

**OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LA
CASCARILLA DE CACAO PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN
SUPERCAPACITORES**

**CARBONACEOUS MATERIALS FROM COCOA HUSK AS ELECTRODES FOR
SUPERCAPACITORS**

LILIAN DANIELA RAMÍREZ VALENCIA

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

Facultad de ciencias e ingeniería

Ingeniería Química

Bogotá

2018

**OBTENCIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS A PARTIR DE LA
CASCARILLA DE CACAO PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN
SUPERCAPACITORES**

**CARBONACEOUS MATERIALS FROM COCOA HUSK AS ELECTRODES FOR
SUPERCAPACITORS**

LILIAN DANIELA RAMÍREZ VALENCIA

Artículo formación para la investigación

Directores

Laura Rosa Conde Rivera

Franz Edwin López Suarez

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano

Facultad de ciencias e ingeniería

Ingeniería Química

Bogotá

2018

Nota de aceptación

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá, 10 de agosto del 2018

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por permitir el desarrollo de este proyecto investigativo, a mis directores Laura Rosa Conde Rivera y Franz Edwin López Suárez por su apoyo incondicional y todas sus enseñanzas y al grupo de investigación materiales carbonosos y medio ambiente en la Universidad de Alicante-España dirigido por Agustín Bueno López por su hospitalidad y colaboración durante el proceso.

CONTENIDO

pág
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
1. METODOLOGÍA	
1.1 Obtención de materiales carbonosos	15
1.2 Caracterización físico-química de los carbones activados	16
1.3 Preparación de electrodos y caracterización electroquímica	18
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
2.1 Rendimiento, caracterización análisis próximo	19
2.2 Caracterización estructural	21
2.3 Caracterización química superficial	28
2.4 Caracterización electroquímica	32
3. CONCLUSIONES	37
4. RECOMENDACIONES	38
5. REFERENCIAS	39

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Características de los materiales carbonosos obtenidos por activación KOH.....	12
Tabla 2. Diseño experimental para la obtención de materiales carbonosos a partir de la cascarilla de cacao.....	16
Tabla 3. Análisis próximo, rendimiento de la carbonización.	19
Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras	23
Tabla 5. Comparación rendimientos y áreas específicas de varios materiales.....	25
Tabla 6. Relación de intensidad de la banda D y la banda G.....	27
Tabla 7. Cuantificación de CO Y CO ₂ y grupos funcionales presentes en las muestras	30
Tabla 8. Análisis XPS de los carbones activos	31
Tabla 9. Concentración superficial relativa de los tipos de enlace del espectro O1s	32
Tabla 10. Resultado capacitancias de carbones activos usados en supercondensadores.....	37

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. (a) Estructura de un supercapacitor (Adaptada de (Pandolfo & Hollenkamp, 2006)), (b) Adsorción de cargas en la doble capa, (c) pseudocapacitancia, reacciones redox (Nian & Teng, 2003).....	11
Figura 2. Temperaturas de descomposición de los grupos superficiales en el carbón encontradas en literatura (Adaptada de (Figueiredo et al., 1999).....	17
Figura 3. Isotermas de adsorción de nitrógeno tipo I materiales microporosos.....	22
Figura 4. Isotermas de adsorción normalizadas	23
Figura 5. Distribución de poro (DFT) de las muestras CC-800-1, CC-650-5, CC-800-3.....	26
Figura 6. Espectros Raman normalizados de los materiales carbonosos obtenidos por activación con KOH.....	27
Figura 7. a. Perfil evolución del CO, b. Perfil evolución del CO ₂	28
Figura 8. Deconvolución Gaussiana muestras CC-650, perfil de CO ₂	29
Figura 9. Deconvolución espectros O1s a. CC-800-1, b. CC-800-3, c.CC-650-5..	32
Figura 10. Curvas voltarimétricas a 100mV/s.....	33
Figura 11. Relación área específica con la capacitancia específica obtenida.....	34
Figura 12. Relación de la liberación de CO y CO ₂ con la capacitancia obtenida...	36

RESUMEN

Las tecnologías de almacenamiento de energía como los supercapacitores electroquímicos, requieren el estudio de nuevos materiales de carbono que puedan ser usados como electrodos y permitan la obtención de una alta capacitancia; para ello, se requiere que el material carbonoso tenga una alta área específica, un alto desarrollo de porosidad y grupos funcionales de oxígeno en su superficie. En este trabajo se desarrolla un material carbonoso a partir de la cascarilla de cacao usando KOH como agente activante, se obtuvieron materiales a tres relaciones agente/sólido (1:1, 3:1 y 5:1 p/p), y tres temperaturas de carbonización (500, 650 y 800 °C), a fin de conocer las mejores condiciones de obtención. Los carbones activados obtenidos a partir de la cascarilla de cacao, se caracterizaron mediante análisis próximo e isothermas de adsorción de N₂ y CO₂; las muestras con mayor área superficial BET se caracterizaron además a través de espectroscopia Raman, descomposición con temperatura programada DTP, y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X XPS, con el fin de determinar la composición química y caracterizar la estructura de la superficie; el desempeño electroquímico de estas muestras se evaluó por voltarimetría cíclica (VC). La muestra sintetizada con una relación agente/Sólido de 5:1 y carbonizada a 650 °C (CC-650-5), fue la que presentó la mayor área superficial, 1443 m²/g, con la mayor capacitancia específica de 132 F/g; esta muestra presentó el menor contenido de cenizas, el mejor desarrollo de microporosidad, el menor desorden en su estructura y por lo tanto tuvo una alta conductividad eléctrica; además en su superficie se encontraron grupos funcionales oxigenados como los carbonilos, quinonas y fenoles, que pudieron favorecer el almacenamiento de energía.

Palabras clave: Supercapacitor, electrodos, capacitancia, doble capa, pseudocapacidad, cascarilla de cacao.

ABSTRACT

Energy storage technologies such as electrochemical supercapacitors, require the study of new carbon materials with high surface area, high development of porosity and functional oxygen groups on their surface, to be used as electrodes with high capacitances. In this work, carbon materials were developed from cocoa husk using KOH, at three agent/solid ratios (1:1, 3:1 y 5:1 p/p) and three carbonization temperatures (500, 650 y 800 °C), in order to know the best conditions. The activated carbons were characterized by proximate analysis, N₂ and CO₂ adsorption isotherms; the samples with higher BET surface areas were also analyzed by Raman spectroscopy, temperature programmed decomposition (DTP), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in order to determine their chemical composition, and surface structure; the electrochemical performance of these samples were evaluated by cyclic voltammetry (CV). The sample obtained at an agent/solid ratio of 5:1 and at a temperature of 650 °C showed the highest surface area, 1443 m²/g, and the highest specific capacitance of 132 F/g, presenting the lowest ash content, better development of microporosity and less disorder in its structure increasing the electrical conductivity; additionally, oxygenated groups such as carbonyl, quinones and phenols were found on its surface, and could favored the storage of energy, increasing the capacitance.

Keywords: Supercapacitor, electrode, capacitance, double layer, pseudocapacity, cocoa husk.

INTRODUCCIÓN

Los desafíos energéticos actuales están principalmente enfocados al desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía, junto con el desarrollo de materiales (R.M. Della, 2001); debido a que se ha informado que nuestras necesidades energéticas globales, se duplicaran aproximadamente a mediados del siglo y se triplicaran para el año 2100 (Nocera, 2009). Como resultado se ha presentado un aumento en la producción de energías limpias y renovables, a partir de la luz solar y el viento que exigen el desarrollo de sistemas de almacenamiento, permitiendo aprovechar en su totalidad la energía obtenida (Conte, 2010).

Actualmente los dispositivos que cumplen la función de almacenamiento son las baterías, capacitores y supercapacitores; en estos dispositivos la cantidad de carga eléctrica que se puede almacenar por unidad de masa se denomina densidad de energía y su unidad de medida es la capacitancia, mientras que la rapidez con que se entrega esa energía almacenada se llama densidad de potencia (Yan, Wang, Wei, & Fan, 2014). Por ejemplo, las baterías son dispositivos que tienen una alta densidad de energía, pero baja densidad de potencia; los condensadores convencionales tienen mayor densidad de potencia pero su densidad de energía es menor que las baterías; por último los supercapacitores, son dispositivos que tienen una mayor densidad de potencia que las baterías además presentan una mayor densidad de energía que los condensadores (Le Van & Luong Thi, 2014). Dado lo anterior los supercapacitores han cobrado un especial interés, ya que estas propiedades permiten que sean sistemas ideales de almacenamiento electroquímico.

Los supercapacitores están compuestos principalmente por electrodos de carbono que están sumergidos en electrolitos acuosos (Figura 1a). Estos dispositivos pueden almacenar energía por dos mecanismos; el primero consiste en la adsorción de cargas que se acumulan de manera electrostática, cuando se da una separación de cargas en la interface electrodo electrolito (Figura 1b) (Nian & Teng, 2003) , una vez formada la doble capa eléctrica, al aplicar un voltaje externo las cargas se van difundiendo hacia los poros del material para almacenarse (Frackowiak & Béguin, 2001a) (Winter & Brodd, 2004); por lo tanto, es importante que el material que conforma el electrodo tenga una alta área superficial y una porosidad altamente desarrollada, ya que estas características en la estructura de los electrodos permite que la difusión de los iones sea efectiva y puedan acumularse más cargas eléctricas por unidad de masa, aumentando la capacitancia. Hoy en día los materiales de carbón empleados en la construcción de supercapacitores como carbón mineral y

coque, tienen una capacitancia limitada debido a que su porosidad no es adecuada para permitir el paso de los iones al electrodo (G. Wang, Zhang, & Zhang, 2012), por lo tanto, se han estudiado materiales como el óxido de grafito (Lobato, Vretenár, Kotrusz, Hulman, & Centeno, 2015) y nanotubos de carbono (L. Liu, Niu, & Chen, 2018) que han permitido obtener altas capacitancias con valores de 170 F/g y 212 F/g respectivamente; sin embargo, la elaboración de estos electrodos involucra el uso de materias primas de alto costo y procedimientos tediosos de obtención (Xiao Li et al., 2011). Considerando las implicaciones económicas, la facilidad de obtención y el desarrollo de una alta área superficial, los carbones activados a partir de residuos de biomasa son materiales precursores atractivos puesto que, se pueden obtener grandes áreas superficiales, tienen buena conductividad eléctrica y disponibilidad, además son de bajo costo (Kim, Sy, Yu, & Zhang, 2015).

El otro mecanismo de almacenamiento consiste en las reacciones redox que se producen en la interfaz del electrodo/electrolito, en esta reacción se da una ganancia y pérdida de electrones reversible, al introducir un potencial eléctrico. (C. M. Chen et al., 2012). En particular los grupos oxigenados tales como carbonilos, quinonas y fenoles tiene enlaces tipo C=O y C-O que permiten llevar a cabo estas reacciones como se muestra en la (Figura 1c) donde (C_xO) son los grupos funcionales

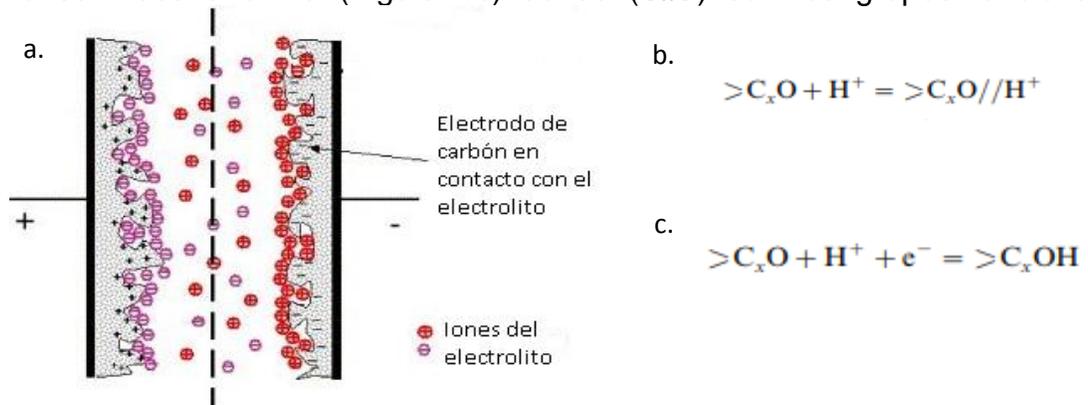


Figura 1. (a) Estructura de un supercapacitor (Adaptada de (Pandolfo & Hollenkamp, 2006)), (b) Adsorción de cargas en la doble capa, (c) pseudocapacitancia, reacciones redox (Nian & Teng, 2003)

oxigenados mencionados anteriormente (Nian & Teng, 2003). Los carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos, también son útiles para este tipo de almacenamiento ya que presentan un comportamiento pseudocapacitivo al tener en su estructura funcionalidades de grupos oxigenados; además permiten la incorporación de heteroátomos como nitrógeno o fósforo en su estructura, lo que permite llevar a cabo reacciones redox (Xie, Huang, Zhang, Wu, & Zhao, 2018); a

su vez la presencia de heteroátomos y grupos funcionales oxigenados, mejora la humectabilidad del electrodo con el electrolito (Hulicova-Jurcakova et al., 2009).

