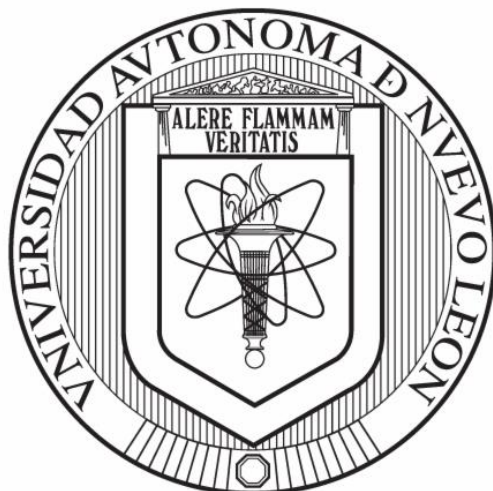


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



***Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal  
a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con  
diseño asimétrico***

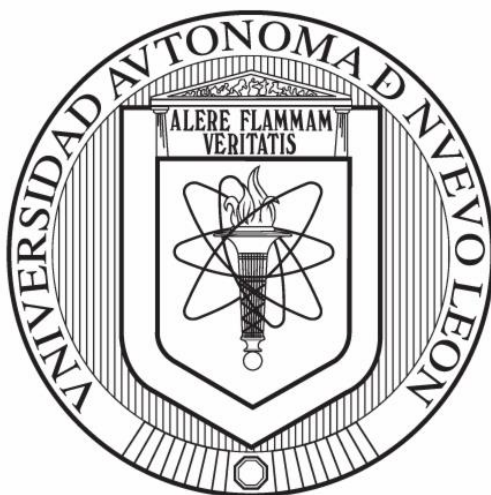
**POR**

**VANESSA SEPÚLVEDA RECENDEZ**

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

**JULIO 2022**

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



***Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal  
a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con  
diseño asimétrico***

**POR**

**VANESSA SEPÚLVEDA RECENDEZ**

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

**JULIO 2022**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de Revisión de tesis:

*Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con diseño asimétrico*

Comité tutorial:

-----  
Dr. Luis Carlos Torres González  
**Director de tesis**

-----  
Dra. Yolanda Peña Méndez  
**Vocal**

-----  
Dra. Nora Aleyda García Gómez  
**Secretario**

-----  
Dr. Tomás Constantino Hernández García  
**Sinodal**

-----  
Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
**Subdirectora del Posgrado en Ciencias Químicas**

---

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

*Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con diseño asimétrico*

-----  
Dr. Luis Carlos Torres González  
**Director de tesis**

-----  
Dra. Lorena Leticia Garza Tovar  
**Co-Directora de Tesis**

---

*A mis padres y a mis amigos  
que siempre conté con su apoyo  
incondicional.*

---

## Agradecimientos

Primero que nada, quiero agradecerle a dios por permitirme tener salud a pesar de la situación que estamos pasando el mundo entero, gracias a mi familia por apoyarme en todas las decisiones que he tomado hasta este momento, con su cariño incondicional. Gracias a la Facultad de Ciencias Químicas por aceptarme, y brindarme el apoyo, para desarrollar mi proyecto de tesis, así mismo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico durante estos dos años.

Nunca pensé llegar a este momento, después de tantas circunstancias que impedían seguir avanzando con el proyecto, pero de alguna manera se logró llegar a ello, esto debido al apoyo de muchas personas, que sin ellas no sería quien soy ahora. Mi Familia es una de las principales personas que hicieron posible esto, mis amigas Lourdes, Airam y Perla, me han ayudado de maneras que no pudiera expresar. También a mis compañeros de laboratorio, que hicieron la estancia divertida, y llevadera, cada vez que necesitaba algo no dudaban en ayudar, y es algo que agradezco como persona.

También a mis compañeros de generación que fueron una gran ayuda, y a pesar de que no fue mucha la convivencia, los momentos compartidos, en el salón de clase fueron muy divertidos y amenos, no había manera que te aburrieras con ellos y/o ellas definitivamente son personas maravillosas. Cabe mencionar también agradecer al profesorado que impartió las clases de manera clara y concisa, sin dejar ninguna duda del tema que impartían.

Por último, pero no menos importante, agradecer a mi asesor de Tesis el Dr. Luis Carlos, por su dedicación y excelente trabajo para hacerme entender cada uno de los puntos que no estaban claros en este proyecto, siempre recordando lo que debía destacar, y defender. Esto me enseñó cómo no solo conformarme con lo que tengo si no buscar más para tener un mejor trabajo.

---

## **Área de Trabajo**

El presente trabajo se llevó a cabo en la Universidad Autónoma de Nuevo León en Facultad de Ciencias Químicas, en la división de Posgrado, en el departamento de Materiales II Almacenamiento y Conversión de Energía, bajo la supervisión del Dr. Luis Carlos Torres González y de la Dra. Lorena Leticia Garza Tovar.

---

## RESUMEN

**Vanessa Sepúlveda Recendez**  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: **Julio 2022**

**Título: Preparación de carbón activado utilizando un carbón hidrotermal a partir de cáscara de nuez pecana para supercapacitores con diseño asimétrico**

Número de Páginas: 85

**Candidata para el grado de Maestra 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 alta área superficial, además de características microporosas que permitan ser utilizados como electrodo en un supercapacitor. Debido a esto se propuso obtener carbón activado a partir de la cáscara de nuez pecana, un fruto endémico del norte del país, se elaboró por medio de dos etapas; la primera por hidrotermal, seguido de una activación química con KOH, activándose a temperaturas de 650 °C. Una vez teniendo el material se realizaron diferentes técnicas de caracterización de materiales, entre ellas están el DRX, FTIR, Raman, SEM y Análisis textural. Todas estas técnicas fueron necesarias para conocer la química superficial del material carbonoso además de su estructura porosa, y su distribución de poros. Por último, se evaluó el comportamiento electroquímico por medio de voltamperometría cíclica para tres y dos electrodos, además de pruebas de carga-descarga, flotado y EIS para observar la estabilidad de los electrodos de carbón.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se logró obtener carbón activado, por medio de dos etapas, obteniendo un carbonizado hidrotermal utilizando 200 °C como temperatura durante 16 h, tomando en cuenta los parámetros para llevar a cabo una carbonización completa, seguido de una activación de KOH. Se caracterizó el material para ver la estructura superficial del material con DRX, RAMAN y FTIR, así mismo se observó la morfología por SEM obtuvo el  $S_{BET}$  de 1778 m<sup>2</sup> /g por medio de adsorción de N<sub>2</sub> se comprobó que el material es microporoso con presencia de mesoporos, siendo favorable para la aglomeración de iones. Por último, se evaluó el comportamiento electroquímico de un sistema abierto de 3 electrodos, el mejor material presentó una capacitancia específica de 208 F g<sup>-1</sup> utilizando Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito, al mismo tiempo realizar un balance de cargas para mejorar la capacitancia real, después se armó el dispositivo tipo SWALEGOK de dos electrodos, se obtuvo una capacitancia específica en un diseño asimétrico de 174 F g<sup>-1</sup>.

**Firma del Asesor:** \_\_\_\_\_

---



# Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	15
<b>2. Antecedentes</b> .....	17
<b>2.1. Análisis Crítico</b> .....	20
<b>2.2. Fundamento teórico</b> .....	21
2.2.1. Capacitores .....	21
2.2.2. Capacitor de doble capa .....	22
<b>2.3. Carbón activado</b> .....	25
2.3.1. Características internas del carbón activado .....	26
2.3.1.1. Porosidad .....	26
2.3.1.2. Área Superficial .....	27
2.3.2. Preparación de Carbón activado .....	28
<b>2.4. Activación química: Método físico</b> .....	32
<b>2.5. Activación química: Método químico</b> .....	33
<b>2.6. Fundamento de técnicas de caracterización de Materiales</b> .....	35
2.6.1. Análisis elemental .....	35
2.6.2. Absorción atómica .....	35
2.6.3. Difracción de rayos X .....	36
2.6.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier .....	37
2.6.5. Espectroscopia Raman .....	38
2.6.6. Microscopia electrónica de barrido .....	39
2.6.7. Análisis textural .....	40
<b>2.7. Pruebas electroquímicas</b> .....	41
2.7.1. Voltamperometría cíclica .....	42
2.7.2. Prueba de flotado galvanostática .....	45
2.7.3. Carga-descarga galvanostática .....	46
2.7.4. Impedancia .....	47
<b>3. Hipótesis</b> .....	49
<b>4. Objetivos</b> .....	49
4.1. Objetivo general .....	49
4.2. Objetivos específicos .....	50
<b>5. Métodos</b> .....	51
5.1. Preparación de carbón activado .....	51

---

5.2. Caracterización del material .....	52
5.2.1. Análisis Elemental .....	52
5.2.2. Difracción de Rayos X .....	52
5.2.3. Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier .....	52
5.2.4. Espectroscopía Raman .....	53
5.2.5. Análisis textural.....	53
5.3. Metodología para evaluar el comportamiento electroquímico.....	53
5.3.1. Preparación de electrodo de trabajo para una celda de tres electrodos .....	53
5.3.2. Preparación de sulfato de litio .....	54
5.3.3. Celda de tres electrodos .....	55
5.3.4. Armado de dispositivo .....	55
5.4. Disposición de residuos.....	56
<b>6. Resultados .....</b>	<b>57</b>
6.1. Preparación de carbón activado.....	57
6.1.1. Análisis elemental .....	57
6.2. Caracterización del material.....	58
6.2.1. Difracción de rayos X.....	58
6.2.2. Espectroscopia Infrarroja por trasformada de Fourier.....	59
6.2.3. Espectroscopia Raman .....	62
6.2.4. Microscopia electrónica de barrido.....	63
6.2.5. Análisis textural.....	64
6.3. Evaluación electroquímica en una celda de tres electrodos.....	65
6.3.1. Voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos .....	65
6.3.2. Balance de cargas por asimetría de masas.....	70
6.4. Evaluación electroquímica en dispositivo asimétrico.....	71
6.4.2. Carga-descarga galvanostática .....	72
6.4.3. Evolución de capacitancia específica a 1.6 V.....	73
6.4.4. Evolución de la resistencia en serie equivalente a 1.6 V.....	74
6.4.5. Seguimiento de vida útil del supercapacitor.....	75
<b>7. Conclusiones.....</b>	<b>78</b>
<b>8. Referencias .....</b>	<b>80</b>

---

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Diagrama de un capacitor básico <sup>[30]</sup>
- Figura 2.** Diseño de un supercapacitor <sup>[33]</sup>
- Figura 3.** Acumulación de iones al aplicarse una diferencia de potencial <sup>[35]</sup>
- Figura 4.** Superficie durante la carga-descarga de un EDCL <sup>[36]</sup>
- Figura 5.** Clasificación de tamaño de poro según la IUPAC <sup>[39]</sup>
- Figura 6.** Superficie de un material con alta porosidad o baja porosidad <sup>[39]</sup>
- Figura 7.** Diagrama del proceso de adsorción de nitrógeno en un material carbonoso <sup>[41]</sup>
- Figura 8.** Imagen de la de nuez pecana o nuez cáscara de papel
- Figura 9.** Diagrama de la región crítica y supercrítica del agua <sup>[14]</sup>
- Figura 10.** Diagrama básico de un espectrómetro de absorción atómica <sup>[51]</sup>
- Figura 11.** Diagrama del fenómeno de la ley de Bragg <sup>[52]</sup>
- Figura 12.** Dispersiones de la luz cuando se incide una luz al material <sup>[55]</sup>
- Figura 13.** Representación gráfica de los tipos de isoterma de absorción <sup>[58]</sup>
- Figura 14.** Voltamperograma ideal de un EDLC. <sup>[60]</sup>
- Figura 15.** Esquema de una voltamperometría cíclica común en un capacitor electrolítico <sup>[61]</sup>
- Figura 16.** Esquema de flotado galvanostática <sup>[61]</sup>
- Figura 17.** Gráfica Nyquist de una típica impedancia <sup>[63]</sup>
- Figura 18.** Esquema de preparación de carbón activado
- Figura 19.** Esquema de preparación del electrodo de trabajo
- Figura 20.** Esquema de celda electrolítica de tres electrodos
- Figura 21.** Esquema de celda tipo Swagelok de dos electrodos
- Figura 22.** Difractograma del carbón activado a partir de la cáscara de nuez pecana
- Figura 23.** FTIR al b) carbón activado (línea roja) y a) al hydrochar (línea negra)
- Figura 24.** Espectros Raman de carbón activado
- Figura 25.** Microscopia electrónica de barrido (SEM) del carbón activado: A) Muestra CA-2 magnificación X 50 000 B) Muestra CA-4 magnificación X 50 000
-

**Figura 26.** Isotherma de adsorción de nitrógeno del carbón activado

**Figura 27.** Distribución de poro del carbón activado

**Figura 28.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de ventana de estabilidad electroquímica

**Figura 29.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de ventana de estabilidad electroquímica

**Figura 30.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de composición de electrodo a  $15 \text{ m V s}^{-1}$

**Figura 31.** Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales preparados usando una velocidad de barrido de  $15 \text{ m V s}^{-1}$

**Figura 32.** Voltamperometría cíclica a  $15 \text{ mV s}^{-1}$  en una celda de tres electrodos

**Figura 33.** Voltamperometría cíclica a  $15 \text{ mV s}^{-1}$  en una celda de tres electrodos

**Figura 34.** Carga descarga galvanostática del carbón CA-2 A  $1.6 \text{ V}$

**Figura 35.** Evolución de capacitancia específica con respecto al tiempo de flotado en  $1.6 \text{ V}$  a partir del 5 to ciclo de carga-descarga galvanostática al CA-2

**Figura 36.** Evolución de la Resistencia en serie equivalente con respecto al tiempo de flotado a  $1.6 \text{ V}$  al CA-2

**Figura 37.** Voltamperometrías cíclicas en celda de dos electrodos tipo Swagelok a  $1.6 \text{ V}$  usando como velocidad de barrido  $15 \text{ mV s}^{-1}$  al CA-2

**Figura 38.** Impedancia antes y después de flotado al CA-2

## Lista de tablas

**Tabla 1.** Análisis elemental a la cáscara de nuez pecana

**Tabla 2.** Experimentos realizados

**Tabla 3.** Grupos funcionales presentes en el espectro FTIR

**Tabla 4.** Capacitancia especifica

---

## Abreviaturas

CA	Carbón activado
CH	Hydrochar
CN	Cáscara de nuez pecana
HTC	Carbonización hidrotermal
CE	Capacitancia específica
SBET	Área superficial

