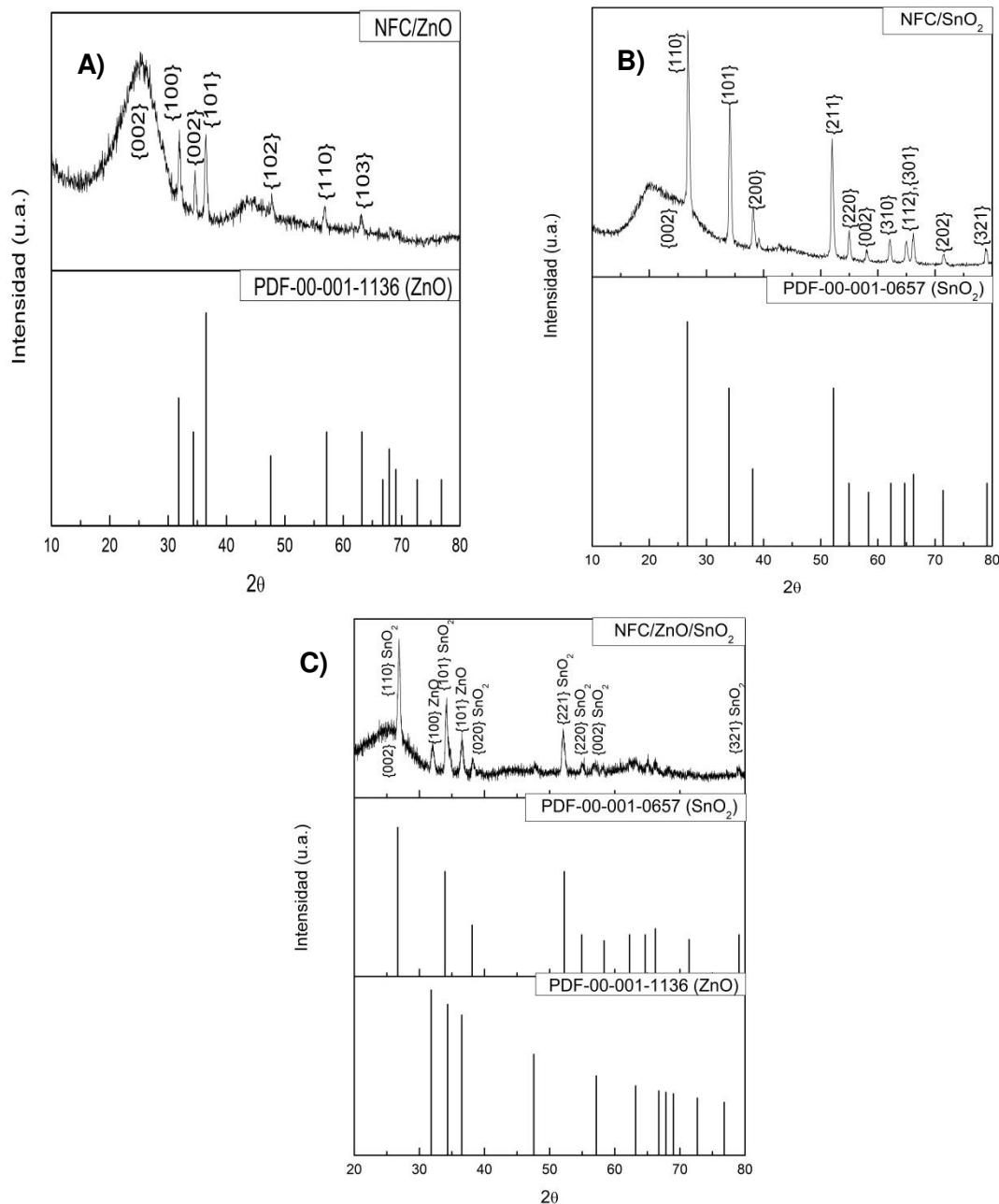


Figura 20. Patrones de difracción para las muestras a) NFC/ZnO, b) NFC/SnO₂ y c) NFC/ZnO/SnO₂, mostrando sus intensidades correspondientes a las fichas PDF-00-001-1136 y PDF-00-001-0657.

Uno de los mecanismos más aceptados por la comunidad científica que describen el crecimiento de materiales de interés sobre otro material utilizado como plantilla mediante la técnica hidrotermal describe el uso de reactivos semilla; los cuales suelen ser sales solubles que contienen los iones metálicos que se depositarán sobre la superficie del material, permitiendo que el material de interés crezca sobre la superficie del material.^{73,74} En este trabajo las especies semilla utilizadas fueron los mismos materiales de interés, esto con la finalidad de producir compósitos mediante una síntesis más verde.

En los resultados antes descritos se puede observar que la formación de compósitos hechos a base de NFC, SnO₂ y ZnO es posible mediante la técnica hidrotermal utilizando como especies semilla los mismos óxidos.

Las micrografías obtenidas para los compósitos muestran, de manera cualitativa, que la muestra NFC/SnO₂ posee una mayor cantidad de óxido y un menor tamaño de partícula que decora la superficie de las NFC en comparación con la muestra NFC/ZnO. Este comportamiento puede ser explicado en base al fundamento del método hidrotermal, el cual señala que la nucleación de especies sobre un material plantilla depende principalmente de la supersaturación de iones presentes al momento de cristalizar, independientemente del tipo de orientación cristalográfica que la plantilla presente⁷⁵; por lo tanto, la cantidad de óxido que es posible decorar sobre la superficie de las NFC depende de la cantidad de iones que puedan recristalizar sobre la superficie de las fibras, siendo el SnO₂ el material con mayor capacidad para lograr este proceso.

4.2 Caracterización electroquímica de los materiales obtenidos

4.2.1 Voltametría cíclica

Mediante esta técnica se determinó la ventana de potencial del material, utilizando un barrido de potencial desde -0.2 V a 0.8 V un electrolito soporte de K_2SO_4 0.5 M a pH neutro.