Teniendo en cuenta la utilidad que tienen los carbones activos como electrodos, se han estudiado hasta el momento varios precursores lignocelulosicos como los reportados en Tabla 1. Sin embargo, ningún estudio ha reportado el uso de cascarilla de cacao para la elaboración de un carbón activo que sea usado en esta aplicación; de esta manera, se le estaría confiriendo un valor agregado a este tipo de residuos, teniendo en cuenta que actualmente en Colombia los residuos generados en el proceso de obtención del cacao, se estima cerca de 17.000 toneladas por año de biomasa residual (Tatiana et al., 2016); además el crecimiento de estos residuos se verá influenciado por el aumento de los cultivos de cacao, debido a que en el proceso de posconflicto que se realiza en el país, se tiene como objetivo el reemplazo de los cultivos ilícitos por cultivos de cacao, buscando tener 130.000 hectáreas de cacao modernizadas con una producción de 156.000 toneladas en el año 2020 (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2008).

Material precursor	Relación KOH/Sólido	T_{carbonización} (°C)	ABET (m²g⁻¹)	C (F g⁻¹)	Ref.
Semilla de argán	4:1	800	2062	355	(Elmouwahidi, Zapata-Benabithé, Carrasco-Marín, & Moreno-Castilla, 2012)
Semilla de girasol	3:1	700	2509	311	(Xiao Li et al., 2011)
Fibras de cáscara de coco	4:1	700	2898	266	(Yin et al., 2016)
Granos de maíz	-	-	3473	257	(Balathanigaimani et al., 2008)
Semilla de colza	-	700	1651	225	(Zhang et al., 2013)

Cáscara de nuez	4:1	600	2389	203	(Choi, Shim, Ryu, Hwang, & Moon, 2012)
Almidón	4:1	800	3251	197	(Du, Wang, Fu, Chen, & Wang, 2013)
Madera de abeto	-	500	1096	180	(F.-C. Wu, Tseng, Hu, & Wang, 2005)
Amento de sauce	-	600	645	279	(K. Wang et al., 2015)
Levaduras de Cerveza	4:1	800	3557	188	(Lee, Park, Shim, Balathanigaimani, & Moon, 2011)
Hojas de té	4:1	800	2841	330	(Peng et al., 2013)
Algas oceánicas	2:1	800	2283	296	(X. Gao et al., 2014)
Arroz Fermentado	-	700	2106	219	(S. Gao et al., 2014)
Semillas de cereza	3:1	800	1171	232	(Olivares, Fernández, Macías, & Gómez, 2006)
Paja de trigo	3.5:1	700	2316	251	(Xueliang Li, Han, Chen, & Shi, 2010)
Fibras de palma de aceite	-	800	1704	150	(Farma et al., 2013)
Cascaras de ginkgo	2:1	550	1775	178	(Jiang et al., 2013)

Cáscara de arroz	4:1	700	3273	330	(D. Liu et al., 2016)
------------------	-----	-----	------	-----	-----------------------

Tabla 1. Características de los materiales carbonosos obtenidos por activación KOH

La obtención de carbón activado a partir de residuos de biomasa puede llevarse a cabo con activación física o química; siendo la activación química el método más empleado debido a que se pueden obtener mejores rendimientos; este se lleva a cabo por dos etapas; la primera consiste en la impregnación del precursor (residuo de biomasa) con un agente activante como H_3PO_4 , $ZnCl_2$, H_2SO_4 , KOH , $NaOH$, K_2CO_3 y $FeCl_3$ (Martínez, 2012); la segunda etapa es la activación y carbonización, llevada a cabo por lo general en un reactor tubular, con temperaturas de pirólisis entre 400 y 900 °C (Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015). Actualmente el uso de KOH como agente activante, ha sido reportado por varios autores para la preparación de carbones activados con diferentes precursores, puesto que este agente tiene una cinética de reacción que le favorece, permitiendo usar temperaturas de activación más bajas (J. Wang & Kaskel, 2012). Por otra parte, se ha encontrado que el uso de KOH para activar el material promueve una alta área específica, con una distribución de poros altamente desarrollada, permitiendo alcanzar capacitancias altas. En la Tabla 1 se reportan los resultados de algunos autores, los cuales usaron KOH como agente activante; se tiene en cuenta que, en cada uno de estos estudios, las variables a investigar fueron la relación $KOH/sólido$ y la temperatura de carbonización; de los resultados reportados se encuentra que las temperaturas y relación agente/sólido en las que se puede obtener una alta área superficial junto con una alta capacitancia varían desde 500 °C hasta 800 °C; y 2:1 a 4:1 respectivamente; los altos valores de capacitancia obtenidos en estos estudios previos, sugieren que los carbones activos a partir de residuos de biomasa, son candidatos prometedores para usar como materiales de bajo costo en electrodos.

El objeto de este trabajo es la obtención de materiales carbonosos derivados a partir de la cascarilla de cacao para su uso en electrodos, partiendo del estudio de las condiciones de temperatura y relación de agente/sólido, que permitan tener una alta área específica y una alta capacitancia; los materiales se prepararon mediante la activación con KOH . La estructura del material, la química superficial y propiedades electroquímicas se determinan para los electrodos de cascarilla de cacao y se comparan con otros materiales de carbón activado producidos a partir residuos lignocelulósicos.

1. METODOLOGÍA

1.1 Obtención de materiales carbonosos

La Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. facilitó la muestra de cascarilla de cacao obtenida como residuo luego del proceso de tueste del fruto. Se hizo el muestreo del material a partir de las pilas de almacenamiento para disposición final mediante método de cuarteo, para obtener una muestra de 1 kg del material.

La cascarilla de cacao se lavó con agua destilada y se secó a 60 °C hasta peso constante. Luego de ello se molió y tamizó con tamices normalizados para obtener la fracción con tamaño de partícula pasante malla 18 (1 mm), retenido malla 20 (850 μm).

Esta investigación seguirá un enfoque cuantitativo, en el cual las variables a evaluar serán la relación (m/m) entre el agente activante (KOH) y el precursor en la etapa de impregnación y la temperatura de carbonización en la etapa de pirólisis, sobre la capacitancia de los materiales carbonosos obtenidos a partir de cascarilla de cacao. Se seguirá un diseño experimental 3^2 , con tres réplicas en el punto central para un total de 13 ensayos, de acuerdo con lo indicado en la Tabla 2.

La activación se realizó químicamente con KOH a las relaciones masa de KOH sólido a masa de precursor que se indican en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (1:1, 3:1, 5:1), y un tiempo de impregnación de 2 horas, a temperatura de 45°C. La carbonización de la cascarilla de cacao se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a las temperaturas indicadas en la Tabla 2 (500, 650, 800 °C) y a un tiempo de residencia de 1 hora (Xiao Li et al., 2011).

Ensayo	Temperatura de carbonización [°C]	Relación [%P/P]
1	650	3:1
2	500	5:1
3	650	1:1
4	500	3:1
5	800	3:1
6	650	5:1
7	800	5:1

8	800	1:1
9	500	1:1
10	650	3:1
11	650	3:1
12	650	3:1
13	650	3:1

1.2 Caracterización físico-química de los carbones activados

La caracterización textural de las muestras se realizó por medio de la adsorción de N₂ (77K) y CO₂ (0 °C) usando un Quantachrome Autosorb-6b y un Quantachrome Autosorb-6 respectivamente; las muestras se desgasificaron a una temperatura de 110 °C por 8 horas en condiciones de vacío (10⁻⁶mbar). El área superficial obtenida

Tabla 2. Diseño experimental para la obtención de materiales carbonosos a partir de la cascarilla de cacao

fue calculada por la ecuación BET (S_{BET}); el volumen de microporos ($W_0 N_2$) que se obtuvo por la adsorción de nitrógeno y el volumen de microporos estrecho ($W_0 CO_2$) que se obtuvo por la adsorción de dióxido de carbono, se calculó con la ecuación de Dubinin Radushkevich (DR); las distribuciones de poros fueron calculadas por el método de DFT; el volumen de mesoporos se obtuvo por la diferencia entre la cantidad de N₂ absorbido a una presión relativa de 0.95 menos ($W_0 N_2$). (Carrasco-Marin, Lopez-Ramon, & Moreno-Castilla, 1993), (Elmouwahidi, Bailón-García, Pérez-Cadenas, Maldonado-Hódar, & Carrasco-Marín, 2017), (Le Van & Luong Thi, 2014). La espectroscopía Raman se realiza para determinar el grado de desorden y orden de los materiales; el dispositivo que se usó es un espectrómetro dispersivo FT-Raman (modelo Bruker RFS/100) con microscopio acoplado. Este equipo dispone de una fuente de excitación láser en el infrarrojo cercano (1064 nm, Nd-YAG).

La caracterización de la química superficial de los carbones se determinó por medio de descomposición con temperatura programada (DTP) en un TG SDT Q 600 acoplado a un espectrofotómetro de masas marca ThermoStar balzers instruments, en el cual se hizo el seguimiento de las señales CO ('0/2' 28) y CO₂ ('0/5' 44); se pesaron 6 mg de la muestra y se programó el método del experimento, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 120 °C por 120 min, y otra de 20 °C/min desde 120 hasta 950 °C; se tiene en cuenta que antes de iniciar la programación anterior se realizó un protocolo de purga a temperatura ambiente y se empleó una atmosfera de helio durante todo el ensayo (Elmouwahidi et al., 2017), (Bleda-Martínez, Lozano-Castelló, Morallón, Cazorla-Amorós, & Linares-Solano, 2006), se realizó el ajuste de los datos experimentales obtenidos en el DTP a partir de las curvas gaussianas determinando la integral de cada pico (Brender et al., 2012), (Figueiredo, Pereira, Freitas, & Órfão, 1999), identificando los grupos funcionales por los rangos de temperatura de descomposición reportados en la Figura 2. La caracterización por XPS para analizar la energía de ligadura que tienen los electrones al átomo y poder determinar tanto cuantitativa como cualitativamente las especies superficiales que están en la superficie de la muestra (Skoog Douglas A., Holler James H., 2007); se llevaron a cabo en un equipo VG-Microtech Mutilab 3000 equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 channeltrons (con energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. La fuente de radiación usada fue Mg-K α (1253,6 eV). Para la estimación de las contribuciones de cada especie presente en la superficie.