## Nomenclatura

C	Carbón
H	Hidrógeno
O	Oxígeno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
S	Azufre
Na	Sodio
Mg	Magnesio
Ca	Calcio
K	Potasio
Si	Silicio
Al	Aluminio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
ZnCl <sub>2</sub>	Cloruro de zinc
KOH	Hidróxido de potasio
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
NaOH	Hidróxido de sodio
HCl	Ácido clorhídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico

---

H <sub>2</sub> O	Agua
AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de plata
OFG	Grupos funcionales oxigenados
EDCL	Capacitores de doble capa
CHONS	Análisis elemental
AA	Absorción atómica
DRX	Difracción de rayos X
RAMAN	Espectroscopia Raman
IR	Infrarrojo
FTIR	Espectroscopia Infrarrojo por transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia Fotelectrónica rayos X
SEM	Microscopia electrónica de barrido
CV	Voltamperometría cíclica
OCV	Voltaje a circuito abierto
EIS	Impedancia
°C	Grados Celsius
m	Metro
eV	ElectroVolts
mV	miliVolts
A	Amperios
F	Faradio
s	Segundo
h	Hora
g	Gramo
L	Litro

---

# 1. Introducción

Como bien se sabe el consumo de energía eléctrica aumenta conforme pasa el tiempo, haciendo que la demanda energética aumente. La producción de energía se realiza en su mayor porcentaje por medio de la quema de combustibles fósiles generando subproductos como el CO<sub>2</sub>, CO, gases que son de efecto invernadero, lo cual afecta el cambio climático que vivimos en la actualidad. [1,2]

Por este motivo, se buscan fuentes alternativas, capaces de cumplir la demanda generada por la población. A pesar de que existen muchas fuentes para adquirir energía eléctrica, esta no es capaz de proporcionar por completo la demanda utilizada por la población. Hay que tomar en cuenta que sean energías renovables y amigables con el medio ambiente, entre fuentes más comunes se tiene la energía solar, eólica. [3,4]

La energía producida por fuentes renovables debe almacenarse para poder ser utilizada cuando sea necesario, hoy en día entre los estudios que se llevan a cabo, se proponen tecnologías que han probado ser capaces de almacenar energía como los capacitores electroquímicos [5] debido a sus características de rápida respuesta por su alta potencia, puede soportar hasta un millón de ciclos de carga-descarga y una larga vida dependiendo de las propiedades del electrodo utilizado. [6]

Los capacitores electroquímicos o supercapacitores son dispositivos capaces de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica, mediante el mecanismo de doble capa propuesto por Von Helmholtz. [7] La creciente demanda de mejora continua busca nuevos materiales para ser utilizado como electrodo, mejorando así la potencia, el tiempo de carga-descarga y el tiempo de vida útil, esto dependerá de las propiedades del electrodo utilizado. [8]

El material más común como electrodo es el carbón activado [9] debido a su bajo costo, alta porosidad y fácil obtención. La síntesis para la obtención de carbón

---

activado está clasificada en: físicos y químicos, dependiendo del método utilizado el carbón activado resultante presentará diferentes propiedades en su estructura microporosa y en su área superficial. <sup>[10]</sup>

El método físico se requieren condiciones más drásticas para su carbonización y activación por lo que se utilizan temperaturas por encima de 1000 °C. El método químico se realiza mediante la impregnación de agentes activantes tales como el  $ZnCl_2$ , KOH o  $H_3PO_4$  etapa que es seguida de una calcinación a temperaturas próximas a los 600-800°C. Las ventajas de la activación por el método químico provienen de un menor gasto energético, un menor tiempo de activación, un mayor rendimiento y permite obtener carbones con mayor área superficial producida por la microporosidad. <sup>[11]</sup>

El KOH es uno de los agentes de activación que ha resultado de gran interés cuando los materiales precursores presentan alto contenido de carbón y bajo contenido de volátiles, es uno de los agentes de activación que más se ha utilizado para producir el tipo de carbón activado útil para capacitores electroquímicos. <sup>[12]</sup>

Existen muchos materiales de partida para preparar carbón activado, entre los más destacados está la cáscara de coco, esto se ha producido con el uso de residuos agroindustriales pertenecientes al tipo lignocelulósico que presentan porcentajes variables de celulosa, hemicelulosa y lignina. <sup>[13]</sup>

En los últimos años se propuso una ruta hidrotermal como una alternativa para aumentar el porcentaje de conversión de carbón, debido al uso de  $H_2O$  en condiciones subcríticas, el sólido generado no presenta cenizas. El material resultante del proceso, se le conoce como carbón hidrotermal (hydrochar). <sup>[14]</sup> El hydrochar posee una baja porosidad, por lo que es necesario realizar una activación para aumentar su área superficial y la porosidad del carbón. <sup>[15]</sup>

En este proyecto se evaluó el potencial de la cáscara de nuez pecana como precursor para la elaboración de carbón activado, preparado mediante dos etapas, una de carbonizado hidrotermal y la segunda mediante una activación química con KOH como agente activante.

---



## 2. Antecedentes

El carbón activado se utiliza como material para electrodo en supercapacitores, como se mencionó anteriormente, en 2016, X. Zhou et al., carbonizaron soya en polvo a una temperatura de 400 °C, el carbonizado se impregnó con KOH en relación 1:4 y se activó a una temperatura de 750 °C por 2 h, el carbón activado presentó un SBET de 2251 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y una CE de 248 Fg<sup>-1</sup>. [16]

Además, en 2017 E. Menya *et al.*, mediante la cáscara de arroz, estudiaron el comportamiento de varios agentes activantes (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH y KOH) se observan varios parámetros que pueden afectar la porosidad del carbón activado, los autores mencionan que el tipo de agente activante, la relación de impregnación, la temperatura de activación, la velocidad de calentamiento, el tiempo de activación y su atmósfera son parámetros que considerar en el estudio del carbón activado. Con materiales altos en porcentajes de silicio cuando se añadía el agente activante el comportamiento variaba, con NaOH al estar en contacto con el silicio se forma silicato de sodio por lo que lo hace fácil de eliminar, en KOH posee una reactividad cuando entra en contacto con el carbón en comparación que con NaOH, el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cuando entra en contacto con el silicio forma fosfato de silicio, este es soluble pero en caliente por lo que se lavó el agua a diferentes temperaturas las cuales fueron 30 y 100 °C, el SBET que presentó fue de 635 y 1820 m<sup>2</sup> /g respectivamente. [17]

Dolas H *et al.*, prepararon carbón activado a partir de cáscaras de pistacho, las cuales, fueron activadas con cloruro de zinc y gas de dióxido de carbono, el SBET es de 3895 m<sup>2</sup> /g [18]. Xiao et al., realizan carbón activado a partir cáscaras de nuez provenientes de china, utilizando como agente activante KOH obteniendo una CE de 255 F / g [19]. Aik Chong Lua estudió el efecto de la temperatura (500, 600, 700, 800, 900 °C) usando como agente activante el KOH, el carbón activado obtenido es procedente de la cáscara de pistacho, llegando a la conclusión que se requiere una temperatura de al menos 800°C para desarrollar una estructura altamente porosa. [20]

Recientemente se ha considerado utilizar rutas alternativas amigables con el medio ambiente como hidrotermal o microondas, obteniendo carbones con poca porosidad. Choi Min *et al.*, prepararon un carbón activado a partir de residuos de racimos de frutas, proponen la preparación del carbón mediante carbonización hidrotermal a una temperatura de 200°C y un tiempo de 12 h, los autores proponen esta carbonización hidrotermal para proteger la lignina presente en los residuos de racimos de frutas, debido a que la lignina es el componente de mayor proporción en el material lignocelulósico. Una vez hecha la etapa de carbonización hidrotermal prosiguen con la activación a 600, 700, 800 °C durante 2 h. El carbón obtenido presento una CE de 402 F / g un valor de capacitancia por encima de lo antes reportado. [21]

Tanveer Ahmed *et al.*, publicaron una revisión sobre el método de carbonización hidrotermal explicando el mecanismo de reacción de transformación al preparar un carbón hidrotermal, además explican el comportamiento de la lignina, celulosa y hemicelulosa en el método hidrotermal. Una de las características favorables para el carbón hidrotermal, es su alto contenido de grupo funcional oxigenado (OFG), y, en consecuencia, se podrá desarrollar un carbón activado con altas características de porosidad. [22]

Nizamuddin *et al.*, muestran las condiciones óptimas para la obtención del carbón activado a partir de hojas de palma, observaron el efecto de temperatura, el tiempo de retención y la porción de biomasa/ solvente, llegaron a la conclusión que la temperatura tiene una mayor influencia sobre la eficiencia de producción de hidrocarburos que el tiempo y la relación biomasa-solvente, debido al aumento de porosidad del material. [23]

Zhang *et al.*, prepararon carbón activado, a partir de cáscara de maní, por medio de dos etapas; la primera etapa vía hidrotermal a 200 °C durante 6 h, después activaron con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH a 600°C por 1 h en un horno tubular con atmósfera de N<sub>2</sub>, obteniendo así SBET de 522-1436 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente, ambos resultados poseían diferencias elevadas de SBET esto debido a los mecanismos de activación de ambos agentes activantes. [24]

---

La selección de un electrolito es un factor importante para la elaboración de supercapacitores, por lo que Qiang Gao *et al* y Sultan Ahmed *et al.*, en el 2019 y 2018 respectivamente, realizaron estudios sobre el comportamiento de electrolitos orgánicos, acuosos, además de líquidos iónicos. Ambos autores llegan a la conclusión que el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  tiene un mejor comportamiento capacitivo, debido al sobrepotencial de hidrógeno que permite un electrolito acuoso, permitiendo trabajar con una ventana electroquímica de 1.8 V. [25-26]

Además del electrolito existen otros factores que pueden mejorar la respuesta y de un supercapacitor, en el 2015, Vaquero *et al.*, analizaron diferentes opciones para aumentar la densidad de energía en supercapacitores, la más destacada es la modificación del diseño asimétrico utilizando electrodos con masas diferentes, el electrolito neutro empleado fue el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.5 M, muy similar al  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Afirman que la estrategia de balance de masas permite mejorar la ventana electroquímica con respecto a un capacitor asimétrico. En consecuencia, el mejor uso de la ventana electroquímica incrementa la energía específica, el capacitor asimétrico fue capaz de soportar 10,000 ciclos de carga-descarga a 3.2 V. [27]

Rajesh *et al.*, evaluaron el comportamiento de supercapacitores del tipo asimétrico y simétrico utilizando carbón activado a partir de la cáscara de piña, observaron valores de capacitancia de  $185 \text{ F g}^{-1}$  y  $145 \text{ F g}^{-1}$  respectivamente. El capacitor asimétrico fue capaz de soportar 10,000 ciclos de carga-descarga a 1.8 V utilizando como electrolítico  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . [28]

Debido a la demanda energética, es necesario buscar materiales, para las nuevas tecnologías, los supercapacitores de carbón, forman parte de una posible solución para esta necesidad. En este proyecto se preparó un carbonizado, a partir de la cáscara de nuez pecana, por un método de carbonización hidrotermal seguida de una activación utilizando KOH como agente activante. Para el dispositivo se prepararon electrodos con asimetría de masas y como electrolito neutro se utilizó el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

---

## 2.1. Análisis Crítico

Las investigaciones previas sobre la preparación de carbón activado a partir de materiales agroindustriales han presentado características satisfactorias para ser utilizado como material para supercapacitores, siendo preparado por diferentes maneras, y cada uno adquiriendo diferentes propiedades, que lo hacen único en su tipo. El carbonizado hidrotermal es uno de los métodos de química suave, el cual no es necesario utilizar temperaturas elevadas, según reportes las propiedades del hydrochar dependen de diferentes factores, por lo que se buscan los parámetros ideales para la carbonización completa. La ruta hidrotermal, disminuye la presencia de cenizas que surgen al quemarse materiales a temperaturas elevadas, además se obtienen sólidos con alto contenido de OFG favoreciendo la respuesta para poseer un área superficial elevada.

El supercapacitor es un dispositivo atractivo debido a sus características, una de sus debilidades es su baja densidad específica, por lo que las investigaciones giran en torno a mejorarla, logrando un mejor rendimiento. El uso de electrolitos acuosos permite utilizar una ventana más amplia debido a su sobrepotencial del hidrógeno, esto muy diferente a los electrolitos ácidos, que además son corrosivos. Algunas de las propuestas para mejorar la densidad específica es utilizar un diseño asimétrico, utilizando diferentes masas permitiendo el uso completo de la ventana de potencial del electrolito utilizado.

Claramente nosotros no somos los primeros, ni los últimos que han hecho carbón activado a partir de cáscara de nuez pecana, pero se espera mejor la respuesta de capacitancia específica presentada en la literatura, utilizando la ventana de estabilidad electroquímica.

---

## 2.2. Fundamento teórico

### 2.2.1. Capacitores

Los capacitores son dispositivos capaces de almacenar energía eléctrica por medio de fuerzas electrostáticas. Los capacitores convencionales están contruidos por medio de dos placas metálicas paralelas, <sup>[29]</sup> las cuales poseen cargas iguales y opuestas, están separados entre sí por el vacío o por cualquier material dieléctrico como se ve en la Figura 1, cuando se aplica una diferencia de potencial entre las placas ocurre una transferencia de cargas desde una placa a otra, la carga almacenada es proporcional a la diferencia de potencial aplicado como se muestra en la Ecuación 1.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Los capacitores pueden ser clasificados en tres categorías: electrostáticos <sup>[30]</sup>, electrolíticos <sup>[31]</sup> y electroquímicos <sup>[32]</sup>, la diferencia entre estos tipos de capacitores son: Material del electrodo, el tipo de separador o membrana usada además, la configuración del capacitor.