En la Figura 21 se presentan los voltamperogramas cíclicos a una velocidad de barrido de 25 mV/s de los materiales sintetizados. Para las muestras NFC/SnO_2 y NFC/ZnO/SnO_2 se puede observar que el comportamiento capacitivo es similar al de las NFC, sin embargo, se observa incremento en las corrientes de pico catódico para estos materiales. Por otro lado, la muestra NFC/ZnO presenta un comportamiento más capacitivo que las NFC sin decorar, lo cual puede ser atribuido a una menor área superficial ocasionado por el mayor tamaño de partícula que poseen las nanopartículas de ZnO . Sin embargo esta muestra posee la corriente de pico catódica más alta (-5 mV) comparado con los otros dos compósitos. Este cambio en la corriente de pico catódica se puede atribuir a un aumento en la evolución de oxígeno provocado por la presencia de los óxidos sobre las nanofibras de carbón las cuales aumentan el área de contacto del material, en el caso de las muestras NFC/SnO_2 y NFC/ZnO/SnO_2 , y la reactividad frente al electrolito para el caso de la muestra NFC/ZnO . Además se puede observar en todos los compósitos un mejor comportamiento difusivo que las NFC, lo cual puede ser ocasionado por una mayor área superficial debido a la presencia de los óxidos en la superficie de las fibras.

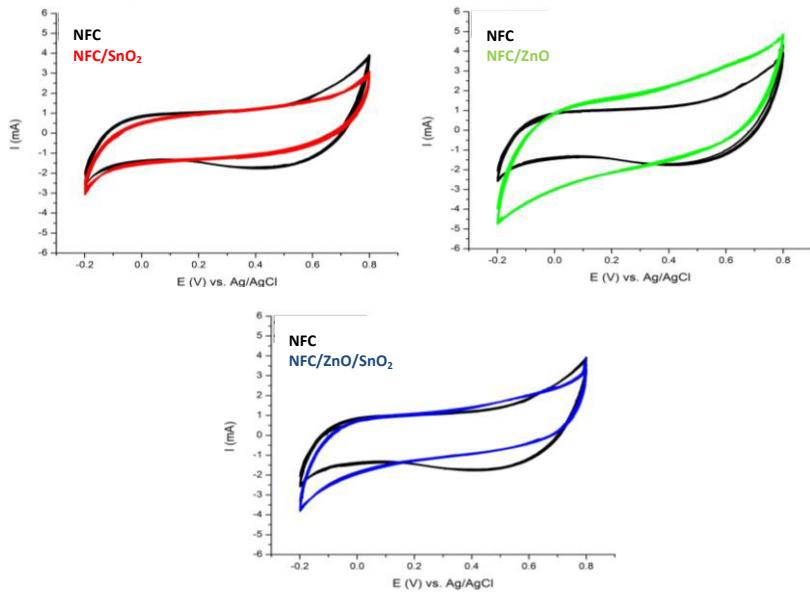


Figura 21. Voltamogramas cíclicos para los diferentes materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 25 mV/s. a) NFC y NFC/SnO₂, b) NFC y NFC/ZnO, c) NFC y NFC/ZnO/SnO₂.

4.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura 22 se presentan los gráficos de Nyquist para los materiales sintetizados. Se observa que las NFC/SnO₂ poseen un comportamiento más difusivo que los demás materiales, ya que su gráfico de Nyquist corresponde a una línea semirecta a 45° con respecto al eje Z'. Esta característica puede ser atribuida al menor tamaño de partícula que posee el SnO₂ en esta muestra tal como se discutió en las micrografías correspondientes.

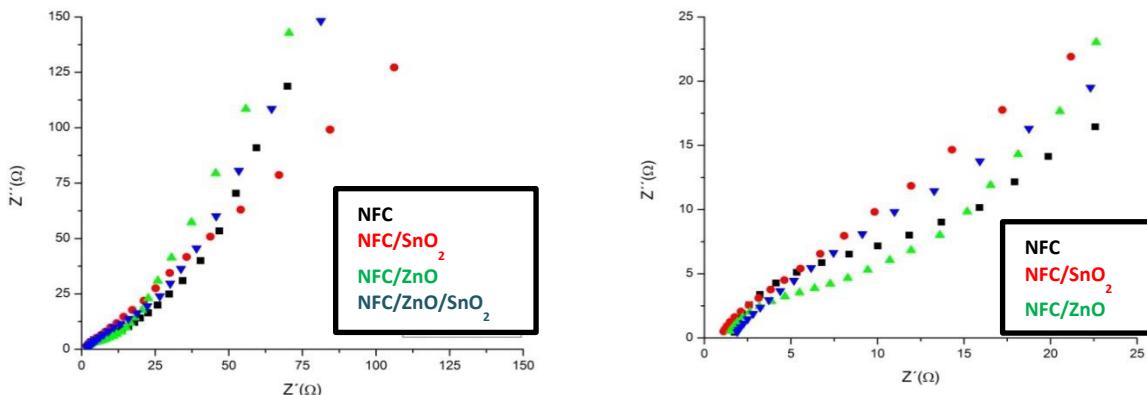


Figura 22. Diagramas de Nyquist de los compósitos obtenidos.

Para las muestras NFC, NFC/ZnO y NFC/ZnO/SnO₂ se puede describir un comportamiento electroquímico similar, ya que en sus diagramas se observa un semicírculo a altas frecuencias y un aumento de pendiente a bajas frecuencias, donde esto último indica procesos gobernados por difusión. La muestra NFC es la que presenta un semicírculo de mayor diámetro a altas frecuencias, por lo que se puede atribuir que este material es el que posee una mayor resistencia. El gráfico de Nyquist de la muestra NFC/ZnO posee una pendiente mayor en la región de baja frecuencia, lo cual es indicio de un comportamiento capacitivo del material.