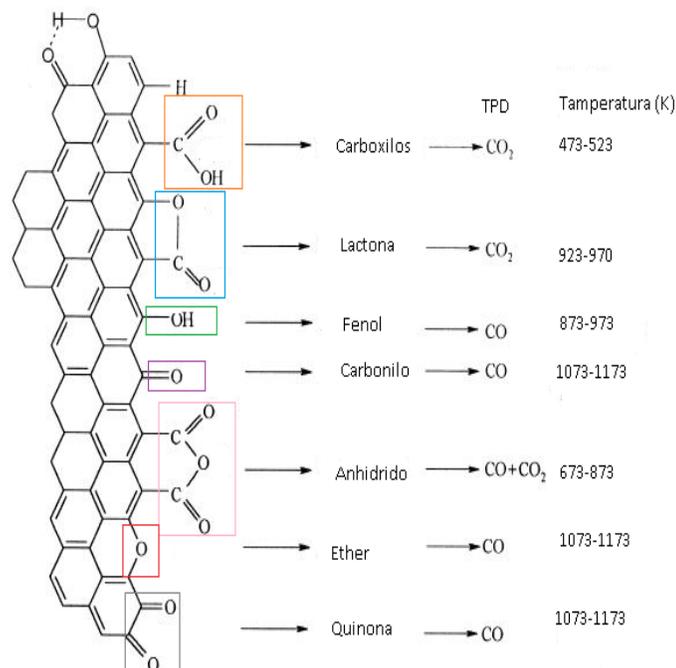


Figura 2. Temperaturas de descomposición de los grupos superficiales en el carbón encontradas en literatura (Adaptada de (Figueiredo et al., 1999)

El análisis próximo se realizó en un TG SDT Q600, en el cual se determinó la humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo de cada muestra; el método programado se dividió en dos partes; En la primera se colocó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 110 °C por 60min y luego con una rampa de 10 °C/min hasta 900 °C, todo bajo un flujo de nitrógeno de 115ml/min, luego se disminuyó la temperatura hasta 30 °C; la segunda parte se colocó una rampa de 10 °C/min hasta 900 °C, bajo un flujo de oxígeno de 115ml/min; en cada parte del método programado se realizó una purga por 10min con el flujo correspondiente, la masa empleada en cada experimento fue de 5mg.

1.3 Preparación de electrodos y caracterización electroquímica

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando un potenciostato/galvanostato Modelo PGSTAT 30 de Autolab. Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de vidrio utilizando una configuración de tres electrodos. El sistema de referencia fue un electrodo de hidrógeno conectado a un capilar Luggin y como contraelectrodo se usó una bobina Pt (0,5cm²). Todos los potenciales se refirieron al electrodo de hidrogeno. Se burbujeo gas de nitrógeno a través de todas las soluciones durante 15 minutos antes de comenzar cada prueba. El electrodo de trabajo se preparó mezclando 3mg de carbón activado, 1ml de agua (sistema Milli-Q) y 200 l Nafion la solución se dispersó en un baño ultrasónico. Se transfirió 5µl de la suspensión con un inyector, a un electrodo de diamante dopado con boro con un área de 0.075cm²; el electrodo se secó a 60 °C durante 10 min. El electrolito empleado fue HCl 1 M y los voltogramas cíclicos se registraron en un rango de +0,0 V y +1,0 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s (López-Suárez, Bueno-López, Eguiluz, & Salazar-Banda, 2014)

La capacitancia de cada muestra, se calculó por medio de las curvas VC usando la Ecuación 1.

$$C(F) = \frac{\int_{E_0}^{E_f} I dV}{s\Delta V} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde ΔV es la ventana de potencial usada en el experimento ($E_f - E_0$), s es la velocidad de barrido, I es la respuesta de corriente que se tiene al aplicar una diferencia de potencial (E_f y E_0) (Vaquero Morata, 2015).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Rendimiento, caracterización análisis próximo

Un parámetro importante durante la síntesis de los carbones activos, es el porcentaje de rendimiento que se tiene después de haber realizado las carbonizaciones; ya que éste es un indicativo de qué tanto material se obtiene mediante el proceso, los rendimientos de cada muestra se determinaron con lo siguiente (Omri & Benzina, 2012):

$$\%Rendimiento = \frac{P_c}{P_o} \times 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

P_c = Peso seco carbón activado

P_o = Peso seco del precursor

En la Tabla 3 se muestran los rendimientos calculados para cada material; se observa que el rendimiento de las muestras CC-800-1, CC-800-3 y CC-650-5 disminuyen, esto podría atribuirse a que, bajo estas condiciones de síntesis la velocidad de reacción del carbono con el KOH liberan gran cantidad de materia volátil (F.-C. Wu et al., 2005), lo que puede conducir a una gran generación de poros y en consecuencia una alta área superficial. (Mozammel, Masahiro, & SC, 2002).

Muestra	Humedad (wt%)	Volátiles (wt%)	Carbono fijo (Wt%)	Cenizas (wt%)	Rendimiento (%)
CC-800-1	20	16	56	9	77
CC-800-3	10	11	70	9	54
CC-800-5	10	19	65	7	83
CC-650-1	16	13	61	10	87
CC-650-3	12	16	62	10	85

CC-650-5	18	15	64	3	54
CC-500-1	15	17	52	16	85
CC-500-3	3	21	61	16	96
CC-500-5	9	26	57	8	99
	OTROS AUTORES				Ref
Cáscara de pistacho (KOH-500 °C)	-	19	79	2	(Lua & Yang, 2004)
Cáscara de nuez (NaOH-600 °C)	2	19	78	1	(Kumar & Jena, 2015)
Semillas Christi (KOH-700 °C)	12	16	65	7	(Kumar & Jena, 2015)
Semillas de Eucalipto (H ₃ PO ₄ -400 °C)	11	13	72	2	(Mojica et al., 2012)

Tabla 3. Análisis próximo, rendimiento de la carbonización.

En la Tabla 3 se encuentran los resultados del análisis próximo; donde se observa que el porcentaje de cenizas fue menor a las diferentes temperaturas de tratamiento, empleando la mayor relación de agente activante a precursor, indicando que bajo esta relación se propicia la remoción de materiales inertes en la muestra, siendo uno de los beneficios reconocidos de utilizar la activación química (Yahya, Al-Qodah, & Ngah, 2015); el desarrollo alto en porosidad junto con un contenido bajo en cenizas puede mejorar la capacitancia específica de los supercapacitores ya que disminuye la resistencia y evita el cierre de los poros (M. Zhu et al., 2008), en cuanto el porcentaje de volátiles se observa que las muestras CC-500-1 y CC-500-5, tienen el porcentaje de volátiles más alto en comparación con las demás muestras, lo que significa que liberaron menos productos gaseosos en el proceso de carbonización, lo que explica los altos rendimientos obtenidos en estas dos muestras. (M. Zhu et al., 2008). Por otro lado, para las diferentes muestras no se observa variabilidad significativa respecto al carbón fijo; el porcentaje de humedad más alto fue de la muestra sintetizada a 800°C con la menor relación de impregnación (CC-800-1), seguido de la muestra sintetizada a 650 °C con la relación de impregnación más alta (CC-650-5) lo que significa que estas muestras pueden

haber adsorbido oxígeno de la atmósfera (Mojica et al., 2012) , o la síntesis bajo estas condiciones pudieron favorecer la formación de grupos oxigenados en la superficie (Hernández, Otero, Falcón, & Yperman III, 2017). En la Tabla 3 se referencia el análisis próximo de otros carbones activados mediante activación química usando precursores lignocelulosicos, se observa que los resultados obtenidos en este trabajo se asemejan a otros autores he igualmente el uso de activación química para estos materiales produce un contenido bajo en cenizas.

2.2 Caracterización estructural

Se realizaron las isotermas de adsorción de nitrógeno para las muestras sintetizadas con diferentes condiciones de temperatura y relación (KOH/Sólido); las muestras CC-800-3, CC-650-5, CC-800-1 (Figura 3), coinciden con una isoterma tipo I, según la IUPAC para este caso se indica la obtención de materiales microporosos anchos debido a que con bajas presiones relativas suben abruptamente ya que se está aumentando la energía de adsorción (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999), En la Figura 4 se observa que las muestras CC-650-1, CC-500-5 y CC-500-3, coinciden con una isoterma tipo II lo que indica la obtención de materiales no porosos; las muestras CC-500-1 , CC-650-3, CC-800-5 tienen un ciclo de histéresis que está relacionada con la condensación capilar que se da en los mesoporos presentes en el material. (Sing, 1985) y por lo tanto tienen una isoterma tipo IV que indica materiales mesoporosos. Además en la Figura 4 se observa también las isotermas normalizadas de todas las muestras en donde se puede identificar mejor la diferencia del ancho de las rodillas según la microporosidad y mesoporosidad presentes; la muestra CC-800-1 tiene una mayor cantidad de microporos; seguida de la muestra CC-650-5 y CC-800-3; además la forma de la rodilla en la muestra CC-800-3 indica que además de microporosidad también se obtuvo mesoporos estrechos aproximadamente por debajo de 2,5nm (Sing, 1985) por lo tanto esta muestra se puede clasificar en una isoterma tipo IB.

La Tabla 4. Muestra la influencia de los diferentes parámetros de activación (Temperatura, relación KOH/Sólido), sobre el área superficial y el desarrollo de los poros en el material; se observa que, en las muestras carbonizadas a 650 °C, la máxima área superficial se presenta cuando se utiliza la relación de impregnación más alta (5:1) mientras que a las demás relaciones de impregnación el área superficial es considerablemente menor. Las muestras carbonizadas a 500 °C (CC-500-1, CC-500-2 Y CC-500-3) reportan áreas superficiales inferiores a 60 m²/g, indicando que esta temperatura no favorece el desarrollo de porosidad en la

cascarilla de cacao, al utilizar KOH como agente de impregnación. A pesar que autores como (Demiral, Demiral, Tmsek, & Karabacakođlu, 2008) y (Zhang et al., 2013) reporten el uso de una temperatura de 500°C para la activación con KOH, las propiedades texturales no dependen únicamente de los parámetros de activación sino también del material de partida, así estos autores utilizaron como precursor bagazo de avellana y Semilla de colza con los cuales obtuvieron áreas superficiales de 605 m²/g y 286 m²/g a esta temperatura; para este caso el uso de 500°C no favorece termodinámicamente la reacción existente entre KOH y la cascarilla de cacao puesto que según el estudio reportado por (Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós, & Linares-Solano, 2003), el cambio de energía libre de Gibbs empieza a ser negativo a una temperatura de 570°C, por lo tanto la reacción entre KOH y el

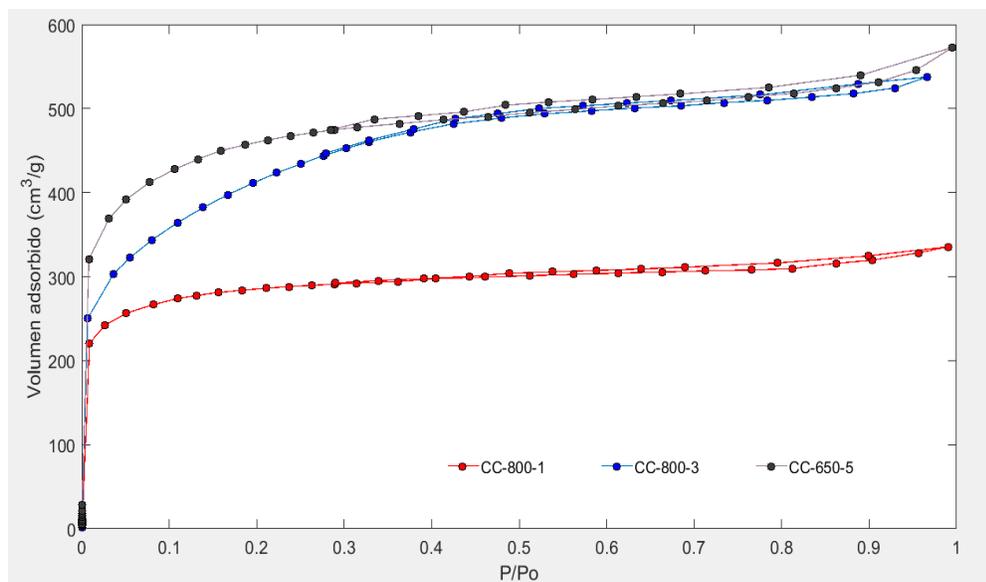


Figura 3. Isotermas de adsorción de ntrgeno tipo I materiales microporosos

material a una temperatura de 500 °C no alcanza a ser suficiente, para que reaccione por completo el KOH y se consuma en su totalidad formando productos como el K metlico, el cual permite la expansión de las redes del carbono, dando paso al desarrollo de una alta porosidad y productos como el CO₂ que también contribuye al desarrollo de la porosidad. Estos productos se obtienen a una temperatura superior de 600 °C (J. Wang & Kaskel, 2012)

Para las muestras CC-800-1, CC-800-2, CC-800-3 ; se observa que la relación óptima para obtener un material microporoso con una alta área superficial es 3:1; puesto que si se usa una relación KOH/Sólido inferior como 1:1, no es suficiente para desarrollar un área superficial tan alta como la que se desarrolló en 3:1; ahora si se utiliza una relación superior como 5:1, la microporosidad del material

disminuye, ya que probablemente la combinación de una alta relación de impregnación, con elevada temperatura de carbonización conducen a un colapso de la porosidad.