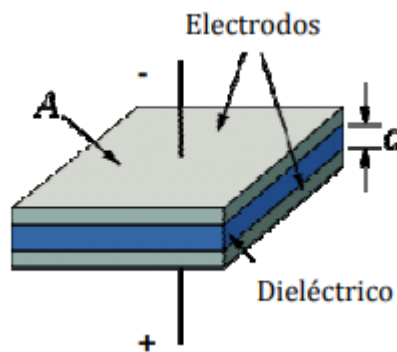


Figura 1. Diagrama de un capacitor básico <sup>[30]</sup>

Un capacitor electrostático o de placas paralelas utiliza material aislante, por ejemplo, cerámica, porcelana, teflón como dieléctrico. El mecanismo de transferencia de cargas es uniforme por lo que la capacidad es proporcional a la constante dieléctrica del medio y la superficie de placas es inversamente proporcional a la distancia como se observa en la Ecuación 2.

$$C = \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (\text{Ecuación 2})$$

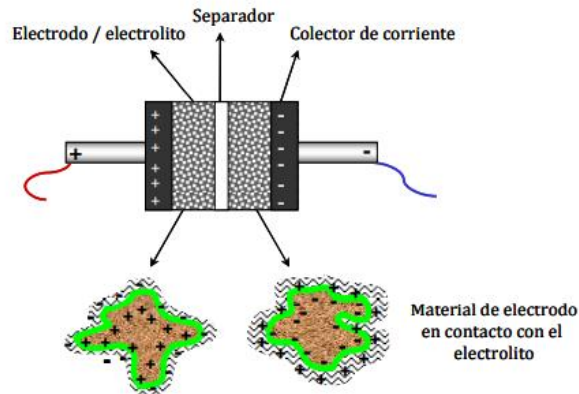
Un capacitor electrolítico, es similar al electrostático con la diferencia que es necesario el uso de un electrolito, el sistema está construido por placas metálicas comúnmente son de aluminio, el cual mantiene la conexión en serie, posee una pequeña capa delgada de óxido, el cual funciona como material dieléctrico. Este tipo de capacitor. posee una mayor capacidad por unidad de volumen que los capacitores electrostáticos.

Por último, están los capacitores electroquímicos o capacitor de doble capa se caracterizan por el uso de electrodos porosos con elevada área superficial, generalmente construidos con materiales carbonosos, y aislados entre sí por medio de un separador impregnado con un electrolito. Este tipo de capacitor posee una mayor capacitancia en comparación a los otros capacitores de 20-200 veces más. Y por el tipo de mecanismo es capaz de proporcionar respuestas rápidas.

### 2.2.2. Capacitor de doble capa

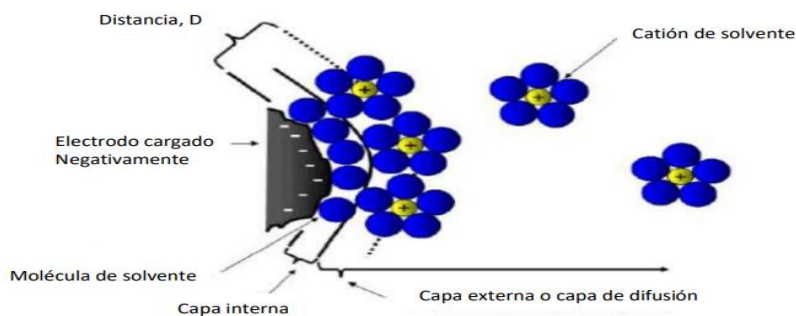
Los capacitores de doble capa (EDLC), son también conocidos como supercapacitores. Es un sistema de almacenamiento de energía asociado directamente a campos eléctricos, como consecuencia de la formación de la doble capa entre las interfases electrodo/electrolito. <sup>[33]</sup> El diseño de un supercapacitor consta de un colector de corriente, un separador impregnado de electrolito, y electrodos con alta área superficial, como se muestra en la Figura 2.

El estudio fundamental de los supercapacitores se inició a finales del siglo XIX, cuando Von Helmholtz desarrolla el concepto de doble capa en suspensiones coloidales, que posteriormente se extendió esta misma teoría para los EDCL. [34]



**Figura 2.** Diseño de un supercapacitor [33]

El mecanismo de almacenamiento de energía en los EDLC se manifiesta cuando la energía es almacenada mediante fuerzas electrostáticas en la interfase electrodo/electrolito, los iones de cargas contrarias se verán atraídos entre sí, como se ve en la Figura 3, la acumulación de cationes ocurre cuando se aplica un voltaje eléctrico a los electrodos, los electrones se acumulan sobre el electrodo negativo, atrayendo a los cationes cargados positivamente, que se acumulan sobre su superficie, para mantener el equilibrio de cargas electrostáticas. De forma similar, la ausencia de electrones en el electrodo positivo atrae a los aniones cargados negativamente consiguiendo el equilibrio electrostático. Esta separación de carga electrónica e iónica da lugar a los llamados capacitores de doble capa. [35]

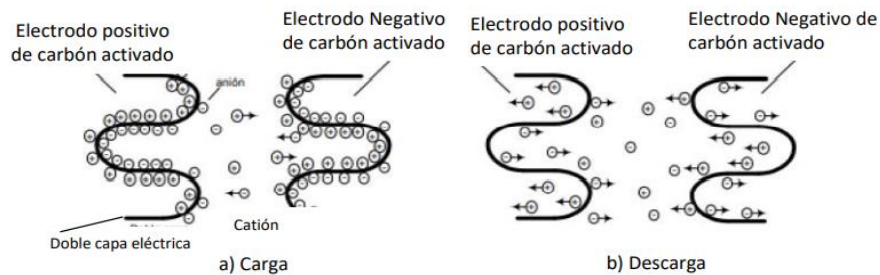


**Figura 3.** Acumulación de iones al aplicarse una diferencia de potencial [35]

La acumulación de cargas dependerá del diferencial de potencial aplicado, entre mayor sea el potencial habrá una mayor concentración de iones sobre la superficie del electrodo cargado ya sea negativa o positiva. [36] En la Figura 3 se forman dos capas en el electrolito cerca de la superficie del electrodo, la capa interna (conocida como la capa de Helmholtz) y, la capa externa (o de difusión). La primera está compuesta de catión de solvente, no conductoras, la capa externa consta de iones disueltos, rodeados por catión de solvente, que son atraídos y se mantienen. La distancia ( $d$ ) entre los iones y las partículas del electrodo, es de orden de unos pocos Armstrong.

La carga y descarga galvanostática en un dispositivo se relaciona con el mecanismo de carga propuesto por Von Helmholtz, en la figura 4 se observa el fenómeno la carga- descarga en un electrodo, en el inciso a) de la figura podemos observar la carga al aplicarse una diferencia de potencial los iones del electrolito se aglomeran a la superficie del electrodo y se mantendrán allí durante la carga. Y al dejar de aplicarse un diferencial de potencial ocurrirá la descarga como se observa en el inciso b) y los iones se verán repelidos fuera del electrodo positivo o negativo. [37]. Para que ocurra un mejor transporte de cargas hay que tomar en cuenta la naturaleza del electrolito y del material que será utilizado como electrodo.





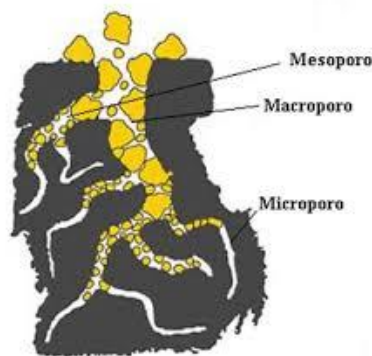
**Figura 4.** Superficie durante la carga-descarga de un EDCL<sup>[36]</sup>

Por lo que es muy importante tomar en cuenta parámetros como el tamaño de poro, área superficial, del material, para mejorar el transporte de cargas en un supercapacitor. Por lo que continuación, se explicará las características que se deben de tomar en cuenta para ser usado como electrodo en un EDCL, además de métodos de preparación.

### 2.3. Carbón activado

El carbón activado es un sólido negro de estructura desordenada, químicamente está constituido solamente por carbón, un CA presenta alta área superficial, alta porosidad por lo que lo hace favorable en procesos de adsorción y catálisis, también son utilizados en supercapacitores como material de electrodo.<sup>[38]</sup>

El CA presenta una distribución de tamaño de poro dependiendo del tratamiento que se utilice, según la clasificación de la IUPAC existen tres tipos: macroporos ( $r > 50\text{nm}$ ), mesoporos ( $50 > r > 2\text{ nm}$ ) y microporos ( $r > 2\text{ nm}$ ), en la figura 5 se presenta esta clasificación, se puede observar esquemáticamente la diferencia de tamaño entre cada uno de ellos. Normalmente el área superficial de un CA corresponde generalmente entre  $1000 - 3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>[39]</sup>

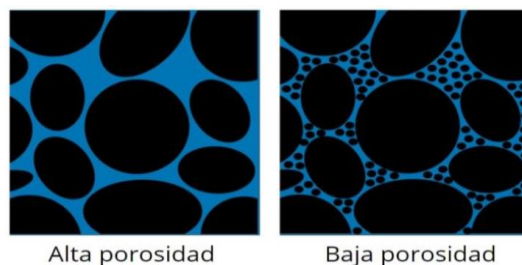


**Figura 5.** Clasificación de tamaño de poro según la IUPAC <sup>[39]</sup>

## 2.3.1. Características internas del carbón activado

### 2.3.1.1. Porosidad

La porosidad es una propiedad que define a un CA, se puede definir como la fracción volumétrica de poros de un material. Estos poros pueden encontrarse en la estructura interna del material, además está asociada con la cantidad de huecos vacíos que están presentes en la superficie. La porosidad se relaciona con la permeabilidad, la cual se define como: que tanto puede absorber un material ciertas sustancias en fase líquido o gaseoso por medio de espacios vacíos que presenta la estructura del material, pero esto no quiere decir que la permeabilidad sea proporcional a la porosidad. En la Figura 6 se observa la superficie de un material que presenta una alta porosidad y una baja porosidad, podemos ver que al presentar una alta porosidad puede almacenar mucha más cantidad de sustancias que en la baja porosidad, al presentar esta propiedad impide la absorción de sustancias debido a la obstrucción de otros poros de menor tamaño. <sup>[40]</sup>

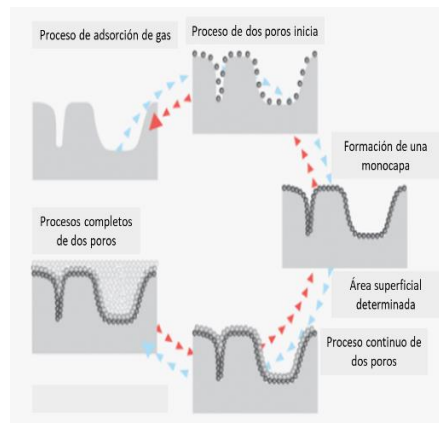


**Figura 6.** Superficie de un material con alta porosidad o baja porosidad <sup>[39]</sup>

Existen diferentes maneras para determinar la porosidad de un material entre algunas de las técnicas son SEM y TEM, ambas técnicas nos permiten observar la superficie de una muestra, técnicas de adsorción física de un gas, donde se determina mediante el análisis de la isoterma de adsorción de un material y se puede determinar su área superficial, el volumen y distribución de tamaño de poros. También se puede usar porosimetría de mercurio, esta técnica se basa en la incorporación de mercurio en la estructura porosa, esta técnica está fundamentada por la ecuación de Washburn, por lo que la presión aplicada determinará el diámetro del poro.

### 2.3.1.2. Área Superficial

El área superficial específica de un sólido está definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa es una de las propiedades junto con la porosidad que evalúan la capacidad adsorbida de los sólidos. <sup>[41]</sup> Comúnmente se realiza un análisis de adsorción de nitrógeno, donde ponen en contacto las partículas del carbón activado con el gas nitrógeno, la presión se va incrementando paulatinamente mediante dosis programadas y las moléculas de nitrógeno responden a este incremento de presión fijándose en la superficie de los poros o huecos desocupados, una vez que este cubierto los poros de mayor tamaño, los poros de menor tamaño también serán ocupados, como se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Diagrama del proceso de adsorción de nitrógeno en un material carbonoso [41]

### 2.3.2. Preparación de Carbón activado

Para la preparación de carbón activado es necesario diferenciar la estructura entre los diferentes tipos de carbón que se encuentra de manera natural o es sintetizada por el ser humano. Una de las más sencillas es de acuerdo con el ordenamiento de sus átomos, y esto se establece dependiendo de la temperatura, debido a que un carbón estará más ordenado cuanto mayor sea la temperatura y el tiempo que haya durado la pirolisis. [11]

El carbón activado puede fabricarse a partir de cualquier tipo de carbón o material siempre y cuando posee alto porcentaje de carbón. Además, puede prepararse mediante dos métodos:

**Método físico:** Utiliza gases como nitrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono, aire o mezclas, sin utilizar un agente activante.

**Método químico:** Consiste en un pretratamiento donde se mezcla el material con un producto químico, antes del proceso de activación. Los productos químicos más utilizados son  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$  y  $ZnCl_2$ .

Los investigadores mencionan que hay parámetros que hay que tener en cuenta al preparar el CA a partir de biomasa, los cuales se presenta a continuación:

Agente Activador: Es aquel que hace posible el aumentar la reactividad química del material. El agente activador más utilizado es el KOH.

Relación entre agente activador y precursor: La saturación completa del precursor lignocelulósico debe ser suficiente para desarrollar una porosidad adsorbente con el mínimo consumo de agente activador.

Velocidad de calentamiento: Se usan rampas de calentamiento relativamente pequeñas para la preparación de carbón activado. Esto permite la combustión completa del material precursor y favorece un mejor desarrollo de la porosidad.

Temperatura de carbonización: este parámetro tiene la mayor influencia para las características del carbón activado durante el proceso de activación. Por lo menos se debe usar temperaturas de 400°C para asegurar la completa transformación de compuestos orgánicos (presentes en los precursores lignocelulósicos) en las estructuras de grafeno.

Tiempo de carbonización: Al buscar la optimización de preparación de carbón con el fin de obtener el máximo desarrollo de porosidad.

Velocidad del flujo de gas: Se ha observado que, durante la pirólisis, el paso de un gas inerte, como N<sub>2</sub> o Ar, favorece el desarrollo de la porosidad del carbón, además reduce el porcentaje de cenizas.

