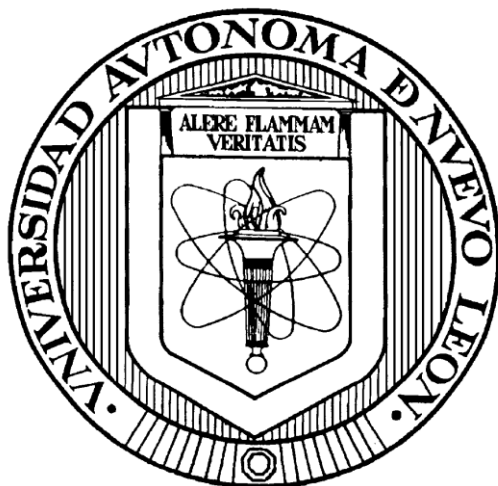


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**HUESO DE AGUACATE “HASS” COMO PRECURSOR DE CARBÓN  
NANOPOROSO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTRODOS DE  
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**POR**

**ARTURO GERARDO SÁNCHEZ VALDEZ**

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

**JUNIO, 2020**

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**HUESO DE AGUACATE “HASS” COMO PRECURSOR DE CARBÓN  
NANOPOROSO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTRODOS DE  
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

**Comité Tutorial**



---

**Dr. Luis Carlos Torres González**

Presidente

---

**Dra. Yolanda Peña Méndez**

Vocal

---

**Dra. Shadai Lugo Loredo**

Secretario

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Subdirectora del Posgrado en Ciencias

---

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

**HUESO DE AGUACATE “HASS” COMO PRECURSOR DE CARBÓN  
NANOPOROSO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTRODOS DE  
CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**



---

**Dr. Luis Carlos Torres González**  
Director

---

**Dra. Lorena Leticia Garza Tovar**  
Co-Directora Interna

---

**Dr. Daniella Esperanza Pacheco Catalán**  
Co-Directora Externa

---

A mis padres:  
**Arturo Gerardo Sánchez Carrera**  
**y Ana María Valdez Nevárez**

---

## AGRADECIMIENTOS

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorga, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y equipos prestadas para realizar este trabajo de tesis, así como a la Unidad de Energías Renovables del Centro de Investigación Científica de Yucatán por permitirme realizar una estancia de investigación por un lapso de tres meses.

No me imagino haber llegado hasta este momento de mi vida sin la ayuda y el apoyo de tantísimas personas, sin lugar a duda debo agradecer a mi familia por el apoyo que me brindaron, tanto mis padres como mis hermanos, pusieron su granito en cada momento de la investigación, no puedo olvidar a Valeria, me ayudo a mantener la cordura en los momentos críticos, cuando el tiempo se me venía encima. Sin ustedes definitivamente no lo hubiera logrado.

Es importante mencionar al equipo de graficadores amateur y su coach, quien sabe que hubiera pasado con todos los datos si no hubiéramos invertido tanto tiempo tratando de mejorar, obviamente el equipo estuvo compuesto por muchos integrantes como Mike, Pato, Mario, Sabas, Cisco, Ferreira y Ricardo (nuestro coach, el Monster), graficar hacia más llevadera la estancia en la sala de becarios, salve el Wololooo.

Roberto, Paquito, Cisco y Ricardo me acompañaban constantemente a comprar comida, a veces nos faltaba uno o nos acompañaban Fany, Isi, Ricardo, Jesús, pero siempre buscábamos comida rica y barata en céntrica, no siempre la conseguíamos, a veces terminábamos con una hamburguesa o con unos chicharrones, pero hambre no pasamos, gracias por estar. Hay tantas cosas que recordare de prácticamente todos los estudiantes están y estuvimos en el Laboratorio de Materiales II.

Mis compañeros de generación, siempre me sentí en confianza para preguntarles diferentes puntos de vista, definitivamente eran personas muy agradables, puedo reconocerlos por sus nombres Augusto, Carlos, Susana, Eder, Roberto, Cisco, Ferreira, Marlene y Margarita, me tarde más que ustedes, pero lo logre, nos embarcamos juntos en esta travesía. Tal vez no lleguen a leer

---

esto, pero es importante mencionarlos. Al cuerpo de catedráticos del área de materiales, su entusiasmo me motivó a seguir adelante y dar lo mejor de mí, sin lugar a duda dejaron mucho de ustedes en sus clases.

Tengo que agradecer si o si a los doctores del Laboratorio de Materiales II, el Dr. Eduardo, la Dra. Lorena, la Dra. Nora, la Dra. Salome y al Dr. Edgar (estudiante de posdoc del Dr. Eduardo), por compartirme su conocimiento acerca de las técnicas de caracterización que se tienen en el laboratorio, así como por las vivencias que han compartido conmigo al largo del tiempo que he sido estudiante del Dr. Luis Carlos, sin duda han dejado una huella en mi percepción de lo que debo ser como profesionista.

Debo agradecer a mi asesor el, Dr. Luis Carlos por su asombrosa paciencia y por entusiasmarme y hacerme sentir parte de su grupo de investigación, sin lugar a duda ha sido un ejemplo para mí. Por último, debo agradecer a la Dra. Daniella, mi asesora en el CICY, ella me mostró que el trabajo debe realizarse con dedicación y que la humildad es parte fundamental para seguir mejorando como persona e investigador.

## RESUMEN

Arturo Gerardo Sánchez Valdez  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: junio 2020

**Título: HUESO DE AGUACATE “HASS” COMO PRECURSOR DE CARBÓN NANOPOROSO Y SU EVALUACIÓN COMO ELECTRODOS DE CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS**

Número de páginas: 67

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:** El desarrollo de materiales carbonosos con una elevada área específica y una resistencia superior a 100 h de flotado es fundamental para alcanzar el desarrollo de materiales funcionales en este tipo de dispositivos y de esta manera proporcionar sistemas de almacenamiento de energía que sean capaces de cubrir nuestras demandantes necesidades energéticas que cada vez van en aumento. Debido a esta problemática, se propuso preparar un CA mediante la pirólisis y activación química de un desecho altamente generado en México como lo es el hueso de aguacate “Hass”, para esto se pirolizó el hueso de aguacate y posteriormente se impregnó químicamente con KOH y se activó al someterse a temperaturas de entre 700 y 800 °C. Una vez obtenido el material se caracterizó su composición química por medio de AE, FTIR y XPS, con la finalidad de conocer los grupos funcionales que se encontraban en la superficie carbonosa, la estructura del carbonosa se estudió por medio de espectroscopía Raman y su área superficial, así como la distribución de poros se determinó por medio de la isoterma resultante de la fisisorción de N<sub>2</sub>. Se evaluó el desempeño electroquímico de los materiales obtenidos por medio de Voltamperometría Cíclica, se seleccionó el que presentó una mayor C<sub>E</sub> y se sometió a pruebas de flotado en las que se le dio seguimiento a la vida útil del dispositivo por medio de ciclos de carga-descarga galvanostática y voltamperometría cíclica.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró preparar el CA-1 que posee un área superficial de 1830 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> funcionalizado con grupos oxigenados y una estructura amorfa. Se concluyó que los estudios de flotado en los que el dispositivo se mantenía cargado durante periodos de 2 h entre los ciclos de carga-descarga son más agresivos para el sistema que aquellos en los que se mantenía cargado durante periodos mayores de tiempo. El dispositivo que se ensambló con electrodos del CA-1 presentó una C<sub>E</sub> específica de 250 Fg<sup>-1</sup> que mantuvo en un 90% después de superar las 100 h de flotado, además su resistencia inicial de 3.5 ohmcm<sup>2</sup> aumento solo en un 50%, por lo que el dispositivo puede seguir funcionando superadas las 100 h de flotado, la E<sub>max</sub> y la P<sub>max</sub> que este dispositivo fue capaz de proporcionar fue de 281 Wh g<sup>-1</sup> y 0.16 kW kg<sup>-1</sup> respectivamente. Por lo que el CA-1 puede llegar a ser propuesto como el electrodo de un CE.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_



---

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
<b>INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b> .....	1
<b>1.1. Introducción</b> .....	1
<b>1.2. Justificación</b> .....	3
<b>1.3. Antecedentes</b> .....	3
<b>1.4. Análisis crítico de la literatura</b> .....	7
<b>1.5. Aportación científica</b> .....	9
<b>1.6. Hipótesis</b> .....	9
<b>1.7. Objetivos y metas</b> .....	9
<b>1.7.1. Objetivo general</b> .....	9
<b>1.7.2. Objetivos específicos</b> .....	9
<b>1.7.3. Meta científica</b> .....	10
<b>1.7.4. Meta académica</b> .....	10
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	11
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	11
<b>2.1 Capacitores</b> .....	11
<b>2.2 Capacitores electroquímicos</b> .....	12
<b>2.2.1. Capacitores electroquímicos de doble capa</b> .....	13
<b>2.2.1.1. La doble capa eléctrica</b> .....	14
<b>2.2.1.2. Energía y potencia</b> .....	15
<b>2.2.1.3. Electrodo de carbón activado</b> .....	16
<b>2.2.1.3.1. Área superficial y porosidad del carbón</b> .....	19
<b>2.2.1.4. Electrolitos acuosos</b> .....	20
<b>2.3. Métodos de caracterización</b> .....	20
<b>2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier</b> .....	20
<b>2.3.2. Análisis Elemental</b> .....	21
<b>2.3.3. Espectroscopía Raman</b> .....	21
<b>2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</b> .....	22



2.3.5. Análisis textural.....	24
2.4. Métodos de caracterización electroquímica .....	26
2.4.1. Voltamperometría cíclica .....	26
2.4.2. Pruebas aceleradas de flotado .....	27
2.4.2.1. Carga-descarga galvanostática .....	27
2.4.2.2. Flotado potencioestático .....	29
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>31</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
Ubicación del desarrollo del proyecto .....	31
3.2. Reactivos.....	31
3.3. Preparación del Carbón Activado.....	32
3.3.1. Carbonización del hueso de aguacate “Hass” .....	32
3.3.2. Activación química .....	32
3.4. Caracterización de los compuestos.....	33
3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier.....	33
3.4.2. Análisis Elemental .....	34
3.4.3. Espectroscopía Raman .....	34
3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	34
3.4.5. Análisis textural.....	34
3.5. Caracterización electroquímica.....	34
3.5.1. Preparación de electrodos y dispositivos.....	34
3.5.2. Voltamperometría cíclica .....	36
3.5.3. Pruebas aceleradas de flotado.....	37
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>38</b>
<b>DISCUSIÓN Y RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
4.1. Caracterización química, estructural y textural .....	39
4.1.1. Caracterización química.....	39
4.1.2. Caracterización estructural .....	42
4.1.3. Caracterización textural .....	43

---

<b>4.2. Caracterización electroquímica.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.1. Determinación de propiedades electroquímicas de los materiales .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.2. Determinación de tiempo de flotado.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.4. Pruebas de flotado.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.5. Comparación con la literatura .....</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>59</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>59</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>60</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>61</b>

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1. Esquema de un capacitor electrostático <sup>30</sup> .	11
Figura 2.2. Clasificación de capacitores electroquímicos <sup>31</sup> .	13
Figura 2.3. (a) Representación de un CE cargado, (b) perfil de potencial típico a través de un CE cargado y (c) modelo de circuito equivalente para un CE <sup>32</sup> .	14
Figura 2.4. Esquema de la doble capa eléctrica: a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman y c) modelo de Stern <sup>33</sup> .	15
Figura 2.5. Diagrama de Ragone para sistemas de almacenamiento de energía <sup>34</sup> .	16
Figura 2.6. Tipo de poros en el CA <sup>38</sup> .	19
Figura 2.7 Diagrama de nivel de energía en la señal Raman <sup>45</sup> .	22
Figura 2.8. Proceso generado por excitación de fotoelectrones <sup>46</sup> .	23
Figura 2.9. Tipos de Isotermas de adsorción según la IUPAC <sup>47</sup> .	25
Figura 2.10. Ejemplo de voltamperograma de un material capacitivo ideal (línea punteada) y de un electrodo de CA (línea sólida) <sup>49</sup> .	26
Figura 2.11. Curva de carga-descarga galvanostática para un CE <sup>49</sup> .	28
Figura 2.12. Ilustración de la unión de ciclos de carga-descarga y flotado potencioestático en una prueba de flotado <sup>27</sup> .	30
Figura 3.1. Representación de los electrodos que se utilizaron para a) celdas de tres electrodos y b) celdas botón.	35
Figura 3.2. Celda de 3 electrodos utilizada.	36
Figura 3.3. Armado de la celda botón.	36
Figura 4.1. Espectro de infrarrojo de CA-1.	39
Figura 4.2. Espectro de XPS de CA-1	40
Figura 4.3. Deconvolución de las regiones O1s y C1s del XPS.	41
Figura 4.4. Ácido carboxílico y lactonas en la superficie de carbones activados <sup>55</sup> .	42

---

Figura 4.5 Espectro Raman de CA-1.	42
Figura 4.6. Isoterma de adsorción de CA-1.	43
Figura 4.7. Distribución de tamaño de poro para CA-1.	44
Figura 4.8. Modelo de poro de rendija (slit-pore) en CA <sup>61</sup> .	45
Figura 4.9. Apertura de la ventana de potencial.	46
Figura 4.10. Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados.	47
Figura 4.11. Diámetro de hidratación del SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y del Li <sup>+</sup> <sup>14</sup> .	48
Figura 4.12. Ciclos de carga-descarga tomados cada 10h a 2, 5 y 10h de flotado.	50
Figura 4.13. Voltamperometrías medidas cada 20h a 2, 5 y 10h de flotado.	51
Figura 4.14. Aumento de la resistencia y disminución de la C <sub>E</sub> a 2, 5 y 10h de flotado.	52
Figura 4.15. Ciclos de carga-descarga galvanostática tomados cada 20 h de flotado.	54
Figura 4.16. Voltamperogramas tomados cada 20 h.	55
Figura 4.17. Aumento de la resistencia y disminución de la C <sub>E</sub> en función del tiempo.	56

---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
Tabla 3.1. condiciones en las que se prepararon las muestras.	35
Tabla 4.1. Composición (CHNS) en CA-1.	42
Tabla 4.2. Valor de $C_E$ calculados.	51
Tabla 4.3. Comparación del desempeño electroquímico de la muestra CA-1 con datos reportados en la literatura.	58

---

## LISTA DE ECUACIONES

<b>Ecuación</b>	<b>Página</b>
Ecuación 1.1	9
Ecuación 2.1	13
Ecuación 2.2	15
Ecuación 2.3	17
Ecuación 2.4	17
Ecuación 2.5	19
Ecuación 2.6	19
Ecuación 2.7	19
Ecuación 2.8	19
Ecuación 2.9	20
Ecuación 2.10	20
Ecuación 2.11	20
Ecuación 2.12	20
Ecuación 2.13	25
Ecuación 2.14	29
Ecuación 2.15	29
Ecuación 2.16	30
Ecuación 2.17	31
Ecuación 2.18	31
Ecuación 2.19	31
Ecuación 2.20	31
Ecuación 2.21	31
Ecuación 2.22	31

---

## NOMENCLATURA

Análisis elemental	AE
Área de las placas metálicas	A
Área específica	$S_{BET}$
Capa externa de Helmholtz	CEH
Capa interna de Helmholtz	CIH
Capacitancia específica	$C_E$
Capacitor electroquímico	CE
Capacitores electroquímicos de doble capa	CEDC
Carbón activado	CA
Carga acumulada durante el barrido anódico	$Q_a$
Carga almacenada durante el barrido catódico	$Q_c$
Carga almacenada durante la descarga	$Q_d$
Carga almacenada	Q
Constante dieléctrica del medio	$\epsilon$
Distancia a la que se encuentran separadas las placas metálicas	d
Doble capa eléctrica	DCE
Energía	$E_{max}$
Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	XPS
Intensidad de corriente	I

---

Potencia	$P_{\max}$
Potencial aplicado	E
Potencial hasta el que se cargó el dispositivo	V
Presión relativa de equilibrio	$P/P_0$
Relación de activación	RI
Resistencia en serie equivalente	ESR
Temperatura de activación	$T_A$
Temperatura de carbonización	$T_C$
Tiempo	t
Tiempo de activación	$t_A$
Velocidad de barrido	dV/dt
Ventana electroquímica de trabajo	$\Delta E$
Voltamperometría cíclica	CV



## CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

**1.1. Introducción**

Aproximadamente dos tercios de la electricidad producida mundialmente se obtienen a partir de la quema de combustibles fósiles. Debido a esto, se estima que poco menos del 40% de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> pueden ser atribuidas a este sector de la industria energética<sup>1</sup>. El CO<sub>2</sub> es un gas de efecto invernadero que, junto con otros gases, contribuye en gran manera en el drástico cambio climático que hemos experimentado en los últimos años. Por esta razón, los gobiernos están pensando seriamente en reducir la dependencia de los combustibles fósiles y buscar alternativas que pueden ser más costosas en el corto y mediano plazo, pero en definitiva más sustentables<sup>2</sup>.

Las fuentes de energía renovables, particularmente el sol y el viento, cada vez son más utilizadas en la producción de electricidad libre de emisiones. Uno de los inconvenientes que se deriva del uso de estas tecnologías es la intermitencia con la que ocurren, por lo que difícilmente proporcionan un suministro fácilmente adaptable a las necesidades de consumo<sup>3</sup>. Esto representa una mayor inestabilidad en la red eléctrica pues la energía generada es menor que la requerida. Por lo que es necesario convertir la electricidad en otras formas de energía, almacenarla y convertirla de nuevo en electricidad cuando sea requerida. Por esto, los sistemas de almacenamiento de energía han despertado un gran interés en la comunidad científica, pues serían capaces de proporcionar una respuesta favorable a la demanda, añadiendo estabilidad y flexibilidad a la red<sup>4</sup>.

Entre los criterios que deben ser tomados en cuenta para seleccionar un dispositivo de almacenamiento de energía se encuentran: la energía específica, la potencia específica, la vida útil, la fiabilidad y la seguridad de operación. Las

baterías recargables, principalmente las de ion litio, son una de las opciones más populares debido a su alta densidad energética. Sin embargo, cuentan con una baja potencia, una alta resistencia interna y una vida útil susceptible a las condiciones del cargado. Por otro lado, los capacitores electroquímicos (CE), son considerados una prometedora tecnología de almacenamiento de energía, debido a que son capaces de suministrar altas densidades de potencia, poseen un gran número de ciclos de carga – descarga, una amplia ventana de temperatura de funcionamiento y alta eficiencia<sup>5,6</sup>.

Los capacitores electroquímicos están compuestos por dos electrodos sumergidos en un electrolito, en estos, es posible suponer que cada interfase electrodo–electrolito representa un capacitor, de modo que la celda puede ser considerada como dos capacitores en serie. Uno de los materiales más atractivos para ser utilizado como electrodo en capacitores electroquímicos es el carbón activado (CA) debido a la posibilidad de manipular su área superficial y porosidad, además de presentar estabilidad química, fácil manipulación y sobre todo un bajo costo de producción al poder ser sintetizado a partir de una gran variedad de residuos. Los residuos de la industria agrícola y alimentaria resultan ser de gran interés para la preparación de CA, ya que están formados por biopolímeros como la lignina, la celulosa, la hemicelulosa y el almidón<sup>7</sup>.

México ocupa el primer lugar en producción de aguacate “Hass”, cultivando alrededor de un millón de toneladas anualmente. Se estima que aproximadamente entre el 20% – 30% del peso de este fruto corresponde a su cáscara y hueso, que se convierten en un residuo tedioso al ser desechado<sup>8</sup>. Estudios recientes muestran que el hueso y la cáscara del aguacate “Hass” no deben ser utilizados como alimento de animales, ya que poseen una sustancia llamada Persin, que puede llegar a provocar varios efectos carcinógenos en los animales<sup>9,10</sup>.