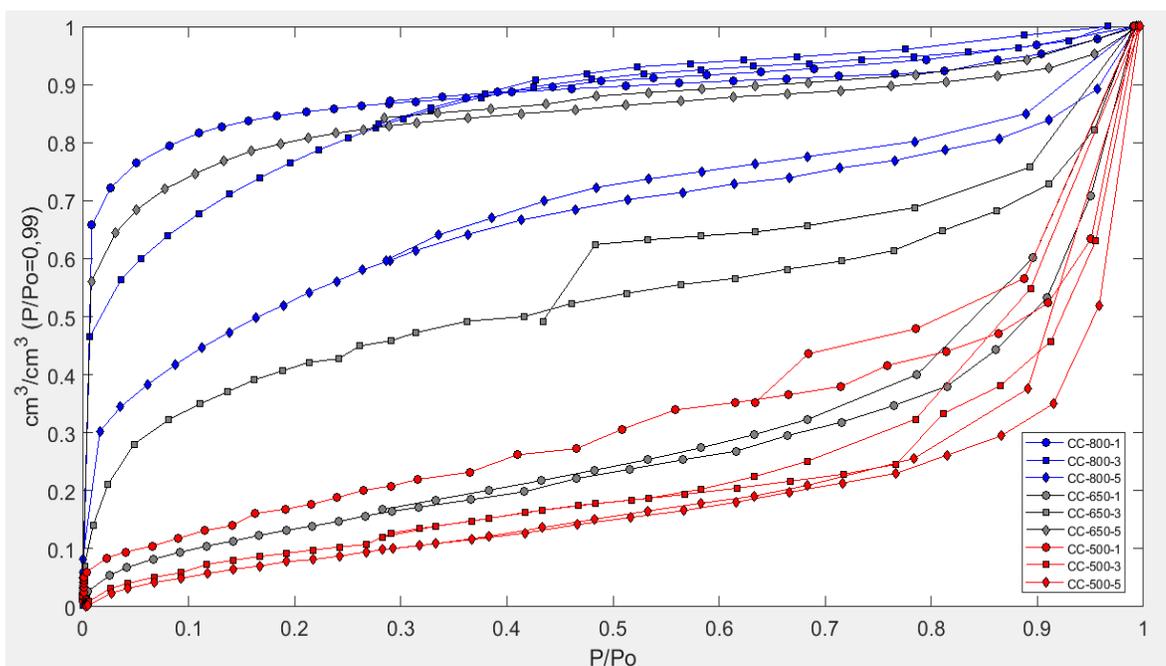


Figura 4. Isotermas de adsorción normalizadas

Muestra	SBET (m ² /g)	W0 (N ₂) cm ³ /g	W0(CO ₂) cm ³ /g	V 0,95 ^b	Vmeso (cm ³ /g)	Lo (nm)	Vmeso/Vmicro
CC-800-1	873,38	0,48	0,15	0,52	0,05	1,07	0,09
CC-800-3	1360,62	0,75	0,12	0,83	0,09	2,21	0,11
CC-800-5	365,65	0,23	0,06	0,36	0,13	3,57	0,54
CC-650-1	15,70	0,01	-	0,03	0,02	4,39	-
CC-650-3	103,38	0,06	0,15	0,09	0,03	3,99	0,48
CC-650-5	1443,14	0,79	0,26	0,84	0,05	1,62	0,07
CC-500-1	53,33	0,01	0,10	0,03	0,02	5,43	1,73
CC-500-3	9,56	0,00	0,01	0,01	0,01	7,71	-
CC-500-5	6,30	0,00	0,01	0,00	0,00	6,54	-

Tabla 4. Propiedades texturales de las muestras

^aW0(N₂) volumen microporos DR, ^bW0(CO₂) volumen microporos estrechos DR

^cV_{0,95} volumen adsorbido a una presión relativa P/P⁰=0,95, ^d. Lo Tamaño medio de poro

El volumen de microporos determinado a partir de los datos de adsorción de CO₂ para las diferentes muestras se resume en la Tabla 4; este volumen se asocia con microporosidad estrecha o ultramicroporosa que es inferior a 0,7 nm (Elmouwahidi, Bailón-García, Pérez-Cadenas, Maldonado-Hódar, & Carrasco-Marín, 2017), para el caso de las muestras CC-800-1, CC-800-3, CC-800-5 y CC-650-5 $W_o(N_2) > W_o(CO_2)$, lo que indica que en estos materiales hay una mayor cantidad de microporos superiores 0,7nm en comparación con los microporos estrechos que se desarrollaron, por lo tanto se obtuvo un alto grado de activación y la distribución de los microporos en el material fue heterogénea (Zapata-Benabithé, Diossa, Castro, & Quintana, 2016); sin embargo la muestra CC-800-5 no obtuvo una alta área superficial como las muestras CC-800-1, CC-800-3 y CC-650-5. Mientras que las muestras CC-650-1, CC-650-3, CC-500-1, CC-500-3, CC-500-5 en las que se observa que $W_o(N_2) < W_o(CO_2)$ desarrollaron más microporosidad estrecha indicando un grado de activación bajo. Este tipo de porosidad estrecha probablemente no puede contribuir a la formación de la doble capa ya que puede restringir el paso de los iones del electrolito; por el contrario, la obtención de una mayor cantidad de poros con diámetros que superen los 0,7nm pueden favorecer la doble capa. (Frackowiak, 2007).

Los anteriores resultados obtenidos de todas las muestras del diseño experimental planteado, sugiere que las muestras con mayor área superficial y alto grado de activación es decir, muestras que desarrollaron más poros con diámetros por encima de 0,7nm, son las más adecuadas para usarlas como electrodos en supercapacitores ya que un buen desarrollo de porosidad conlleva a una buena área superficial, lo que en buena medida propicia una buena capacitancia ya que permite el movimiento de los iones del electrolito facilitando la formación de la doble capa (Pandolfo & Hollenkamp, 2006); por esta razón las muestras CC-800-1, CC-800-3 y CC-650-5 fueron seleccionadas para evaluar su desempeño electroquímico; además del diseño experimental se identifica que las variables adecuadas para obtener una alta área específica son la temperatura media (650 °C) junto con la mayor relación de impregnación (5:1).

También con los resultados de las áreas específicas, se confirma que las muestras que obtuvieron altos rendimientos no desarrollaron áreas superficiales altas (CC-800-5, CC-650-1, CC-650-3, CC-500-1, CC-500-3, CC-500-5) , mientras que las muestras (CC-800-1, CC-800-3, CC-650-5) que obtuvieron altas áreas, los rendimientos estuvieron por debajo del 80%; en la Tabla 5 se compara las áreas específicas y rendimientos obtenidos en este trabajo con las reportadas por varios autores, que obtuvieron carbón activo a partir de residuos lignocelulósicos usando KOH como agente activante; se observa que en general los rendimientos obtenidos aquí junto con los obtenidos por los distintos autores están por debajo del 76% y se obtienen altas áreas específicas, además se observa que para las muestras CC-

800-3 y CC-650-5 a pesar que tienen, áreas específicas por encima de los 1000 m²/g los rendimientos son altos en comparación con los obtenidos por (Jin, Yu, & Wu, 2012) y (Foo & Hameed, 2012a), por lo tanto el uso de cascarilla de cacao como material precursor para carbones activos brinda buenos rendimientos para áreas superficiales altas, usando activación química con KOH.

Material	SBET	Rendimiento	Referencia
Pulpa de paja	917,0	18,7	(Jin et al., 2012)
Residuos palma de	1372,0	73,7	(Foo & Hameed,
Fibras palma de aceite	1223,0	32,0	(Foo & Hameed,
CC-800-1	873,4	76,7	Este trabajo
CC-800-3	1360,6	54,1	Este trabajo
CC-650-5	1443,1	53,9	Este trabajo

Tabla 5. Comparación rendimientos y áreas específicas de varios materiales

La distribución de tamaño de poro ilustrada en la Figura 5 muestra que los poros del material carbonoso CC-650-5 se ubican principalmente en el rango de micro porosidad con poros que van desde 0,8 nm hasta 1,7 nm; mientras que las muestras CC-800-1 y CC-800-3 tienen un rango de micro porosidad más limitado que va desde 1,05 nm hasta 1,7nm además, también confirma que la muestra CC-800-3 no solo tiene microporosidad, sino que también tiene en su estructura una mayor cantidad de mesoporosidad estrecha, que las muestras CC-800-1 y CC-650-5.

Según el estudio de Rufford et. al, en el que se analizó la influencia de la contribución de estos poros en el rendimiento capacitivo de supercapacitores, se concluyó que el papel de los microporos es importante para el aumento en la capacitancia específica ya que permite la formación de la doble capa electroquímica (Karnan, Subramani, Srividhya, & Sathish, 2017); por lo tanto es importante que los microporos del material carbonoso tengan un diámetro adecuado para el ingreso de los iones solvatados que se transportan desde el electrolito (Frackowiak, 2007); en este caso el electrolito empleado fue HCl el cual se disocia en dos tipos de iones H⁺, Cl⁻ y en solución sus diámetros solvatados son 0,6 y 0,7 nm respectivamente; la distribución de poros obtenida para las tres muestras descrita anteriormente, indica que los iones del electrolito pueden acceder fácilmente a los poros del material, favoreciendo la adsorción en la interfaz del electrolito/electrodo (J. Zhu et al., 2015).

Sin embargo, aunque lo iones puedan acceder en las tres muestras, la proporción de microporos respecto a los mesoporos en la superficie del material, influencia también en la obtención de una capacitancia óptima, ya que una alta proporción de microporos proporciona un área de contacto grande entre el electrodo y el electrolito

(Lin et al., 2018). Para ello se determinó la relación existente entre volumen de mesoporos respecto al volumen de microporos (Tabla 4), esta relación permitió cuantificar que material desarrollo más microporosidad, si la relación se acerca a uno la proporción de micro y meso poros es igual; pero si esta relación se acerca a cero la proporción de microporos en el material es superior que la proporción de mesoporos. Por lo tanto, para la muestra CC-650-5 en la cual se obtuvo una relación $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$ igual a 0,07 es la que presenta mayor proporción de microporosidad en comparación a las otras, indicando que las condiciones de síntesis de esta muestra favorecen el desarrollo de alta microporosidad, lo que puede producir una mayor capacitancia específica.

En el espectro Raman (Figura 6) se encuentran las dos bandas características de los carbones activados, las cuales oscilan entre 1340 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} para la banda Dm, que se relaciona con los defectos y desorden en la estructura del carbón; la banda G está asociada al estiramiento del enlace Sp^2 entre carbonos y varía entre 1590 cm^{-1} a 1601 cm^{-1} . Se observa que la intensidad de la banda D presenta el menor valor para el material obtenido a la menor temperatura de carbonización (CC-650-5) y con el incremento de la temperatura esta banda aumenta (muestras CC-800-1 y CC-800-3), lo que puede hacer que la conductividad eléctrica sea menor en estos materiales (Zequine et al., 2017); por otro lado, la intensidad de la banda G para las tres muestras sin importar las condiciones de temperatura o relación KOH/sólido no se observa ninguna diferenciación.