Efecto del proceso de lavado: Durante la pirólisis del residuo lignocelulósico, la presencia de agentes activadores químicos genera átomos de carbono con una estructura más ordenada. Por lo que es necesario eliminar las especies generadas durante la carbonización, por medio de sucesivos lavados, permitiendo un mejor desarrollo de la porosidad.<sup>[42]</sup>

Una vez teniendo todo este parámetro en cuenta la preparación de CA consistirá en tres pasos:

1. Selección de precursor
  2. Tratamiento de carbonización
-

### 3. Activación (química o física)

#### 2.3.1. Precursor

Para la selección de materia prima o biomasa para la obtención de CA son: costo, abundancia, alto contenido de carbón. Como se sabe los materiales más usados son: madera, carbón de lignitos (carbón mineral), productos derivados del petróleo, resinas de fenol formaldehído, además no podemos olvidar de desechos industriales y agricultura como las cáscaras de frutos como coco, pistache, entre otros. [43-44]

Las cáscaras de frutos duros son materiales lignocelulósicos, presentando alto porcentaje de lignina, en particular la cáscara de nuez pecana, el cual es un fruto endémico del norte de México. La nuez pecana, también conocida como pecanera o cáscara de papel es el fruto del árbol nogal, pertenece a la familia *Juglandaceae* y su nombre científico es *Carya illinoensis Koch* como se muestra en la figura 8. [45]



**Figura 8.** Imagen de la de nuez pecana o nuez cáscara de papel

#### 2.3.2. Tratamiento de carbonización

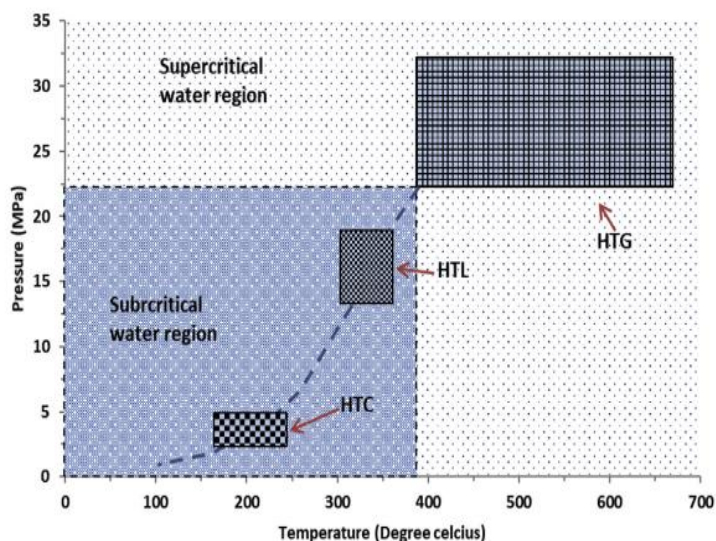
La carbonización [46] es un término utilizado para decir la transformación de un precursor en carbón con características no porosas y baja área superficial. El precursor pierde hidrógeno, oxígeno y nitrógeno provocando el aumento de

---

carbono, es el proceso más importante. Este tratamiento se puede realizar por medio de pirólisis, recientemente se han utilizado otras rutas como vías amigables con el medio ambiente como: hidrotermal, microondas, horno solar. [47-49]

### 2.3.2.1. Hidrotermal

La química detrás de la carbonización hidrotermal (HTC) en la conversión de biomasa por materiales ricos en carbono no se conoce aún, tampoco las velocidades de reacción por lo que se trata de investigar ampliamente estos factores. El proceso hidrotermal se da en la región subcrítica del agua como se muestra en la Figura 9, en donde se puede ver la carbonización hidrotermal (HTC), licuefacción hidrotermal (HTL) y gasificación hidrotermal (HTG) son las tres subcategorías que presenta HTC.



**Figura 9.** Diagrama de la región crítica y supercrítica del agua [14]

El proceso de HTC combina la temperatura y presión elevadas. El agua juega un papel muy importante como medio de transferencia activa para los iones el hidrógeno se mueve de un enlace a otro, rompiendo y conectando enlaces químicos inactivos, además el agua actúa como reactivo para reorganizar la estructura de la

biomasa. Durante la condición subcrítica los compuestos orgánicos se combinan con  $H_2O$ . [47]

Durante el proceso de HTC el proceso de hidrólisis está presente debido a la constante de ionización del agua, indicando una gran cantidad de iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Como resultado se espera que se generen materiales sólidos carbonosos con un alto porcentaje de carbono. Las biomásas pueden ser tratadas hidrotermalmente al ser materiales lignocelulósicos se saben que presentan moléculas tales como celulosa, hemicelulosa y lignina, que son compuestos orgánicos sólidos y poliméricos grandes, al reaccionar el agua en condiciones subcríticas junto con la biomasa, se obtendrán subproductos orgánicos de menor peso molecular. [14]

El primer proceso HTC se reportó a principios del siglo XX, debido a que esta técnica simula la carbonización natural del carbón, pero no se reconoció hasta hace 10 años. La mayor parte de las investigaciones sobre esta ruta están basadas en la carbonización de materiales celulósicos, el mecanismo de carbonización y las propiedades de los carbones obtenidos.

## 2.4. Activación química: Método físico

La activación física se realiza mediante dos etapas, las cuales consisten en la carbonización del material a altas temperaturas bajo atmósfera inerte. Para este método se recomienda que el precursor por lo menos tenga 25% de humedad. Durante la primera etapa el material se descompone en carbón, alquitranes y gases. En el proceso de carbonización el material precursor es sometido a temperaturas medias y a baja velocidad de calentamiento, esto con el fin de reducir las pérdidas del carbón. La segunda etapa consiste en colocar el material resultante de la carbonización en contacto con el agente activador (vapor,  $CO_2$ , aire), bajo altas temperaturas y por un determinado tiempo específico. [11]

El vapor  $H_2O$  y  $CO_2$  son los dos gases más utilizados en el proceso de activación física de los átomos de carbono. De acuerdo con la literatura, el vapor o el  $CO_2$  reaccionan con las estructuras de carbono para producir  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  o  $CH_4$

---



El efecto del vapor de agua sobre el material carbonizado es el de una reacción de combustión, pero de tipo endotérmico, como se muestra a continuación.



## 2.5. Activación química: Método químico

El método químico es utilizado para materiales con alto contenido de carbono y no presentan alta área SBET. Este método químico sirve para aumentar SBET, al utilizar este tipo de método el material presenta una mayor distribución de poro, normalmente se utiliza para aumentar la cantidad de poros presentes en los materiales. En la activación química el agente activador se añade antes del proceso de pirólisis. Los agentes activadores más usados son:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , KOH, NaOH y  $\text{ZnCl}_2$ . Para la elección del agente activador siempre se toma en consideración la materia prima original a utilizar y el tipo de poro que se quiera obtener, ya sea macro o microporos.

La etapa de impregnación puede tardar hasta 24 h dependiendo del producto químico usado, del precursor y de los subsiguientes procesos. El proceso de impregnación del material precursor se ve afectado por la forma del producto químico, ya sea sólida o líquida. El material resultante de la impregnación es carbonizado a temperaturas entre  $600\text{ }^\circ\text{C}$  -  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera controlada.

Se incluye una etapa de lavado, después de la carbonización, debido a la presencia de cenizas, las cuales pertenecen a elementos no volátiles como Na, K, Ca, Mg, S, Si, Al y P, pero con lavados ácidos es posible extraer hasta un 90 % de estos. Las cenizas pueden afectar la adsorción de moléculas, la quimisorción de oxígeno y la distribución del tamaño del carbón activado después de que sea activada.

A continuación, se presenta las reacciones presentes durante la activación con KOH, al ser sometido a altas temperaturas el KOH se descompone en óxido de potasio y vapor de agua, el vapor de agua oxida al carbón generando monóxido de carbono e hidrógeno gaseoso, después el monóxido de carbono se oxida por el vapor de agua produciendo dióxido de carbono e hidrógeno gaseoso, por último el dióxido de carbono reacciona con el óxido de potasio formando carbonato de potasio, y esto ocurre cuando el material es sometido hasta los 400°C. [42]



Cuando es sometido a temperaturas superiores a los 400 °C, el carbonato de calcio forma óxido de potasio y dióxido de carbono, el dióxido de carbono generado reacciona con el carbón presente por la descomposición de carbonato, oxidando el carbón de la superficie del material produciendo monóxido de carbono, además de producir sales de potasio metálico y monóxido de carbono.



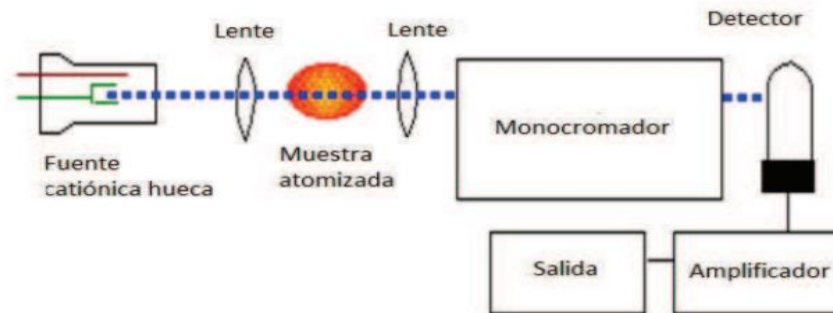
## 2.6. Fundamento de técnicas de caracterización de Materiales

### 2.6.1. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión por medio de oxígeno elemental utilizando una temperatura de 1000 °C. Como resultado de la combustión los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se reducen a  $N_2$ , haciendo posible la determinación de C, O, H, N y S. Mientras para la determinación de sales inorgánicas como Ca, Na, Mg, Si, se realiza una digestión ácida a la biomasa con HCl y  $HNO_3$ , se realizan diluciones, para después ser analizada por absorción atómica. <sup>[50]</sup>

### 2.6.2. Absorción atómica

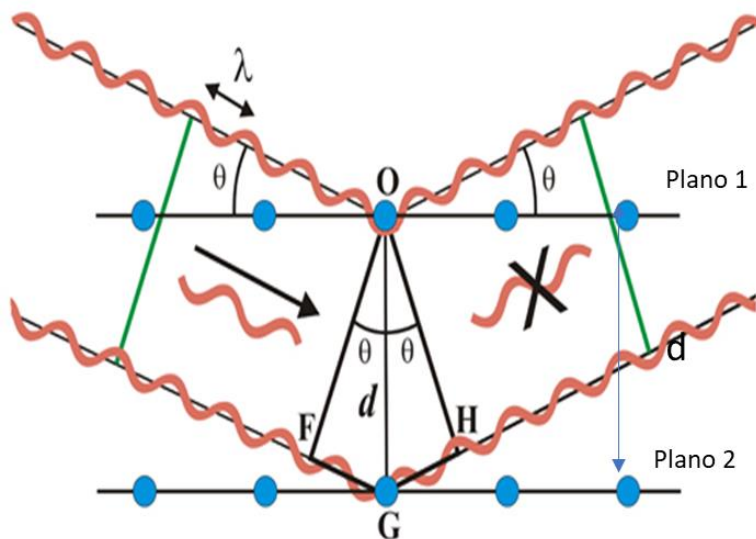
Este método consiste en transformar la muestra en átomos en estado gaseoso mide así radiación electromagnética absorbida por dichos átomos independientes. La absorción atómica es un proceso que ocurre cuando los átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a cierta longitud de onda. La cantidad de radiación absorbida va a aumentar con el número de átomos que posee una muestra. La muestra debe estar en estado líquido además se utilizan soluciones estándar para realizar una curva de calibración para determinar la concentración de la especie en cuestión, en la figura 10 se observa el diagrama de los componente básicos de un espectrómetro de AA. <sup>[51]</sup>



**Figura 10.** Diagrama básico de un espectrómetro de absorción atómica <sup>[51]</sup>

### 2.6.3. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Se hace incidir un haz (de electrones, neutrones, rayos X) sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h,k,l) y separados por una distancia d. Cada plano refleja una porción única de radiación. El haz incidente forma un ángulo  $\theta$  sobre la familia de planos, formando haces difractados, esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su  $\lambda$ , de allí surge la Ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \text{sen}\theta$ ) como se ve en la figura 11. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. <sup>[52]</sup>



**Figura 11.** Diagrama del fenómeno de la ley de Bragg <sup>[52]</sup>

#### 2.6.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier

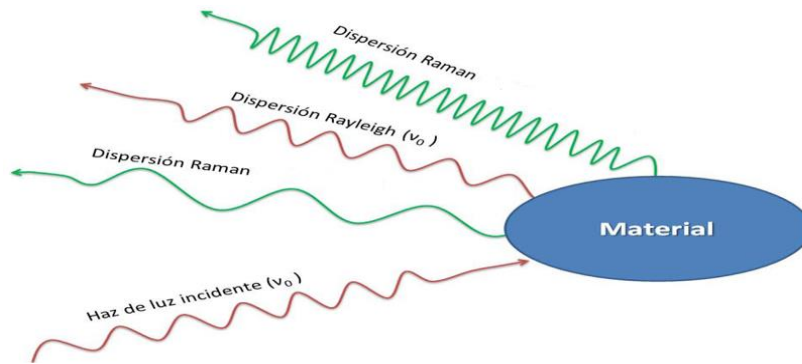
Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, que la molécula comienza a vibrar gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo,

podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. [53]

### 2.6.5. Espectroscopia Raman

Un material al ser expuesto por un haz de luz el material absorbe energía y la dispersa en diferentes longitud de onda como se muestra en la figura 12, La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico u inorgánico, permitiendo así su identificación debido al espectro único que presenta cada uno de los materiales. El análisis de Raman se basa en el incidir un haz monocromático a la muestra, el equipo analiza la luz dispersada por la muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero hay una fracción pequeña que presenta un cambio frecuencial, esto sucede debido a la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra. Mientras que la luz dispersada inelásticamente proporciona información sobre la composición molecular y se le conoce como dispersión Raman. Es una técnica no-destructiva debido a que no altera la materia, tampoco es necesario realizar un tratamiento previo al análisis, la información obtenida de los espectros es complementaria con FTIR. [54-55]

---



**Figura 12.** Dispersiones de la luz cuando se incide una luz al material [55]

### 2.6.6. Microscopia electrónica de barrido

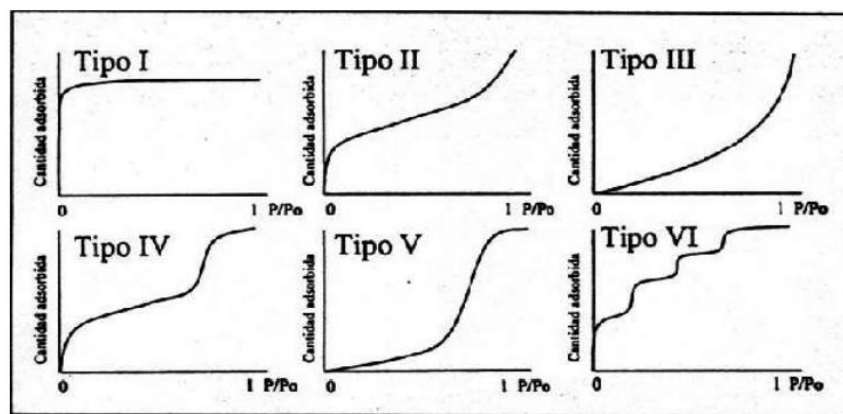
Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retro dispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. [56-57]

## 2.6.7. Análisis textural

Este análisis consiste en la determinación del área superficial mediante la adsorción de gases, se utiliza el término de “isoterma” o “curva isoterma”, Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. También puede definirse como la relación en el equilibrio entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante. [58]

### 2.6.7.1. Tipos de isoterma

La clasificación de isotermas fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la establecida por la IUPAC como se observa en la Figura 13. Esta clasificación facilita de sobre manera la identificación de la estructura porosa de un material. Este tipo de análisis se lleva a cabo mediante la adsorción de gases a temperatura de ebullición y a presión atmosférica (nitrógeno a 77 °K, argón a 87 °K o CO<sub>2</sub> a 273 °K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma muy directa la estructura del sólido. Utilizando la clasificación de Brunauer, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según los [59] seis tipos antes mencionados:



**Figura 13.** Representación gráfica de los tipos de isoterma de adsorción [58]



1. Tipo I. La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos.

2. Tipo II. Es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporos. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones.