4.2.3 Modelado de circuitos equivalentes

El modelado de circuitos equivalentes se utilizó para determinar el mecanismo por el cual se lleva a cabo el transporte de los portadores de carga en el material NFC/ZnO/SnO₂ y los elementos del circuito que impactan de manera directa sobre la impedancia. Para este análisis se propuso utilizar el circuito equivalente que se muestra en la Figura 23.

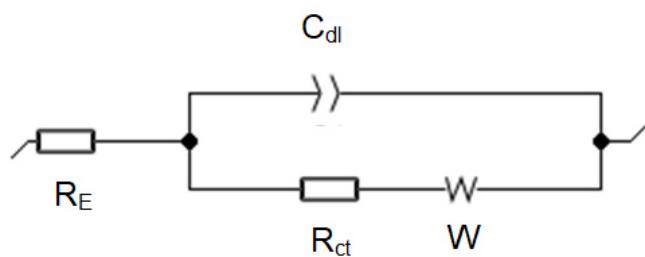


Figura 23. Circuito equivalente propuesto para analizar el comportamiento electroquímico de los materiales.

Para este circuito equivalente, descrito como $(R_E(C_{dl}(R_{ct}W)))$, el elemento de impedancia R_E representa la resistencia del material en contacto con el electrolito, C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa electroquímica y, en este estudio es representado como un pseudocapacitor, R_{ct} representa la resistencia a la transferencia de carga del material de interés y W representa la

impedancia de Warburg. Los resultados obtenidos de la simulación utilizando este circuito como base se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos para los elementos de impedancia para NFC y NFC/ZnO/SnO₂ con el circuito (RE(C_{dl}(R_{ct}W))).

Material	R _E (Ω)	C _{dl} (Fs ^(a-1))	a ₁	R _{ct} (Ω)	W (Ω/s ^{1/2})
NFC	1.303	5.98*10-4	0.932	11.6	41.74
NFC/SnO ₂ /ZnO	1.224	4.34*10 ⁻³	0.6582	8.30	45.94

Comparando las dos muestras podemos observar que el compósito NFC/ZnO/SnO₂ posee una menor resistencia frente a las especies activas del electrolito. Sin embargo, las especies electroactivas dentro del material presentan elementos de impedancia, mismos que se muestran en la tabla 1. Podemos observar que el elemento C_{dl} en las NFC poseen un comportamiento resistivo debido a que el valor de a es de 0.93, mientras que para las fibras decoradas a es 0.65, que representa una combinación capacitiva y resistiva ante la capacitancia de la doble capa electroquímica. Para las NFC decoradas, el elemento R_{ct} tiene un valor de 8.3 Ω y el elemento W es de 45.9, estos valores son menores y mayores que los de las NFC sin decorar respectivamente. Lo anterior confirma que la presencia de ZnO y SnO₂ favorece la transferencia de los portadores de carga en el material, mejora importante para el propósito de aplicación del nuevo compósito NFC/ZnO/SnO₂.

4.2.4 Evaluación de las RRO

La Figura 24 muestra los voltamogramas obtenidos para las muestras NFC y NFC/ZnO/SnO₂. La literatura reporta que las RRO para el medio utilizado se lleva a cabo alrededor de los -0.3 V.⁷⁶ En la figura se aprecia que a este voltaje la muestra NFC/ZnO/SnO₂ presenta un pico de reducción mayor que para las NFC sin modificar. Además, se observa que el voltamograma para el compósito tiene un comportamiento menos capacitivo, lo cual concuerda con los resultados electroquímicos de espectroscopía de impedancia antes

discutidos. Por lo tanto la presencia de los óxidos en las NFC provocan una mayor tasa de reacciones del oxígeno en la superficie del material a los -0.3 V, ya que se combinan las propiedades conductoras de las NFC y la capacidad de catalizar RRO por parte de los óxidos.

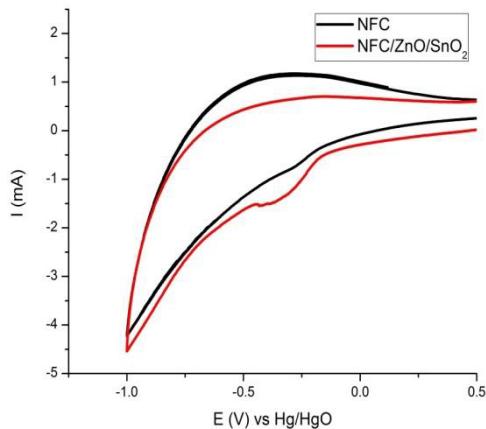


Figura 24. Voltamogramas cíclicos para las muestras NFC y NFC/ZnO/SnO₂ a una velocidad de barrido de 10 mV/s utilizando un electrolito de KOH 1 M.

4.3 Desempeño del material como cátodo en una celda de combustible microbiana

La Figura 25 muestra la arquitectura de las CCM construidas en el laboratorio, utilizando como cátodo los diferentes materiales sintetizados.



Figura 25. Celda de combustible microbiana con cátodo de aire fabricada para este proyecto.

A fin de determinar la potencia máxima de las CCM construidas se monitoreó el voltaje de salida para cada una de las celdas hasta que este fue constante. Una vez alcanzado este voltaje las celdas se caracterizaron por medio de la técnica LSV.

La Figura 26 muestra la curva densidad de potencia vs densidad de corriente obtenida para las celdas a los 5 días de haber colocado las aguas sanitarias en la cámara anódica.