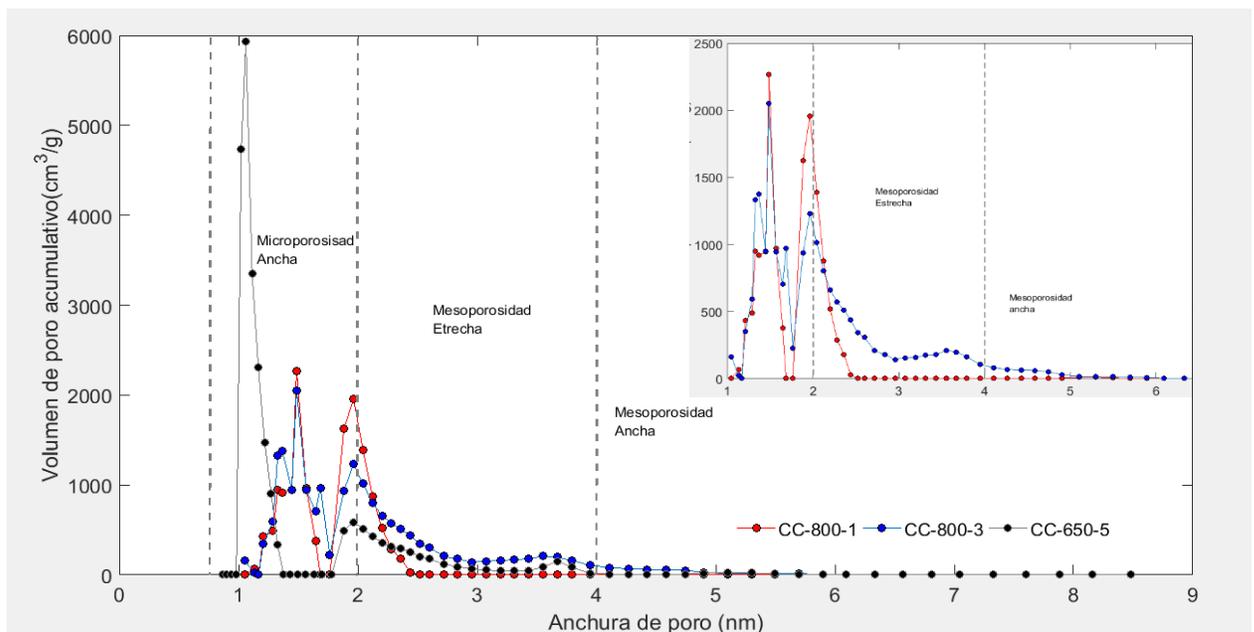


Figura 5. Distribución de poro (DFT) de las muestras CC-800-1, CC-650-5, CC-800-3.

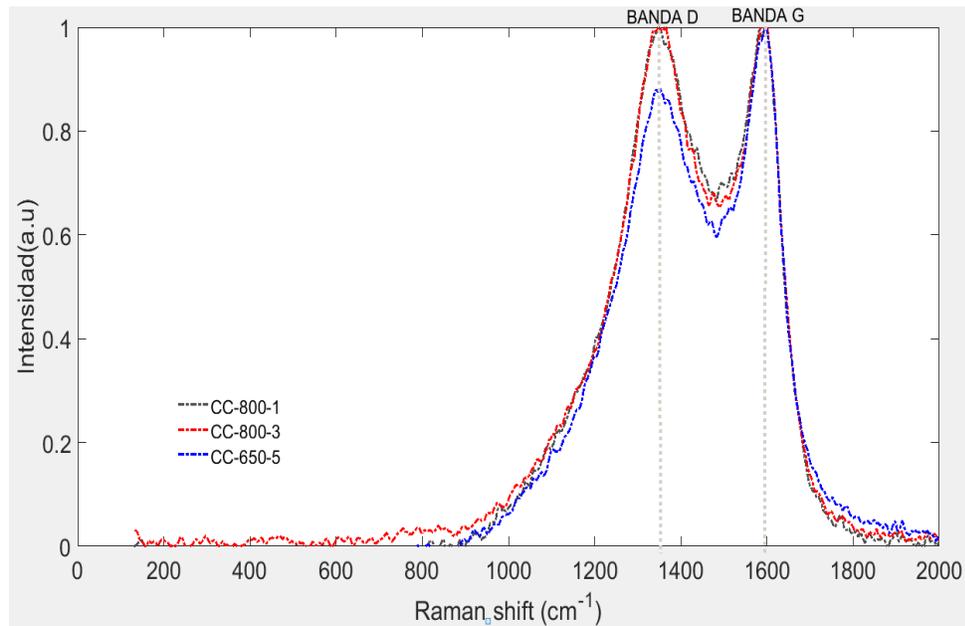


Figura 6. Espectros Raman normalizados de los materiales carbonosos obtenidos por activación con KOH.

Para determinar el grado de grafitización de las muestras en la Tabla 6. se relaciona la intensidad de la banda D con respecto a la intensidad de la banda G y se compara con la relación de intensidades de carbones grafiticos; se observa que los valores en las relaciones I_D/I_G obtenidos en este trabajo son más altos, lo que indica que se obtuvo en general altos defectos estructurales que pudieron ser causados al emplear KOH en la activación química (Inal, Holmes, Banford, & Aktas, 2015).

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G	Ref
Cristal de grafito natural	-	-	0	(Yoshikawa, Katagari, & Ishitani, 1989)
Grafito pirolítico	-	-	0,07	
Grafito de alta pureza y fino	-	-	0,11	
CC-800-1	130,64	130,53	1,00	
CC-800-3	138,49	141,61	0,98	
CC-650-5	157,05	177,85	0,88	

Tabla 6. Relación de intensidad de la banda D y la banda G.

2.3 Caracterización química superficial

La determinación de los grupos funcionales de oxígeno en la superficie de las muestras, se realizó por medio de la descomposición térmica programada (DTP) en la cual los grupos de oxígeno superficiales se descomponen produciendo CO y CO₂, cada grupo oxigenado se descompone en un rango de temperatura determinado, en la (Figura 2) se muestra el rango aproximado de temperaturas, de la descomposición de los diferentes grupos superficiales en el carbón, reportadas por varios autores y reunidas por (Figueiredo et al., 1999); estos valores fueron comparados con las temperaturas de descomposición de las muestras (Figura 7) para identificar qué grupo superficial se encontraba presente en CC-800-5, CC-800-3, CC-650-5.

En el perfil de CO₂ se observa que alrededor de 500 a 600K hay un pico que corresponde a grupos carboxilos; hay un segundo pico que sale alrededor de 900 a 1000K que corresponde a grupos oxigenados lactona; en el perfil de CO se observan la salida de grupos fenoles que se descomponen a una temperatura entre 870K a 1000K y la salida de grupos carbonilo, quinona y éter a temperaturas de 1020K a 1200K, en los dos perfiles se observa un pico alrededor de 700 a 820K correspondiente a anhídridos los cuales se descomponen en CO y CO₂ simultáneamente.

La cuantificación de cada grupo funcional presente en las muestras, se realizó por medio de una descomposición Gaussiana como se muestra en la Figura 8, con el fin de poder comparar cuantitativamente la cantidad de grupos superficiales oxigenados y observar la diferencia existente entre las muestras. Cabe resaltar que

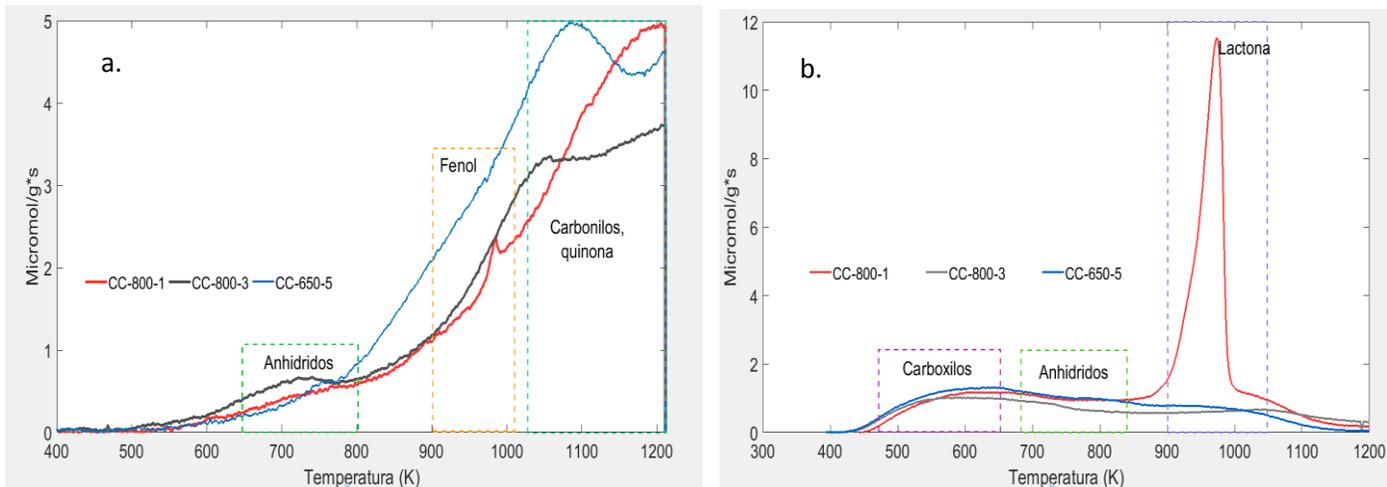


Figura 7. a. Perfil evolución del CO, b. Perfil evolución del CO₂

en la Figura 8; solo se muestra la descomposición Gaussiana del perfil CO₂ de la muestra CC-650-5, sin embargo para todos los perfiles de CO y CO₂ de las

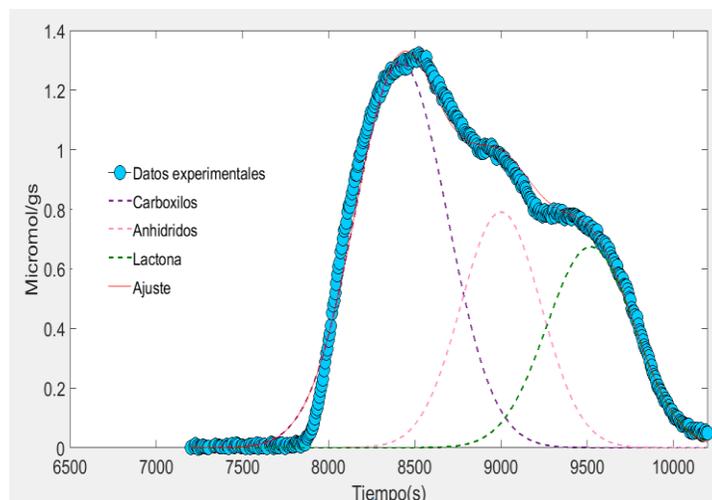


Figura 8. Deconvolución Gaussiana muestras CC-650, perfil de CO₂

muestras, se siguió el mismo procedimiento para la cuantificación de los grupos oxigenados presentes y los resultados en general para todas las muestras se resumen en la Tabla 7.

Se observa que la muestra que liberó mayor cantidad de CO durante la descomposición programada alrededor del 64%, fue la CC-650-5; esta gran cantidad de CO, se asocia principalmente a la presencia mayoritaria de grupos carbonilo, quinona y éter, y se debe a las condiciones de obtención del material, en las que se empleó una alta proporción de KOH, lo que pudo propiciar la formación de grupos oxigenados superficiales, combinada con una temperatura de carbonización moderada (650 °C), bajo la cual se evita la descomposición de grupos funcionales como los mencionados; para las muestras CC-800-1 y CC-800-3, la cantidad de CO obtenido, también se debe mayoritariamente a estos dos grupos funcionales, sin embargo están en menor proporción en la superficie comparándolas con la muestra CC-650-5, debido a la mayor temperatura de carbonización que descompone parcialmente dichos grupos. Por otro lado, la muestra que más liberó CO₂ fue la CC-800-1 aproximadamente el 76%, esta elevada cantidad es aportada principalmente por los grupos funcionales lactona; la segunda muestra que mayor liberación de CO₂ obtuvo fue la CC-650-5 sin embargo para este caso, el aporte mayoritario a esta liberación se debe a la presencia de grupos carboxilos; las cantidades obtenidas de anhídridos para las tres muestras varían muy poco.