3. Tipo III. Es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa, este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

4. Tipo IV. Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

5. Tipo V. Se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.

6. Tipo VI. Representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa.

## **2.7. Pruebas electroquímicas**

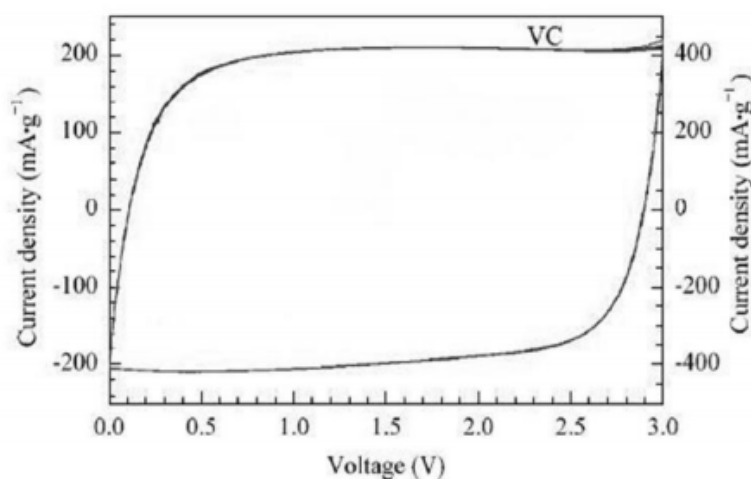
En este proyecto se utilizaron 4 pruebas electroquímicas las cuales son voltamperometría cíclica que se utiliza en una celda de tres electrodos utilizando como electrolito  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1M, además esta misma técnica nos ayudó a determinar la asimetría de masas para mejorar la respuesta de capacitancia. Carga-descarga, Impedancia y flotado, a continuación, se explicarán detalladamente cada técnica

---

### 2.7.1. Voltamperometría cíclica

Es una de las técnicas más utilizadas se observa el comportamiento reductivo y oxidativo se puede dar seguimiento a reacciones químicas ya sea mecanismos de reacción o reacciones químicas acopladas además la determinación de parámetros termodinámicos. Se le conoce como voltamperometría cíclica debido a que suele repetirse el proceso varias veces. Se gráfica corriente contra potencial. [60]

La corriente producida en un capacitor electroquímico es ocasionada por la formación de la doble capa eléctrica (mecanismo electrostático), En la figura 14 se muestra el voltamperograma típico de un EDLC, aunque existen casos en los que surgen reacciones de oxidación – reducción, pronunciadas por lo que se le conoce como un comportamiento pseudocapacitivo, el cual no es deseado en un supercapacitor.



**Figura 14.** Voltamperograma ideal de un EDLC. [60]

Para el cálculo de capacitancia por medio de voltamperometría cíclica se dice que:

$$Q = \int Idt \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde

$$t = V/v \quad (\text{Ecuación 4})$$

Por tanto

$$Q = \frac{1}{v} \int IdV \quad (\text{Ecuación 5})$$

La capacitancia específica ( $C_{\text{esp}}$ ) es igual a:

$$C_{\text{esp}} = \frac{Q}{m_a \Delta V} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Entonces:

$$C_{\text{esp}} = \frac{\int IdV}{vm_a \Delta V} \quad (\text{Ecuación 7})$$

La integral de  $I$  para un electrodo es igual a la mitad del área del voltamperograma (a):

$$C_{\text{esp}} = \frac{a}{2vm_a \Delta V} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

$C_{\text{esp}}$  = faradios por gramo ( $F \text{ g}^{-1}$ )

$Q$  = culombios (C)

$v$  = velocidad de barrido (V)

$m_a$  = masa del material activo (g)

---

$\Delta V$  = ventana de potencia

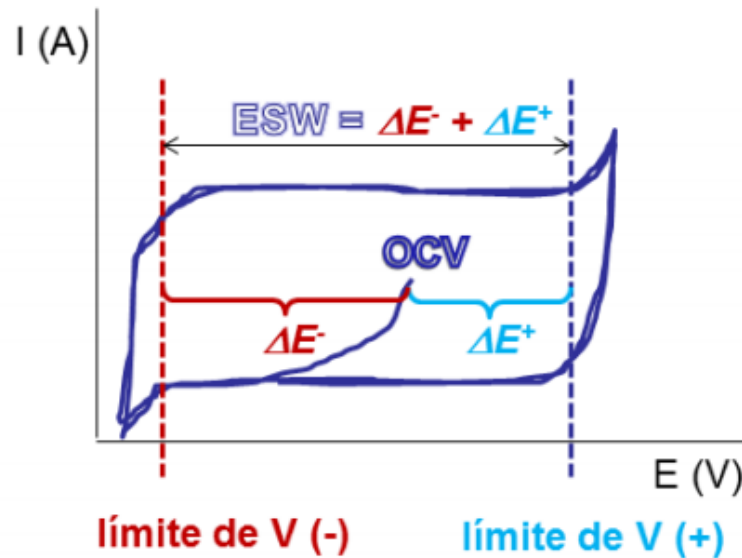
Así mismo esta técnica nos puede dar información si deseamos realizar un dispositivo con diseño asimétrico, al tener este tipo de configuración se logró aprovechar la ventana de potencial del electrolítico, aumentando así la energía específica del capacitor. A continuación, se explicará cómo se realiza este proceso.

### 2.7.1.2. Balance de carga por asimetría de Masa

Para aumentar la energía eléctrica de un capacitor, es necesario que el dispositivo tenga un balance de cargas por lo que asimetría de masas es una alternativa usada para utilizar todo el potencial que posee un capacitor, esta estrategia sirve para observar la aportación equivalente que tendrá los electrodos, al no presentar la misma aportación surge el diseño asimétrico empleando diferentes masas para cada uno de los electrodos utilizados en el sistema, haciendo posible que las cargas se vean balanceadas. De allí surge la ecuación 9, la cual nos dice que la carga depende de la capacitancia específica, la masa del electrodo y el rango de potencial, como se ve a continuación:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- \Delta E^-}{C^+ \Delta E^+} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde  $C^-$  representa la capacitancia específica del material carbonoso que se utiliza como electrodo negativo, mientras que  $C^+$  es la capacidad específica del electrodo positivo, el  $\Delta E^-$  es la diferencia de potencial desde OCV (voltaje de circuito abierto) hasta el límite de la ventana de potencial negativo, y por último  $\Delta E^+$  es del OCV hasta el límite de la ventana de potencial positivo como se puede observar en la figura 15 y la sumatoria de  $\Delta E^-$  y  $\Delta E^+$  forman la ventana de estabilidad química.



**Figura 15.** Esquema de una voltamperometría cíclica común en un capacitor electrolítico <sup>[61]</sup>

Normalmente la masa optima es diferente debido a que  $\Delta E^-$  y  $\Delta E^+$  son diferentes, esto se debe a que el OCV no siempre se encuentra a la mitad del ESW (la ventana de estabilidad electroquímica), esto debido al uso de electrolitos neutros en donde  $\Delta E^-$  es mayor que  $\Delta E^+$  debido al sobrepotencial de hidrógeno. <sup>[61]</sup>

### 2.7.2. Prueba de flotado galvanostática

La prueba de flotado galvanostática surge de la industria del capacitor, para mostrar la capacidad de estabilidad y rendimiento de los electodos. La figura 16 muestra un gráfico típico de flotado se realiza a un voltaje máximo constante durante cierto periodo de tiempo, se incluye un conjunto de pasos a seguir: el primero es una carga galvanostática del sistema con la densidad de corriente requerida hasta cierto voltaje ( $V_{m\acute{a}x}$ ). Luego, el voltaje se retiene generalmente durante el tiempo deseado. Luego, el sistema se descarga en modo galvanostática y, por lo tanto, se puede medir la capacitancia específica del proceso de carga / descarga.

Las principales características durante el envejecimiento del SC son una pérdida de capacitancia, un aumento de la resistencia en serie equivalente (ESR). Un SC generalmente se reconoce como fuera Inservible cuando la ESR aumenta en un 100 % y / o la capacitancia inicial se reduce en un 20 %. La información que brinda muestra efecto real de resistencia después de someterlo a un voltaje máximo que será cercano a la relevancia práctica.

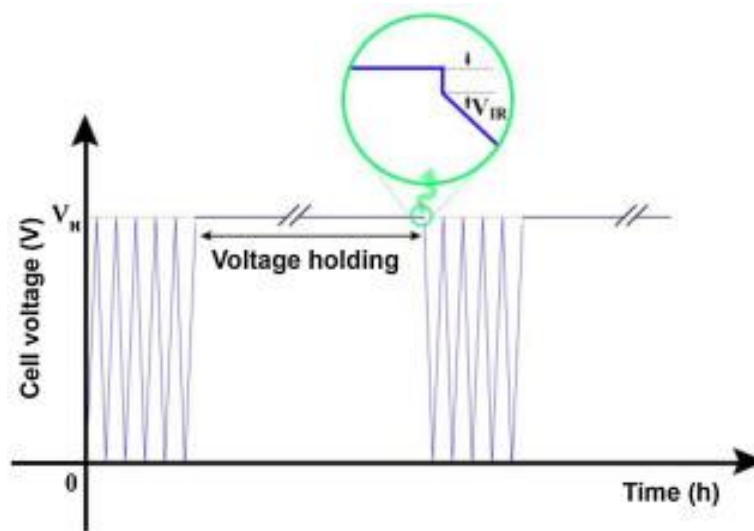


Figura 16. Esquema de flotado galvanostática [61]

### 2.7.3. Carga-descarga galvanostática

Las curvas de carga/descarga galvanostática permiten estudiar el comportamiento capacitivo real del material que está siendo estudiado. Idealmente, el voltamperograma de un capacitor EDCL forma un rectángulo como vimos anteriormente. Las curvas de carga/descarga galvanostática se realizan cargando el material estudiado en una celda acuosa a una intensidad constante que se encuentre dentro de la zona capacitiva que se ha definido y restringiendo el potencial de carga y descarga al que tiene el rectángulo. [62]

Al realizar una carga y descarga, a la intensidad de corriente que corresponda y con sus restricciones de potencial, se obtiene un ciclo de carga-descarga. Al realizar un número determinado de ciclos de carga y descarga se puede determinar

la durabilidad del dispositivo al ser sometido contantemente a cierto de numero de ciclos, la capacidad que puede almacenar este y cuantos ciclos de carga y descarga puede realizar antes de presentar un deterioro en su comportamiento eléctrico.

Se calcula la capacitancia específica a partir de la pendiente de la descarga mediante la fórmula de:

$$C_{\text{cell}} = \frac{I}{(dV/dt)} = \frac{I(\text{A})}{\text{Pendiente de descarga } \left(\frac{\text{V}}{\text{s}}\right)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde la  $C_{\text{cell}}$  es la capacitancia de la celda, se dice por el tipo de configuración del dispositivo que la capacitancia de ambos electrodos representa un circuito en serie, el cual el circuito conta de dos interfases electrodo-electrolito de allí surge la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{\text{cell}}} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Una vez teniendo la  $C_{\text{cell}}$  se prosigue a calcular la capacitancia especifica por la porción de gramos del electrodo utilizado, como se muestra en a continuación.

$$C_{\text{esp}} = 4 \times \frac{C_{\text{cell}}}{m_T}$$

#### 2.7.4. Impedancia

La prueba de Impedancia (EIS) es una técnica electroquímica que se basa en la aplicación de un potencial de frecuencia variable y mide la corriente alterna de respuesta a través de la celda, una de las ventajas que presenta es que permite diferenciar y separar los procesos que ocurren en un sistema electroquímico la Ecuación 12 nos dice que el potencial es igual al potencial inicial por el seno de la frecuencia angular(  $\omega$  ) por el tiempo (t) , mientras que la Ecuación 13 es igual a la intensidad inicial por la sumatoria de la fase ( $\phi$ ) y por frecuencia angular(  $\omega$  ) y el tiempo (t), ambas ecuaciones representan las señales de excitación. [63]

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$I = I_0(\omega t + \phi) \quad (\text{Ecuación 13})$$

A partir de las señales de excitación y respuesta es posible calcular la impedancia del sistema ( $Z$ ), esto es posible mediante la aplicación de la ley de Ohm

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde  $j$  es la raíz de  $-1$ . Se dice que  $Z(\omega)$  está compuesto por una  $Z$  real y por otra  $Z''$ , con esto surge la representación de la parte imaginaria y la real, del espectro de Nyquist, en el cual cada punto corresponde a una frecuencia. La capacitancia también puede ser calculada por esta técnica mediante la Ecuación 15 que se observa a continuación:

$$C = \frac{-1}{\omega Z''(f)} \quad (\text{Ecuación 15})$$

En algunos capacitores reales es normal ver la aparición de un semicírculo en su espectro como se observa en la Figura 17 de impedancia y esto es atribuido por sus reacciones faradaicas, y la estructura porosa de material, además de su resistencia electrónica o la resistencia de contacto.