## 1.2. Justificación

Varios grupos de investigación postulan que el desempeño de los capacitores electroquímicos, seguido a través de la capacitancia específica, es fuertemente dependiente del tamaño medio del poro medido en el CA, así como del tamaño de los iones del electrolito. Se busca empatar el tamaño medio del poro con el tamaño de los iones del electrolito, que puede ser controlado mediante el tratamiento térmico y las condiciones en que se lleva a cabo, así como del tipo y proporciones del agente activante.

Entre los tipos de carbón con mayor potencial para uso en capacitores electroquímicos, se encuentran diversas fuentes sustentables para preparar CA a partir de biomasas residuales. En este proyecto se propone la preparación de un CA, mediante KOH como agente activante, a partir de un residuo lignocelulósico renovable y generado de manera abundante en México como es el hueso de aguacate “Hass”, buscando en el carbón las características para electrodos en un capacitor electroquímico.

## 1.3. Antecedentes

El CA que se utiliza como electrodo de capacitores electroquímicos puede ser preparado en dos etapas, un pretratamiento (químico y/o térmico) y la correspondiente activación química, dependiendo de las propiedades que se busquen en dicho material.

Las sales de sodio han despertado un gran interés en el tratamiento previo a la activación, en 2014 L. Muniandy *et al.* compararon la activación química de la cáscara de arroz con NaOH e KOH, concluyeron que la activación con KOH presentó mejores resultados debido a que las especies derivadas de esta base son más reactivas, pero mencionaron que al utilizar NaOH lograron eliminar gran parte del silicio que contenía el precursor<sup>11</sup>. A partir de esto, dos años más tarde, E.Y.L. Teo *et al.* prepararon un CA a partir del mismo precursor en dos etapas, la primera consistió en impregnar la cáscara con NaOH y carbonizarla a una temperatura de 400 °C, después impregnaron el carbonizado con KOH (relación 1:5) y lo activaron a diferentes temperaturas 750, 850 y 950 °C por 1 h, reportaron

que el CA preparado a 850 °C presentó un área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) de 2696 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, una capacitancia específica ( $C_E$ ) de 147 Fg<sup>-1</sup> y una resistencia relativamente baja (0.23 Ω) que atribuyeron a la ausencia de silicio derivado del precursor en el material<sup>12</sup>.

En 2017, Y. Cui *et al.* prepararon CA con una morfología 2D/3D a partir de metilcelulosa, para esto, trataron el precursor con NaHCO<sub>3</sub> y lo carbonizaron a 200 °C, después lo impregnaron con diferentes relaciones en peso de KOH (1:1, 1:3 y 1:5) y lo activaron a 800 °C durante 4 h. Concluyeron que el primer tratamiento favoreció la formación de estructuras laminares gráficas con un espesor de 4 nm a una temperatura relativamente baja que favoreció la conductividad, mientras que la activación con KOH resultó en una distribución de poros apropiada, reportando una  $S_{\text{BET}}$  de 2285 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, una  $C_E$  de 144 Fg<sup>-1</sup> con una retención del 39% frente al ciclado<sup>13</sup>.

También se han obtenido propiedades interesantes a partir de pretratamientos térmicos. En 2017, X. Tian *et al.* prepararon un CA con poros que denominaron microporos tipo flauta a partir de tallos de algodón, para esto, carbonizaron el precursor a 800 °C, después impregnaron el material carbonizado con diferentes relaciones de KOH (1:2, 1:3, 1:4, 1:5 y 1:6) en peso y lo activaron a 800 °C por 1 h, obtuvieron un CA grafitizado con presencia de poros muy parecidos a los orificios en una flauta, el CA preparado a partir de la relación de impregnación 1:4 presentó una  $S_{\text{BET}}$  de 1964 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y una  $C_E$  de 221 Fg<sup>-1</sup> que se retuvo en un 96% frente al ciclado<sup>14</sup>.

En el mismo año, 2017, E. Redondo *et al.* prepararon un CA microporoso, con una distribución de poros de 1 – 2 nm, a partir de huesos de aceitunas, para esto carbonizaron los huesos a 700 °C por 2 h, después activaron el carbón con diferentes relaciones de impregnación de KOH (1:2, 1:3, 1:4, 1:5 y 1:6) en peso, obtuvieron esta distribución de microporos en la relación de impregnación de 1:2, mientras que la mejor  $S_{\text{BET}}$  fue de 1965 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y la mejor  $C_E$  fue de 180 Fg<sup>-1</sup> para la relación de impregnación de 1:4<sup>15</sup>.

Otros autores pretenden alcanzar un rendimiento mayor después de activar el precursor carbonizado, por lo que buscan realizar los pretratamientos a

temperaturas en las que se pierda la mayoría de los compuestos volátiles. En 2015, A. Jain *et al.* prepararon un CA a partir del bagazo de la caña de azúcar, para esto, quemaron el bagazo a una temperatura de 300 °C, después se impregnó con KOH en una relación 1:1 y se activó a una temperatura de 600 °C, reportaron un  $S_{\text{BET}}$  de 400  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y una  $C_E$  de 248  $\text{Fg}^{-1}$  <sup>16</sup>. Además, en 2016, X. Zhou *et al.* carbonizaron soya en polvo a una temperatura de 400 °C, el polvo carbonizado se impregnó con KOH en relación 1:4 y se activó a una temperatura de 750 °C por 2 h, el CA presentó un  $S_{\text{BET}}$  de 2251  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y una  $C_E$  de 248  $\text{Fg}^{-1}$  <sup>17</sup>.

El CA que se utiliza como electrodo en CE requiere una distribución de tamaño de poro que empate con los iones del electrolito que se utiliza en el dispositivo, por lo que es necesario adecuar los tratamientos para obtener las mejores propiedades. Por otro lado, existen aplicaciones para el CA, como la remoción de contaminantes en agua, en las que influye desfavorablemente una distribución de tamaño de poro tan pequeña, por lo que se buscan poros con tamaños mayores a los 10 nm y  $S_{\text{BET}}$  significativamente altas. El hueso de aguacate ha sido utilizado para preparar materiales adsorbentes, en 2007, M.P. Elizalde-González *et al.* caracterizaron materiales adsorbentes derivados del hueso de aguacate, prepararon los materiales carbonizando el precursor a temperaturas de 800 y 1000 °C y activando el precursor, así como los carbonizados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 800 °C en atmosfera inerte y sin atmosfera inerte. Obtuvieron un  $S_{\text{BET}}$  de 1802  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y eficiencias de remoción de diferentes especies superiores al 80%<sup>18</sup>. En 2016, Y. Zhu *et al.* utilizaron el hueso de aguacate como precursor para preparar un CA para remover amonio de agua, activaron el precursor ácido metilsulfónico a una temperatura de 700 °C por 1.5 h, el material fue capaz de remover hasta 5.4  $\text{mgg}^{-1}$  de amonio<sup>19</sup>. En 2017, A.J.B. Leite *et al.* también utilizaron el hueso de aguacate como precursor para sintetizar CA con la finalidad de remover compuestos fenólicos de soluciones acuosas, activaron el precursor con  $\text{ZnCl}_2$  y carbonizaron la mezcla por microondas durante 32 s a 1200 W, alcanzando un  $S_{\text{BET}}$  de 1432  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  y logrando remover hasta el 50% de las especies disueltas en los medios acuosos <sup>20</sup>.

Los electrolitos utilizados para CE pueden ser orgánicos o acuosos, a diferencia de los electrolitos orgánicos, los electrolitos acuosos permiten que el ensamblaje de los dispositivos sea económico, fácil de construir y amigable con el medio ambiente. Por otro lado, la máxima ventana electroquímica de trabajo ( $\Delta E$ ) en medios acuosos es de 1.23 V, debido a que este potencial se lleva a cabo la hidrólisis del agua, los electrolitos acuosos más utilizados son el  $H_2SO_4$  y el  $KOH$ , estos tienden a ser corrosivos y hacen que la manipulación sea complicada. En la última década diversos grupos de investigación han mostrado un gran interés por utilizar sulfatos como electrolitos neutros, entre los que destaca el  $Li_2SO_4$ <sup>21</sup>.

En 2010, L. Demarconnay *et al.* lograron abrir la  $\Delta E$  hasta 1.6 V utilizando  $Na_2SO_4$   $0.5 \text{ molL}^{-1}$  en una celda de dos electrodos, presentando una CE de  $135 \text{ Fg}^{-1}$  que se mantuvo en 7% después de 2,000 ciclos de carga – descarga.<sup>22</sup> Más tarde (2012) K. Fic *et al.* compararon el uso de  $Na_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$  y  $K_2SO_4$  en diferentes concentraciones ( $0.1 - 2.5 \text{ molL}^{-1}$ ) como electrolito de un capacitor electroquímico (CE), logrando abrir la  $\Delta E$  hasta 2.2 V utilizando  $Li_2SO_4$   $1 \text{ molL}^{-1}$  como electrolito, reportaron que la  $C_E$  no mostró una disminución considerable después de 15,000 ciclos de carga-descarga<sup>23</sup>. El mismo año, (2012) Q. Gao *et al.* lograron abrir la  $\Delta E$  hasta 1.9 V al utilizar  $Li_2SO_4$   $2 \text{ molL}^{-1}$  como electrolito, consiguieron más de 10,000 ciclos de carga–descarga sin mostrar una disminución considerable de la  $C_E$ .<sup>24</sup> Recientemente, en 2016, M. He *et al.* reportaron que el incremento de la concentración de  $Li_2SO_4$  aumenta la vida de ciclado en el dispositivo a  $\Delta E$  similares a 2 V, pero disminuye la  $C_E$ , por lo que recomiendan trabajar a  $1 \text{ molL}^{-1}$  como concentración<sup>25</sup>.

Bajo el fundamento de que los CE tienen vidas útiles de carga – descarga muy elevadas, son muchos los investigadores que proponen someter los dispositivos a ciclados excesivos con la finalidad de conocer la viabilidad de los materiales que desarrollan como electrodos de un CE, tal es el caso de C.S. Yang *et al.* que en 2014 prepararon un CA a partir de polvo de bombo, para esto carbonizaron el polvo a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , después lo impregnaron con  $KOH$  en relación 1:4 peso y activaron a temperaturas diferentes ( $800$  y  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Reportaron que la

mejor  $C_E$  fue para el CA obtenido a 800 °C y que la CE disminuyó un 8% después de 3000 ciclos de carga – descarga<sup>26</sup>.

En el uso cotidiano los CE son cargados y descargados constantemente, pero en la mayoría de las situaciones es necesario que almacenen la energía y la suministren cuando sea requerida. En 2013, D. Weingarh *et al.* propusieron realizar pruebas más agresivas, denominadas “floating test”, que consisten en combinar 3 – 5 ciclos galvanostáticos de carga–descarga, con un mantenimiento potencioestático al máximo de la ventana electroquímica (varias horas) y repetir esta combinación hasta alcanzar una disminución de entre el 20% y el 30% de la  $C_E$  o que la resistencia interna del dispositivo se acerque al 100%. Al realizar este tipo de pruebas en CE, concluyeron que la estabilidad de este tipo de dispositivos no necesariamente está relacionada con la retención de su  $C_E$  durante un número severo de ciclos, reportaron que al realizar 12,000 ciclos de carga-descarga requirió 500 h y no existía una degradación significativa en la CE del dispositivo, mientras que el dispositivo no soportó 300 h de “flotado”<sup>27</sup>.

En 2016, F. Barzegar *et al.* prepararon CA a partir de la cáscara de coco impregnándolo con KOH en relación 1:2 peso y activándolo a 700 °C por 2 h. Obtuvieron un CA con  $S_{BET}$  de 1416 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y una CE de 186 Fg<sup>-1</sup>, compararon 100 h de flotado contra 10,000 ciclos, concluyeron que tras el flotado la retención de la CE disminuyó más del 20% y la resistencia en el dispositivo aumentó considerablemente, mientras que para el ciclado no se presentó ninguno de estos fenómenos<sup>28</sup>; por su parte, A. Bello *et al.* prepararon CA a partir de la activación con KOH (1:4) del polipropileno a 800 °C por 1 h. El material presentó una  $S_{BET}$  de 2230 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y una CE de 179 Fg<sup>-1</sup>. Reportaron que la vida útil del dispositivo concluyó debido a que la  $C_E$  disminuyó en más del 20% y la resistencia en el dispositivo aumentó considerablemente después de 190 h de flotado<sup>29</sup>.

#### 1.4. Análisis crítico de la literatura

Las propiedades del CA obtenido a partir de desechos agroindustriales pueden variar considerablemente según el tratamiento al que se sometan antes de ser activados, ya que la estructura de los precursores puede ser o no ligeramente grafitizada además de eliminar la presencia de materia volátil en

estos. Se han obtenido carbones grafitizados a temperaturas por encima de los 700 °C y gracias a tratamientos químicos la temperatura de obtención de estas estructuras se ha logrado disminuir considerablemente. Por otro lado, las mejores  $C_E$  se han obtenido con los CA que han sido preparados a partir de eliminar los compuestos volátiles de los precursores.

El CA puede ser utilizado en diferentes aplicaciones, en cada una de estas se buscan diferentes propiedades en la superficie del material, dentro de las que no se busca forzosamente que la distribución del diámetro de los poros empate el diámetro del electrolito, ya que en la mayoría de los casos buscan remover compuestos con moléculas de gran tamaño. El hueso de aguacate ha sido utilizado como precursor de CA, pero éste no cumple con las propiedades que se buscan para ser aplicado como electrodo de capacitores electroquímicos.

Según la literatura hasta ahora revisada, los CA con mejores resultados son aquellos que han sido preparados al impregnar los precursores carbonizados con KOH en las relaciones 1:2 y 1:4 que posteriormente son activados a temperaturas de entre 700 y 800 °C. Es posible asumir que, a temperaturas mayores, la matriz carbonosa se densifica, lo que involucra que los microporos con diámetro menor a 2 nm desaparezcan y den lugar a poros de mayor tamaño, por otro lado, a menores temperaturas, la matriz posee poros muy grandes y la formación de microporos no se da de una manera adecuada durante la activación.

El uso de electrolitos neutros derivados de sales de sulfato permite abrir la  $\Delta E$  hasta valores por encima de 2 V y aumentar la energía del dispositivo, esto es posible con estas sales ya que se genera un sobrepotencial producido por la competencia de descomposición entre los iones sulfato y el agua al aplicar un potencial. El incremento de la  $\Delta E$  afecta favorablemente a la energía específica, según lo muestra la Ecuación 1.1:

$$E = 0.5CV^2 \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Donde E es la energía del capacitor, C es la  $C_E$  y V es la ventana de potencial en la que opera el dispositivo, por lo que al abrir la ventana de potencial la energía específica del capacitor aumenta.



Uno de los métodos más utilizados para evaluar la viabilidad de un material como electrodo de un CE consiste en someterlo a un número excesivo de ciclados, a pesar de esto, en los últimos años se ha propuesto utilizar “técnicas más agresivas” que consistan en un número menor de ciclos y que se acerque más a las condiciones a las que será sometido en la vida cotidiana, este tipo de pruebas se denominan de flotado y proporcionan mayor información sobre el desempeño del CE.

### **1.5. Aportación científica**

Carbón nanoporoso derivado del hueso de aguacate “Hass” con una distribución de tamaño de poro para ser utilizado como electrodo en capacitores electroquímicos.

### **1.6. Hipótesis**

El carbón nanoporoso preparado a partir del hueso de aguacate “Hass” posee una distribución de poro que favorece la carga y descarga en un capacitor electroquímico, trabajando a una ventana de potencial mayor a 1.23 V por el uso de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , incrementando la energía del dispositivo.

### **1.7. Objetivos y metas**

#### **1.7.1. Objetivo general**

Obtener carbón activado nanoporoso, partiendo del hueso de aguacate “Hass” y utilizando KOH como agente activante, con una distribución de tamaño de poro para electrodos de un capacitor electroquímico con  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como electrolito.

#### **1.7.2. Objetivos específicos**

1. Preparar carbón activado a partir del hueso de aguacate variando las relaciones en peso carbón/KOH, temperaturas y tiempos de activación.

2. Caracterizar la textura porosa del carbón activado por adsorción de  $N_2$ :  $S_{BET}$  y distribución del tamaño de poro.
3. Caracterizar la estructura del material por espectroscopía Raman.
4. Determinar la presencia de grupos funcionales presentes en la superficie del carbón por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
5. Determinar la composición superficial del carbón activado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
6. Estudiar el comportamiento electroquímico del electrodo mediante voltamperometría cíclica (VC) en una celda de tres electrodos.
7. Dar seguimiento al desempeño del dispositivo con 2 y 3 electrodos por medio de pruebas aceleradas tipo “floating test” con un seguimiento durante el flotado mediante VC, resistencia en serie equivalente (ESR) y calculando la  $C_E$  en la descarga galvanostática.

### 1.7.3. Meta científica

- Realizar aportes a la ciencia básica sobre la preparación de carbón activado a partir del hueso de hueso de aguacate “Hass” y la evaluación de sus propiedades como electrodo de un capacitor electroquímico.
- Capacitarse sobre el estado del arte actual en el desarrollo de capacitores electroquímicos con electrodos a base de carbón activado.

### 1.7.4. Meta académica

- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación de los Materiales.
- Exponer los resultados obtenidos durante el proyecto de investigación en congresos nacionales o internacionales.
- Publicar al menos un artículo en una revista indexada.

## CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

## 2.1 Capacitores

Los capacitores electrostáticos normalmente son utilizados en aplicaciones que requieren grandes pulsos de energía, como: el arranque de motores, fuentes de alimentación, flash de cámaras, mantener la corriente en el circuito, entre otras. Los capacitores electrostáticos están formados por dos placas metálicas entre las que se sitúa un medio dieléctrico, como se muestra en la figura 2.1. Cuando se aplica un potencial entre las placas metálicas, el medio dieléctrico se polariza, por lo que existe una diferencia de carga, dando como resultado una placa que pierde electrones y otra que los gana. La carga que el sistema puede acumular se encuentra definida por el valor del potencial aplicado y las características del dispositivo, que se cuantifica por medio de la  $C_E$ <sup>30</sup>. La  $C_E$  está dada por el cociente de la carga almacenada ( $Q$ ) entre la  $\Delta E$ .

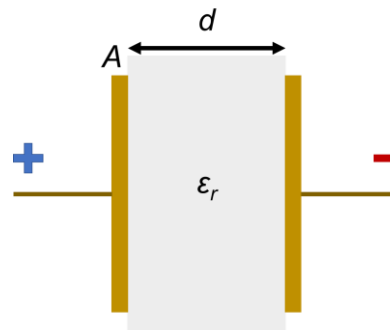


Figura 2.1. Esquema de un capacitor electrostático<sup>30</sup>.

Para un capacitor electrostático el área de las placas metálicas ( $A$ ) y la constante dieléctrica del medio ( $\epsilon$ ) son parámetros directamente proporcionales a la  $C_E$  del dispositivo, mientras que la distancia a la que se encuentran

separadas las placas metálicas ( $d$ ) es inversamente proporcional a la  $C_E$ , tal como se muestra en la ecuación 2.1.

$$C_E = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

## 2.2 Capacitores electroquímicos

El descubrimiento en el siglo XIX de la doble capa eléctrica (DCE) por Helmholtz, motivó a la comunidad científica y tecnológica a proponer capacitores que contaran con electrodos compuestos por materiales con una elevada  $S_{BET}$ . En 1966 fue registrada por Standard Oil of Ohio la primera patente de un dispositivo con electrodos de CA que almacenaba energía por la DCE, pero hasta 1978 fue cuando Nippon Electric Company comercializó el primer CE tras hacerse con la patente de Standard Oil of Ohio. Actualmente, los CE son comercializados por diferentes compañías y son capaces de almacenar cientos o miles de faradios a bajos voltajes, a diferencia de los capacitores electrostáticos que solo almacenan microfaradios.