Muestra	CO		CO ₂		CO y CO ₂		CO ₂ /CO	
	CO (μmol/g)	CO ₂ (μmol/g)	Carbonil, Quinonas, éter (μmol/g)	Fenol (μmol/g)	Carboxilos (μmol/g)	Lactona (μmol/g)		Anhidridos (μmol/g)
CC-800-1	4382	3325	2454	1344	723	2018	584	0,76
CC-800-3	3739	1476	2400	900	400	637	439	0,39
CC-650-5	4886	1758	3076	1350	868	430	460	0,36

Tabla 7. Cuantificación de CO Y CO₂ y grupos funcionales presentes en las muestras

Los carbones activados son muy hidrofóbicos, lo que puede causar la disminución de la humectabilidad al momento de poner en contacto el material con la solución del electrolito (Rodríguez, Giraldo, & Moreno, 2010), por esta razón es fundamental la presencia de grupos funcionales de oxígeno que le confieren polaridad al material y pueden mejorar la interacción con el electrolito que está en solución (Wiley, 1988); otro aspecto importante al tener grupos funcionales oxigenados en la superficie, es que puede mejorar la capacitancia del electrodo, ya que favorecen la pseudocapacitancia, es decir se pueden dar reacciones redox, permitiendo mayor almacenamiento de carga en el proceso (Zhao et al., 2015). Sin embargo, no todos los grupos funcionales oxigenados aportan a la mejora de la respuesta electroquímica; estudios anteriores han reportado que los grupos funcionales relacionados con CO mejoran la capacitancia del electrodo, al contrario de lo que sucede con los grupos funcionales que se relacionan con CO₂ puesto que estos no permiten la deslocalización de los electrones, reduciendo la conductividad eléctrica y por lo tanto su capacitancia (Bleda-Martínez et al., 2005), (Bleda-Martínez et al., 2006), (Ruiz et al., 2007), (Hulicova-Jurcakova et al., 2009). Los grupos quinona, carbonil y fenol relacionados con la salida de CO, tienen enlaces como C-OH y C=O, los cuales permiten tener una buena humectabilidad del material carbonoso y además propician la pseudocapacidad (H. Chen et al., 2017). En este orden de ideas, la muestra CC-650-5 como se mencionó anteriormente, liberó gran cantidad de CO, por lo tanto se espera, que tenga mejor conductividad eléctrica gracias a los electrones deslocalizados presentes en estos enlaces y mayor capacitancia que las otras dos muestras.

Para conocer los tipos de enlaces provenientes de los grupos funcionales oxigenados, en la superficie de los materiales identificados con DTP, se caracterizaron las muestras por la técnica XPS; además de la identificación del tipo

de enlace presente, también se determinó el porcentaje de carbono, oxígeno y nitrógeno en las muestras (Tabla 8); estos resultados evidencian que la muestra CC-800-1, fue la que presentó mayor cantidad de oxígeno en su superficie, este resultado tiene una tendencia similar con los datos obtenidos con DTP, puesto que de las tres muestras fue la que mayor cantidad total de CO y CO₂ liberó; además haciendo relación de la cantidad de oxígeno con respecto al área superficial para esta muestra, se observó que al tener una mayor cantidad de grupos funcionales en la superficie, pudo causar la reducción de la superficie específica mediante el bloqueo del acceso a algunos de los poros del carbón. (Elmouwahidi et al., 2012). La siguiente muestra con mayor cantidad de oxígeno en su superficie fue la muestra CC-650-5 seguido de la muestra CC-800-3 que tan solo tiene un 7,34% de oxígeno; el porcentaje de nitrógeno en la superficie de las tres muestras fue cercano, por lo que no representa una diferenciación significativa.

Muestra	(wt %) C	(wt %) O	(wt %) N
CC-800-1	68,9	30,2	0,84
CC-800-3	91,4	7,34	1,25
CC-650-5	86,7	12,1	1,23

Tabla 8. Análisis XPS de los carbones activos

La Figura 9, representan los espectros O1s para las tres muestras, se observan tres picos representativos en la deconvolución, el primero a 531.0-531.8 eV, que se relaciona con enlaces tipo C=O, el segundo a 532,34 eV que representa enlaces

tipo C-O y por último a 533,78 eV correspondiente a enlaces C-OH (Brender et al., 2012); Cada tipo de enlace identificado en el espectro, está relacionado con algún grupo funcional oxigenado, en la Tabla 9, se observa que el enlace C=O está presente en grupos como carboxilos, lactonas, carbonilos, anhídridos y quinonas; el enlace C-O proviene de grupos carboxilos, fenoles y el enlace C-O identificado específicamente con 532,34 eV está relacionado con la presencia de grupos éter; los resultados de los enlaces obtenidos concuerdan con los grupos funcionales oxigenados identificados anteriormente, por lo tanto se tiene una correspondencia en la cantidad de grupos funcionales identificados con el DTP y los enlaces identificados con el XPS.

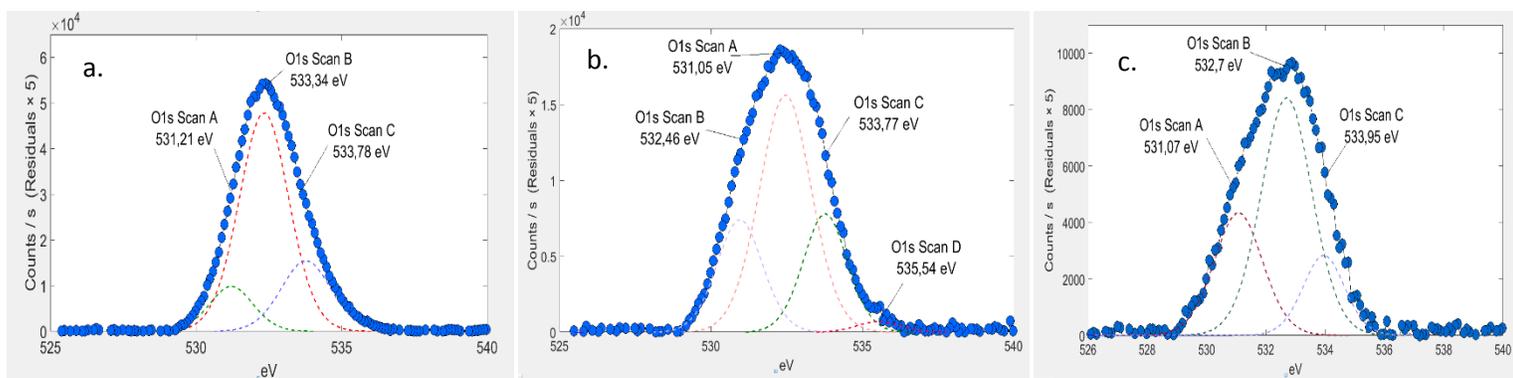


Figura 9. Deconvolución espectros O1s a. CC-800-1, b. CC-800-3, c. CC-650-5

Teniendo en cuenta la función que cumplen los enlaces C-OH y C=O en la mejora capacitiva, se observa que la muestra CC-650-5 es la que mayor cantidad de este tipo de enlaces contiene, estos enlaces provenientes de grupos funcionales que se relacionan con la salida de CO, pueden permitir una mayor capacitancia (Bleda-Martínez et al., 2006) en comparación con las muestras CC-800-1 y CC-800-3.

Pico	Tipo de enlace	Grupo funcional asociado	% Concentración		
			CC-800-1	CC-800-3	CC-650-5
1	C=O	Quinonas, Carbonilos, Carboxilos, Anhídridos	12	28	23
2	C-O	Éter	67	57	54
3	C-OH	Carboxilos, Fenoles	21	16	23

Tabla 9. Concentración superficial relativa de los tipos de enlace del espectro O1s

2.4 Caracterización electroquímica

Al realizar la caracterización electroquímica a partir de la voltarimetría cíclica (VC), se puede obtener información acerca del comportamiento capacitivo del material; una forma completamente rectangular exhibe un comportamiento influenciado netamente por la doble capa sin ninguna resistencia; sin embargo, la formación de algunos picos en las curvas que alejan de esa forma rectangular ideal, indican la presencia de grupos oxigenados que dieron lugar a reacciones redox y además también indican resistencia, que es típica en los carbones activos (Frackowiak & Béguin, 2001b). En la Figura 10, se representan los voltagramas cíclicos obtenidos para las diferentes muestras a una velocidad de barrido de 100mV/s, usando un sistema de tres electrodos y HCl 1M como electrolito; además se muestra la desviación que tiene cada una de las curvas de la forma de un rectángulo ideal; esta

desviación se calculó dividiendo el área real (AR) obtenida de cada curva entre el área ideal (AI) que se hubiera obtenido en cada muestra, si éstas no tuvieran resistencia y no dieran lugar a reacciones redox. Cuando la relación de las áreas es uno significa que las curvas de las muestras tienen una forma rectangular ideal; sin embargo, no es posible llegar a este resultado debido a las razones explicadas anteriormente; por lo tanto, si la relación es cercana a uno se puede decir que tienen una forma cuasi rectangular (X. Zhu et al., 2018). Se observa que la muestra CC-800-3, tiene la relación de áreas más cercana a uno aproximadamente del 0,925, indicando que la capacitancia se dio principalmente por la doble capa, sin mayor influencia de las reacciones redox; la siguiente muestra en acercarse al comportamiento ideal fue la CC-650-5 la cual obtuvo una relación de áreas de 0,72, lo que indica que la capacitancia de esta muestra, se ve influenciada no solo por la doble capa sino también por las reacciones redox; la muestra CC-800-1 presentó una relación de áreas de 0,57, lo que significa que la doble capa en esta muestra, influye muy poco en el aporte a la capacitancia, dejando que la pseudocapacitancia de él mayor aporte al almacenamiento de energía. Por otro lado, en las curvas se observa que en la ventana de potencial aplicado (0,0V-1.0V), la muestra CC-650-5 tuvo la mayor respuesta de densidad de corriente, por lo tanto, es la muestra más conductiva. Las capacitancias se calcularon a partir de las curvas voltamétricas con la Ecuación 1, los resultados para las muestras CC-800-1, CC-800-5 y CC-650-3 fueron 38 F/g, 63 F/g y 132 F/g respectivamente.

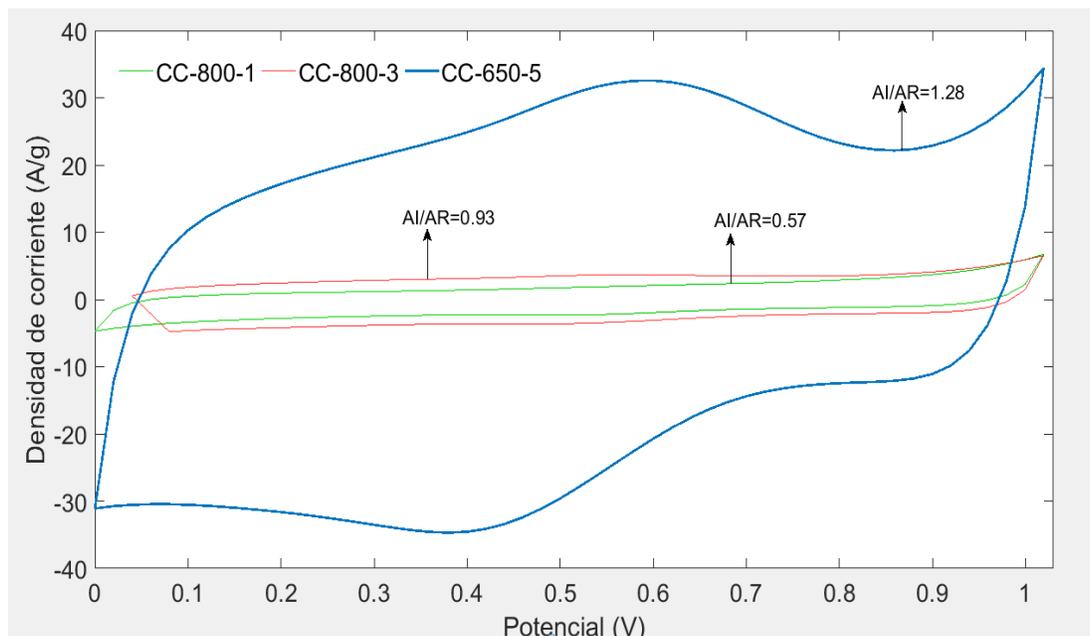


Figura 10. Curvas voltamétricas a 100mV/s

Los resultados anteriores sugieren la discusión de dos puntos importantes, el primero es el aporte que se tiene de la doble capa en la capacitancia específica, teniendo en cuenta que ésta depende exclusivamente de la porosidad, área superficial y volumen de micro y mesoporos (Bleda-Martínez et al., 2005); el otro punto a discutir, es la influencia que tienen las reacciones redox en la capacitancia, que dependen de los grupos superficiales presentes en la muestra. (Long, Brousse, & Belanger, 2015)