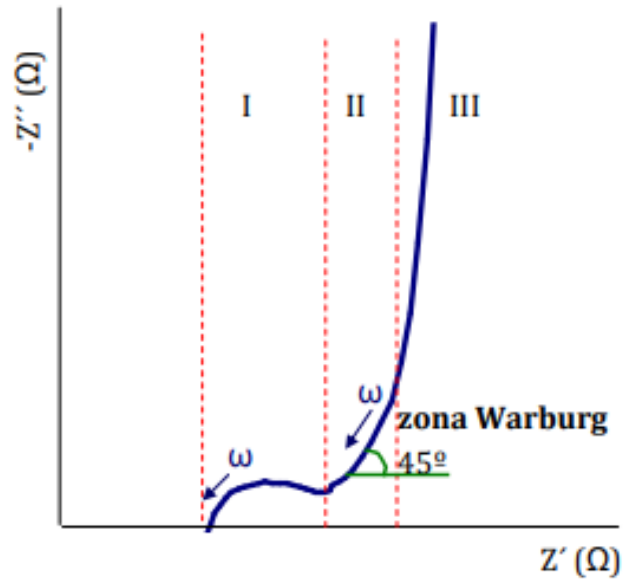


Figura 17. Gráfica Nyquist de una típica impedancia <sup>[63]</sup>

### 3. Hipótesis

Carbón activado a partir de un carbonizado hidrotermal con una capacitancia específica superior a  $100 \text{ Fg}^{-1}$

### 4. Objetivos

#### 4.1. Objetivo general

Preparar carbón activado a partir de la cáscara de nuez pecana con KOH como agente activador de un carbonizado hidrotermal para uso en capacitores con electrodos bajo un diseño asimétrico.

## 4.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar carbón hidrotermal a partir de la cáscara de nuez pecana en condiciones suaves.
  2. Preparar carbón activado a partir del carbón hidrotermal, variando las relaciones en peso del carbón y el KOH como agente activador, así como las temperaturas y los tiempos de activación.
  3. Analizar el contenido Ca, K, Na, Si, Mg y CHONS en la cáscara de nuez pecana.
  4. Obtener el análisis textural del carbón activado por adsorción de  $N_2$  para la medición de área específica y distribución de poro.
  5. Caracterizar la estructura del carbón activado por medio de DRX, Raman, SEM, así como la presencia de grupos funcionales presentes en la superficie del material con FTIR.
  6. Evaluar el comportamiento electroquímico del electrodo mediante voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos usando  $Li_2SO_4$  1 M como electrolito. Obtener información para la asimetría de masa en los electrodos del dispositivo.
  7. Evaluar el desempeño del dispositivo con pruebas electroquímicas aceleradas de flotado (periodos de voltaje potencioestático a un voltaje máximo, alternados con ciclos de carga-descarga galvanostática). La prueba de flotado se complementa con voltamperometría cíclica (CV) y con mediciones de impedancia (EIS).
-

## 5. Métodos

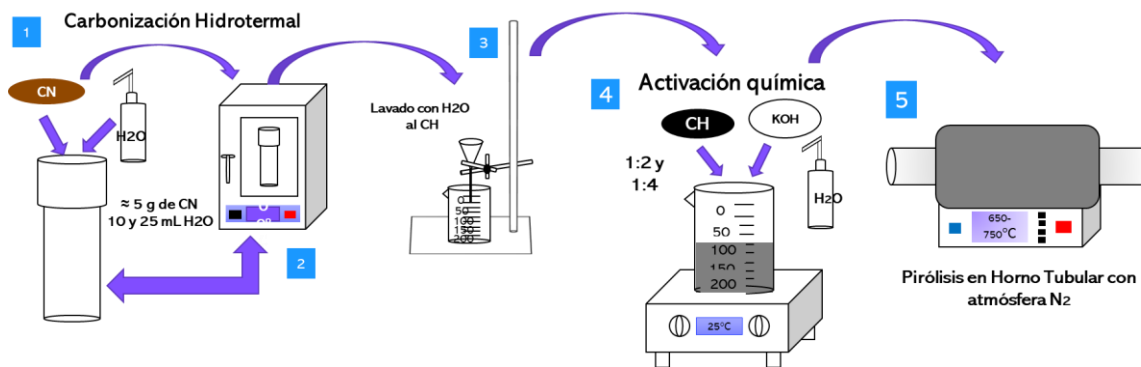
En este capítulo se presenta el procedimiento experimental empleado durante la investigación, desde la preparación del carbón activado, su caracterización, la elaboración de los sistemas para las pruebas electroquímicas y la disposición de residuos generados.

### 5.1. Preparación de carbón activado

En la figura 18 se muestra el esquema de preparación del carbón activado, la cáscara de Nuez pecana se trituró, para disminuir su tamaño de grano, luego se tamizó a 0.005 mm, después se pesó 5 g, y se colocaron en un reactor hidrotermal de 50 mL, utilizando H<sub>2</sub>O como solvente se añadieron 10-25 mL para observar la influencia del solvente durante la carbonización. Luego se colocó en una estufa (Carbolite) utilizando temperaturas de 180 °C y 200 °C durante un periodo de 12-19 h. Terminando la reacción es necesario separar las fases generadas durante la HTC, utilizando un embudo de separación, el carbón hidrotermal (hydrochar) es separado de la fase líquida. El hydrochar es activado con KOH utilizando relaciones de 1:2 y 1:4, se dejó impregnar durante 24 h, y después es sometió a temperatura de 650-750°C en un horno tubular (GSA-1100X) con atmósfera de N<sub>2</sub>.

El carbón activado se añadió HCl para eliminar cenizas o sales generadas además de neutralizar la alcalinidad de las especies presente de K<sup>+</sup> generadas durante la activación con KOH. Por último, se lavó con H<sub>2</sub>O para limpiar el carbón de las especies solubles, se descarta la presencia de cloruros con AgNO<sub>3</sub>.

---



**Figura 18.** Esquema de preparación de carbón activado

## 5.2. Caracterización del material

### 5.2.1. 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.

### 5.2.2. Difracción de Rayos X

El patrón de difracción se llevó a cabo en un equipo portátil Bruker marca D2 Phaser, en un rango de  $2\theta$  de 5 a 90 °.

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

La determinación de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón, fueron medidos en un equipo de espectroscopia infrarroja con

transformadas de Fourier maca Bruke, las mediciones se realizar por medio de pastillas de KBr.

#### 5.2.4. Espectroscopía Raman

La caracterización química por espectroscopia Raman de las muestras obtenidas se realizó en un espectrómetro Raman DXR-RAMAN.

#### 5.2.5. Análisis textural

La determinación del SBET, tamaño y distribución de poro se realizó por medio de la fisisorción de N<sub>2</sub> con un analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2200e, marca Quantachrome, las muestras se desgasificaron en vacío a una temperatura de 200 °C por un lapso de 10 h.

### 5.3. Metodología para evaluar el comportamiento electroquímico

La caracterización electroquímica se utilizó un potencióstato-galvanostato BioLogic VMP3, a continuación, se describen las condiciones bajo a las que se llevó a cabo cada medición, así como la forma en que se preparan los electrodos con los que se trabajó

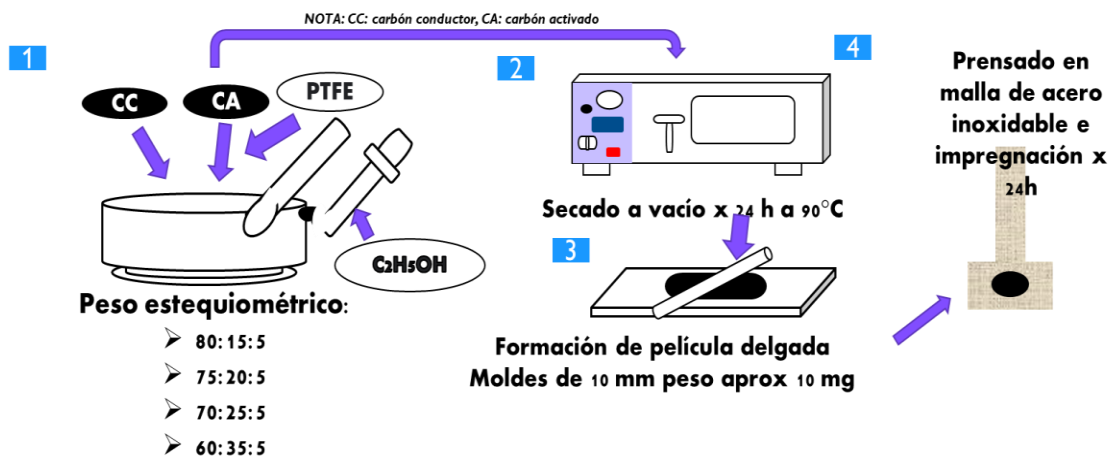
#### 5.3.1. Preparación de electrodo de trabajo para una celda de tres electrodos

En la figura 19 se presenta un esquema general de la elaboración del electrodo, Primero se pesó estequiométricamente CA a partir de CN, carbón

---

conductor y teflón (PTFE), para realizar una pasta homogénea en un mortero de ágata, para manejar la pasta se colocó solvente etanol ( $C_2H_5OH$ ), se mezcló hasta observar una pasta antiadherente (que no se pegue o se rompa en el mortero). Después se colocó en un horno de vacío durante 24 h a  $90^\circ C$  con la finalidad de eliminar el solvente utilizado.

Posteriormente se realizó una película delgada, luego se recortó la película resultante con la forma y dimensiones del molde de prensa (diámetro de 10 mm). Previamente es necesario recortar moldes de acero inoxidable como se observa en la figura 19 en el paso 4, tomando en cuenta el lavado de la malla con acetona para eliminar grasa o algún componente que pueda afectar la determinación electroquímica. Una vez teniendo los moldes de CA y la malla limpia se prensó en la prensa hidráulica a 4000 ton durante 1 min. Por último, se sumergió en una solución acuosa de  $Li_2SO_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 24 h.



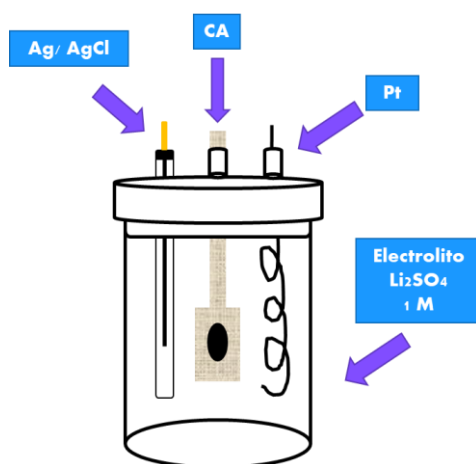
**Figura 19.** Esquema de preparación del electrodo de trabajo

### 5.3.2. Preparación de sulfato de litio

Para realizar 60 mL de solución acuosa de sulfato de litio monohidratado de concentración  $1 \text{ mol L}^{-1}$  se pesó 7.67 g aproximadamente, la solución debe estar sin presencia de oxígeno por lo que se burbujea con nitrógeno durante 25 min.

### 5.3.3. Celda de tres electrodos

En la figura 20 se observa la configuración de la celda electrolítica de tres electrodos. En un vaso de precipitado de 50 mL se añade  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sumergiendo el electrodo de Referencia (Ag/AgCl), contraelectrodo de platino (Pt) y por último electrodo de trabajo. Se prosiguió a conectarlos en el potenciostato (BioLogic VMP3).

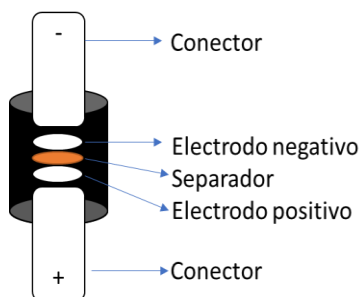


**Figura 20.** Esquema de celda electrolítica de tres electrodos

### 5.3.4. Armado de dispositivo

Los electrodos de negativo y positivo se preparó de misma manera que en la figura 19, el diámetro del electrodo de material carbonoso es de 7 mm y el separador fue de mayor tamaño que el electrodo. La forma que se armó la celda fue tipo Swagelok como se muestra la figura 21 se colocaron dos electrodos de carbón y un separador previamente impregnados de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  tomando en cuenta que

deben estar en contacto ambos electrodos, además que deben colocarse en el centro de la celda, para evitar corto circuito en el sistema, además se añade 20  $\mu\text{L}$  de electrolito y por último se cierra la celda del otro lado.



**Figura 21.** Esquema de celda tipo Swagelok de dos electrodos

#### 5.4. Disposición de residuos

##### Contenedor

A  
F  
B  
E

##### Residuo

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$   
Pruebas con  $\text{AgNO}_3$   
Papel filtro y electrodos de trabajo  
Solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$



## 6. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, desde la preparación de carbón activado, su caracterización y las pruebas electroquímicas empleadas. Entre las pruebas de caracterización: el análisis elemental, DRX, FTIR, Raman, SEM y análisis textural, así mismo, pruebas electroquímicas desde la ventana de estabilidad electroquímica, junto con la mejora de capacitancia utilizando diferentes composiciones de electrodo, además de las pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica de tres electrodos en un sistema abierto, utilizando  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  como electrolito, además de carga y descarga en un sistema tipo Swagelok.

### 6.1. Preparación de carbón activado

#### 6.1.1. Análisis elemental

Se realizó el análisis elemental para observar la composición elemental de la cáscara de nuez pecana como se ve en la tabla 1, siendo el oxígeno el de mayor porcentaje seguido del carbono. El % peso de sales como Si, Mg, Ca, Na, K, es importante ver cuál es su porcentaje para determinar el tipo de tratamiento que se realizará al precursor en caso de que tengan porcentajes altos como lo reportó Teo et al, <sup>[64]</sup> que al tener porcentajes menores de sales la resistencia eléctrica se verá reducida.

**Tabla 1.** Análisis elemental a la cáscara de nuez pecana

Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O	45.0	Mg	0.80
C	43.0	Ca	0.40
H	6.0	K	0.30
N	3.0	Na	0.20
Si	1.2	S	0.005

En la Tabla 2 se presenta los carbones activados realizados durante esta investigación tomando en cuenta temperatura, tiempo y cantidad de solvente en la etapa hidrotérmica y la relación de KOH respecto al carbón activado. A temperaturas inferiores de 200°C el hydrochar presentaba pigmentación café, no el típico color negro, esto haciendo referencia que la carbonización de la cáscara de nuez pecana no se realizó en su totalidad, Funke et al., [65] menciona que la degradación de Lignina, Hemicelulosa comienza a partir de los 200°C, por lo que concluimos que en 180 °C no se llevó a cabo una carbonización incompleta. Los carbones preparados a temperatura de 200°C la pigmentación que presentaron una pigmentación negra característica de un carbón.