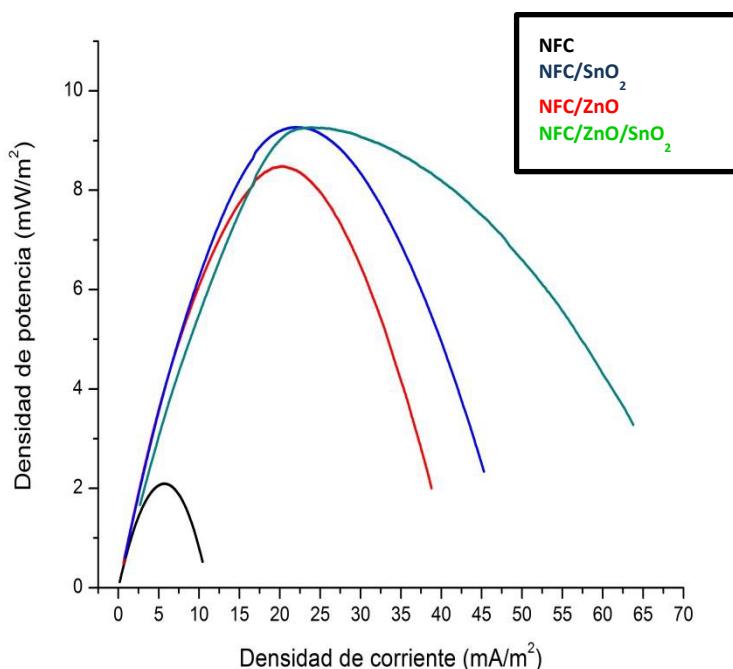


Figura 26. Curva densidad de potencia vs densidad de corriente para las diferentes CCM construidas.

La Figura 27a muestra las curvas de polarización obtenidas para las diferentes CCM construidas con los materiales sintetizados, en la cual se observa que todas las curvas poseen un comportamiento lineal. Las curvas de polarización suelen estar divididas en tres regiones características (Figura 27b): (i) iniciando desde el potencial de circuito abierto a corriente cero existe una caída en voltaje en donde los sobrepotenciales por activación (η_{act}) son dominantes, (ii) luego se observa que el voltaje cae de manera lineal con respecto a la corriente y es en esta región donde los sobrepotenciales óhmicos

(η_{ohm}) son dominantes y por último (iii) existe una caída rápida de voltaje con respecto a la corriente, lo cual se atribuye a sobrepotenciales por transporte de masa (η_{conc}) ⁷⁷. Sin embargo se ha comprobado que las curvas de polarización obtenidas para CCM se comportan de manera lineal, debido al solapamiento de estas tres regiones por una alta resistencia interna de la celda.⁷

Además, se demostró que la resistencia interna para una CCM se puede calcular mediante la obtención de la pendiente de la curva de polarización lineal obtenida utilizando la Ecuación 12:

$$R_{\text{int}} = -\frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (12)$$

Donde R_{int} corresponde a la resistencia interna de la celda, ΔE corresponde a la diferencia de voltajes y ΔI corresponde a la diferencia de corrientes en la recta obtenida.

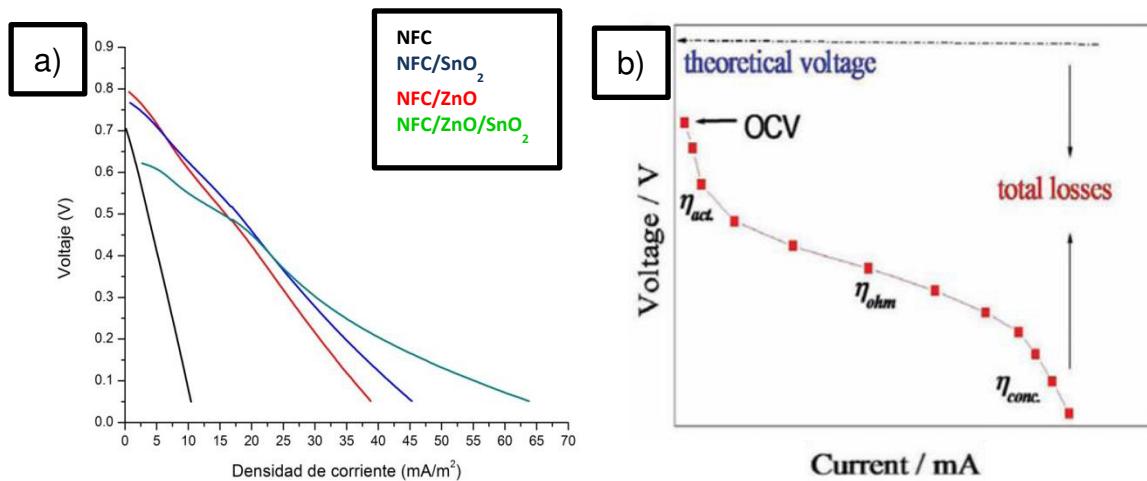


Figura 27. a) Curvas de polarización obtenidas para las diferentes CCM construidas. b) Curva de polarización ideal.⁷⁷

La Tabla 2 muestra los valores de densidad de potencia y corriente máximas, los voltajes a la potencia máxima y las R_{int} calculadas para las diferentes celdas. Se puede observar que la CCM construida con la muestra NFC/ZnO/SnO₂ posee el mejor desempeño de celda, con una densidad de potencia con 9.26 mW/m², una densidad de corriente de 24 mA/m² y una R_{int} de 25.57 kΩ.

Tabla 2. Listado de densidad de corriente, potencia y voltaje máximos para las CCM construidas con los diferentes compósitos sintetizados.

CCM	Densidad de potencia (mW/m ²)	Densidad de corriente (mA/m ²)	Voltaje a la potencia máxima (V)	R interna (kΩ)
NFC	2.09	5.57	0.33	161.28
NFC/ZnO	8.48	20.46	0.41	49.34
NFC/SnO ₂	9.26	21.84	0.42	41.96
NFC/ZnO/SnO ₂	9.26	24	0.38	25.57

La densidad de potencia de salida es un parámetro que depende de la densidad de corriente y el voltaje de celda. Este parámetro está relacionado con la cantidad de energía eléctrica que puede producir una celda y depende directamente de la R_{int} de la misma.

Como se aprecia en la Tabla 2, las densidades de corriente obtenidas son mayores para las celdas que utilizan los compósitos. Estos valores siguen una tendencia similar a los valores de la R_{int} calculadas de las curvas de polarización.