Sumado a la DCE, los CE pueden tener atribuciones en la energía almacenada por reacciones farádicas que ocurren de manera casi instantánea en la superficie de los materiales, debido a esto, los capacitores electroquímicos pueden ser clasificados principalmente en tres grupos: capacitores electroquímicos de doble capa (CEDC), pseudocapacitores e híbridos, como se muestra en la figura 2.2. Los CEDC, como su nombre lo dice, almacenan las cargas solamente por el fenómeno de la DCE, por lo que generalmente se utilizan materiales con altas  $S_{BET}$ , siendo los alótropos de carbón los materiales más atractivos por su fácil polarización y conductividad eléctrica. Los pseudocapacitores aumentan la  $C_E$  por reacciones farádicas que ocurren en la superficie de los materiales, siendo los más atractivos los óxidos de manganesos, algunas resinas poliméricas y materiales carbonosos funcionalizados con heteroátomos en su superficie. Por último, los CE híbridos son aquellos que mezclan materiales con las características anteriores o bien que presenten comportamientos similares a las baterías.

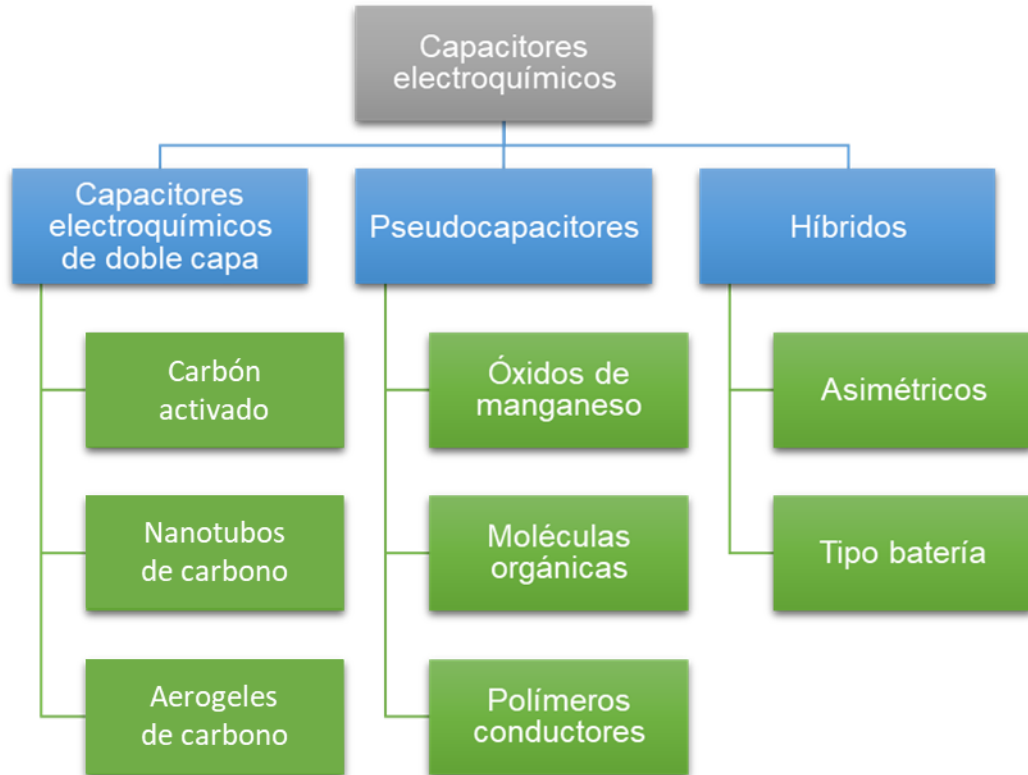


Figura 2.2. Clasificación de capacitores electroquímicos<sup>31</sup>.

### 2.2.1. Capacitores electroquímicos de doble capa

El ensamble más cotidiano de los CEDC es el simétrico, este tipo de ensamble consta de dos electrodos de CA idénticos, con la misma masa y dimensiones, sumergidos en un electrolito. El electrodo positivo atrae a los aniones, mientras que el electrodo negativo atrae a los cationes, del electrolito dando lugar a la formación de la DCE, la  $C_E$  de la DCE es el resultado de las atracciones electrostáticas que existen entre los iones y la superficie cargada del electrodo<sup>32</sup>.

En el sistema, el electrodo positivo y negativo de CA/CA son separados por una membrana porosa llamada separador, cada interfase electrodo/electrolito representan un capacitor y el circuito equivalente del dispositivo puede ser simplificado como dos capacitores en serie, tal como lo muestra la figura 2.3, y la  $C_E$  total puede ser expresada como la ecuación 2.2, por lo que es esencial ser muy meticulosos en la construcción de los electrodos.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

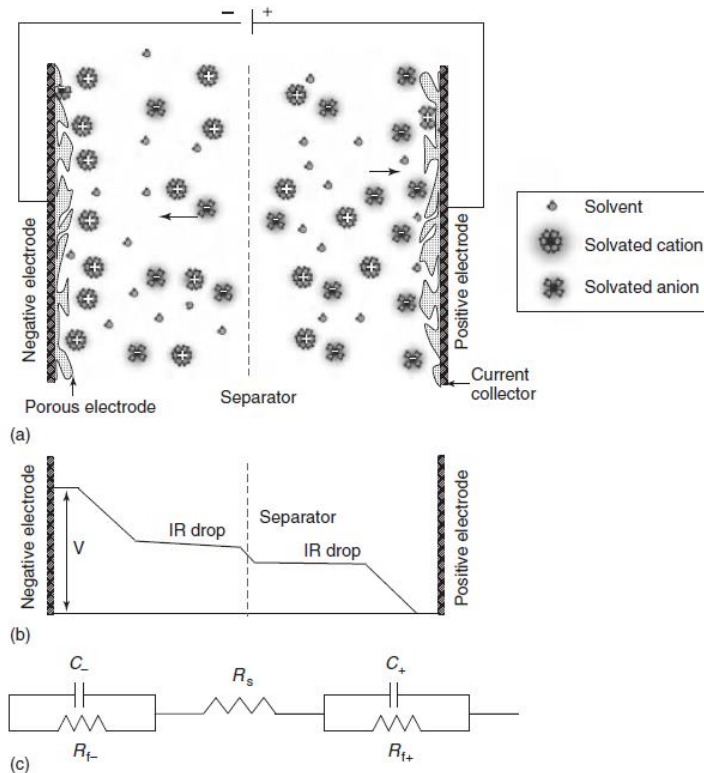


Figura 2.3. (a) Representación de un CE cargado, (b) perfil de potencial típico a través de un CE cargado y (c) modelo de circuito equivalente para un CE <sup>32</sup>.

### 2.2.1.1. La doble capa eléctrica

Como se mencionó anteriormente, este tipo de CE almacena energía por el fenómeno de la DCE. El concepto de DCE fue descrito por Helmholtz en el siglo XIX, la DCE de Helmholtz se forma en la interfaz electrodo/electrolito y propone que cuando el electrodo es polarizado se forma una capa de cargas opuestas separada por una distancia atómica “d”, este modelo puede ser comparado con un capacitor convencional debido a que las cargas del electrolito se ven atraídas por fuerzas electrostáticas hacia la superficie del electrodo. Por otro lado, Gouy y Champ propusieron que la DCE estaba formada por la superficie del electrodo y una capa difusa que consideraba la distribución de los iones en la solución, en el modelo de la DCE de Gouy y Cham los iones se difunden en la solución siguiendo la distribución de Boltzmann. Finalmente, Stern

propuso un modelo de la DCE que, combinada los dos modelos, Stern reconoció que la DCE se compone de dos regiones, la capa de Stern (capa compacta) y la capa difusa. A su vez, la capa de Stern está compuesta por la capa interna de Helmholtz (CIH), forma específicamente por los iones adsorbidos con carga opuesta al electrodo, y la capa externa de Helmholtz (CEH), puede estar formada por aniones y cationes. Mientras que la capa difusa es similar a la que propusieron Gouy y Champ<sup>33</sup>. En la figura 2.4 se detallan de manera gráfica los modelos de la DCE.

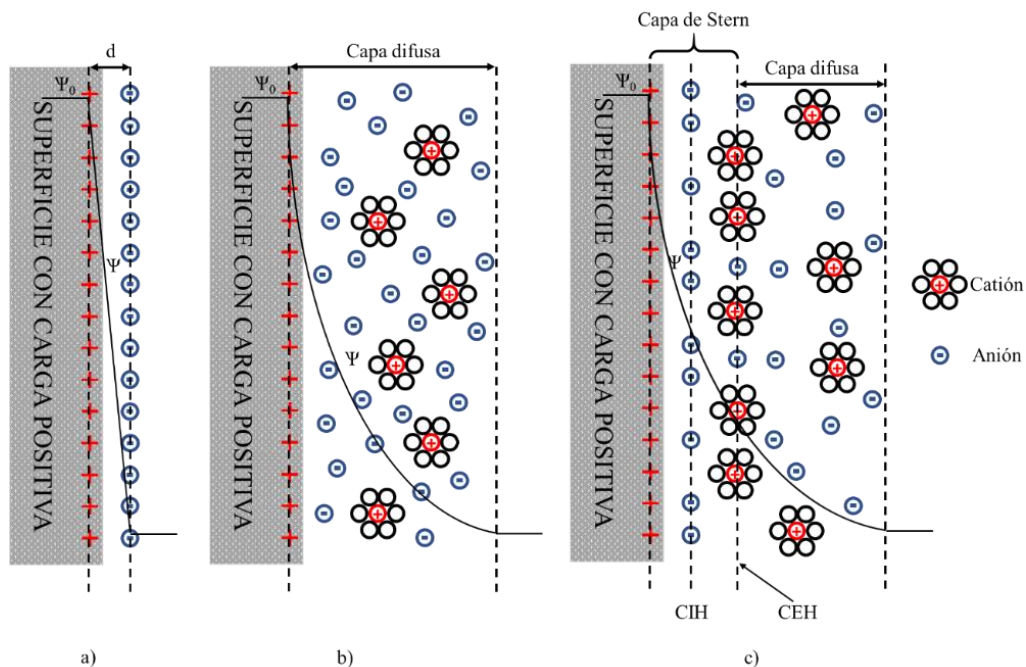


Figura 2.4. Esquema de la doble capa eléctrica: a) modelo de Helmholtz, b) modelo de Gouy-Chapman y c) modelo de Stern<sup>33</sup>.

### 2.2.1.2. Energía y potencia

Los CE se caracterizan por poseer una alta potencia y una densidad de energía baja, tal como se muestra en la figura 2.5. Debido a esto la comunidad científica pone énfasis en aumentar la energía específica, ya sea desarrollando nuevos materiales para aumentar la  $C_E$  o bien implementado nuevos electrolitos que permitan ampliar el voltaje de operación de los dispositivos.

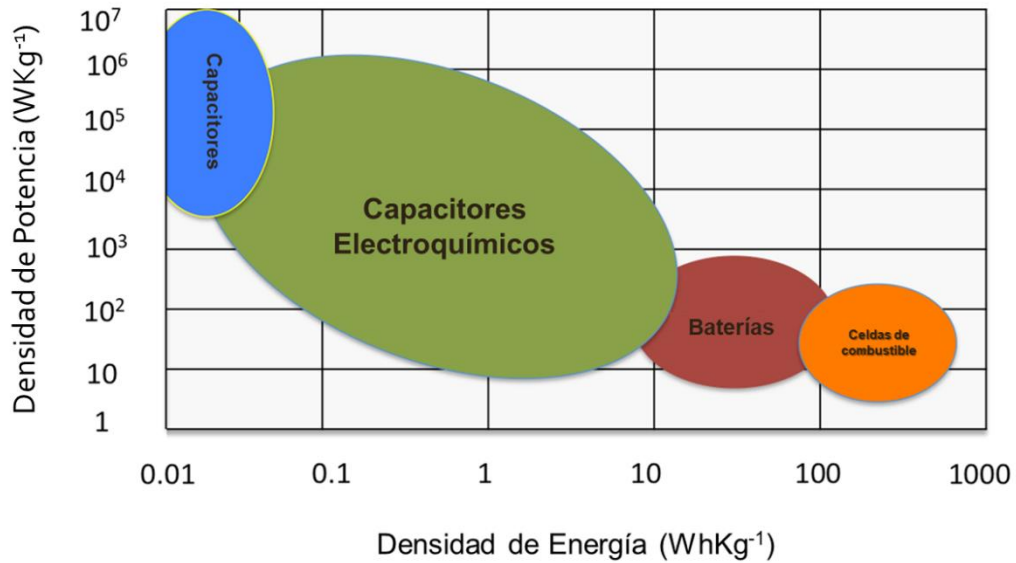


Figura 2.5. Diagrama de Ragone para sistemas de almacenamiento de energía <sup>34</sup>.

La energía y la potencia de un CE se pueden expresar de la siguiente manera:

$$E_{max} = \frac{1}{2} C_E \Delta E^2 \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

$$P_{max} = \frac{\Delta E^2}{4RSE} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde “ΔE” es el voltaje de operación, “C<sub>E</sub>” es la capacitancia y “RSE” es la resistencia en serie equivalente. La ΔE está definido por la estabilidad del electrolito, la C<sub>E</sub> puede ser atribuida principalmente al material que se ha empleado como electrodo y la RSE es la suma de las contribuciones tales como la resistencia del electrodo, la resistencia del contacto entre el material de electrodo y el colector de corriente, la resistencia del electrolito, la resistencia causada por la difusión de los iones en los poros del electrodo y la resistencia del separador.

### 2.2.1.3. Electrodo de carbón activado

El CA se ha convertido en uno de los materiales más atractivos para ser utilizado como electrodos de CE, ya que puede llegar a presentar una serie de propiedades físicas y químicas tales como: una alta conductividad eléctrica, una alta S<sub>BET</sub>, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica. Sumado a un bajo costo



de producción ya que este material puede ser producido a partir de una gran variedad de residuos agrícolas y alimentarios<sup>35</sup>.

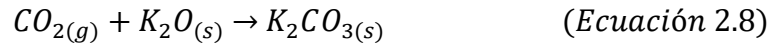
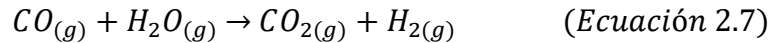
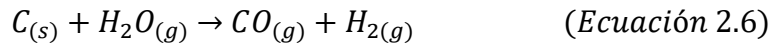
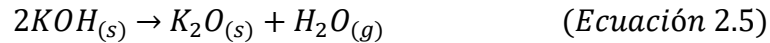
#### 2.2.1.3.1. Carbón activado

El CA que se utiliza para fabricar electrodos de CE posee generalmente  $S_{BET}$  de entre 1000 y 2000  $m^2g^{-1}$ . Para conseguir estos valores tan elevados de  $S_{BET}$  los precursores deben ser pirolizados y posteriormente sometidos a un proceso de activación. La activación de los precursores pirolizados puede darse por fenómenos físicos o químicos.

En la activación física se emplean gases oxidantes tales como el vapor de agua, el dióxido de carbono, aire o una mezcla de estos. El proceso de activación física consta de una primera carbonización (pirólisis) a temperaturas de entre 400 y 600 °C, una vez alcanzada la temperatura y el tiempo de esta etapa, inmediatamente se eleva la temperatura hasta valores por encima de los 800 °C y se cambia la atmosfera de gas inerte por la del gas oxidante que se implementará como agente activante. La atmosfera oxidante aumenta el volumen de poro y el  $S_{BET}$  del material mediante la carbonización controlada del material<sup>36</sup>.

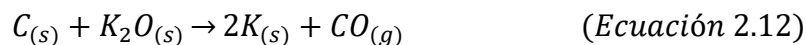
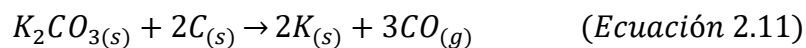
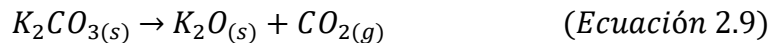
Por otro lado, la activación química puede darse a temperaturas que rondan entre los 400 y 900 °C, en este tipo de activación es necesario impregnar el precursor de interés con agentes químicos tales como el  $H_3PO_4$ , el  $ZnCl_2$  y el  $KOH$  para que la generación de poros se lleve a cabo. Generalmente el tipo de poros que se obtienen por este tipo de activación esta dado por el agente activante y el grado de impregnación que se de en la superficie del material. El agente químico con el que es impregnado el material se encarga principalmente de deshidratar el precursor además de englobar una serie de reacciones químicas mediante las que se debilitan las paredes carbonosas, a continuación, se muestran las dos etapas bajo las que se lleva acabo el mecanismo de activación del  $KOH$  a temperaturas superiores a 700°C<sup>37</sup>.

Etapa 1:



en esta etapa del mecanismo de activación ocurre a temperaturas por encima de los 400 °C, el hidróxido de potasio se descompone en óxido de potasio y vapor de agua, el vapor de agua oxida el carbono que se encuentra en la superficie del material y se forma monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos, después el monóxido de carbono es oxidado por el vapor de agua y se forma dióxido de carbono e hidrógeno gaseosos, por último el dióxido de carbono reacciona con el óxido de potasio y forma el carbonato de potasio.

Etapa 2:



la segunda etapa sucede al superar los 600 °C, a estas condiciones, el carbonato de potasio que se forma en la etapa anterior se separa en óxido de potasio y dióxido de carbono, el dióxido de carbono generado por la descomposición del carbonato de potasio oxida el carbón de la superficie del material y genera monóxido de carbono, además, al estar impregnado el carbonato de potasio puede oxidar el carbón que lo rodea y producir potasio metálico y monóxido de carbono, aunado a esto, el óxido de potasio que también se encuentra impregnado en el material oxida el carbón que lo rodea y forma potasio metálico y monóxido de carbono.

### 2.2.1.3.1. Área superficial y porosidad del carbón

La porosidad y los grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales carbonosos pueden influir de manera positiva o negativa los valores de  $C_E$  que puede alcanzar. La IUPAC ha clasificado los poros en función de su diámetro, distinguiéndolos entre macroporos (poros con diámetro mayor a 50 nm), mesoporos (poros con diámetro de entre 2 – 50 nm) y microporos (poros con diámetro menor a 2 nm). En la figura 2.6 se presenta un diagrama con la distribución de los poros en el material carbonoso según su clasificación <sup>38 39</sup>.

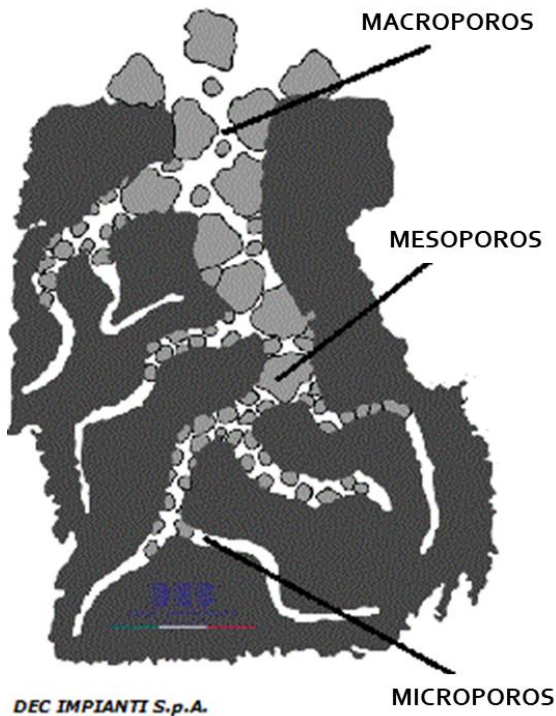


Figura 2.6. Tipo de poros en el CA <sup>38</sup>.