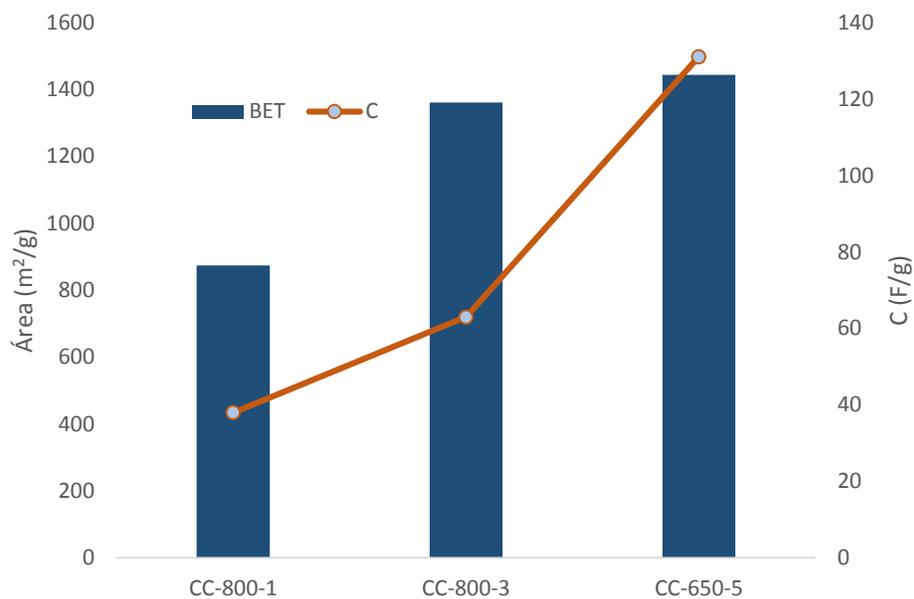


Figura 11. Relación área específica con la capacitancia específica obtenida

- Relación entre la Capacitancia y el área superficial

En la Figura 1, muestra la relación existente entre el área superficial (Área BET) respecto a la capacitancia obtenida, se observa que el desarrollo de una alta área específica en el material, como en la muestra CC-650-5 y CC-800-3 favorece la formación de la doble capa para la acumulación de más cargas eléctricas. Sin embargo, a pesar que estas dos muestras tienen un área superficial cercana, la muestra CC-650-5 presentó la capacitancia más alta debido a que tiene una proporción de microporosidad mayor y además esta capacitancia también puede ser aportada por la pseudocapacitancia que se discutirá más adelante; por otro lado, el área superficial de la muestra CC-800-1 que es el valor más bajo en las muestras empleadas para los electrodos, no favoreció la acumulación de cargas en la superficie.

- Relación entre la Capacitancia y el contenido de grupos oxigenados

Para este caso el aporte al aumento en la capacitancia se ve influenciado, por los grupos de oxígeno presentes; en la Figura 12 se muestra la relación que hay entre la cantidad de CO y CO₂ de cada muestra, comparándolo con la capacitancia obtenida; se observa que la mayor liberación de CO la tuvo la muestra CC-650-5, recordando que esta liberación está asociada con la descomposición de grupos carbonil, quinona y fenoles, los cuales permiten llevar a cabo las reacciones tipo redox como se muestra en la Figura 1, por esta razón la capacitancia además de ser aportada por la doble capa como se mencionó anteriormente, también se favoreció por la pseudocapacidad propiciada por los grupos relacionados con CO; por otro lado la muestra que menos liberó CO fue la muestra CC-800-3, lo que indica que es la muestra que menos se favorece por las reacciones redox y su capacitancia se debe mayoritariamente a la formación de doble capa; esto coincide con el comportamiento de los voltagramas descritos anteriormente; finalmente el comportamiento de la muestra CC-800-1 que presentó una gran liberación de CO, pero a diferencia de las demás muestras también libero una gran cantidad de CO₂, lo que indica que a pesar de que su capacitancia se deba a las reacciones redox más que a la formación de la doble capa, el valor en la capacitancia no fue más alto debido a que los grupos funcionales de oxígeno relacionados con CO₂ restringen la deslocalización de los electrones como ya se había mencionado anteriormente.

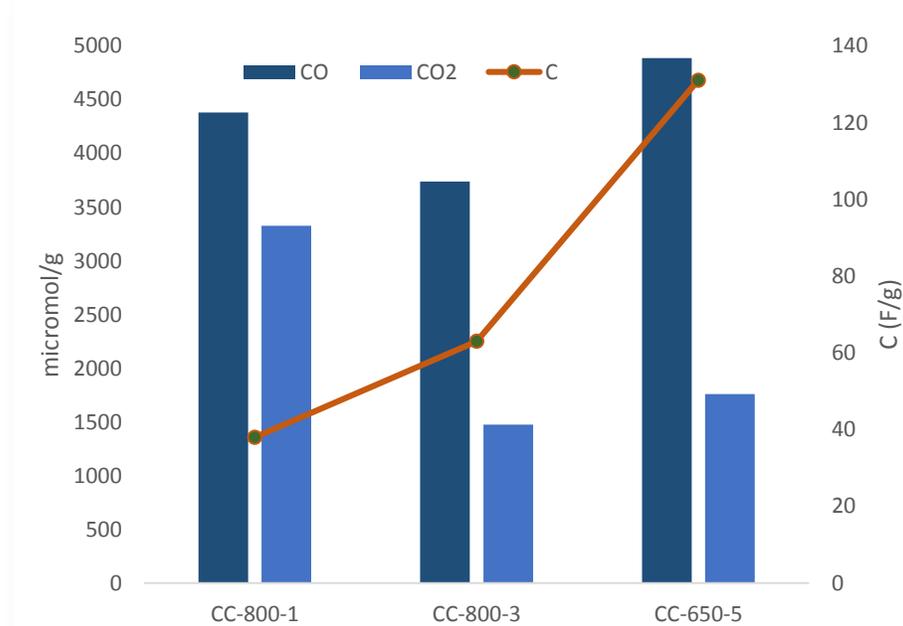


Figura 12. Relación de la liberación de CO y CO₂ con la capacitancia obtenida

Los resultados en las capacitancias, donde la muestra CC-650-5 obtuvo la mejor, se puede explicar con las caracterizaciones anteriormente realizadas; en primer lugar, está el análisis próximo en donde se observó que el contenido de cenizas en esta muestra fue bajo lo que permitió tener una resistencia menor al paso de los electrones; otro punto importante es el análisis realizado con los espectros Raman, en los cuales la muestra CC-650-5 presentaba una banda D menor, indicando menos desorden en el material, por lo tanto también se confiere una menor resistencia; esta es la razón por la que, en las curvas voltamétricas la mejor respuesta de corriente le corresponde a la muestra CC-650-5 al aplicar una diferencia de potencial, indicando que es la muestra más conductiva.

Con la caracterización estructural se determina que la proporción mayoritaria en microporos junto con el desarrollo de una alta área específica, tal como se obtuvo para la muestra CC-650-5, favorece la obtención de una mayor capacitancia. La caracterización de la química superficial, permitió identificar que, para la obtención de una alta capacitancia, es importante la presencia de gran cantidad de grupos oxigenados relacionados con la liberación de CO, como se observó en la muestra CC-650-5, ya que para esta muestra se favorecieron las reacciones redox y posiblemente se mejoró la humectabilidad con el electrolito, gracias a la presencia de este tipo de grupos que aportaron a la capacidad de almacenamiento eléctrico.

En la Tabla 0, se comparan los resultados de este trabajo con las capacitancias obtenidas por algunos autores; se observa que, se obtuvieron capacitancias tan altas como las reportadas por (Teo et al., 2016), (Lee, Park, Shim, balathanigaimani, & Moon, 2011) y (Xiao Li et al., 2011) , más alta que las reportadas por (Karnan et al., 2017) y (F. C. Wu, Tseng, Hu, & Wang, 2006) , y capacitancias menores a las reportadas por (Olivares-Marín et al., 2009) y (K. Wang et al., 2015), . Se tiene en cuenta que la cascarilla de cacao es un nuevo precursor de electrodos, por lo tanto se pueden estudiar otras variables, tanto en la síntesis de los materiales como en la preparación de los electrodos, para encontrar las condiciones óptimas en las que se pueda obtener una capacitancia mayor a la obtenida aquí; sin embargo hasta el momento con las condiciones de síntesis de la muestras CC-650-5 y la forma de preparación del electrodo, da una capacitancia que está dentro del rango de 100 - 200 F/g (Sevilla & Mokaya, 2014), que es el rango en el cual la mayoría de materiales carbonosos en electrolitos acuosos, obtienen sus capacitancias consideradas óptimas, para el uso de estos materiales como electrodos en supercapacitores.

Material precursor	Método de activación	S BET (m ² /g)	Electrolito acuoso	Capacitancia específica (F/g)	Ref
Cáscara de arroz	KOH	2696	6M KOH	147	(Teo et al., 2016)
Cáscara semilla de girasol	KOH	1162	1M H ₂ SO ₄	171	(Xiao Li et al., 2011)
Fibras de banano	ZnCl ₂	686	1M NaSO ₄	74	(Karnan et al., 2017)
Semillas de cereza	KOH	1171	2M H ₂ SO ₄	232	(Olivares-Marín et al., 2009)
Tallo de algodón	H ₃ PO ₄	1481	6M KOH	279	(K. Wang et al., 2015)
Cáscara de arroz	H ₃ PO ₄	1493	1M NaSO ₄	112	(Lee, Park, Shim, balathanigaimani, et al., 2011)
Madera abeto	0,5:1	891	1M NaNO ₃	72	(F. C. Wu et al., 2006)
CC-800-1	1:1	873	3M HCl	38	
CC-800-3	3:1	1361	3M HCl	63	
CC-650-5	5:1	1443	3M HCl	132	

Tabla 10. Resultado capacitancias de carbones activos usados en supercondensadores

CONCLUSIONES

Se sintetizaron carbones activados de acuerdo al diseño experimental planteado y observó que no se puede obtener una alta área superficial, cuando se usa una temperatura de 500°C independientemente de la relación agente a precursor utilizada; esto mismo sucede para las muestras en las que se usó una temperatura de 650 °C con una relación KOH/sólido de 1:1 y 3:1. En cuanto a las muestras CC-800-1, CC-800-3 y CC-650-5, se obtuvieron altas áreas específicas de 873m²/g , 1360m²/g y 1443m²/g y capacitancias de 38F/g, 63F/g y 132F/g respectivamente, empleando HCl 1 M acuoso como electrolito; en consecuencia se identificó que la alta capacitancia obtenida para la muestra CC-650-5, pudo deberse a la contribución conjunta entre la doble capa favorecida por el área superficial y las reacciones redox de los grupos funcionales oxigenados, relacionados con la salida de CO; también se observaron otras características que hicieron que la capacitancia fuera alta como obtener para esta muestra, la mayor proporción de

microporosidad; en el espectro Raman mostró menos desorden en su estructura, obteniendo un grado de grafitización de 0.88, el contenido de cenizas fue del 3% y en las curvas de la VC mostró la mejor conductividad eléctrica; esto quiere decir que las condiciones de temperatura y relación KOH/sólido con las que se sintetizó esta muestra, fueron las más adecuadas entre las estudiadas, para obtener una alta área específica al tiempo que una alta capacitancia.