**Tabla 2.** Experimentos realizados

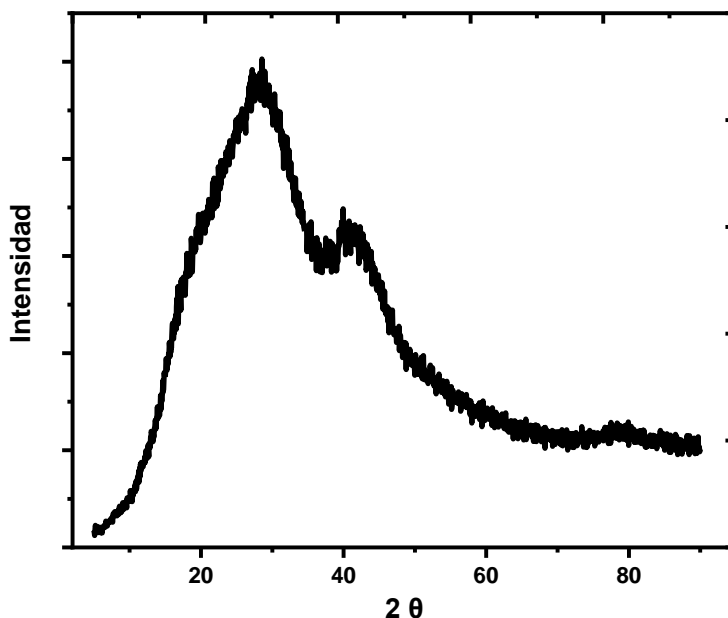
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Solvente (mL)	Activación
180	12	10	---
	24	10	
200	12	10	1:2
		25	1:4
	16	10	1:2
		25	1:4
	19	10	1:2
		25	1:4

## 6.2. Caracterización del material

### 6.2.1. Difracción de rayos X

Al tener CA, es necesario realizar DRX para descartar la presencia de sales inorgánicas o cloruros presentes de la activación química, en la figura 22 se observa el difractograma característico de un CA, teniendo dos señales de difracción una 30° y otro 45 ° con respecto a 2 $\theta$ . Al ser un material amorfo el difractograma presentara señales de difracciones anchas, y no delgadas como normalmente se ven en un sistema cristalino, esto se confirma con Chen et al., [66] presentan el mismo

patrón de difracción al preparar carbón activado a partir de bagazo de caña de azúcar utilizando un método muy similar al que se siguió en esta investigación concluyen que pertenece a una estructura desordenada no cristalina.



**Figura 22.** Difractograma del carbón activado a partir de la cáscara de nuez pecana

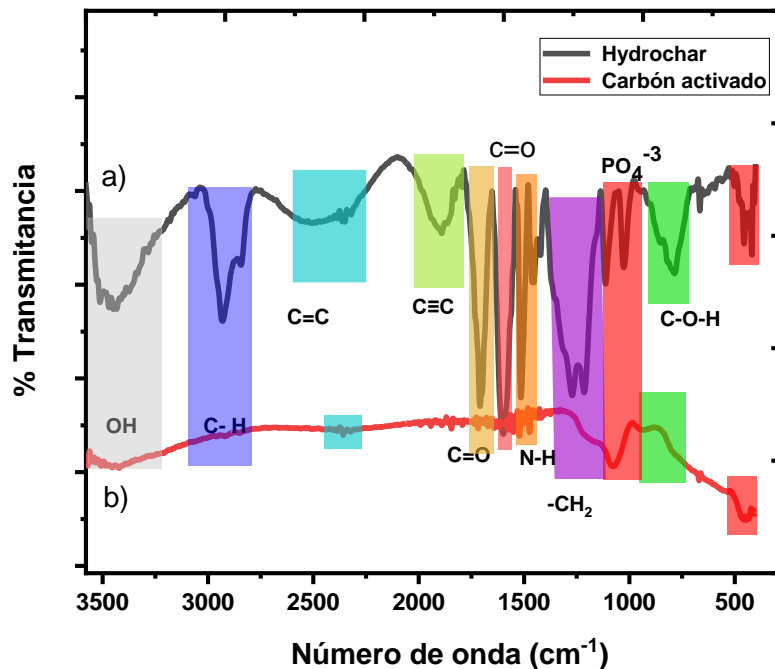
### 6.2.2. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

La presencia de grupos funcionales en un carbón es importante, para llevarse a cabo con facilidad la acumulación de iones característicos de EDCL, en la figura 23 se observan dos espectros de FTIR, en negro representa el carbón hidrotermal (hydrochar), mientras que en rojo es el CA. Figura 23 (a), el hydrochar presenta muchos grupos funcionales debido a la ruta hidrotermal empleado, en la tabla 3, se resumen las bandas pertenecientes a cada grupo funcional. El espectro presenta grupos hidroxilo en  $3500\text{ cm}^{-1}$ , carboxílico, éster, carbonilo, confirmando que el hydrochar presenta OFG confirmando lo que menciona Mendoza Clarisa et al.,

sobre la presencia de grupos oxigenados. También se muestran dos bandas en 1000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales no corresponden a grupos oxigenados, Bedin et al., [67] mencionan que estas bandas aparecen cuando ocurre la degradación de la lignina, celulosa y hemicelulosa, Al degradarse estas tres forman una sal de fosfato de sodio, lo cual se puede percibir en el espectro de IR.

**Tabla 3.** Grupos funcionales presentes en el espectro FTIR

$\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional	$\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional
3500	-OH	3000	C-H
2500	C = C	1900	C $\equiv$ C
1600	C=O	1500	C=O
1400	N-H	1300	-CH <sub>2</sub>
1050	C-O-H	1000 y 500	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

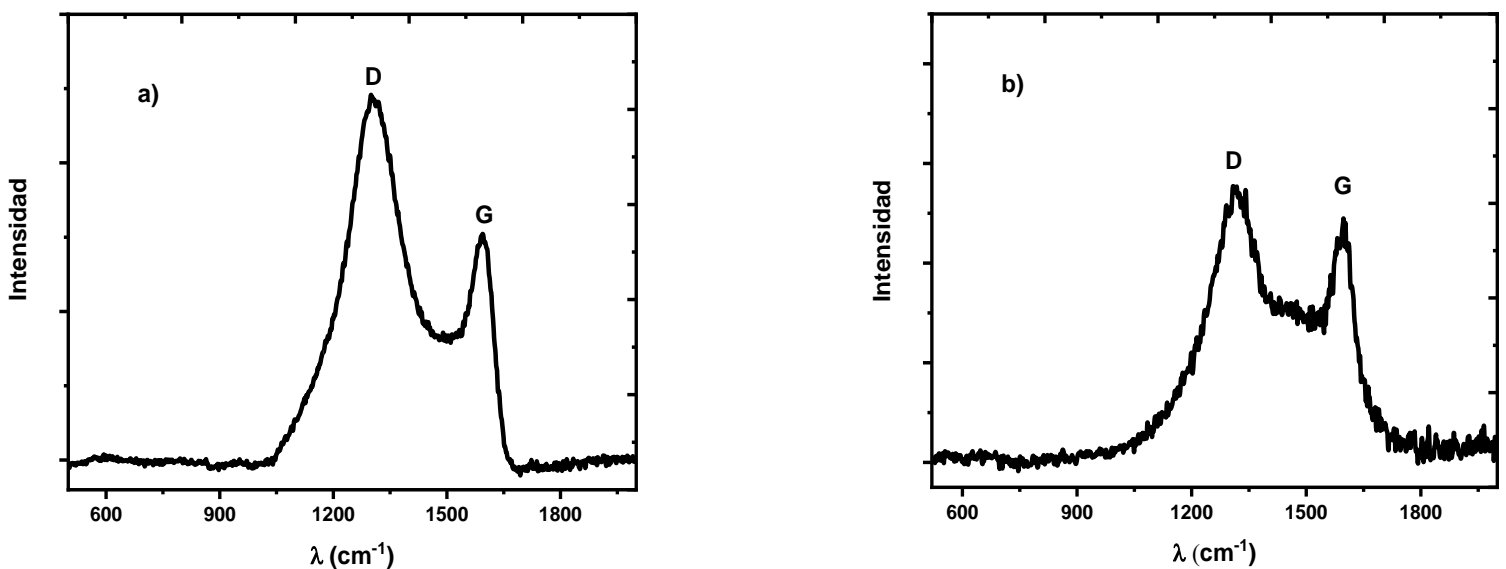


**Figura 23.** FTIR al b) carbón activado (línea roja) y a) al hydrochar (línea negra)

En la figura 23 (b) se observan las bandas presentes en el espectro de FTIR para el CA, se puede ver la desaparición de bandas, además de la disminución de % transmitancia, Kumar et al. <sup>[67]</sup> atribuyen esto debido al tratamiento de activación al que fue sometido el carbón no poroso. La química superficial del carbón activado rige por los heteroátomos que se unen a los bordes de las capas de carbono. El espectro muestra una banda ancha  $3500 \text{ cm}^{-1}$  grupos hidroxilos de carboxilos, fenoles o alcoholes y agua adsorbida. Las bandas en la región entre  $1300$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a C - O representa grupos como ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y ésteres.

### 6.2.3. Espectroscopia Raman

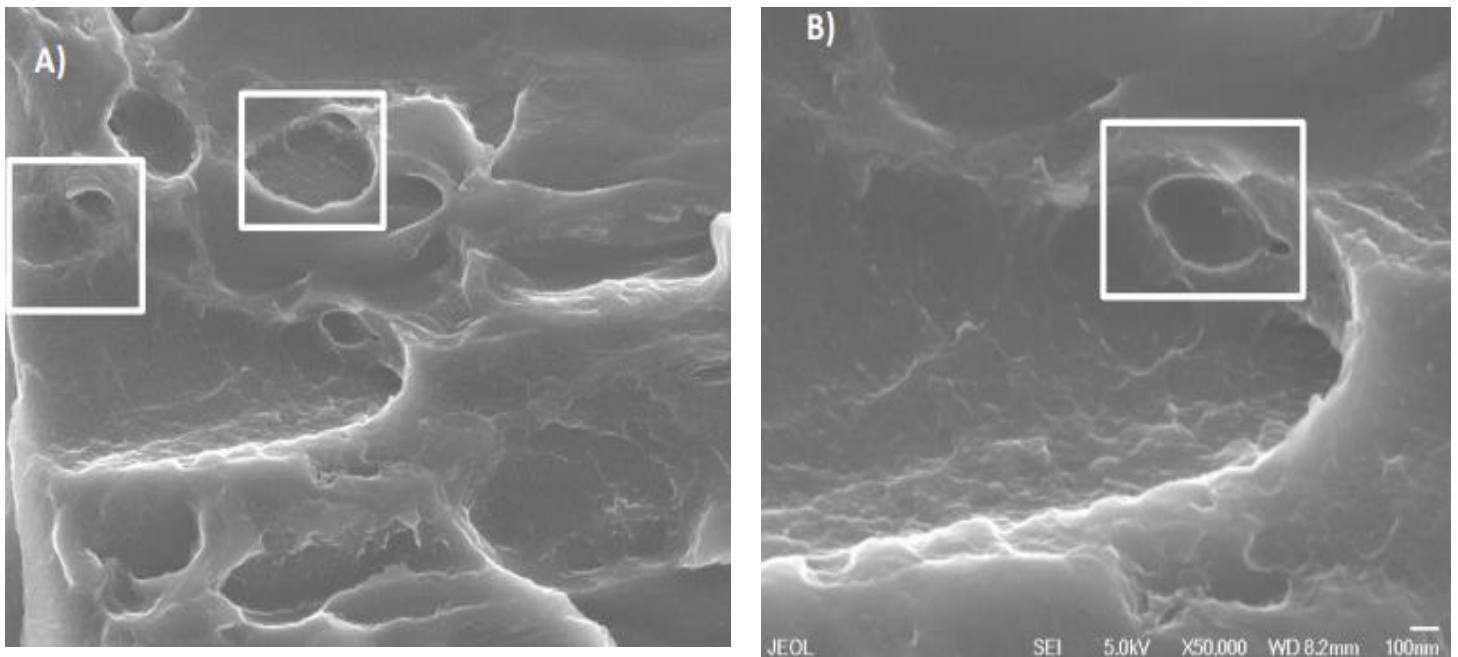
Espectroscopia Raman es una técnica importante, para complementar la información que anteriormente vimos en FTIR, el espectro de Raman del carbón activado presenta dos bandas típicas, entre  $1347\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la banda de D y  $1587\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a la banda G como se muestra en la Figura 24, podemos observar dos espectros de Raman, ambos poseen las dos bandas típicas de un carbón activado, pero a pesar de tener ambas bandas, la intensidad de ellas no es la misma en el a)  $I_D$  (intensidad de la banda D) es mayor  $I_G$  (intensidad de la banda G), mientras que el espectro de la Figura b) la  $I_D$  y  $I_G$  son muy similares. La banda G aparece en consecuencia del modo vibratorio  $E_{2g}$  en la estructura del grafico debido a la presencia de átomos de carbono  $sp^2$ , mientras que la banda D ocurre cuando la ruptura de simetría generada en los bordes de las hojas de grafito debido a la presencia de átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ . [68] Por lo tanto, la intensidad relativa de las bandas D y G está asociada al desorden estructural del material carbonoso.



**Figura 24.** Espectros Raman de carbón activado

#### 6.2.4. Microscopia electrónica de barrido

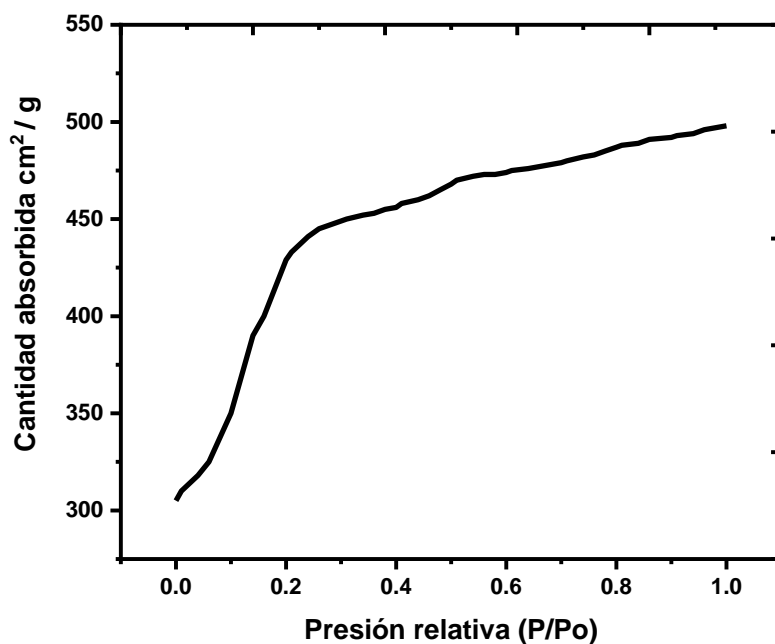
Se puede observar en la figura 25 las micrografías o imágenes por SEM con una magnificación de X50.000, se utilizó un láser de 5.0 kV, se pueden observar los poros de la estructura interna del carbón activado, estos poros serán los sitios en donde se estarán agrupando los iones del  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  al ser utilizado como material para electrodo en supercapacitores.