Como ya se mencionó, en la carga del dispositivo se lleva a cabo la formación de DCE, esto implica que los iones con carga opuesta del electrolito se aproximen a los poros del material para compensar la carga en la superficie. Cabe mencionar que no todos los poros son accesibles para los iones del electrolito, particularmente en casos en el que diámetro del ion es mayor que el diámetro del poro. Por lo que es importante definir el  $S_{BET}$  “efectiva” como el  $S_{BET}$  a la que los iones del electrolito pueden acceder y contribuye a la formación de

la doble capa. Debido a esto, generalmente los electrolitos con iones más pequeños suelen presentar valores de  $C_E$  más altos que los electrolitos con iones más grandes<sup>35</sup>.

#### 2.2.1.4. Electrolitos acuosos

La conductividad iónica está íntimamente relacionada con la resistencia en serie equivalente de la celda y con la potencia máxima que puede suministrar un CE. Los electrolitos acuosos se caracterizan por poseer una alta conductividad iónica, tal es el caso de ácido sulfúrico con un valor de  $0.8 \text{ Scm}^{-1}$ . Generalmente el diámetro de los iones de este tipo de electrolitos se encuentra entorno a valores  $\leq 1 \text{ nm}$ <sup>23</sup>. Además de ser fácil de manejar y de bajo costo ya que no se necesitan solventes orgánicos ni atmosferas controladas para ser fabricados. Sin embargo, debido a la baja energía, situada entre 1 y  $5 \text{ Whkg}^{-1}$ , que se obtiene al utilizarlos no son los más empleados en los dispositivos comerciales<sup>40</sup>.

El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{KOH}$  normalmente son los electrolitos acuosos más utilizados en el ensamble de CE y suelen tener una  $\Delta E$  menor a 1.2 V, ya que a 1.23 V ocurre la descomposición del agua<sup>41</sup>. Por otro lado, se ha propuesto utilizar electrolitos con una naturaleza neutra como el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ya que se ha demostrado que pueden alcanzar  $\Delta E$  de hasta 1.6 V debido al sobrepotencial de hidrógeno en este electrolito<sup>22</sup>. Por lo que es posible aumentar la energía y la potencia del dispositivo como se muestra en las ecuaciones 2.2 y 2.3. De esta manera aumenta la viabilidad de proponer este tipo de electrolitos que además son amigables con el medio ambiente<sup>23</sup>.

### 2.3. Métodos de caracterización

#### 2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier

Los compuestos orgánicos presentan vibraciones moleculares cuando absorben radiación infrarroja en el rango de  $10,000$  a  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros vibracionales aparecen como bandas en lugar de líneas ya que un cambio de estado de vibración va acompañado por varios cambios de energía rotacional. La

frecuencia de la absorción depende de la masa relativa de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría en la que están dispuestos los átomos <sup>42</sup>.

Existen dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y flexión. El estiramiento se refiere a un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace, de manera que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La flexión puede consistir en el cambio del ángulo de enlace con un átomo común o el movimiento de los átomos con respecto el uno del otro. Solamente aquellas vibraciones que resulten en un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula son observadas en el IR.

Las posiciones de las bandas en el espectro IR están presentadas como números de onda  $\bar{\nu}$ ; las unidades de  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) son proporcionales a la energía vibracional. La intensidad de las bandas puede ser expresada como transmitancia o absorbancia, debido a que las absorciones de energía están cuantizadas, la espectroscopía infrarroja puede brindar información acerca de los grupos funcionales presentes en los materiales.

### 2.3.2. Análisis Elemental

El análisis elemental (AE) es una técnica destructiva que proporciona el porcentaje de C, H, N y S por el que está compuesta una muestra de naturaleza orgánicas o inorgánicas en estado sólido o gaseoso. Esta técnica consiste en quemar la muestra a una temperatura de 1000 °C en presencia de oxígeno puro. El resultado de esta combustión es la transformación de las moléculas orgánicas en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , etc.), los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica y se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a que presentan diferentes conductividades térmicas <sup>43</sup>.

### 2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica basada en el fenómeno de dispersión Raman, llamado así en honor al físico hindú Chandrasekhara Raman quien descubrió dicho fenómeno. En esta técnica, las muestras son irradiadas

con un haz de luz monocromática que interactúa con las moléculas de la muestra y en consecuencia el haz de luz es dispersado, la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente, lo que se conoce como dispersión inelástica. A partir de dicho suceso se construyen los espectros Raman <sup>44</sup>.

Cuando un haz de luz monocromática interactúa con la nube electrónica de las moléculas de una muestra, este es dispersado en todas las direcciones. La mayoría de la radiación dispersada corresponde a la dispersión Rayleigh, debido a que tiene una frecuencia igual a la de la luz incidente, mientras que la dispersión Raman es aquella pequeña fracción de dicha radiación que tiene una frecuencia diferente a la del haz incidente. Cuando la frecuencia del haz incidente es mayor que la del haz dispersado, aparecen las líneas Stokes en el espectro Raman, mientras que cuando la frecuencia de la radiación dispersada es mayor que la de la radiación incidente aparecen las líneas anti-Stokes. En la figura 2.7 se muestra que las líneas de las dispersiones Raman son menos intensas que las de la dispersión Rayleigh <sup>45</sup>.

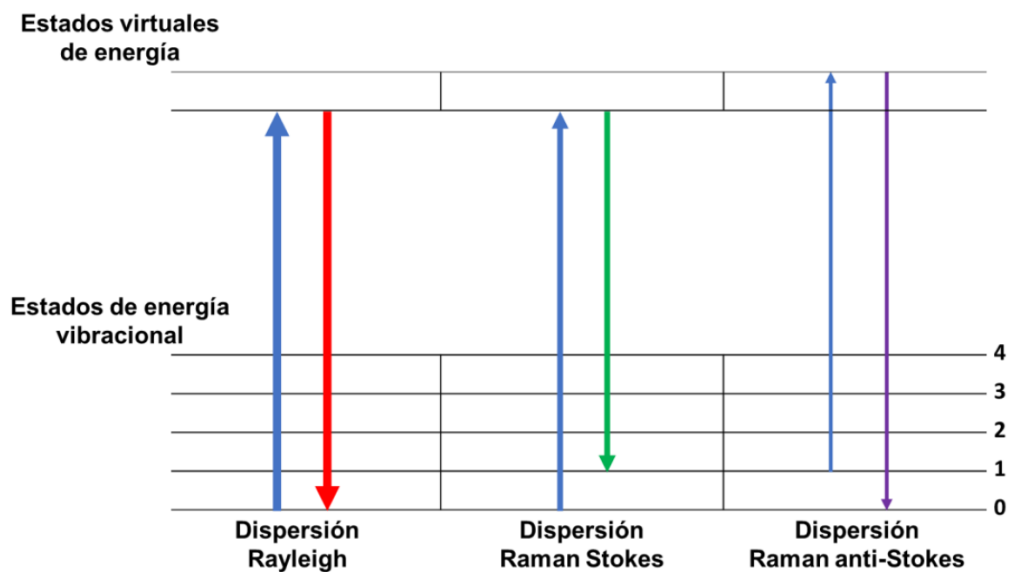


Figura 2.7. Diagrama de nivel de energía en la señal Raman <sup>45</sup>.

### 2.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Por medio de la XPS, (por sus siglas en inglés) es posible determinar cada uno de los químicos, así como los tipos de enlaces mediante los que están unidos

los átomos que se encuentran en la superficie de un material. Esta técnica consta de bombardear la superficie de una muestra con un flujo de rayos X con la energía necesaria para excitar todos los elementos químicos de la superficie de la muestra. Los fotones del flujo interactúan con la superficie, mediante el efecto fotoeléctrico, provocan la emisión de electrones <sup>46</sup>, tal como se muestra en la ecuación 2.13.

$$E_c = h\nu - E_b - \phi_s \quad (\text{Ecuación 2.13})$$

Donde la energía cinética que poseen los electrones expulsados está dada por  $h\nu$ ,  $E_b$  es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual son originados los electrones y  $\phi_s$  es la función trabajo (cuyo valor preciso depende de la muestra y del espectro).

La energía de enlace se puede considerar como la energía de ionización del átomo para el nivel particular involucrado, debido a que hay una variedad de posibles iones para cada tipo de átomo, hay una variedad de energías cinéticas para los electrones emitidos. Los fotoelectrones emitidos son detectados y según su  $E_b$  y la intensidad de los picos se puede identificar cada uno de los elementos químicos que componen la superficie. En la figura 2.8 se muestra gráficamente el proceso generado por excitación de fotoelectrones.

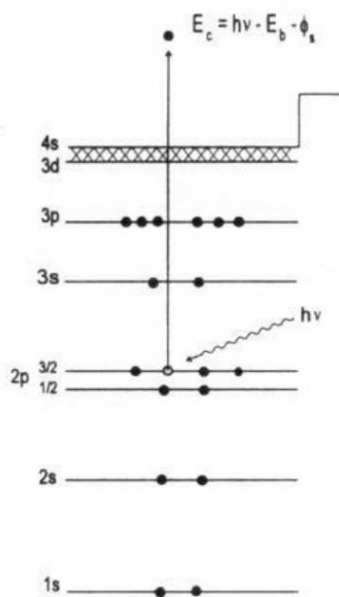


Figura 2.8. Proceso generado por excitación de fotoelectrones <sup>46</sup>.

### 2.3.5. Análisis textural

El análisis textural de sólidos porosos de distinta naturaleza se lleva a cabo por medio de la adsorción física de gases. Por medio de las isothermas de adsorción es posible determinar el  $S_{BET}$  del sólido (adsorbente), así como el volumen y tamaño de los poros accesibles a la molécula de gas que es adsorbido (adsorbato). La adsorción física ocurre cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un sólido desgasificado en un espacio confinado a unas condiciones de temperatura y presión definidas. Las moléculas de adsorbato dan lugar a la formación de una multicapa como consecuencia de las fuerzas atracción, de carácter Van der Waals, que existen entre la superficie del sólido y el adsorbato. En un análisis de fisorción, se incrementa paulatinamente la presión en el sistema, hasta llegar a la presión de saturación del adsorbato<sup>47</sup>.

La isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa del sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida. Habitualmente, las isothermas se expresan gráficamente como una curva, donde el eje de las ordenadas representa la cantidad de gas adsorbido y el eje de las abscisas la presión relativa de equilibrio ( $P/P_0$ ), que varía entre 0 y 1, donde  $P_0$  es la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma. La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 2.9.

- La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. Se caracteriza por una rápida subida en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma casi horizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente toda la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular  $S_{BET}$ .



- La isoterma tipo III es un tipo poco frecuente, ya que ocurre en sólidos no porosos, es decir, cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos en los que se lleva a cabo una condensación capilar. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a su porosidad.
- La isoterma tipo V, es característica de sólidos mesoporosos en las que las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles.
- La isoterma tipo VI se presenta sólo cuando los sólidos presentan una superficie no porosa muy uniforme.

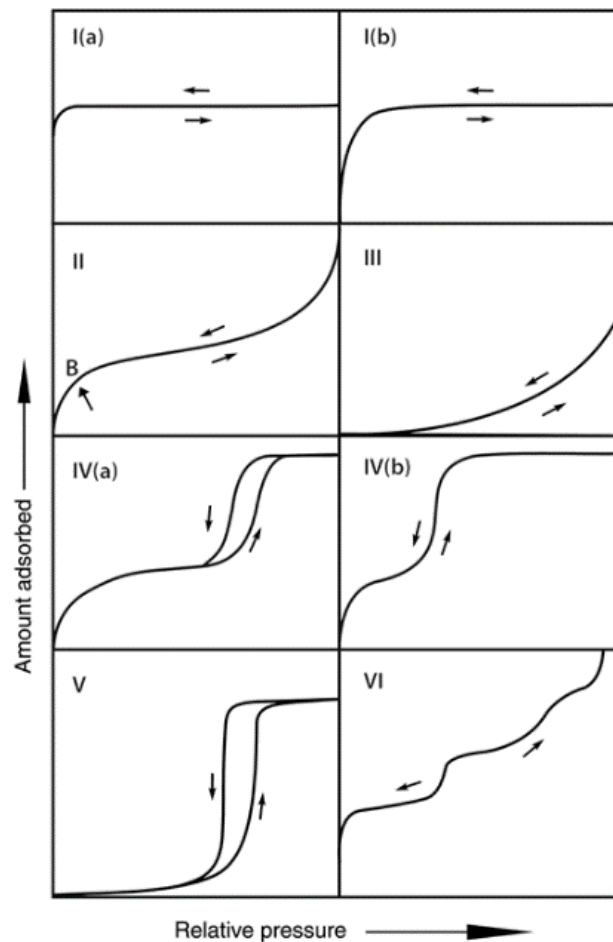


Figura 2.9. Tipos de Isotermas de adsorción según la IUPAC <sup>47</sup>.

## 2.4. Métodos de caracterización electroquímica

### 2.4.1. Voltamperometría cíclica

La VC consiste en realizar un barrido de potencial en función del tiempo y se registra la corriente de respuesta, el rango de trabajo para una VC está definido por la  $\Delta E$  en la que sucede el fenómeno que se desea estudiar <sup>48</sup>. Además, es posible modificar la velocidad de barrido ( $dV/dt$ ). Debido a esto, la VC es una de las técnicas más empleadas para realizar el estudio de relaciones redox, mecanismos de reacción y determinación de intermediarios de reacción. El registro de la intensidad de corriente ( $I$ ) en función del potencial aplicado ( $E$ ) se denomina voltamperograma.

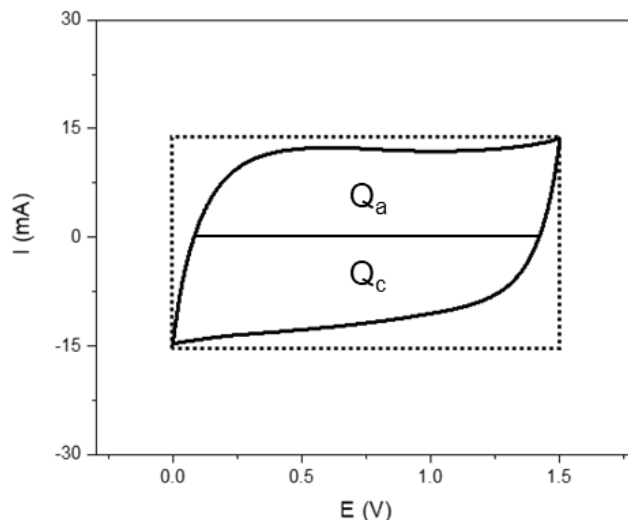


Figura 2.10. Ejemplo de voltamperograma de un material capacitivo ideal (línea punteada) y de un electrodo de CA (línea sólida) <sup>49</sup>.

El mecanismo mediante el que un material almacena energía puede ser deducido a partir de la forma de su voltamperograma. En el caso de un mecanismo de almacenamiento capacitivo ideal, se obtiene un voltamperograma muy similar a un rectángulo, tal y como se muestra en la figura 2.10 (rectángulo punteado). Sin embargo, en la práctica no existe un material que esté exento de resistencia. En la línea sólida de la figura 2.10 se presenta un material que posee un mecanismo de almacenamiento puramente capacitivo, es decir, las cargas son almacenadas por la formación de la DCE. La desviación con respecto a la forma ideal se debe a la resistencia del material y del electrolito.

A partir de los voltamperogramas también es posible estimar diferentes parámetros de los materiales utilizados como electrodos, tales como: la  $C_E$  y la carga almacenada durante los barridos anódicos y catódico ( $Q_a$ ,  $Q_c$ ). A continuación, se muestran las ecuaciones mediante las que estos parámetros pueden ser estimados.

La  $Q$  es el producto del inverso de la  $dV/dt$  en una VC por la integral definida de la  $I$  registrada por el potencióstato, como se muestra en la ecuación 2.14. La  $Q$  puede ser  $Q_a$  o  $Q_c$  dependiendo la región del voltamperograma en que se calcule <sup>49</sup>.

$$Q = \int C dV = \frac{1}{s} \int_{E_0}^{E_f} I dV \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

La  $C_E$  es el cociente de la  $Q$  entre la  $\Delta E$  y la masa del material activo, como se muestra en la ecuación 2.15.

$$C_E = \frac{\int_{E_0}^{E_f} I dV}{s \Delta V m} \quad (\text{Ecuación 2.15})$$

## 2.4.2. Pruebas aceleradas de flotado

Las pruebas de flotado tratan de emular las condiciones reales en las que un CE operaría habitualmente y se divide en ciclos de carga-descarga y flotados potencióstáticos.

### 2.4.2.1. Carga-descarga galvanostática

La carga-descarga galvanostática es una técnica que consiste en medir el potencial de un sistema en función del tiempo, mientras que se le aplica una intensidad de corriente constante. Durante la carga se aplica una intensidad de corriente constante positiva y durante la descarga una intensidad de corriente constante negativa <sup>49</sup>. El potencióstato registra el potencial entre los dos electrodos mientras se aplica la intensidad corriente, en el caso de capacitores electroquímicos se obtienen curvas  $E$  vs  $t$ , donde  $t$  es el tiempo, similares a triángulos, como la que se muestra en la figura 2.11.

A partir de estas curvas es posible determinar el valor de la  $C_E$  la  $Q_c$  y la carga acumulada durante la descarga ( $Q_d$ ), la ESR y la energía ( $E_{max}$ ) y potencia ( $P_{max}$ ) máxima del dispositivo. A continuación, se muestra la forma en que se lleva a cabo el cálculo de estos parámetros.

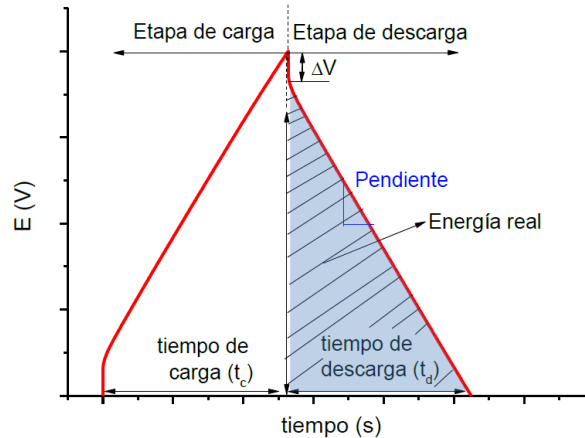


Figura 2.11. Curva de carga-descarga galvanostática para un CE <sup>49</sup>.