RECOMENDACIONES

El uso de cascarilla de cacao como precursor para la síntesis de carbón activo usado como electrodo, abre un gran panorama investigativo ya que es una materia prima no explorada antes; por lo tanto, se puede mejorar aún más la capacidad de almacenamiento, para ello se tiene dos caminos, el primero es explorar otras condiciones de síntesis que permitan optimizar mejor el área superficial, además de estudiar la incorporación de heteroátomos de nitrógeno o fósforo; el segundo consiste en explorar el comportamiento de otros electrolitos acuosos como KOH 6M o H₂SO₄ 1M, para determinar cuál es la mejor respuesta electroquímica con los materiales de carbono sintetizados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Balathanigaimani, M. S., Shim, W.-G., Lee, M.-J., Kim, C., Lee, J.-W., & Moon, H. (2008). Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, *10*(6), 868–871. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.003>
- Bleda-Martínez, M. J., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2006). Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon*, *44*(13), 2642–2651. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.017>
- Bleda-Martínez, M. J., Maciá-Agulló, J. A., Lozano-Castelló, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2005). Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials. *Carbon*, *43*(13), 2677–2684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.027>
- Brender, P., Gadiou, R., Rietsch, J.-C., Fioux, P., Dentzer, J., Ponche, A., & Vix-Guterl, C. (2012). Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis. *Analytical Chemistry*, *84*(5), 2147–2153. <https://doi.org/10.1021/ac102244b>
- Carrasco-Marin, F., Lopez-Ramon, M. V., & Moreno-Castilla, C. (1993). Applicability of the Dubinin-Radushkevich equation to carbon dioxide adsorption on activated carbons. *Langmuir*, *9*(11), 2758–2760. <https://doi.org/10.1021/la00035a002>
- Chen, C. M., Zhang, Q., Zhao, X. C., Zhang, B., Kong, Q. Q., Yang, M. G., ... Su, D. S. (2012). Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(28), 14076–14084. <https://doi.org/10.1039/c2jm31426f>
- Chen, H., Guo, Y., Wang, F., Wang, G., Qi, P., Guo, X., ... Yu, F. (2017). An activated carbon derived from tobacco waste for use as a supercapacitor electrode material. *New Carbon Materials*, *32*(6), 592–599. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60140-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60140-9)
- Choi, W.-S., Shim, W.-G., Ryu, D.-W., Hwang, M.-J., & Moon, H. (2012). Effect of ball milling on electrochemical characteristics of walnut shell-based carbon electrodes for EDLCs. *Microporous and Mesoporous Materials*, *155*(Supplement C), 274–280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.01.006>
- Conte, M. (2010). Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. *Fuel Cells*, *10*(5), 806–818. <https://doi.org/10.1002/fuce.201000087>

- Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., & Karabacakoğlu, B. (2008). Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. *Surface and Interface Analysis*, 40(3–4), 616–619. <https://doi.org/10.1002/sia.2631>
- Du, S., Wang, L., Fu, X., Chen, M., & Wang, C. (2013). Hierarchical porous carbon microspheres derived from porous starch for use in high-rate electrochemical double-layer capacitors. *Bioresource Technology*, 139(Supplement C), 406–409. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.085>
- Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., & Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 229, 219–228. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>
- Elmouwahidi, A., Zapata-Benabithé, Z., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2012). Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, 111(Supplement C), 185–190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.010>
- Farma, R., Deraman, M., Awitdrus, A., Talib, I. A., Taer, E., Basri, N. H., ... Hashmi, S. A. (2013). Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresource Technology*, 132, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.044>
- Figueiredo, J. ., Pereira, M. F. ., Freitas, M. M. ., & Órfão, J. J. . (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012a). Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology*, 99, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.031>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012b). Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters. *Bioresource Technology*, 103(1), 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.116>
- Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), 1774–1785. <https://doi.org/10.1039/b618139m>
- Frackowiak, E., & Béguin, F. (2001a). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937–950.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)

- Frackowiak, E., & Béguin, F. (2001b). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937–950.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
- Gao, S., Chen, Y., Fan, H., Wei, X., Hu, C., Luo, H., & Qu, L. (2014). Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3317.
<https://doi.org/10.1039/c3ta14281g>
- Gao, X., Xing, W., Zhou, J., Wang, G., Zhuo, S., Liu, Z., ... Yan, Z. (2014). Superior capacitive performance of active carbons derived from *Enteromorpha prolifera*. *Electrochimica Acta*, 133, 459–466.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.101>
- Hernández, M., Otero, A., Falcón, J., & Yperman III, Y. (2017). Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃ Physiochemical Characteristic of Activated Carbon of Coconut Shell Modified with HNO₃, 29(1), 26–38. Retrieved from <http://ojs.uo.edu.cu/index.php/cq>
- Hulicova-Jurcakova, D., Seredych, M., Lu, G. Q., Kодиweera, N. K. A. C., Stallworth, P. E., Greenbaum, S., & Bandosz, T. J. (2009). Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance. *Carbon*, 47(6), 1576–1584.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.006>
- Inal, I. I. G., Holmes, S. M., Banford, A., & Aktas, Z. (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696–703.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.067>
- Jiang, L., Yan, J., Hao, L., Xue, R., Sun, G., & Yi, B. (2013). High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors. *Carbon*, 56, 146–154.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.085>
- Jin, X.-J., Yu, Z.-M., & Wu, Y. (2012). Preparation of Activated Carbon From Lignin Obtained By Straw Pulping By Koh and K₂Co₃ Chemical Activation. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol*, 46(12), 79–85.
- Karnan, M., Subramani, K., Srividhya, P. K., & Sathish, M. (2017). Electrochemical Studies on Corncob Derived Activated Porous Carbon for Supercapacitors Application in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes. *Electrochimica Acta*, 228(Supplement C), 586–596.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.095>
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for

- Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1–25.
<https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>
- Kumar, A., & Jena, H. M. (2015). High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science*, 356, 753–761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.074>
- Le Van, K., & Luong Thi, T. T. (2014). Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(3), 191–198.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.012>
- Lee, S. G., Park, K. H., Shim, W. G., balathanigaimani, M. S., & Moon, H. (2011). Performance of electrochemical double layer capacitors using highly porous activated carbons prepared from beer lees. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 450–454.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.025>
- Lee, S. G., Park, K. H., Shim, W. G., Balathanigaimani, M. S., & Moon, H. (2011). Performance of electrochemical double layer capacitors using highly porous activated carbons prepared from beer lees. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 450–454.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.025>
- Li, X., Han, C., Chen, X., & Shi, C. (2010). Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1–3), 303–309.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.01.007>
- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S.-Z., & Lu, G.-Q. (2011). Preparation of capacitor's electrode from sunflower seed shell. *Bioresource Technology*, 102(2), 1118–1123.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
- Lin, G., Ma, R., Zhou, Y., Liu, Q., Dong, X., & Wang, J. (2018). KOH activation of biomass-derived nitrogen-doped carbons for supercapacitor and electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 261, 49–57.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.107>
- Liu, D., Zhang, W., Lin, H., Li, Y., Lu, H., & Wang, Y. (2016). A green technology for the preparation of high capacitance rice husk-based activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 112, 1190–1198.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.005>
- Liu, L., Niu, Z., & Chen, J. (2018). Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes. *Chinese Chemical Letters*.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.01.013>
- Lobato, B., Vretenár, V., Kotrusz, P., Hulman, M., & Centeno, T. A. (2015).

- Reduced graphite oxide in supercapacitor electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, 203–207.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.037>
- Long, J. W., Brousse, T., & Belanger, D. (2015). Electrochemical Capacitors: Fundamentals to Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(5), Y3–Y3. <https://doi.org/10.1149/2.0261505jes>
- López-Suárez, F. E., Bueno-López, A., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-Banda, G. R. (2014). Pt–Sn/C catalysts prepared by sodium borohydride reduction for alcohol oxidation in fuel cells: Effect of the precursor addition order. *Journal of Power Sources*, 268, 225–232.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.042>
- Lua, A. C., & Yang, T. (2004). Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2), 594–601.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.001>
- Mojica, L., Ramirez, W., Rincón, N., Blanco, D., Giraldo, L., & Moreno, J. (2012). Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. *Afinidad LXIX*, 69(559), 203–210.
- Mozammel, H. M., Masahiro, O., & SC, B. (2002). Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation. *Biomass and Bioenergy*, 22(5), 397–400.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00015-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00015-6)
- Nian, Y.-R., & Teng, H. (2003). Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 119–127.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01299-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01299-8)
- Nocera, D. G. (2009). Living healthy on a dying planet. *Chem. Soc. Rev.*, 38(1), 13–15. <https://doi.org/10.1039/B820660K>
- Olivares-Marín, M., Fernández, J. A., Lázaro, M. J., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., ... Centeno, T. A. (2009). Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 323–327.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.010>
- Olivares, M., Fernández, C., Macías, A., & Gómez, V. (2006). Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *Applied Surface Science*, 252(17), 5980–5983.
- Omri, A., & Benzina, M. (2012). Characterization of Activated Carbon Prepared from a New Raw Lignocellulosic Material : Ziziphus Spina-Christi Seeds. *Journal de La Société Chimique de Tunisie*, 14, 175–183.

- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- Peng, C., Yan, X. Bin, Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J., & Xue, Q. J. (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87, 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.082>
- R.M. Della, D. A. J. R. (2001). Energy storage — a key technology for global energy sustainability. *Journal of Power Sources*, 100(1–2), 2–17. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00894-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00894-1)
- Rodríguez, P., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2010). INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA ADSORCIÓN EN CARBÓN ACTIVADO DE Cd(II) Y Ni(II) DESDE SOLUCIONES ACUOSAS. *Revista Colombiana de Química; Vol. 39, Núm. 3 (2010)*. Retrieved from <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/20362/29315>
- Ruiz, V., Blanco, C., Raymundo-Piñero, E., Khomenko, V., Béguin, F., & Santamaría, R. (2007). Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 52(15), 4969–4973. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.071>
- Sevilla, M., & Mokaya, R. (2014). Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 7(4), 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
- Skoog Douglas A., Holler James H., N. T. A. (2007). *Principios de Análisis Instrumental. 6 Edición*.
- Tatiana, K., Orozco, M., Sofía, A., Carpio, R., Rojas, I. C., & Andrés, M. (2016). Potencial de biogás de los residuos agroindustriales generados en el departamento de Cundinamarca Biogas potential of agro-industrial residues generated in the department of Cundinamarca Potencial do biogás dos residuos agro-industriais gerados no departa, 29(2), 23–36.
- Teo, E. Y. L., Muniandy, L., Ng, E.-P., Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R., & Chong, K. F. (2016). High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, 192, 110–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.140>
- Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
- Wang, K., Zhao, N., Lei, S., Yan, R., Tian, X., Wang, J., ... Liu, L. (2015). Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 166, 1–11.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.048>

- Wiley, J. (1988). *Carbon: Electrochemical and physicochemical properties*. New York: K Kinoshita, Carbon.
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, *104*(10), 4245–4269. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Hu, C.-C., & Wang, C.-C. (2005). Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *144*(1), 302–309. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.020>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Hu, C. C., & Wang, C. C. (2006). The capacitive characteristics of activated carbons-comparisons of the activation methods on the pore structure and effects of the pore structure and electrolyte on the capacitive performance. *Journal of Power Sources*, *159*(2), 1532–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.023>
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *46*, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T., & Fan, Z. (2014). Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials VO - 4*, (4). <https://doi.org/10.1002/aenm.201300816>
- Yin, L., Chen, Y., Li, D., Zhao, X., Hou, B., & Cao, B. (2016). 3-Dimensional hierarchical porous activated carbon derived from coconut fibers with high-rate performance for symmetric supercapacitors. *Materials & Design*, *111*(Supplement C), 44–50. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.070>
- Yoshikawa, M., Katagari, H. I., & Ishitani, A. (1989). Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy. *CEUR Workshop Proceedings*, *1542*(August 1988), 33–36. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Zequine, C., Ranaweera, C. K., Wang, Z., Dvornic, P. R., Kahol, P. K., Singh, S., ... Gupta, R. K. (2017). High-Performance Flexible Supercapacitors obtained via Recycled Jute: Bio-Waste to Energy Storage Approach. *Scientific Reports*, *7*(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01319-w>
- Zhang, T., Zheng, M., Li, N., Lu, H., Zhang, S., & Cao, J. (2013). Macro-microporous carbon for supercapacitors derived from rape seed shell. *Materials Letters*, *105*(Supplement C), 43–46.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.055>

- Zhao, Y., Ran, W., He, J., Song, Y., Zhang, C., Xiong, D. B., ... Xia, Y. (2015). Oxygen-rich hierarchical porous carbon derived from artemia cyst shells with superior electrochemical performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(2), 1132–1139. <https://doi.org/10.1021/am506815f>
- Zhu, J., Xu, Y., Wang, J., Lin, J., Sun, X., & Mao, S. (2015). The effect of various electrolyte cations on electrochemical performance of polypyrrole/RGO based supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(43), 28666–28673. <https://doi.org/10.1039/c5cp04080a>
- Zhu, M., Weber, C. J., Yang, Y., Konuma, M., Starke, U., Kern, K., & Bittner, A. M. (2008). Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes. *Carbon*, 46(14), 1829–1840. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.025>
- Zhu, X., Yu, S., Xu, K., Zhang, Y., Zhang, L., Lou, G., ... Fu, S. (2018). Sustainable activated carbons from dead ginkgo leaves for supercapacitor electrode active materials. *Chemical Engineering Science*, 181, 36–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.02.004>