La R_{int} está compuesta por la sumatoria de diferentes resistencias, las cuales son: los sobrepotenciales por activación de transferencia de carga, sobrepotenciales óhmicas y por transferencia de masa. Como se mencionó anteriormente, las curvas de densidad de corriente poseen estas tres regiones características: la región de pérdida por activación que depende de la naturaleza de los electrodos, catalizadores, actividades de los reactivos, entre

otros; las pérdidas óhmicas que dependen de todos los materiales utilizados en la construcción de la celda; y las pérdidas por transporte de masa.⁷⁸ La Tabla 2 muestra que los valores de densidad de corriente máxima para las celdas construidas con los compósitos son mayores que para la celda construida con NFC, debido a una menor R_{int} . Ya que las CCM construidas en este trabajo eran idénticas, exceptuando en el material utilizado como cátodo, podemos atribuir que la R_{int} de las celdas se modifican debido a una disminución en las pérdidas por activación.

Podemos apreciar en la misma Tabla 2 que el compósito NFC/ZnO/SnO₂ posee la mayor densidad de corriente. Este comportamiento lo podemos atribuir a una mejor conductividad del material, ya que este posee la menor resistencia interna, y a un aumento en las tasas de RRO en su superficie, como se observó en la Figura 24.

Tomando como base lo anterior y considerando que las celdas microbianas construidas en este trabajo solo difieren en la composición del cátodo, podemos atribuir este aumento a una mayor taza de RRO en la superficie del cátodo.

Tabla 3. Listado de algunas CCM con cátodo de aire reportadas en la literatura.⁷⁹

Ánodo	Anolito	Cátodo	Catolito	Membrana	Densidad de potencia (mW/m ²)
Velo de carbón	Triptona	Velo de carbón	Aire	Cerámica	6.62×10^{-3}
Velo de carbón	Triptona	Velo de carbón	Aire	Terracota	7.22×10^{-3}
Velo de carbón	Orina	Pintura conductora	Aire	Alumina	2.06
Velo de carbón	Orina	Pintura conductora	Aire	Barro	5.43
Velo de carbón	Orina	Pintura conductora	Aire	Mullita	3.94

La Tabla 3 presenta algunos resultados de CCM de una sola cámara y cátodo de aire reportadas en la literatura. Debido a que la eficiencia de una CCM depende de una gran cantidad de factores, es común en la literatura encontrar grupos de investigación que utilizan el método de iteración para determinar el impacto de un factor en CCM, provocando que existan gran cantidad de resultados que no pueden ser comparados entre sí, debido a las grandes diferencias que existen entre estos. Sin embargo, si tomamos en cuenta solo los materiales utilizados como cátodos, ánodos, membranas y anolitos, al comparar estos materiales contra los utilizados en este trabajo podemos concluir que los materiales utilizados presentan la ventaja de poseer un mejor desempeño al momento de ser utilizados en una CCM y que muchos de ellos poseen mayor disponibilidad que los que se presentan en esta referencia.

Por todo lo anterior, podemos concluir que la modificación de las NFC utilizando ZnO y SnO₂ favorece las RRO, al observar un mejor desempeño de CCM en el que se utilizó.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar las nanofibras de carbón por el método electrospinning seguidas de un tratamiento térmico.

Se obtuvieron los compósitos NFC/ZnO, NFC/SnO₂ y NFC/ZnO/SnO₂ por medio de la técnica hidrotermal.

El tamaño de partícula en el decorado de las NFC disminuye cuando se utiliza el sistema NFC-SnO₂.

La presencia de ZnO y SnO₂ modifican las propiedades electroquímicas de las NFC.

Fue posible la fabricación de celdas de combustible microbiana de una sola cámara y cátodo de aire, ánodo de fielto de grafito, membrana de celulosa y un agua residual doméstica como electrolito.

El uso de las NFC/ZnO/SnO₂ como cátodo de aire disminuye la resistencia interna de las celdas de combustible microbianas.

Es posible que la densidad de potencia de las celdas de combustible microbianas aumente debido a la mayor tasa de reacciones de reducción de oxígeno llevadas a cabo por el compósito NFC/ZnO/SnO₂.

El compósito NFC/ZnO/SnO₂ posee el mejor desempeño cuando es utilizado como cátodo en CCM.

REFERENCIAS

-
- ¹ Beatriz Olivera (2008). El primer paso para la eficiencia energética en México. México, D.F. Greenpeace.
- ² Rafael Alexandri et al. (2014). Prospectiva del sector eléctrico 2014-2028. México, D.F. Secretaría de Energía.
- ³ Rodríguez Valera F J, Solorza Feria O y Hernández Pacheco E. (2010). Cekdas de Combustible (pp. 1-4). Carolina del sur, USA: Sociedad Mexicana del Hidrógeno.
- ⁴ Rahimnejad M, Adhami A, Darvari S, Zirepour A, Oh A (2015) Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review. *Alexandria Engineering Journal*, 54, 745–756. DOI:10.1016/j.aej.2015.03.031.
- ⁵ Hernández-Fernández F, Pérez A, Salar-García M, Ortiz-Martínez V, Lozano-Blanco L, Godínez C, Tomás-Alonso F, Quesada-Medina J. (2015) Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Process. Technol.*, 138: 284-297. DOI:/10.1016/j.fuproc.2015.05.022.
- ⁶ Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Consulta: 13 de Enero de 2016. <http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>
- ⁷ Logan B, Hamelers B, Rozendal R, Schroder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W y Rabaey K. (2006) Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environ. Sci. Technol.* 40: 5181-5192 DOI: 10.1021/es0605016
- ⁸ Pant D, Bogaert V G, Diels L y Vanbroekhoven K. (2010) A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresour. Technol.* 101; 1533-1543. DOI:10.1016/j.biortech.2009.10.017.
- ⁹ Abrevaya X, Sacco N, Bonetto M, Hilding-Ochlussn A y Cortón E. (2015) Analytical applications of microbial fuel cells. Part I: Biochemical oxygen demand. *Biosens. Bioelectron.* 63: 580-590 DOI: 10.1016/j.bios.2014.04.034.
- ¹⁰ Zhou M, Chi M, Luo J, He H y Jin T. (2011) An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *J. Power Sources.* 196; 4427-4435. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.012.