La  $C_{Cell}$  en Fg-1 se obtiene a partir de la pendiente de la curva de carga-descarga según la ecuación 2.16, donde  $I$  es la intensidad de corriente aplicada durante la descarga y  $m_T$  es la masa de los dos electrodos.

$$C_{Cell} = \frac{I}{(dV/dt)} = \frac{I}{pendiente_d m_T} \quad (Ecuación 2.16)$$

Debido a que un CE puede ser considerado como dos capacitores en serie, cada uno de estos capacitores está formado por la DCE entre el electrodo y los iones del electrolito. Por lo que se puede considerar la  $C_{Cell}$  de la siguiente manera, ecuación 2.17.

$$\frac{1}{m_T C_{Cell}} = \frac{1}{m_+ C^+} + \frac{1}{m_- C^-} \quad (Ecuación 2.17)$$

Donde  $C^+$  y  $C^-$  corresponden a la  $C_E$  de cada uno de los electrodos, positivo y negativo. Cuando el material activo es el mismo en ambos electrodos, la  $C_E$  suele ser la misma en ambos electrodos y la ecuación queda de la siguiente manera, ecuación 2.18.

$$C_E = \frac{C_{Cell} m_T^2}{m_+ m_-} \quad (Ecuación 2.18)$$

Por último, si los electrodos además de tener el mismo material activo son idénticos, es decir la masa de los electrodos es la misma, se obtiene la siguiente simplificación, ecuación 2.19.

$$C_E = 4C_{Cell} \quad (\text{Ecuación 2.19})$$

La ESR es el cociente de la caída óhmica observada al inicio de la descarga ( $\Delta V$ ) entre el cambio de intensidad de corriente al que es sometido el supercondensador y normalmente se multiplica por el área del electrodo, ecuación 2.20.

$$ESR = \frac{\Delta V}{2I} A \quad (\text{Ecuación 2.20})$$

La  $E_{max}$  de un CE está dada por la mitad del producto de la  $C_E$  entre el potencial hasta el que se cargó ( $V$ ), ecuación 2.21.

$$E_{max} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (\text{Ecuación 2.21})$$

La  $P_{max}$  de un CE está dada por el cociente del cuadrado del  $V$  entre cuatro veces la ESR del dispositivo, ecuación 2.22.

$$P_{max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (\text{Ecuación 2.22})$$

#### 2.4.2.2. Flotado potencioestático

El flotado potencioestático consiste en mantener el dispositivo cargado por tiempos prolongados y a partir de los ciclos de carga-descarga es posible determinar la disminución de la  $C_E$  del CE, así como el aumento de su resistencia. En este tipo de pruebas se considera que el CE deja de función cuando la resistencia aumenta en un 100% con respecto a la inicial, o bien si la  $C_E$  del dispositivo ha disminuido un 30% de su valor inicial <sup>27</sup>. En la figura 2.12 se muestra el mantenimiento de voltaje durante un tiempo definido.

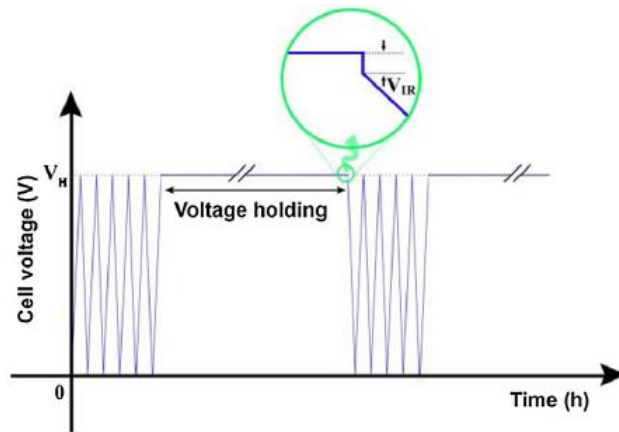


Figura 2.12. Ilustración de la unión de ciclos de carga-descarga y flotado potencioestático en una prueba de flotado <sup>27</sup>.

**CAPÍTULO 3****MATERIALES Y MÉTODOS****Ubicación del desarrollo del proyecto**

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Materiales II de la Facultad de ciencias químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y en la Unidad de Energías Renovables del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY). En este capítulo se detallará la síntesis de materiales, las condiciones bajo las que se caracterizaron en esta investigación, así como los propósitos de cada etapa.

**3.2. Reactivos**

Los reactivos que se utilizaron en este proyecto fueron grado reactivo y no se les realizó ningún tratamiento previo. Las especificaciones de cada sustancia utilizada son detalladas en su apartado correspondiente.

### 3.3. Preparación del Carbón Activado

La preparación de los CA que se utilizaron en esta investigación constó de dos etapas, en la primera etapa se pretendió eliminar la mayor parte de los compuestos volátiles presentes en el precursor, mientras que en la segunda etapa se llevó a cabo la activación química del precursor carbonizado. A continuación, se describen las condiciones bajo las que se llevó a cabo cada una de las etapas.

#### 3.3.1. Carbonización del hueso de aguacate “Hass”

Con la finalidad de controlar la atmosfera durante esta etapa, la carbonización del hueso de aguacate se llevó a cabo en un horno tubular (modelo GSL – 1100X – S, marca MTI), la masa del precursor utilizada fue de 20 g, esta se calentó hasta temperaturas de 400 y 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup> durante 1h una vez alcanzada la temperatura, durante toda la etapa se controló la atmósfera del experimento con ayuda de un flujo de 10 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de nitrógeno de alta pureza durante toda la etapa.

#### 3.3.2. Activación química

De igual manera, la activación química del precursor carbonizado se llevó a cabo en un horno tubular (modelo GSL – 1100X – S, marca MTI), para esto, se impregno al producto carbonizado con KOH en relaciones de masa 1:2 y 1:4 respectivamente. La impregnación se llevó a cabo disolviendo en 50mL de agua la cantidad correspondiente de KOH (10 o 20 g) para 5 g del precursor carbonizado, posteriormente se dejó empapar el sólido en un baño de ultrasonido (modelo 1510 – MT, marca BRANSONIC) durante un tiempo de 3 h, transcurrido este tiempo, se llevó a sequedad a una temperatura de 90 °C durante 12 h en una estufa de secado (modelo 20GC, marca QUINCY LAB). Por último, se llevó a cabo la activación calentando hasta temperaturas de 700 y 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin<sup>-1</sup> durante 1 h una vez alcanzada la temperatura, controlando la atmósfera del experimento con ayuda de un flujo de 10 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de nitrógeno de alta pureza desde el inicio del calentamiento hasta



el final del enfriamiento. En la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura que se dio a cada una de las muestras y las condiciones bajo las que fueron obtenidas, donde  $T_C$  es la temperatura de carbonización, RI es la relación de activación,  $T_A$  es la temperatura de activación y  $t_A$  es el tiempo de activación.

Tabla 3.1. condiciones en las que se prepararon las muestras.

Muestra	$T_C$	RI	$T_A$	$t_A$
CA-1	400°C	1:4	700°C	1h
CA-2		1:4	800°C	
CA-3		1:2	700°C	
CA-4		1:2	800°C	
CA-5	800°C	1:4	700°C	
CA-6		1:4	800°C	
CA-7		1:2	700°C	
CA-8		1:2	800°C	

Concluida la activación, se llevó a cabo la purificación de los carbones activados, para esto se utilizó HCl para disolver las cenizas remanentes de la activación y después se lavó con agua para eliminar la presencia de iones  $Cl^-$  derivados del lavado ácido. La presencia de  $Cl^-$  se determinó con ayuda de  $AgNO_3$ , los materiales se utilizaron hasta que al agregar  $AgNO_3$  a los lavados no se formara el precipitado de AgCl.

### 3.4. Caracterización de los compuestos

#### 3.4.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier

Para determinar la presencia de grupos funcionales en la superficie de las muestras obtenidas se utilizó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en un espectrómetro Tensor II, marca BRUKER. Las mediciones se realizaron con pastillas de KBr.

### 3.4.2. Análisis Elemental

La composición elemental de las muestras preparadas se llevó a cabo por medio del AE, en este trabajo se utilizó un analizador de CHNS/O Flash 2000, marca THERMO SCIENTIFIC.

### 3.4.3. Espectroscopía Raman

La caracterización química por espectroscopía Raman de las muestras obtenidas se realizó en un espectrómetro Raman DXR-RAMAN equipado con un láser de 633nm, marca THERMO SCIENTIFIC.

### 3.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizó con la finalidad de determinar la química superficial de los materiales preparados, con esta finalidad se utilizó el espectroscopio del Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del Departamento de Física Aplicada del Cinvestav-Unidad Mérida.

### 3.4.5. Análisis textural

La determinación del  $S_{BET}$ , tamaño y distribución de poro se realizaron por medio de la fisisorción de  $N_2$  con un analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2200e, marca Quantachrome, las muestras se desgacificaron en vacío a una temperatura de 200 °C por un lapso de 5 h.

## 3.5. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de este trabajo de investigación se llevó a cabo con un potenciostato-galvanostato BioLogic VMP3, a continuación, se describen las condiciones bajo las que se llevó a cabo cada medición, así como la forma en que se preparan los electrodos con los que se trabajó.

### 3.5.1. Preparación de electrodos y dispositivos

Cada uno de los electrodos utilizado para caracterizar electroquímicamente los materiales fueron preparados individualmente utilizando

10 mg del material de interés, la composición de cada electrodo fue la siguiente: material sintetizado en un 90%, carbón conductor en un 5% y teflón en un 5%. Los componentes se mezclaron en un mortero de ágata y se agregaron una gota de etanol para facilitar la homogeneización de la mezcla, se dejó de mezclar hasta que se obtuvo una pasta moldeable y uniforme con la que se pudo dar una forma cuadrada (para la celda de tres electrodos) con un largo de 10mm o circular (para la celda botón) con un diámetro de 10 mm. Una vez se obtuvieron los electrodos se colocaron sobre una malla de acero 316 con un grosor cercano a medio milímetro, una enmallado abierto y un diámetro de 12 mm, después se prensó a 3 ton por un lapso de 3 min. En la figura 3.1 se muestra de manera representativa la forma de los electrodos, en la figura 3.1.a) se enrolló el brazo del electrodo con cinta de teflón para evitar en la medida de lo posible el contacto del acero con el electrolito.

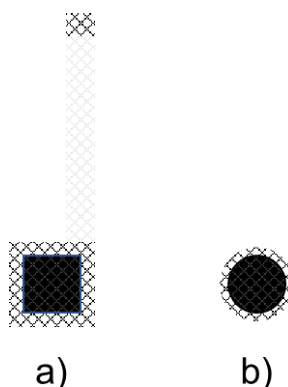


Figura 3.1. Representación de los electrodos que se utilizaron para a) celdas de tres electrodos y b) celdas botón.

Antes de ser utilizados, los electrodos se sumergieron en  $\text{Li}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ molL}^{-1}$  durante 12 h. La celda de 3 electrodos utilizada se muestra en la figura 3.2, donde el electrodo que se preparó se utilizó como electrodo de trabajo, se utilizó un alambre de platino como contra electrodo y un electrodo de Ag/AgCl en KCl  $3 \text{ molL}^{-1}$  como referencia.

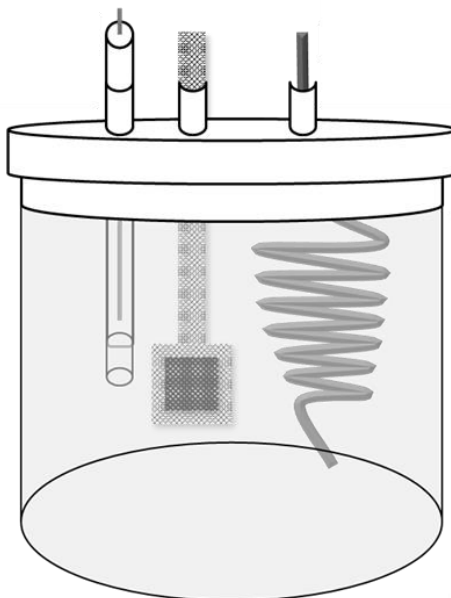


Figura 3.2. Celda de 3 electrodos utilizada.

El armado de la celda botón, se llevó a cabo como se muestra en la figura 3.3, en donde se colocó un electrodo sobre la tapa positiva, después se pusieron 2 hojas de papel filtro número 40 como separador, se colocó el otro electrodo, se puso una lámina de acero inoxidable, un resorte, se colocó la tapa negativa, 300  $\mu\text{L}$  de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1  $\text{molL}^{-1}$  y se selló a una presión de 3 ton por un lapso de 3 min.

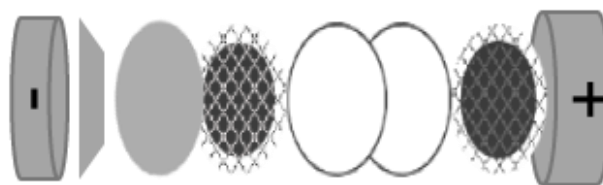


Figura 3.3. Armado de la celda botón.

### 3.5.2. Voltamperometría cíclica

La Voltamperometría cíclica se utilizó tanto en las celdas de 3 electrodos, así como en las celdas botón. En las celdas de 3 electrodos se utilizó para elegir el material sintetizado que presentara la mayor  $C_E$  estimada por esta técnica, así como para evaluar el desempeño del material a diferentes velocidades de barrido antes de ser probado en las celdas botón.

En las celdas botón, esta técnica se utilizó para estabilizar el sistema antes de realizar las pruebas correspondientes, para esto se realizaron 100 ciclos a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  en una ventana de trabajo que comprendía de 0 a 1.5 V. Una vez estabilizado el sistema, se dio seguimiento cada 20 h de flotado realizando 5 ciclos a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  en una ventana de trabajo que comprendía de 0 a 1.5 V donde se discutió la deformación del comportamiento capacitivo conforme aumentaba la resistencia.

### 3.5.3. Pruebas aceleradas de flotado

Los ciclos de carga-descarga galvanostática se realizaron cargando el dispositivo a un voltaje de 1.5 V y descargándolo hasta 0 V, la densidad de corriente aplicada en esta prueba fue de  $1 \text{ mAg}^{-1}$  y se realizaron 3 ciclos entre cada tiempo de flotado potencioestático. A partir de estas pruebas se comparó la caída de la  $C_E$  y el aumento de la resistencia por la caída óhmica a lo largo de las pruebas de flotado. En el flotado potencioestático se mantuvo cargado el dispositivo a 1.5 V por 2, 5 y 10 h.

### Disposición de residuos generados

Contenedor	Residuo
A	Agua utilizada para lavar los CA
C	CA que no pudo ser retirado del papel filtro
Basura Industrial	Dispositivos desechados y electrodos
Papel contaminado	Filtros utilizados para lavar los CA

**CAPÍTULO 4****DISCUSIÓN Y RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación, una vez obtenidos los materiales, se determinaron las propiedades electroquímicas de cada uno por voltamperometría cíclica y se realizó la caracterización para el material que presentó las mejores prestaciones.

#### 4.1. Caracterización química, estructural y textural

##### 4.1.1. Caracterización química

El AE es una técnica con la que se puede determinar la composición carbonosa resultante de la activación, de esta manera se pueden intuir los heteroátomos que pueden llegar a estar presente en la superficie del material. En los resultados de la muestra CA-1, que se presentan en la tabla 4.1, se descarta la presencia de heteroátomos como N o S, por otro lado, la presencia de O en la superficie del material se determinó por medio de FTIR y XPS.

Tabla 4.1. Composición (CHNS) en CA-1.

C	71.0%
H	1.6%
N	–
S	–

El análisis por medio de FTIR proporciona información rápida referente a los grupos aromáticos que pueden llegar a estar presentes en la superficie de la muestra, en la Figura 4.1 se presenta el espectro de FTIR de la muestra CA-1.

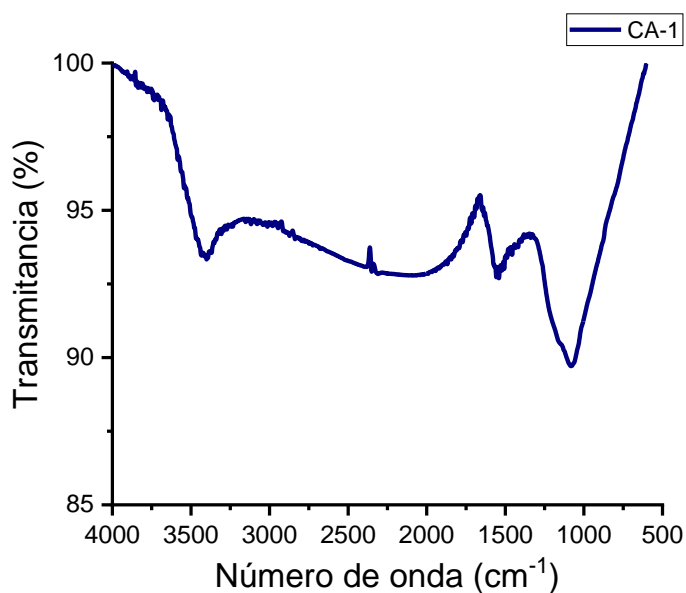


Figura 4.1. Espectro de infrarrojo de CA-1.

En el espectro se observan principalmente dos bandas, alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y entre  $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$ , la primera puede ser atribuida a las vibraciones de la estructura carbonosa compuesta por enlaces  $sp^2$  ( $C=C$ )<sup>50</sup>, mientras que la segunda banda puede ser atribuida a la vibración de los enlaces  $C-OH$  de grupos carbonilo<sup>51</sup> y al estiramiento de los enlaces  $C-O$ <sup>52</sup>. La presencia de grupos oxigenados puede ser producto de la activación química, debido a que independientemente de que la atmosfera de la reacción fue inerte, durante la activación se generaron vapor de agua,  $CO_2$  y  $CO$  como productos, que pudieron haber interactuado con la superficie del material y anclándose a está como resultado<sup>37</sup>.

Para conocer con mayor exactitud de qué manera se encuentra el O en la superficie de la muestra, se llevó a cabo un XPS, debido a que por medio de esta técnica es posible determinar la manera en la que los heteroátomos se encuentran anclados en la superficie de los materiales carbonosos, en la Figura 4.2 se presenta el espectro de XPS para la muestra CA-1.

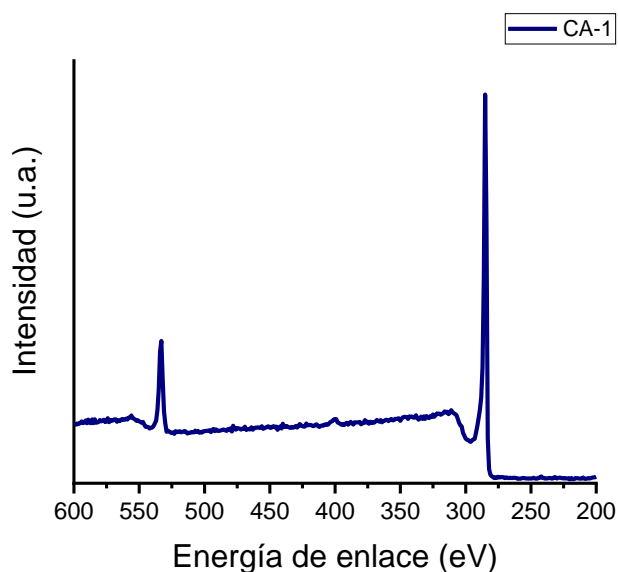


Figura 4.2. Espectro de XPS de CA-1

En el espectro de XPS es posible observar una primera banda ancha y de menor intensidad situada entre  $545 - 525\text{ eV}$ , así como una segunda banda estrecha y de mayor intensidad situada entre  $290 - 280\text{ eV}$ , estas bandas



corresponden a las regiones del oxígeno (O1s) y carbono (C1s) del XPS<sup>53</sup>, y por medio de la deconvolución de estas regiones es como se pueden determinar las interacciones entre los heteroátomos y la superficie carbonosa del material. En la Figura 4.3 se presenta la deconvolución de las regiones O1s y C1s del espectro de XPS.