-
- ¹¹ Gajda I, Stinchcombe A, Greenman J, Melhuish C y Ieropoulos I. (2015) Ceramic MFCs with internal cathode producing sufficient power for practical applications. *Int. J. Hydrogen Energy.* 40; 14627-14631. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.039.
- ¹² Antonili E (2015) Composite materials for polymer electrolyte membrane microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 69: 54–70 DOI:10.1016/j.bios.2015.02.013
- ¹³ Santoro C, Artyushkova K, Gajda I, Babanova S, Serov A, Atanassov P, Greenman J, Colombo A, Trasatti S, Ieropoulos I y Cristiani P. (2015) Cathode materials for ceramic based microbial fuel cells (MFCs). *Int. J. Hydrogen Energy.* 40; 14706-14715. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.054.
- ¹⁴ Song H, Zhu Y y Li J (2015) Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells-a mini review. *Arabian J. Chem.* DOI: 10.1016/j.arabjc.2015.01.008.
- ¹⁵ Chou H, Lee H, Lee C, Tai N y Chang H. (2014) Highly durable anodes of microbial fuel cells using a reduced graphene oxide/carbon nanotube-coated scaffold. *Bioresour. Technol.* 169; 532–536 DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.027
- ¹⁶ Liu X, Wu W y Gu Z (2015) Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) promotes direct electron transfer at the interface between *Shewanella loihica* and the anode in a microbial fuel cell. *J. Power Sources,* 277;110-115 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.129
- ¹⁷ Li B, Zhou J, Zhou X, Wang X, Li B, Santoro C, Grattieri M, Babanova S, Artyushkova K, Atanassov P y Schuler A.(2014) Surface modification of microbial fuel cells anodes: Approaches to practical design. *Electrochim. Acta.* 134: 116-126 DOI:10.1016/j.electacta.2014.04.136
- ¹⁸ Ghasemi M, Daud W, Hassan S; Oh S, Ismail M, Rahimnejad M, Jahim J. (2013) Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: a comprehensive review. *J. Alloys Compd.* 580: 245–255 DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.05.094
- ¹⁹ He C, Mu X, Yang H, Wang Y, Mu Y, Yu H (2015) Electron acceptors for energy generation in microbial fuel cells fed with wastewaters: a mini-review. *Chemosphere.*, 140: 12–17 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.059

-
- ²⁰ Ge B, Li K, Fu Z, Pu L y Zhang Xi (2015) The addition of ortho-hexagon nano spinel Co_3O_4 to improve the performance of activated carbon air cathode microbial fuel cell. *Biorecomposour. Technol.* 195; 180–187 DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.054
- ²¹ Liu Z, Li K, Zhang X, Ge B, Pu L. (2015) Influence of different morphology of three-dimensional Cu_xO with mixed facets modified air–cathodes on microbial fuel cell. *Bioresour. Technol.* 195; 154–161 DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.077
- ²² Zhang P, Li K y Liu X (2014) Carnation-like MnO_2 modified activated carbon air cathode improve power generation in microbial fuel cells. *J. Power Sources.* 264; 248-253 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.098
- ²³ Pu L, Li K, Chen Z, Zhang P, Zhang Xi y Fu Z. (2014) Silver electrodeposition on the activated carbon air cathode for performance improvement in microbial fuel cells. *J. Power Sources.* 268; 476-481 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.071
- ²⁴ Özgür Ü, Alivov Y, Liu C, Teke A, Reshchikov M, Doğan S, Avrutin V, Cho S y Morkoç H.(2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Br. J. Appl. Phys.* 98; 04130 DOI: /10.1063/1.1992666
- ²⁵ Schmidt-Mende L y MacManus-Driscoll J. (2007) ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today.*, 10; 40-48 ISSN:1369 7021
- ²⁶ Li F, Zhao J, Hu T y Chen Y.(2014) Inverted polymer solar cells with a low-temperature ramp annealed sol–gel derived aluminum-doped ZnO nano-ridge film as a cathode buffer layer. *Chem. Phys. Lett.*, 592; 96–102 DOI: 10.1016/j.cplett.2013.12.024
- ²⁷ Li Q, Cheng K, Weng W, Du P y Han G.(2013) Synthesis, characterization and electrochemical behavior of Sb-doped ZnO microsphere film. *Thin Solid Films.*, 544; 466–47 DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.077
- ²⁸ Albo J Sáezb A, Solla-Gullón J, Montielb V y Irabienc A.(2015) Production of methanol from CO_2 electroreduction at Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ -based electrodes in

aqueous solution. *Appl. Catal., B*, 176–177; 709–717 DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.04.055

²⁹ Reddy M, Cherian C, Ramanathan K, Wei K, Wen T, Haoa T, Adamsc S, Loh K y Chowdari B.(2014) Molten synthesis of ZnO.Fe₃O₄ and Fe₂O₃ and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta*, 118; 75–80 DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.125

³⁰ Pilbáth Z y Sziráki L. (2008) The electrochemical reduction of oxygen on zinc corrosion films in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 53; 3218–3230 DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.056

³¹ Kong J, Ruia Z, Jia H y Tong Y.(2015) Facile synthesis of ZnO/SnO₂ hetero nanotubes with enhanced electrocatalytic property. *Catal. Today*. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.04.011

³² Li J, Hou X y Cao Q.(2014) Effect of Zn/Sn ratio on structure and properties of ZnO–SnO₂ nanocomposite films. *J. Alloys Compd.* 611: 219-224 DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.05.124

³³ Zhang Z, Yang Z, Wanga R, Feng Z, Xie X y Liaoc Q.(2014) Electrochemical performance of ZnO/SnO₂ composites as anode materials for Zn/Ni secondary batteries. *Electrochim. Acta*, 134; 287–292 DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.127