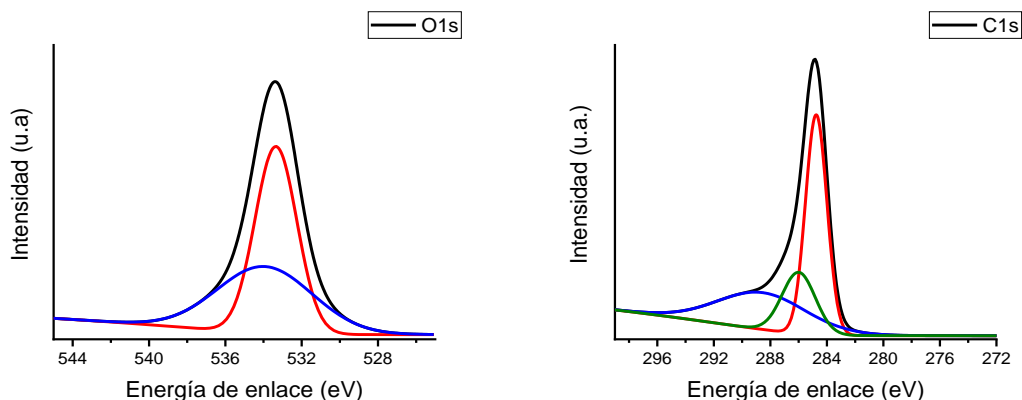


Figura 4.3. Deconvolución de las regiones O1s y C1s del XPS.

Al realizar la deconvolución de la región del O1s es posible apreciar que está compuesta por 2 bandas, una ancha y de baja intensidad situada alrededor de los 531 eV (relacionada a interacciones C=O) y una delgada de mayor intensidad situada alrededor de los 533 eV (que puede ser relacionada con interacciones C–O). Mientras que la región C1s, está compuesta por 3 bandas, una ancha de baja intensidad situada alrededor de los 289 eV (que puede ser relacionada con interacciones O–C=O), otra delgada de baja intensidad situada alrededor de los 286 eV (que puede ser relacionada con interacciones C–O–C) y una más delgada y de mayor intensidad situada a alrededor de los 285 eV (que puede ser atribuida a la estructura carbonosa del material)<sup>54</sup>. Considerando las interacciones que se observan en la deconvolución del espectro de XPS es posible predecir que los heteroátomos de oxígeno se encuentran anclados a la superficie carbonosa en forma de ácidos carboxílicos<sup>55</sup>, además de formar parte de esta, debido a la presencia de lactonas, como se muestra en la figura 4.4.

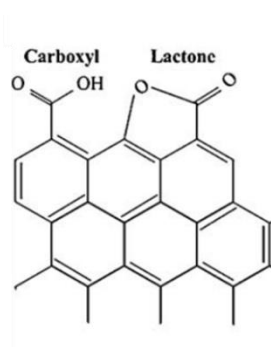


Figura 4.4. Carbonilos en la superficie de carbones activados <sup>55</sup>.

#### 4.1.2. Caracterización estructural

La estructura de la muestra CA-1 se estudió por medio de espectroscopía Raman. En la figura 4.5 se muestra el espectro de Raman de la muestra.

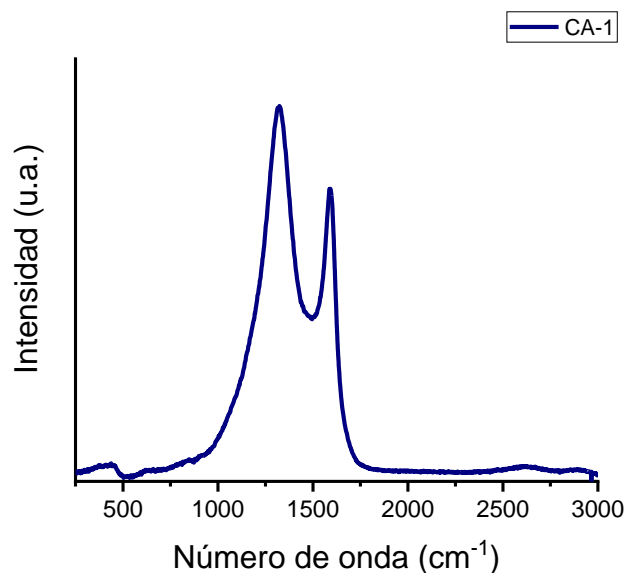


Figura 4.5 Espectro Raman de CA-1.

En el espectro Raman se observa una banda cerca de los 1315 cm<sup>-1</sup> y otra cerca de los 1580 cm<sup>-1</sup>, estas bandas son características para materiales carbonosos y se denominan banda "D" y "G" correspondientemente <sup>56</sup>. La banda "D" está asociada al efecto de la doble-resonancia de la estructura carbonosa desordenada, mientras que la banda "G" corresponde a la vibración en el plano de la estructura gráfica con simetría E<sub>2g</sub> <sup>57</sup>. En el espectro es posible observar

que la banda “D” presenta una mayor intensidad que la banda “G”, la relación entre estas intensidades puede ser apreciada de mejor manera mediante el cociente  $R(I_D/I_G)$ , esta relación posee un valor de 1.29, por lo que el material presenta una estructura mayormente desordenada<sup>58</sup>, esto se debe a que durante la activación química las paredes gráficas del CA-1 comenzaron a colapsar como producto de la formación de los poros.

#### 4.1.3. Caracterización textural

Una de las propiedades más interesantes de los carbones activados es su  $S_{BET}$  debido a que tienden a superar los  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Para determinar este valor es necesario medir el volumen de un gas que el material puede adsorber (normalmente el gas que se utiliza es el  $\text{N}_2$ ) a diferentes presiones relativas en una temperatura constante, al graficar el volumen de gas adsorbido a cada presión se obtiene un gráfico nombrado isoterma<sup>47</sup>. En la figura 4.6 se presenta la isoterma correspondiente al CA-1.

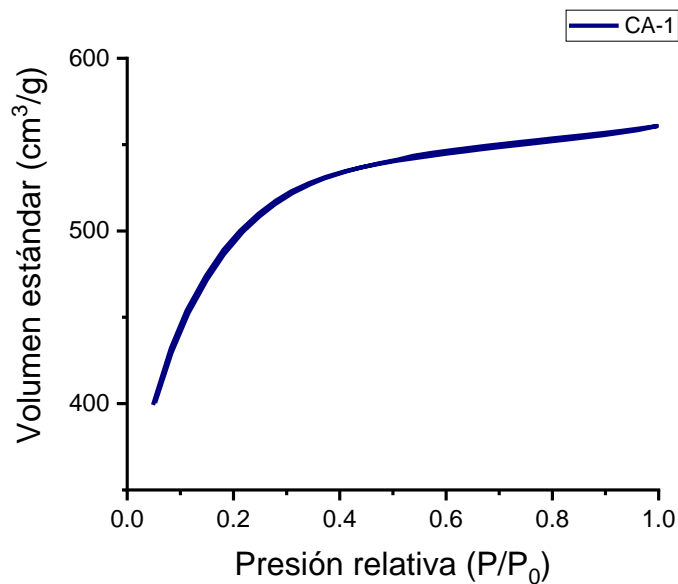


Figura 4.6. Isotherma de adsorción de CA-1.

La isoterma de la muestra CA-1 coincide con una isoterma de “tipo I”, este tipo de isoterma está relacionada con materiales que poseen una distribución de tamaño de poro microporosa, es decir que la mayoría de los poros que posee la

superficie del material es inferior a 2 nm, es común encontrar dicha distribución de poros en carbones que se han activado con KOH<sup>59</sup>. El  $S_{\text{BET}}$  se calculó según la teoría de BET y se obtuvo un valor de  $1830 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Sin embargo, si se presta atención a la región de presión relativa comprendida entre aproximadamente 0.5 y 0.9 es posible apreciar un ligero ciclo de histéresis, esto quiere decir, que a pesar de poseer una mayor distribución microporosa existe la presencia, en menor cantidad, de mesoporos (poros con diámetro de 2 a 5 nm), esto nos da un indicio de que existe una distribución mixta de poros comprendida desde valores menores a 2 nm hasta los 5 nm<sup>60</sup>, esta información puede ser corroborada en la figura 4.7, donde se presenta la distribución de tamaño de poro calculada por el métodos BJH para la isoterma.

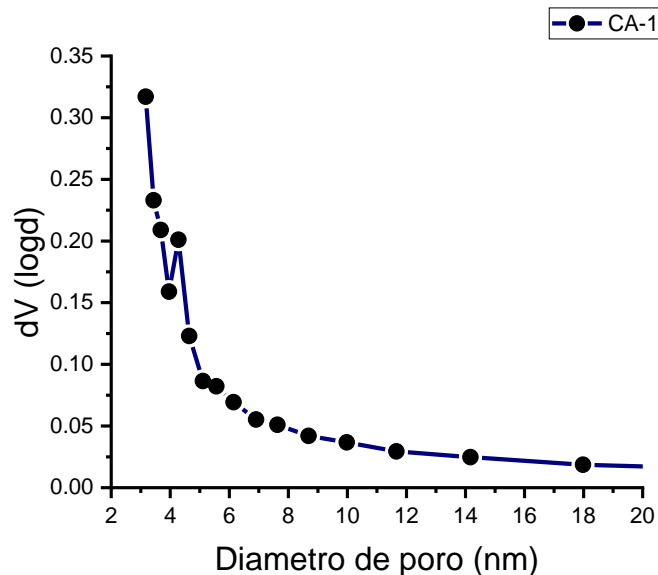


Figura 4.7. Distribución de tamaño de poro para CA-1.

En el gráfico de distribución de poro es posible corroborar la información que nos proporcionó la isoterma referente a esto, ya que el material posee una gran cantidad de volumen adsorbido por poros inferiores a los 3 nm, mientras que posee una menor cantidad de volumen adsorbido por poros de cerca de 5 nm. Por último, la morfología de los poros se determinó por métodos computacionales (QSDFT), para esto, se simuló una isoterma y distribución de poros según diferentes modelos teóricos, el modelo teórico que mantuvo una mayor similitud

fue el modelo de poros de rendijas, que se muestra en la figura 4.8, esta morfología es característica para la activación con KOH <sup>61</sup>.

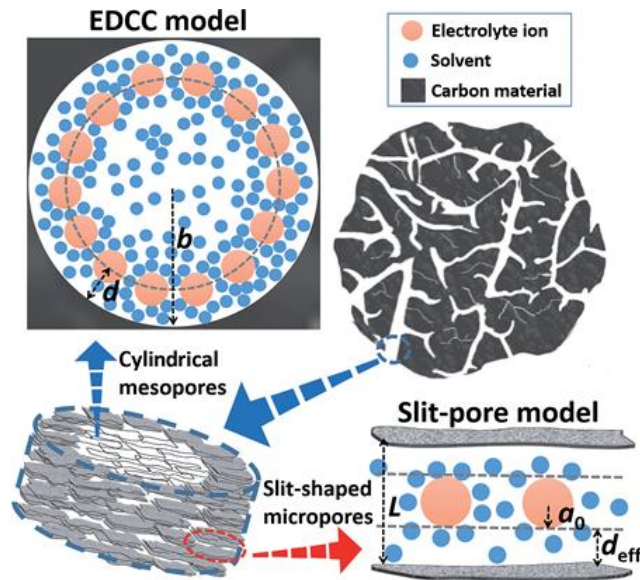


Figura 4.8. Modelo de poro de rendija (slit-pore) en CA <sup>61</sup>.

Una de las ventajas de que los materiales aplicados que se utilizan como electrodos de capacitores electroquímicos se debe a que las rendijas que se encuentran dividiendo los poros cilíndricos más grandes son poros muy similares a ductos que facilitan el acceso de los iones durante la formación de la doble capa eléctrica por medio de la adsorción de las cargas que se encuentran en el medio durante la carga, así como su fácil desorción de los iones durante la descarga del dispositivo <sup>62</sup>.

## 4.2. Caracterización electroquímica

### 4.2.1. Determinación de propiedades electroquímicas de los materiales

Uno de los primeros pasos para realizar las pruebas electroquímicas posteriores consiste en determinar la ventana de potencial a la que se evaluarán las propiedades de los sistemas conformados por cada uno de los materiales obtenidos. Según la literatura, al utilizar  $\text{Li}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  es posible abrir la

ventana de potencial hasta valores por encima de 2.0 V, tal como se muestra en la figura 4.9.

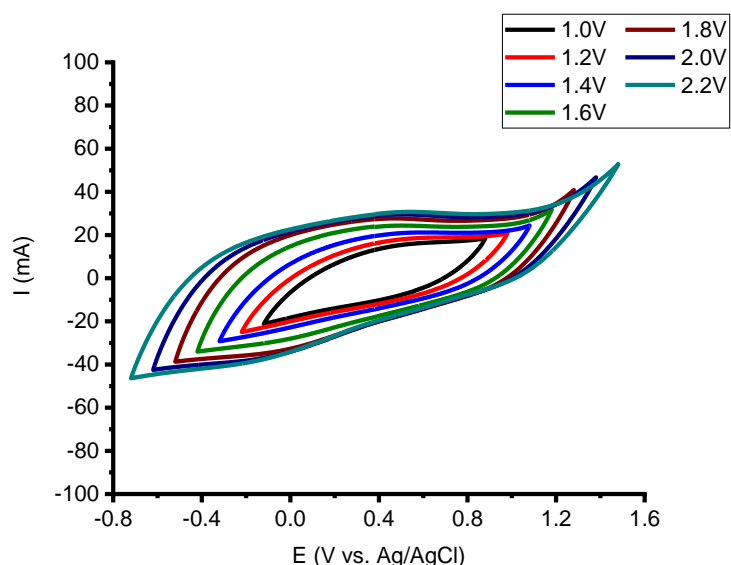


Figura 4.9. Apertura de la ventana de potencial.

En esta figura es posible apreciar que se alcanzó una apertura de 2.2 V sin presentar un problema significativo para el sistema, sin embargo, al alcanzar el valor de 2.2 V en un sistema abierto como lo es una celda de tres electrodos se pudo observar la presencia de gas al alcanzar los potenciales iniciales y finales de la medición, esta presencia de gas comenzó a darse mediante la formación de burbujas y es producto de la descomposición del medio acuoso, debido a esto se decidió parar la apertura de la ventana de potencial a 2.2 V. Una vez abierta la ventana de potencial se decidió realizar el resto de las pruebas para seleccionar el material con una mejor  $C_E$  a una ventana de potencial de 1.4 V, debido a que dentro de este potencial el voltamperograma seguía presentando un comportamiento capacitivo sin llegar a deformar el “rectángulo” como ocurre a potenciales mayores, en los que comienza a ocurrir la formación de  $O_2$  a potenciales positivos.

Los voltamperogramas realizados en una ventana de potencial de 1.4 V a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  para cada una de las muestras se presentan en la figura 4.10.

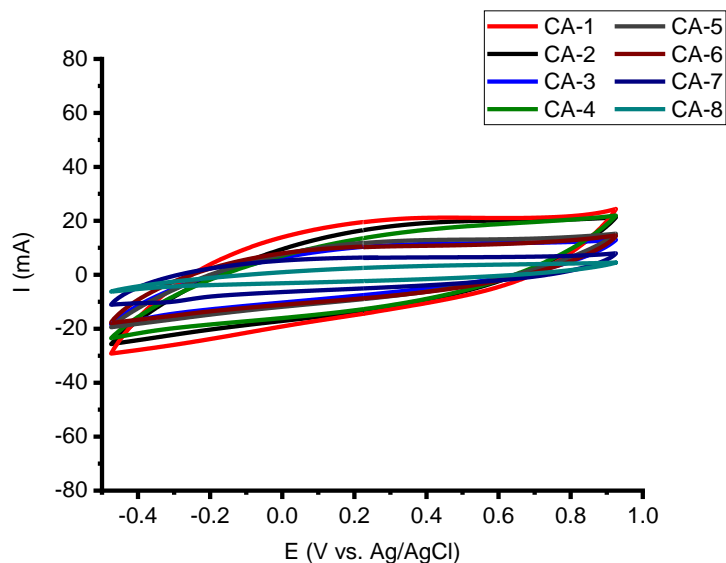


Figura 4.10. Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados.

En los voltamperogramas es posible apreciar que las muestras que fueron carbonizadas a 400 °C y posteriormente activadas almacenan más carga que las muestras que fueron carbonizadas a 800 °C, la carbonización a 800 °C se llevó a cabo debido a que en un principio se buscó aumentar la conductividad del material por medio de una estructura grafitica de mayor alcance <sup>14</sup>, sin embargo no se logró obtener esto debido a que los voltamperogramas para las muestras CA-5, CA-6, CA-7 y CA-8 presentan una mayor resistencia debido a su forma más esbelta y puntiaguda, esto pudo deberse a que el arreglo del almidón (biopolímero presente en el precursor) no se presta para dejar una arreglo grafitico al ser carbonizado a 800 °C, además, la baja carga acumulada puede deberse a que al realizar la carbonización a una temperatura tan elevada las imperfecciones superficiales que se encontraban de manera natural así como los que se comenzaban a formar por el desprendimiento de la materia volátil se fueron cerrando en función del tiempo, lo que, a diferencia de carbonizar a temperaturas más bajas, impidió una fácil impregnación del agente químico, dando como resultado una material además de resistivo con una baja  $S_{BET}$  efectiva que facilita la adsorción y desorción de los iones durante los ciclos <sup>63</sup>. La

$C_E$  específica puede ser calculada por medio del área de un voltamperograma, esta fue la técnica que se utilizó para seleccionar el material al que se le realizaron el resto de las pruebas electroquímicas, así como de las mediciones que ya se presentaron. En la tabla 4.2 se muestran los valores de  $C_E$  calculados para cada material.

Tabla 4.2. Valor de  $C_E$  calculados.

Muestra	$C_E$ (Fg <sup>-1</sup> )
CA-1	155
CA-2	127.5
CA-3	77.5
CA-4	115
CA-5	90
CA-6	87.5
CA-7	57.5
CA-8	20

El voltamperograma de la muestra CA-1 es el que más carga acumula y al calcular el valor de la  $C_E$  para este material corrobora que es el que posee un mayor valor de  $C_E$ . Este valor tan elevado puede deberse a que además de poseer una elevada  $S_{BET}$ , gran parte de ésta es activa, es decir, que es atribuida en gran parte por poros que poseen valores superiores a los diámetros de hidratación de las cargas <sup>14</sup> (Figura 4.11).

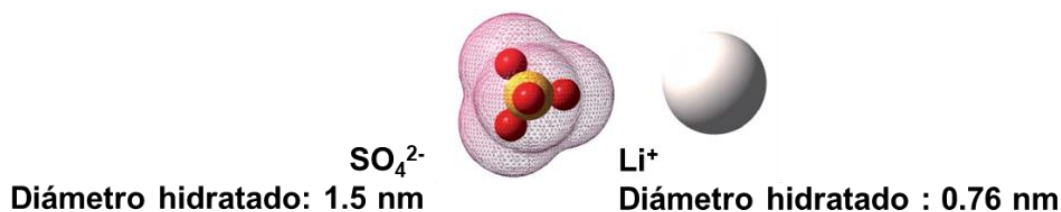


Figura 4.11. Diámetro de hidratación del  $SO_4^{2-}$  y del  $Li^+$  <sup>14</sup>.

Por otro parte, la presencia de poros mayores a 2 nm favorece la entrada de las cargas hacia los poros con diámetro ligeramente mayores a los diámetros



de los cationes en los que son adsorbidos durante la carga, de esta manera es posible corroborar que el material CA-1 posee una distribución de poros mixta que abarca desde la región de los microporos hasta la región de los mesoporos y que esta distribución favorece la  $C_E$  del material<sup>64</sup>.

#### 4.2.2. Determinación de tiempo de flotado

Las pruebas de envejecimiento acelerado de flotado potencioestático buscan asemejarse al uso cotidiano de un CE, así como buscar pruebas que permitan determinar la viabilidad de un sistema como CE en un tiempo relativamente corto. Uno de los problemas que presenta esta prueba es que no se ha definido por completo cuál es el efecto del tiempo que el dispositivo se mantiene cargado entre ciclos de carga-descarga, debido a esto, se realizaron pruebas en las que los dispositivos se mantuvieron cargados por tiempos de 2, 5 y 10 h entre los ciclos de carga-descarga, esto, con la finalidad de observar de qué manera se degradaba el sistema y dejan de ser como un CE.

Para realizar el comparativo entre el efecto de los diferentes tiempos del flotado se realizaron ciclos de carga-descarga galvanostática cada 10 h, voltamperometrías cíclicas cada 20 h y se calculó la  $C_E$  a partir de la pendiente de descarga y la resistencia a partir de la caída óhmica. En la figura 4.12 se presentan los ciclos de carga-descarga galvanostática a cada tiempo

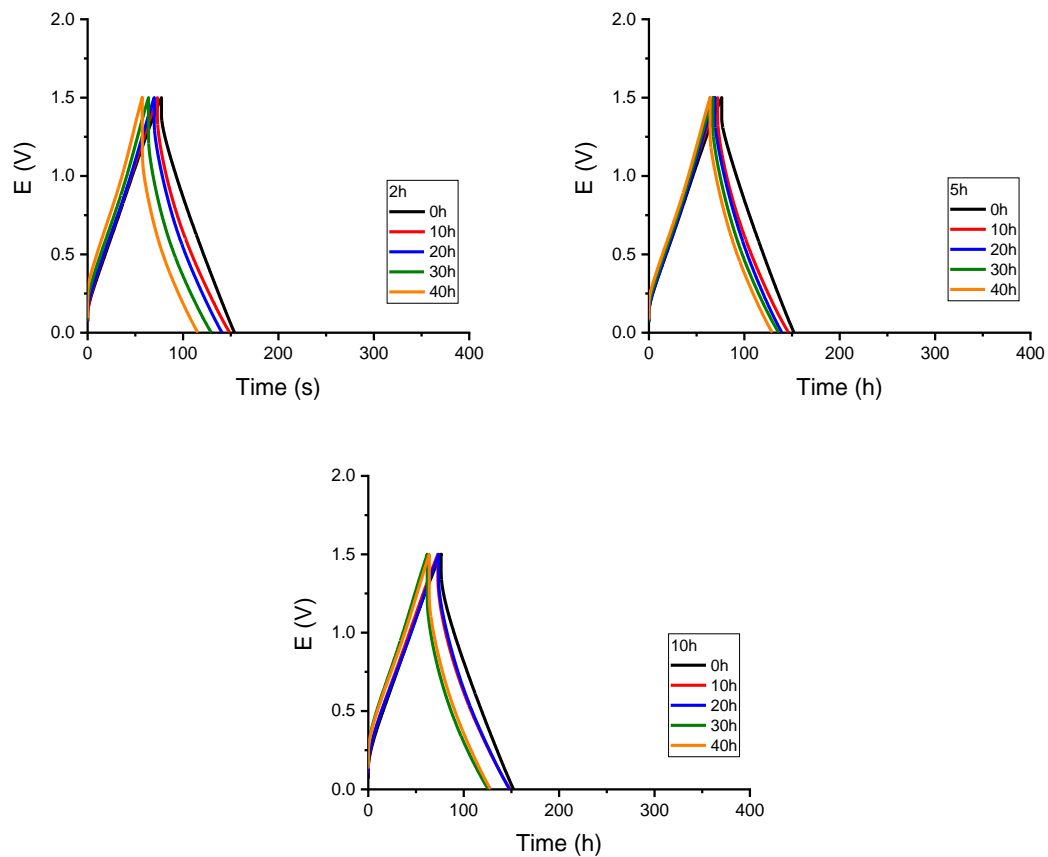


Figura 4.12. Ciclos de carga-descarga tomados cada 10 h a 2, 5 y 10 h de flotado.

Si comparamos la degradación del tiempo de carga y descarga en los ciclos es posible observar que al realizar las pruebas dando un tiempo de flotado de 2 h la disminución del tiempo en el que ocurre el proceso de carga-descarga se da de manera constante y más notorio a diferencia de los sistemas que se mantuvieron bajo flotado potencioestático durante tiempos más largos, además, se puede apreciar que la caída óhmica que se encuentra al terminar la recta de la carga y comenzar la recta de la descarga comienza a aumentar gradualmente. Estos fenómenos pueden deberse a que el sistema se mantuvo cargado durante un “largo lapso” un mayor número de veces, lo que pudo haber provocado que durante el tiempo que duró la prueba las cargas que se adsorbían comenzaban a quedarse adheridas a la superficie del material, teniendo como consecuencia la pérdida de la reversibilidad del proceso, sumado a esto, la

presencia de gases producidos por la descomposición gradual del sistema pudieron comenzar a impedir un contacto eléctrico adecuado tanto entre los electrodos así como entre el colector de corriente (malla de acero) y el electrodo, lo explica el aumento paulatino de la caída óhmica.

Además de los ciclos de carga-descarga, la degradación del sistema también se evaluó por medio de voltamperometría cíclica, en la figura 4.13 se presentan los voltamperogramas que se realizaron cada 20 h de flotado en cada uno de los tiempos que se compraron.

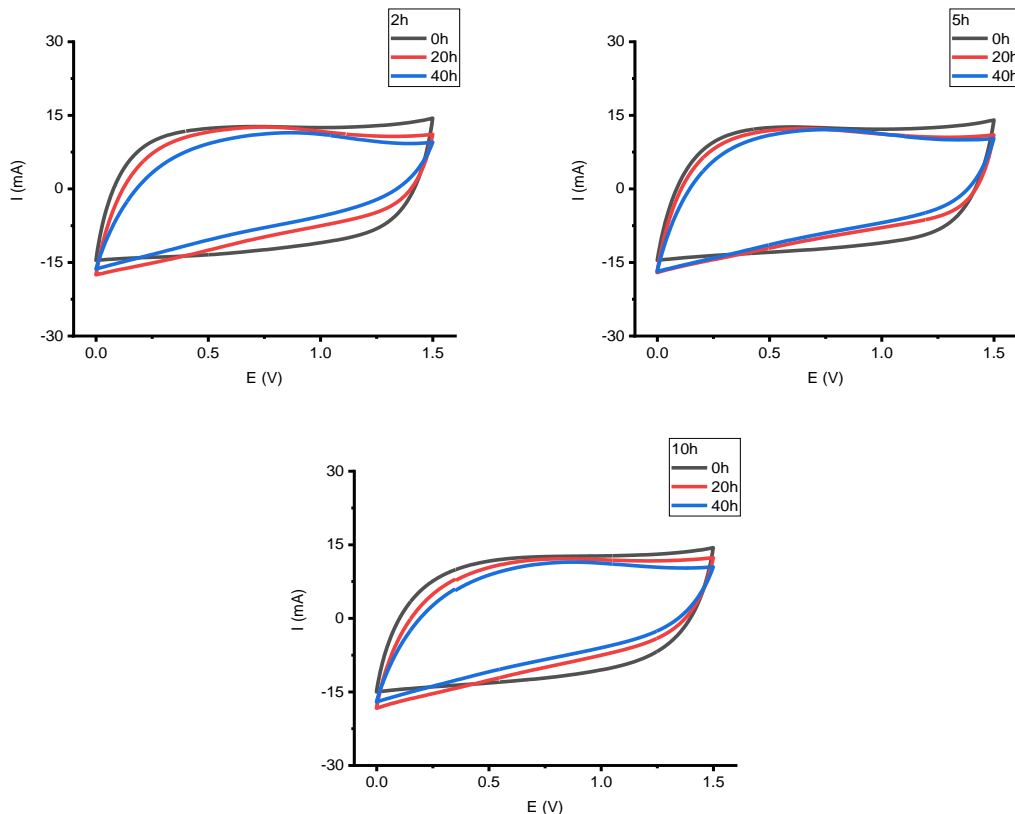


Figura 4.13. Voltamperometrías medidas cada 20 h a 2, 5 y 10 h de flotado.

Antes de iniciar las pruebas de flotado se realizó una voltamperometría para observar el comportamiento del sistema, en los 3 tiempos que se compararon los voltamperogramas iniciales muestran una forma muy similar a un rectángulo, que corresponde con la forma característica de un comportamiento capacitivo. En el segundo voltamperograma comienza a ocurrir una deformación

del rectángulo, esta deformación puede ser atribuida al balance de las cargas en el sistema, debido a que es un sistema simétrico en el que ambos electrodos son similares en masa y en forma lo que conlleva a que el electrodo que funge como “positivo” acumula un mayor número de cargas en la primera capa de la doble capa eléctrica. Por último, en el tercer voltamperograma se aprecia la degradación más agresiva para el sistema que se mantuvo cargado cada 2 h entre los ciclos de carga-descarga, este voltamperograma se ha comenzado a inclinar y su forma comienza a ser similar a la de un ovalo, esto es un indicio de que la resistencia del sistema aumento de forma más agresiva después de 40 h flotado cuando el sistema se mantuvo cargado cada 2 h que cuando se mantuvo cargado cada 5 y 10 h.

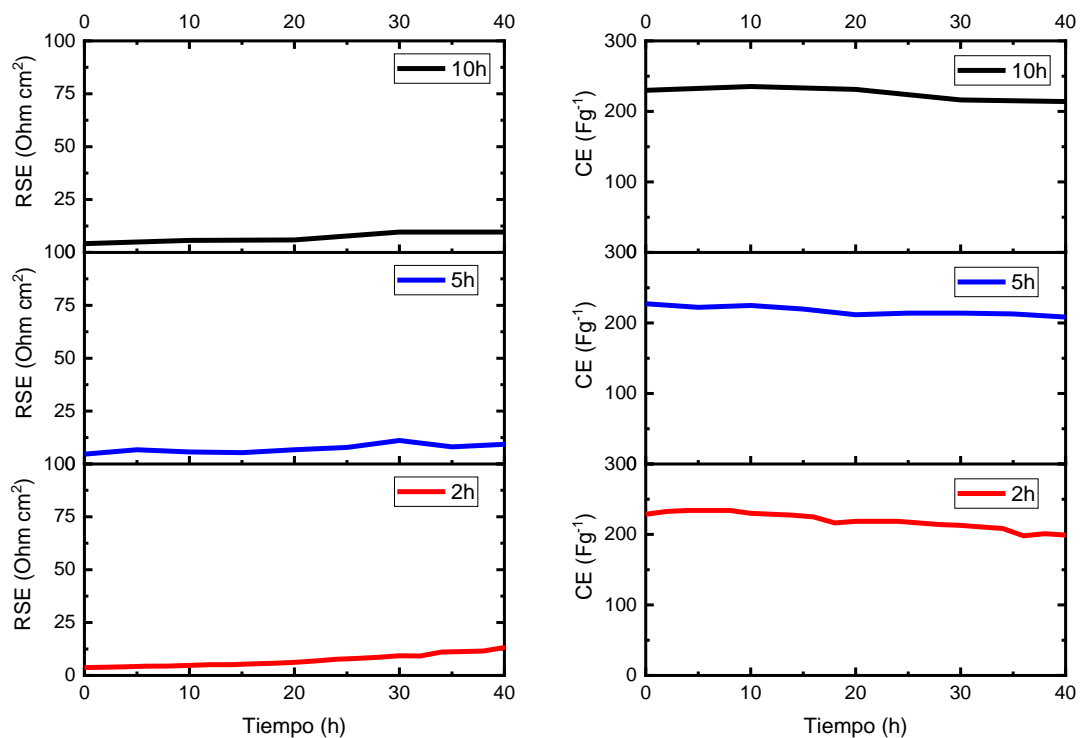


Figura 4.14. Aumento de la resistencia y disminución de la  $C_E$  a 2, 5 y 10 h de flotado.

Por último, se calcularon los valores de  $C_E$  y resistencia a partir de la pendiente de descarga y de la caída óhmica correspondientemente, esto con la finalidad de poder comparar cuantitativamente los resultados obtenidos y poder

seleccionar de manera adecuada el tiempo al que se realizaron el resto de las pruebas de flotado. En la figura 4.14 se muestra la comparación entre la pérdida de  $C_E$  y el aumento de resistencia en función del tiempo.

En los 3 sistemas se tuvo una resistencia inicial de  $5 \text{ Ohmcm}^2$  y una  $C_E$  inicial  $225 \text{ Fg}^{-1}$ , al alcanzar las 40 h el sistema que se mantuvo bajo flotado cada 10 h tuvo un aumento del 240% de su resistencia inicial y mantuvo su  $C_E$  en un 94%, mientras que el sistema que se mantuvo bajo flotado cada 5 h tuvo un aumento del 220% de su resistencia inicial y mantuvo en 93% su  $C_E$  inicial estos resultados son muy similares entres sí, por lo que se puede mencionar que no existe una diferencia significativa entre las pruebas de flotado en las que el sistema se mantuvo cargado por 10 y 5 h entre los ciclos de carga-descarga. Por otro lado, en el sistema que se mantuvo cargado durante 2 h entre los ciclos de carga-descarga tuvo un aumento de su resistencia inicial de un 260% y retuvo su  $C_E$  inicial en un 88%, estos resultados corroboran que las pruebas de flotado en las que el sistema se mantiene cargado durante 2 h entre los ciclos de carga-descarga son más agresivas que en las que el sistema se mantuvo cargado durante 5 y 10 h.

De acuerdo con la literatura, unos de los principales motivos del drástico aumento de la resistencia al utilizar  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como electrolito en pruebas de flotado se puede deber principalmente a dos factores, el primero es la generación de gases derivados de mantener el medio acuoso a un voltaje superior a 1.23 V, esto provoca que comience a haber una separación entre los electrodos y por consiguiente una pérdida del contacto eléctrico entre estos. El segundo factor es la oxidación provocada por el  $\text{O}_2$  generado en las partes metálicas que se encuentran en el sistema, esto de igual manera impide el contacto adecuado entre el electrodo y el colector de corriente viéndose reflejado en una pérdida de conductividad eléctrica. Por otro lado, la pérdida de  $C_E$  en el sistema puede deberse a que al mantener el sistema cargado durante 2 h se mantuvo cargado por un “largo lapso” una mayor numero de veces que cuando se mantuvo cargado a 5 y 10 h, esto pudo provocar que las cargas que fueron adsorbidas y retenidas un mayor número de veces comenzaron a quedar adheridas a la superficie

disminuyendo así el  $S_{BET}$  efectiva de los electrodos por lo que cada vez podían adsorber un número menor de cargas.

#### 4.2.4. Pruebas de flotado

Por último, para obtener el mayor tiempo de flotado posible se optimizó el sistema del dispositivo cambiando la malla unida a los electrodos por una más delgada, de esta formase logro superar las 100 h de flotado. En la figura 4.15 se muestran los ciclos de carga-descarga, se graficó uno de los ciclos cada 20 h, para que coincidieran con las voltamperometrías medidas (ya que se realizó una cada 20 h de flotado).

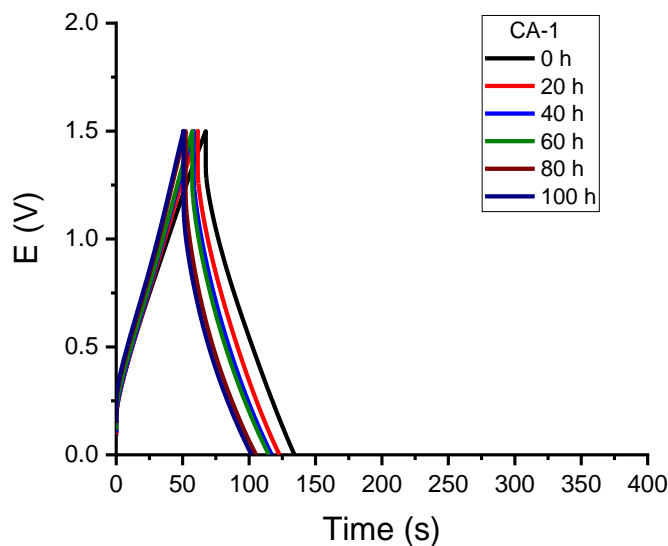


Figura 4.15. Ciclos de carga-descarga galvanostática tomados cada 20 h de flotado.

Una de las principales propiedades de un CE es que sea capaz de cargarse y descargarse en periodos de tiempo similares a 60 segundos, si se considera esto, es posible mencionar que el proceso de carga y descarga en el sistema que se evaluó cumple con los tiempos requeridos para ser considerado un CE al aplicarse una intensidad de corriente  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Otra de las características típicas en los capacitores electroquímicos es que el ciclo de carga-descarga sea lo más similar a un triángulo, debido a esto, el proceso que se lleva a cabo durante

la carga y descarga del sistema es meramente capacitivo. Una vez definido que el sistema que se evaluó cumplía con las propiedades de un CE (primer ciclo) se dio seguimiento al desempeño del dispositivo por medio de pruebas de flotado, es posible apreciar que ocurren dos cosas en función del tiempo, el aumento de la caída óhmica y la disminución en el tiempo que ocurre la carga y descarga del sistema, esto puede ser un reflejo de la paulatina descomposición del electrolito en  $O_2$ , esta emanación de gases puede comenzar a interferir gradualmente en el adecuado contacto eléctrico entre los electrodos, además, el gas puede ser adsorbido por los electrodos provocando un taponamiento de poros, además de oxidarse paulatinamente la malla de acero que se utiliza como colector de corriente, la suma de todos estos factores es la que provoca el aumento de la caída óhmica así como de la resistencia <sup>65</sup>.

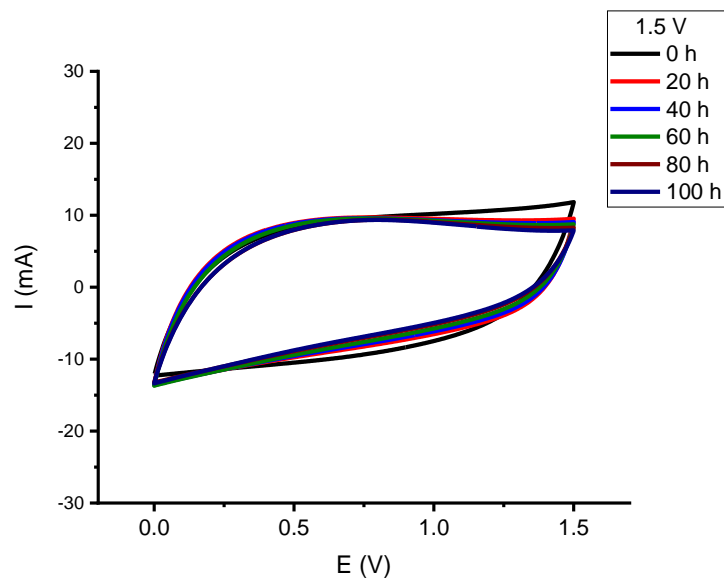


Figura 4.16. Voltamperogramas tomados cada 20 h.

Para tratar de comprender qué más podía estar pasando dentro del sistema en función del tiempo de flotado se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica cada 20 h, de esta manera se pudo obtener más información además de la de los ciclos de carga-descarga galvanostática, en la figura 4.16 se muestra el quinto voltamperograma obtenido al realizar 5 ciclos a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  cada 20 h. Al analizar los voltamperogramas es posible apreciar que

existe una degradación paulatina del rectángulo obtenido al principio, sin embargo, no ocurre una pérdida significativa del área de los voltamperogramas, ni una inclinación que pueda indicar un aumento elevado de la resistencia, además de esto, se observa que la ciclabilidad del sistema no se pierde en gran medida, debido a que los trazos de los voltamperogramas se encuentran casi empalmados incluso al alcanzar las 100 h.