³⁴ Tian X, Zhao N, Song Y, Wang K, Xu D, Li X, Guo Q, Liu L (2015) Synthesis of nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers with superior performance as efficient supercapacitor electrodes in alkaline solution. *Electrochim. Acta*. 185; 40-51 DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.096

³⁵ Ongun M, Ertekin K, Gocmenturk M, Ergun Y y Suslu A (2012) Copper ion sensing with fluorescent electrospun nanofibers. *Spectrochim. Acta, Part A*. 90; 177-185 DOI: 10.1016/j.saa.2012.01.042

³⁶ Zhu J, Zhang G, Gu S y Lu B.(2014) SnO₂ nanorods on ZnO nanofibers: a new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning as anode material for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.*, 150; 308–313

³⁷ Yan S, Ma S, Xu X, Li W, Luo J, Jin W, Wang T, Jiang X, Lu Y y Song H.(2015) Preparation of SnO₂–ZnO hetero-nanofibers and their application in acetone sensing performance. *Mater. Lett.*, 159; 447–450 DOI: 10.1016/j.matlet.2015.07.051

³⁸ Xu K, Liu C, Fang X, Wu X y Liu J (2016) Structural and room temperature ferromagnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles via low-temperature hydrothermal method. *Physica B*. DOI: 10.1016/j.physb.2016.07.017.

³⁹ Mohammad E, Zabihullah Z y Kourosh M. (2017) 40% efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis. *Physica E*. 87; 199-204. DOI: 10.1016/j.physe.2016.08.023.

⁴⁰ Guo Y, Lin S, Li X y Liu Y (2016) Amino acids assisted hydrothermal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities. *Appl. Surf. Sci.* 384; 83-91 DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.036.

⁴¹ Wang Y, Yang Y, Xi, Xi L, Zhang X, Jia M, Xu H y Wu H. (2016) A simple hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microspheres and their improved photocatalytic activity. *Materials Letters*. 180; 55-58 DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.107

⁴² Shaik D, Rosaiah P y Hussain O. (2016) Supercapacitive properties of Mn₃O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Mater. Today.. Proc.* 3; 64-73. DOI:10.1016/j.matpr.2016.01.122.

⁴³ José Luis Mesa. Síntesis Hidrotermal. Consultado 7 de Mayo de 2015. www.joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf.

⁴⁴ Liu N, Chen Z, Zhang J y Schwank J. (2014) A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catal. Today.* 225; 34-51. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.090.

⁴⁵ Universidad Autónoma de Madrid. Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo. Consulta: 22 de Junio de 2016. https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242666560589/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Microscopia_Electronica_de_Barrido_de_Emission_de_Campo.htm

-
- ⁴⁶ Inkson B. K. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. En Huebschen G., Altpeter I., Tschuncky R. y Herrmann H. G., Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods (pp. 17-39). Elsevier Ltd.
- ⁴⁷ Williams D. B. y Carter, C. B. (2009). Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science (pp. 55-56). New York, USA: Springer.
- ⁴⁸ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Laboratorio de rayos X. Consulta: 21 de Junio de 2016. <http://mty.cimav.edu.mx/xray>
- ⁴⁹ CSCI. Deducción e interpretación informal de la ley de Bragg. Consulta: 22 de Junio de 2016. http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html.
- ⁵⁰ J. Epp (2016) X-ray diffraction (XDR) techniques for material characterization. En Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods
- ⁵¹ Bumbrah S. G. y Sharma M. R. (2016) Raman spectroscopy- Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. Egyptian journal of Forensic Sciences. 6; 209-215. DOI 10.1016/j.ejfs.2015.06.001.
- ⁵² Brett A C. y Oliveira Brett A. (1994) Electroquímica, Principios, Métodos y Aplicaciones (pp. 174-176) Coimbra, Portugal: Oxford University Press.
- ⁵³ Baeza Reyes A. y García Mendoza A. (2011) Principios de electroquímica analítica. (pp. 61-64) Ciudad de México, México: Colección de documentos de apoyo.
- ⁵⁴ Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Consulta: 7 de Mayo de 2015. <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- ⁵⁵ Kannan M V y Gnana kumar G. (2016) Current status, key challenge and its solutions in the design and development of graphene based ORR catalysts for the microbial fuel cell applications. Biosens. Bioelectron. 77; 1208-1220. DOI: 10.1016/j.bios.2015.10.018.
- ⁵⁶ Brocato S, Serov A y Atanassov P. (2013) pH dependence of catalytic activity for ORR of the non-PGM catalyst derived from heat-treated Fe-phenanthroline. Electrochim. Acta. 87; 361-365. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.09.053.
- ⁵⁷ Gajda I, Greenman J, Melhuish C, Santoro C, Li B, Ieropoulos P I. (2014) Water formation at the cathode and sodium recovery using Microbial Fuel Cells

(MFCs). *Sustainable Energy Technol. Assess.* 7: 187-194. DOI: 10.1016/j.seta.2014.05.001.

⁵⁸ Touach N, Ortiz-Martínez V, Salar-García M, Benzaouak A, Hernández-Fernández F, de los Ríos A, Labjar N, Louki S, Mahi M, Lotfi E. (2016) Influence of the preparation method of MnO₂-based cathodes on the performance of single-chamber MFCs using wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 171: 174-181. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.07.031.

⁵⁹ García-Gómez, N. (2013) Desarrollo de redes compuestas por nanofibras deiales electrohiadas de TiO₂ y carbón, con potencial aplicación en una celda de combustible microbiana (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.

⁶⁰ Li Q, Cheng K, Weng W, Du P y Han G. (2013) Synthesis, characterization and electrochemical behavior of Sb-doped ZnO microsphere film. *Thin solid Films.* 544; 466-471. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.077

⁶¹ Gritsenko L V, Abdullin Kh A, Gabdullin M T, Kalkozova Zh K, Kumekov S E, Mukash Zh O, Sazonov A Yu, Terukov E I. (2016) Effect of termal annealing on properties of polycrystalline ZnO thin films. *J. Cryst. Growth*. Artículo impreso. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.07.026.