Para concretar la información que se obtuvo al analizar los ciclos de carga-descarga y los voltamperogramas, se calculó el valor de la  $C_E$  y la resistencia a partir de la pendiente de descarga cada 10 h del análisis, y se graficó en la figura 4.17.

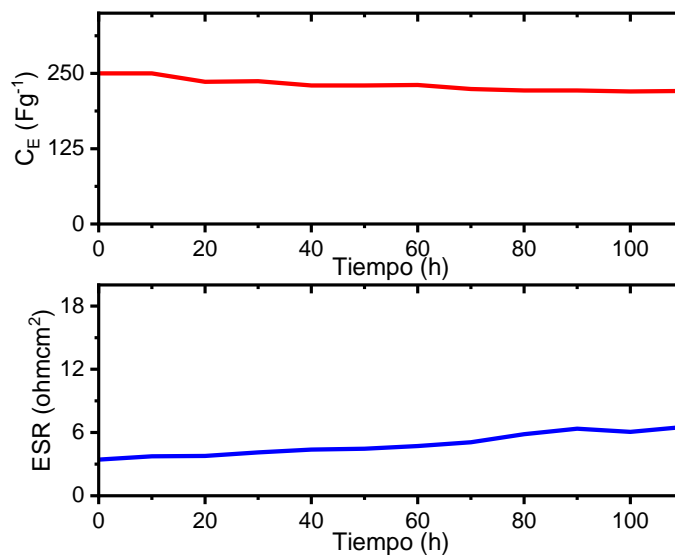


Figura 4.17. Aumento de la resistencia y disminución de la  $C_E$  en función del tiempo.

Para concretar la información que se obtuvo al analizar los ciclos de carga-descarga y los voltamperogramas, se calculó el valor de la  $C_E$  y la resistencia en función del tiempo, los valores calculados se graficaron en la figura 4.16.

El valor inicial de la  $C_E$  fue de  $250 Fg^{-1}$ , este valor se mantuvo en un 90% por más de 100 h, junto a esto la resistencia inicial es de  $3.5 ohmcm^2$  y aumento en un 50% al superar las 100 h. a partir de estos valores es posible calcular la energía y potencia que ofrece este dispositivo, los valores calculados son los



siguientes  $281 \text{ Wh g}^{-1}$ ,  $0.16 \text{ kW kg}^{-1}$ , estos valores fueron obtenidos debido a que se utilizó un electrolito acuoso con la bondad de trabajar hasta  $1.5 \text{ V}$ , ya que normalmente estos electrolitos ofrecen una menor ventana de potencial, afectando de esta manera la  $E_{\text{max}}$  y la  $P_{\text{max}}$  que un dispositivo puede brindar. Por último, las condiciones de flotado bajo las cuales un dispositivo puede seguir siendo considerado como un CE al superar las 100 h de flotado son que la  $C_E$  no disminuya en un 30% y que la resistencia inicial no aumente en un 100%<sup>27</sup>, si se consideran estas dos condiciones el dispositivo en el que se evaluó el CA-1 como electrodos puede seguir siendo utilizado como un CE incluso al superar las 100 h de flotado.

#### 4.2.5. Comparación con la literatura

En la tabla 4.3. es posible encontrar una lista en la que se muestran los resultados de la CA-1 y de otros CA obtenidos a partir, en su mayoría, de biomasa. En esta lista se encuentran CA con valores de  $C_E$  superiores a los obtenidos en este trabajo, sin embargo, estos generalmente presentan una retención de su  $C_E$  inferior al 90%, comparado con el que mostró el CA-1. Según la literatura<sup>28</sup>, 100 h de flotado pueden ser “comparadas” con 10,000 ciclos de carga-descarga, si se considera esta condición, los CA que fueron preparados a partir de esponja vegetal y residuos de bambú presentan un desempeño electroquímico superior al que se obtuvo en este trabajo, destacando principalmente en la retención que presentaron alcanzados los 10,000 ciclos, sin embargo, fueron preparados a TA superiores a las del CA-1 y en el caso del bambú se utilizó un electrolito básico que presenta una condición especial para la preparación del dispositivo. Por otro lado, el desempeño del CA-1 fue superior al de otros trabajos en los que se utilizaron pruebas de flotado para determinar el desempeño de los dispositivos, en estos casos, el CA-1 no presentó una caída cercana al 25% de la  $C_E$ , por lo que el dispositivo puede seguir siendo evaluado superadas las 100 h, a diferencia de los CA preparados a partir de cáscara de coco y polipirrol.

Tabla 4.3. Comparación del desempeño electroquímico de la muestra CA-1 con datos reportados en la literatura.

Precursor	Condiciones de activación		$S_{\text{Bet}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Desempeño electroquímico		
	Activante	$T_A$ (°C)		CE ( $\text{F g}^{-1}$ )	Retención	Electrolito
Esonja vegetal <sup>60</sup>	KOH	800	-	309	100% en 10,000 ciclos	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bambú <sup>66</sup>	KOH	900	180	293	91.8% en 10,000 ciclos	3 M KOH
Hueso de aguacate	KOH	700	1830	250	90% después de 100 h	1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cáscara de coco <sup>28</sup>	KOH	700	1416	186	78% después de 100 h	PVA-KOH-CB
Polipirrol <sup>29</sup>	KOH	800	2230	179	75% después de 120 h	6 M KOH
Corteza de árbol <sup>67</sup>	KOH	800	1018	191	100% en 5,000 ciclos	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cubierta de semilla <sup>68</sup>	KOH	750	2148	421	86% en 5,000 ciclos	6M KOH
Vaina de loto <sup>69</sup>	KOH	800	1813	402	95.4% en 5,000 ciclos	6M KOH
Mazorca <sup>70</sup>	KOH	800	800	390	50% en 5,000 ciclos	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Semilla de baobab <sup>71</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	800	911	355	99.7% en 5,000 ciclos	4M KOH
Amento de Sauce <sup>72</sup>	KOH	700	1115	333	95.5% en 3,000 ciclos	6M KOH

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

Se determinó la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del CA-1 por medio de FTIR y XPS.

La estructura del CA-1 es amorfa debido a que en el espectro Raman la banda D presenta una mayor intensidad que la banda G y el cociente de la intensidad de estas bandas es de 1.29.

En la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del CA-1 se calculó una S<sub>BET</sub> de 1830 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y una distribución de poros que corresponde desde valores inferiores a los 2 nm hasta valores de 5 nm. Por medio de comparación con morfologías de poros teóricas, se concluyó que los poros del CA-1 presenta una morfología de los poros similar a rendijas.

Por medio de voltamperometría cíclica en celdas de tres electrodos se concluyó que era posible trabajar hasta una ventana de potencial de 2.2 V, sin embargo, para mejorar la vida útil del dispositivo final se optó trabajar a una ventana de potencial de 1.5 V.

El voltamperograma del CA-1 presentó el mayor valor de C<sub>E</sub> de los materiales preparados.

El tiempo de flotado potencioestático más agresivo entre ciclos de carga-descarga resultó ser el de 2 h de flotado ya que presentó un aumento de la resistencia y una disminución en su C<sub>E</sub> inicial del 260% y 88% respectivamente.

El CA-1 presentó una C<sub>E</sub> a partir de la pendiente de descarga de 250 Fg<sup>-1</sup> y mantuvo este valor en un 90% al superar las 100 h, la resistencia inicial tuvo un valor de 3.5 ohmcm<sup>2</sup> y subió en un 50% al superar las 100 h.

**RECOMENDACIONES**

En vista de que se ha definido cuál es la diferencia entre diferentes tiempos de flotado resulta de vital interés y de la necesidad tecnológica de evaluar cuál es la relación que tiene el tiempo de vida útil que se estima para un dispositivo por medio de las pruebas de flotado con los tiempos reales bajo los que funcionaría normalmente un CE, de esta manera será posible proponer materiales, electrolitos y sistemas que puedan ser utilizados en capacitores electroquímicos además de resultar de gran interés para fines tecnológicos así como industriales.

También es recomendable realizar estudios por medio de quimisorción de  $\text{CO}_2$  para observar por completo la distribución de poro del material y de ésta manera poder concluir con mayor precisión cuál es la influencia de ésta en la elevada  $S_{\text{BET}}$  de este tipo de materiales, así como el efecto que presenta en los valores de  $C_E$ .

Resultaría de gran interés realizar un estudio en el que se evalúen los resultados al utilizar precursores lignocelulósicos, así como aquellos que presentan otro tipo de biopolímeros, de esta forma se podría llegar a proponer de qué manera afecta tanto la naturaleza química de la superficie, así como el  $S_{\text{BET}}$  y distribución de poro en los CA resultantes.

## REFERENCIAS

1. Ang, B. W., Su, B. Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis. *Energy Policy* **94**, (2016).
2. Wood, D. Environment, Development and Growth: US-Mexico cooperation in renewable energies. *Development* (2010).
3. Gallo, A. B., Simões-Moreira, J. R., Costa, H. K. M., Santos, M. M., Moutinho dos Santos, E. Energy storage in the energy transition context: A technology review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **65**, (2016).
4. Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in natural science*, **19(3)**, (2009).
5. Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F., Dorrell, D. G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016).
6. Burke, A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* **91**, (2000).
7. Pandolfo, A. G., Hollenkamp, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* **157**, (2006).
8. Kovalkovičová, N., Sutiaková, I., Pistl, J., Sutiak, V. Some food toxic for pets. *Interdisciplinary toxicology* **2**, (2009).
9. Wang, W., Bostic, T. R., Gu, L. Antioxidant capacities, procyanidins and pigments in avocados of different strains and cultivars. *Food Chemistry* **122**, (2010).
10. Avhad, M. R., Marchetti, J. M. Temperature and pretreatment effects on the drying of Hass avocado seeds. *Biomass and Bioenergy* **83**, (2015).
11. Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A. R., Ng, E. P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* **197**, (2014).
12. Teo, E. Y. L., Muniandy, L., Ng, E. P., Adam, F., Mohamed, A. R., Jose, R., Chong, K. F. High surface area activated carbon from rice husk as a high-performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*, **192**, (2016).

13. Cui, Y., Wang, H., Mao, N., Yu, W., Shi, J., Huang, M., Wang, X. Tuning the morphology and structure of nanocarbons with activating agents for ultrafast ionic liquid-based supercapacitors. *Journal of Power Sources* **361**, (2017).
14. Tian, X., Ma, H., Li, Z., Yan, S., Ma, L., Yu, F., Wong, C. Flute type micropores activated carbon from cotton stalk for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources* **359**, (2017).
15. Redondo, E., Tsai, W. Y., Daffos, B., Taberna, P. L., Simon, P., Goikolea, E., Mysyk, R. Outstanding room-temperature capacitance of biomass-derived microporous carbons in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications* **79**, (2017).
16. Jain, A., Tripathi, S. K. Nano-porous activated carbon from sugarcane waste for supercapacitor application. *Journal of Energy Storage* **4**, (2015).
17. Zhou, X., Li, H., Yang, J. Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes. *Journal of Energy Chemistry* **25**, (2016).
18. Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Peláez-Cid, A. A., Wennrich, R. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **78**, (2007).
19. Zhu, Y., Kolar, P., Shah, S. B., Cheng, J. J., Lim, P. K. Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. *Industrial Crops and Products* **92**, (2016).
20. Leite, A. J., Sophia, C. A., Thue, P. S., dos Reis, G. S., Dias, S. L., Lima, E. C., de Alencar, W. S. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Desalination and water treatment*, **71**, (2017).
21. Karnan, M., Subramani, K., Srividhya, P. K., Sathish, M. Electrochemical studies on corncob derived activated porous carbon for supercapacitors application in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*, **228**, (2017).
22. Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E., Béguin, F. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution. *Electrochemistry Communications*, **12(10)**, (2010).

23. Fic, K., Lota, G., Meller, M., Frackowiak, E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, **5(2)**, (2012).
24. Gao, Q., Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E., Béguin, F. Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science*, **5(11)**, (2012).
25. He, M., Fic, K., Frackowiak, E., Novák, P., Berg, E. J. Influence of aqueous electrolyte concentration on parasitic reactions in high-voltage electrochemical capacitors. *Energy Storage Materials*, **5**, (2016).
26. Yang, C. S., Jang, Y. S., Jeong, H. K. (2014). Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Current Applied Physics*, **14(12)**, (2014)
27. Weingarh, D., Foelske-Schmitz, A., Kötz, R. Cycle versus voltage hold—Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *Journal of Power Sources*, **225**, (2016).
28. Barzegar, F., Khaleed, A. A., Ugbo, F. U., Oyeniran, K. O., Momodu, D. Y., Bello, A., Manyala, N. Cycling and floating performance of symmetric supercapacitor derived from coconut shell biomass. *AIP Advances*, **6(11)**, (2016).
29. Bello, A., Barzegar, F., Madito, M. J., Momodu, D. Y., Khaleed, A. A., Masikhwa, T. M., Manyala, N. Stability studies of polypyrrole-derived carbon-based symmetric supercapacitor via potentiostatic floating test. *Electrochimica Acta*, **213**, (2016).
30. Kötz, R., Carlen, M. J. E. A. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*, **45(15-16)**, (2000).
31. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., Kwon, E. E. Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, **52**, (2018).
32. Frackowiak, E., Béguin, F. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. (2013).
33. Wang, Y., Song, Y., Xia, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, **45(21)**, (2016).

34. Luo, X., Wang, J., Dooner, M., Clarke, J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied energy*, **137**, (2015).
35. Wang, F., Wu, X., Yuan, X., Liu, Z., Zhang, Y., Fu, L., Huang, W. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, **46(22)**, (2017).
36. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K. S. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press. (2013).
37. Wang, J., Kaskel, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, **22(45)**, (2012).
38. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **87(9-10)**, (2015).
39. Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., Garcia-Martinez, J., Thommes, M. (2017). Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, **46(2)**, (2017).
40. Tomiyasu, H., Shikata, H., Takao, K., Asanuma, N., Taruta, S., Park, Y. Y. An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors. *Scientific reports*, **7**, (2017).
41. Fernandez, J. A., Arulepp, M., Leis, J., Stoeckli, F., Centeno, T. A. (2008). EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochimica Acta*, **53(24)**, (2008).
42. Smith, B. C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. CRC press, (2011).
43. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. Principios de Análisis Instrumental (**6<sup>ta</sup> edición ed.**). Santa Fe, Mexico: Cengage Learning, (2008).
44. González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**, (2018).



45. Bumrah, G. S., Sharma, R. M. Raman spectroscopy–Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, **6(3)**, (2016).
46. Roberts, A. J., Moffitt, C. E. Trends in XPS instrumentation for industrial surface analysis and materials characterisation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **231**, (2019).
47. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **87(9-10)**, (2015).
48. Saravanakumara, B., Muralidharanb, G., Vadivel, S., Maruthamani, D., Kumaravel, M. Theory, Fundamentals and Application of Supercapacitors. *Electrochemical Capacitors: Theory, Materials and Applications*, **26(1)**, (2018).
49. Vaquero Morata, S. Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos. (2015).
50. Wang, Y., Chang, B., Guan, D., Dong, X. Mesoporous activated carbon spheres derived from resorcinol-formaldehyde resin with high performance for supercapacitors. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, **19(6)**, (2015).
51. Zhao, N., Deng, L., Luo, D., He, S., Zhang, P. Oxygen Doped Hierarchically Porous Carbon for Electrochemical Supercapacitor. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, **13(11)**, (2018).
52. Liu, D., Zhao, X., Su, R., Hao, Z., Jia, B., Li, S., Dong, L. Highly Porous Graphitic Activated Carbons from Lignite via Microwave Pretreatment and Iron-Catalyzed Graphitization at Low-Temperature for Supercapacitor Electrode Materials. *Processes*, **7(5)**, (2019).
53. Yu, J., Li, Y., Qu, Y., Shen, H., Yu, W., Kwon, Y. U., Zhao, Y. Controllably fabricating carbon microspheres with hierarchical porous structure for supercapacitors. *Ionics*, **25(7)**, (2019).
54. Elmouwahidi, A., Castelo-Quibén, J., Vivo-Vilches, J. F., Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., Carrasco-Marín, F. Activated carbons from agricultural

- waste solvothermally doped with sulphur as electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **334**, (2018).
55. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89(2)**, (2010).
  56. Ahmed, S., Hussain, S., Ahmed, A., Rafat, M. High performance supercapacitor from activated carbon derived from waste orange skin. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1, p. 030187). AIP Publishing. (2018).
  57. Du, W., Wang, X., Sun, X., Zhan, J., Zhang, H., Zhao, X. Nitrogen-doped hierarchical porous carbon using biomass-derived activated carbon/carbonized polyaniline composites for supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **827**, (2018).
  58. Gunasekaran, S. S., Elumalali, S. K., Kumaresan, T. K., Meganathan, R., Ashok, A., Pawar, V., Bose, R. S. Partially graphitic nanoporous activated carbon prepared from biomass for supercapacitor application. *Materials Letters*, **218**, (2018).
  59. Chang, S. K., Zainal, Z. Activated Carbon for Supercapacitors. In *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*. Elsevier. (2019).
  60. Su, X. L., Chen, J. R., Zheng, G. P., Yang, J. H., Guan, X. X., Liu, P., Zheng, X. C. Three-dimensional porous activated carbon derived from loofah sponge biomass for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, **436**, (2018).
  61. Hsieh, W., Horng, T. L. A., Huang, H. C., Teng, H. Facile simulation of carbon with wide pore size distribution for electric double-layer capacitance based on Helmholtz models. *Journal of Materials Chemistry A*, **3(32)**, (2019).
  62. Yumura, T., Ishikura, M., Urita, K. Why Pore Width of Nanoporous Carbon Materials Determines the Preferred Solvated States of Alkaline Cations: A Density Functional Theory Calculation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123(35)**, (2019).
  63. Lobato, B., Suárez, L., Guardia, L., Centeno, T. A. Capacitance and surface of carbons in supercapacitors. *Carbon*, **122**, (2017).

64. Garcia-Gomez, A., Barranco, V., Moreno-Fernandez, G., Ibañez, J., Centeno, T. A., Rojo, J. M. Correlation between capacitance and porosity in microporous carbon monoliths. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(10)**, (2014).
65. Ratajczak, P., Jurewicz, K., Skowron, P., Abbas, Q., Béguin, F. Effect of accelerated ageing on the performance of high voltage carbon/carbon electrochemical capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, **130**, (2014).
66. Zhang, G., Chen, Y., Chen, Y., Guo, H. Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, **102**, (2018).
67. Momodu, D., Madito, M., Barzegar, F., Bello, A., Khaleed, A., Olaniyan, O., Manyala, N. Activated carbon derived from tree bark biomass with promising material properties for supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21(3)**, (2017).
68. Zhang, Y. L., Li, S. Y., Tang, Z. S., Song, Z. X., Sun, J. Xanthoceras sorbifolia seed coats derived porous carbon with unique architecture for high rate performance supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, **91**, (2019).
69. Liu, B., Zhou, X., Chen, H., Liu, Y., Li, H. Promising porous carbons derived from lotus seedpods with outstanding supercapacitance performance. *Electrochimica Acta*, **208**, (2016).
70. Karnan, M., Subramani, K., Srividhya, P. K., Sathish, M. Electrochemical studies on corncob derived activated porous carbon for supercapacitors application in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*, **228**, (2017).
71. Rawal, S., Joshi, B., & Kumar, Y. Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **20**, (2018).
72. Wang, K., Song, Y., Yan, R., Zhao, N., Tian, X., Li, X., Liu, Z. High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins. *Applied Surface Science*, **394**, (2017).