⁶² Zhang G, Luo H, Li H, Wang L, Han B, Zhang H, Li Y, Chang Z, Kuang Y y Sun X. (2016) ZnO-promoted dichlorination for hierarchically nanoporous carbon as superior oxygen reduction electrocatalyst. *Nano Energy.* 26; 241-247. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.05.029.

⁶³ Ferrero G A, Fuentes A B, Sevilla M y Titirici M M. (2016) Efficient metal-free N-doped mesoporous carbón catalysts for ORR by a template-fre approach. *Carbon.* 106;179-187. DOI 10.1016/j.carbon.2016.04.080.

⁶⁴ González-Guerrero M J, del Campo F J, Esquivel J P, Leech D, Sabaté N. (2017) Paper-based microfluidic biofuel cell operating under glucose concentrations within physiological range. *Biosens. Bioelectron.* 90: 475-480. DOI: 10.1016/j.bios.2016.09.062.

⁶⁵ Yetisen A K, Akram M S y Lowe C R. (2013) Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices. *Lab Chip.* 13: 2210-2251. DOI: 10.1039/c3lc50169h.

⁶⁶ Rahaman M S, Ismail A F y Mustafa A. (2007) A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* 92: 1421-1432. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023.

-
- ⁶⁷ Solopova N A, Dubrovinskaia N y Dubrovinsky L. (2013) Raman spectroscopy of glassy carbon up to 60 GPa. *Appl. Phys. Lett.* 102; 121909. DOI:10.1063/1.4798660.
- ⁶⁸ Jerng S K, Yu D S, Lee J H, Kim C, Yoon S y Chun S H. (2011) Graphitic carbon growth on crystalline and amorphous oxide substrates using molecular beam epitaxy. *Nanoscale Res. Lett.* 6; 565. DOI: 10.1186/1556-276X-6-565.
- ⁶⁹ Vinod R, Bushiri M J, Achary S R y Muñoz-Sanjosé V. (2015) Quenching and blue shift of UV emission intensity of hydrothermally grown ZnO:Mn nanorods. *Mater. Sci. Eng., B.* 191; 1-6. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.10.004 0921-5107.
- ⁷⁰ Shi L, Xu Y y Li Q. (2010) Controlled fabrication of SnO₂ arrays of well-aligned nanotubes and nanowires. *Nanoscale.* 2; 2104-2108. DOI: 10.1039/c0nr00279h.
- ⁷¹ Shenderova O A, Vlasov I I, Turner S, Van Tendeloo G, Orlinskii S B, Shiryaev A A, Khomich A A, Sulyanov S N, Jelezko F y Wrachtrup J. (2011) Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock-wave-assisted synthesis. *J. Phys. Chem. C.* 115; 14014-14024. DOI: dx.doi.org/10.1021/jp202057q.
- ⁷² Li J, Wu Q y Wu J. (2015) Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal methods. *Handbook of Nanoparticles.* DOI: 10.1007/978-3-319-13188-7_17-1.
- ⁷³ Demes T, Ternon C, Morisot F, Riassetto D, Legallais M, Roussel H y Langlet M. (2017) Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires. *Appl. Surf. Sci. Manuscrito aceptado.* DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.086.
- ⁷⁴ Lv Y, Zhang Z, Yan J, Zhao W, Zhai C y Liu J. (2017) Growth mechanism and photoluminescence property of hydrothermal oriented ZnO nanostructures evolving from nanorods to nanoplates. *J. Alloys Compd.* 718; 161-169. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.075.
- ⁷⁵ Hassanpour A, Bogdan N, Capobianco J y Bianucci P. (2017) Hydrothernak selective growth of low aspect ratio isolated ZnO nanorods. *Mater. Des.* 119: 464-469. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.01.089.
- ⁷⁶ Taylor R J y Humffray A A. (1975) Electrochemical studies on glassy carbon electrodes II. Oxygen reduction in solutions of high ph (ph > 10). *J. Electroanal. Chem.* 64; 63-84. DOI: 10.1016/S0022-0728(75)80278-6.
- ⁷⁷ Zhao F, Slade R C T y Varcoe R J. (2009) Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. *Chem. Soc. Rev.* 38; 1926–1939. DOI: 10.1039/B819866G

⁷⁸ Karra U, Manickam S, McCutcheon J, Patel N y Li B. (2013) Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofiber (ACNF) microbial fuel cell (MFCs). *Int. J. Hydrogen Energy.* 38; 1588-1597. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.005.

⁷⁹ Yousefi V, Mohebbi-Khori D y Samimi A (2017) Ceramic-based microbial fuel cells (MFCs): A review. *Int. J. Hydrogen Energy.* 42; 1672-1690. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.054.

ANEXOS

ANEXO A

CARACTERIZACIÓN POR DQO DEL ELECTROLITO UTILIZADO EN LA CCM

Tabla de análisis por DQO realizadas al inicio y a los 30 días de prueba para las CCM construidas.

Muestra	DOQ Inicio	DQO Final
Blanco	1151 mgO ₂ /L	9800 mgO ₂ /L
NFC	808 mgO ₂ /L	28950 mgO ₂ /L
NFC/ZnO	1111 mgO ₂ /L	19025 mgO ₂ /L
MFC/SnO ₂	1055 mgO ₂ /L	15725 mgO ₂ /L
MFC/ZnO/SnO ₂	1495 mgO ₂ /L	28350 mgO ₂ /L

Estos análisis por DQO obtenidos presentan un comportamiento no ideal, ya que se esperaría que la materia orgánica agregada fuese convertida en CO₂, electrones y protones. Sin embargo, debido a que en este proyecto se utilizó agua residual, se observó que la turbidez de la cámara anódica incrementó, lo cual indica que parte de la materia orgánica agregada pudo haber sido aprovechada por los microorganismos para reproducirse, lo cual explica la alta demanda química de oxígeno al final de las pruebas realizadas.