**Figura 25.** Microscopia electrónica de barrido (SEM) del carbón activado: A) Muestra CA-2 magnificación X 50 000 B) Muestra CA-4 magnificación X 50 000

### 6.2.5. Análisis textural

El análisis textural nos brinda información como la tamaño de poro del carbón además por medio de la isoterma de adsorción de nitrógeno, se puede predecir el tipo poros que presenta el carbón activado. Así mismo nos permite saber el área superficial, uno de los parámetros más importantes, que nos dice que a mayor área superficial mayor número de poros disponibles en la estructura interna del material. El área específica obtenida fue de  $1778 \text{ m}^2 / \text{g}$ , se obtuvo una isoterma tipo I que, según la clasificación de la IUPAC, el carbón activado es un material microporoso, como se observa en la figura 26, pero además de ser un material microporoso también presenta en su estructura poros del tipo mesoporoso, pero en baja concentración.

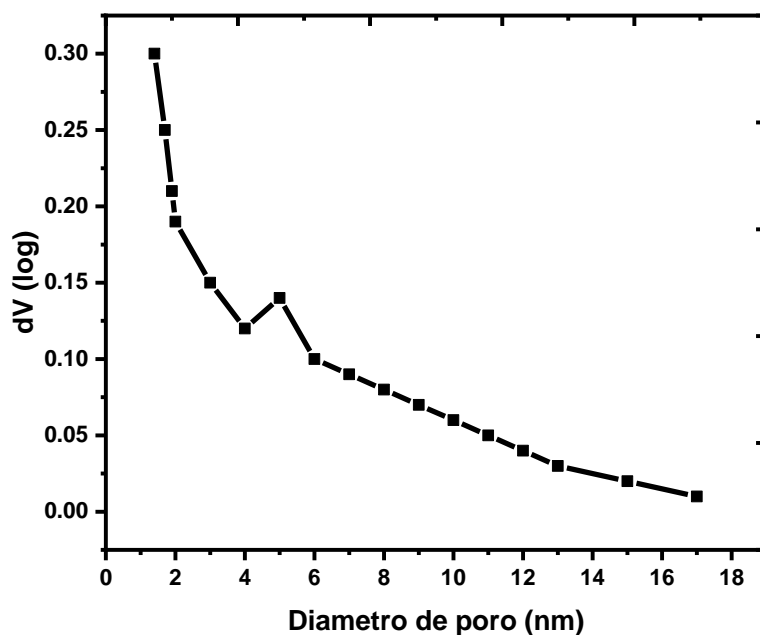


**Figura 26.** Isotherma de adsorción de nitrógeno del carbón activado

A continuación, se obtuvo el gráfico la distribución de tamaño de poro como se ve en la figura 27, aquí comprobamos la presencia de poros mesoporosos, que



normalmente presentan diámetro de poro de 2-5 nm, vemos una mayor absorción de gas en 5 nm, confirmando la presencia de poros mesoporosos, por lo que nuestro material carbonoso presenta una distribución mixta. Esta distribución de tamaño de poro nos permite una mayor aglomeración de iones, pertenecientes al electrolito, debido al tamaño de ion que posee el ion  $\text{Li}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo tanto, se tiene un mejor almacenamiento de energía.



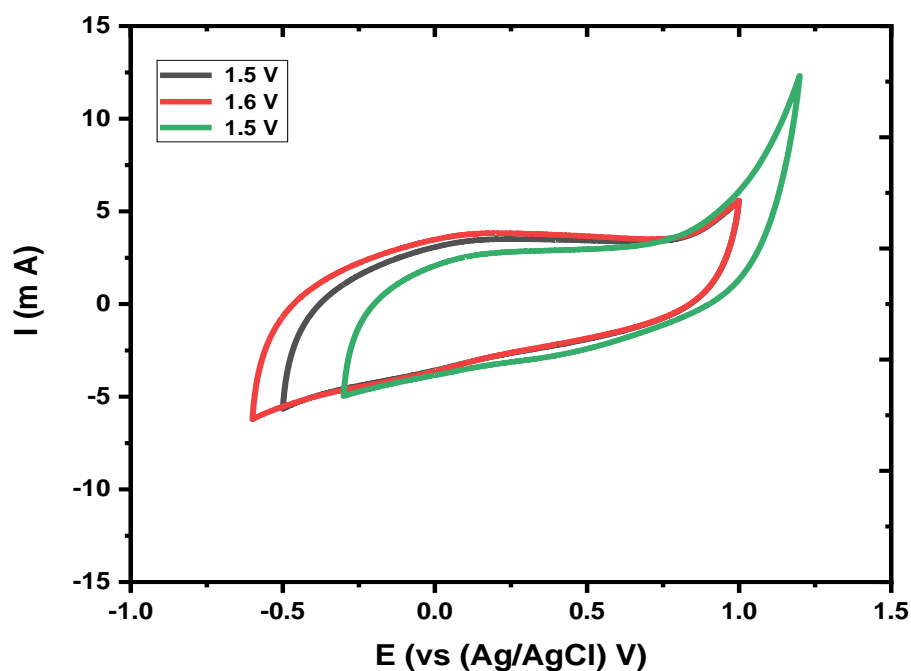
**Figura 27.** Distribución de poro del carbón activado

### 6.3. Evaluación electroquímica en una celda de tres electrodos

#### 6.3.1. Voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos

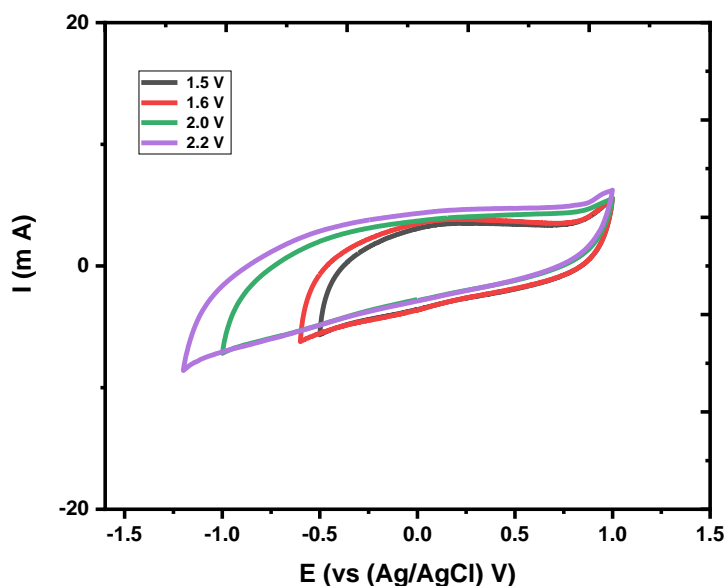
Al caracterizar nuestro material carbonoso, se evaluó si es conveniente realizar el supercapacitor, para esto primero se determinó la ventana de estabilidad electroquímica, según la literatura el electrolito de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M es posible abrir la

ventana de estabilidad hasta valores por encima de 2 V como Gao et al., presentan un estudio del  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  manifestando que pudieron abrir la ventana de estabilidad electroquímica, a pesar que hay reportes que lo han hecho hasta 2.2 V pero tiene mucha influencia la naturaleza del material de carbono.



**Figura 28.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de ventana de estabilidad electroquímica

<sup>[69]</sup> Al buscar la ventana de estabilidad como se ve en figura 28, aquí nos movimos hacia el lado positivo de potencial y se pudo observar que a 1.2 V con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl el pico de oxidación está muy pronunciado deformando el rectángulo esperado en nuestro voltamperograma, por otro lado, en 1.0 V con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl el pico de oxidación no se ve pronunciado, se usaron velocidades de barrido de  $5 \text{ m V s}^{-1}$  en esta figura se logró abrir la ventana de estabilidad electroquímica hasta de 1.5 a 1.6 V.

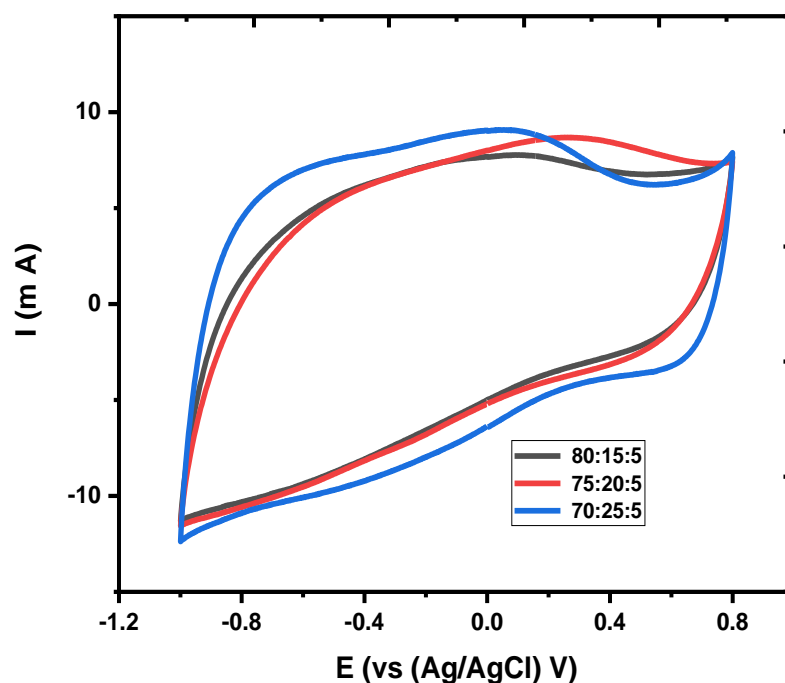


**Figura 29.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de ventana de estabilidad electroquímica

Una vez teniendo el potencial máximo positivo de nuestra ventana se movió hacia el lado negativo del potencial como se observa en la figura 29, se tomó como base 1 V y se abrió la ventana hasta -1.2 V. Fue posible abrir la ventana de estabilidad hasta 2.2 V en un sistema abierto, al ser una celda de tres electrodos se pudo ver la presencia de burbujas la presencia de gas al alcanzar por encima de 1.8 V, esto es debido a la descomposición del electrolito acuoso, se decidió parar la apertura de ventana de estabilidad hasta 2.2 V. Los límites de potencial negativo y positivo fueron de -0.9 V y 0.7 V respectivamente debido a que en este rango la eficiencia coulombica fue mayor al 95%, un parámetro importante para la selección de nuestra ventana de estabilidad electroquímica.

En ambas figuras se observa que el rectángulo, no es perfecto, esto debido a la resistencia que presenta el material carbonoso, para mejorar su respuesta se decidió utilizar otra composición diferente, para observar el comportamiento capacitivo del sistema, como se muestra en la figura 30, se usaron composiciones

de masa 80:15:5 (carbón activado: carbón conductor: teflón), 75:20:5, 70:25:5 y 60:35:5, se puede observar como el comportamiento capacitivo se ve afectado al ir aumentando la porción de carbón conductor, mejorando así la capacitancia específica del material carbonoso.



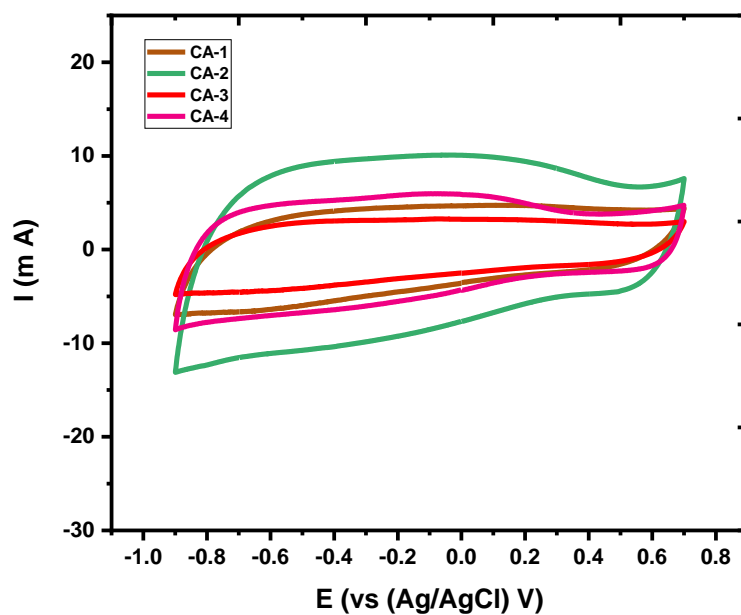
**Figura 30.** Voltamperometría cíclica de tres electrodos en una celda electrolítica, evaluación de composición de electrodo a  $15 \text{ m V s}^{-1}$

Al tener la ventana de estabilidad electroquímica de 1.6 V y la composición con mejor comportamiento capacitivo, se realizó lo mismos estudios para otros materiales carbonosos preparados, como se muestra en la figura 31, los materiales carbonosos que fueron preparados en la primera etapa con tamaño de 10 micrómetros de partícula almacenan mucho más carga que las otras, esos cambios de condiciones se llevaron a cabo para aumentar la conductividad del material por medio de su estructura gráfica. La capacitancia específica calculada a partir de la integración de la curva de voltamperometría cíclica, de los materiales carbonosos están por encima de  $100 \text{ F g}^{-1}$  en un sistema abierto de tres electrodos como se

muestra en la tabla 4, el electrodo carbonoso que presentó una mayor capacitancia fue CA-2 con  $209 \text{ F g}^{-1}$  fue preparado a  $200^\circ \text{ C}$  durante 16 h.

**Tabla 4.** Capacitancia especifica por CV

Carbón	$C_E (\text{F g}^{-1})$
CA-1	131
CA-2	209
CA-3	108
CA-4	145



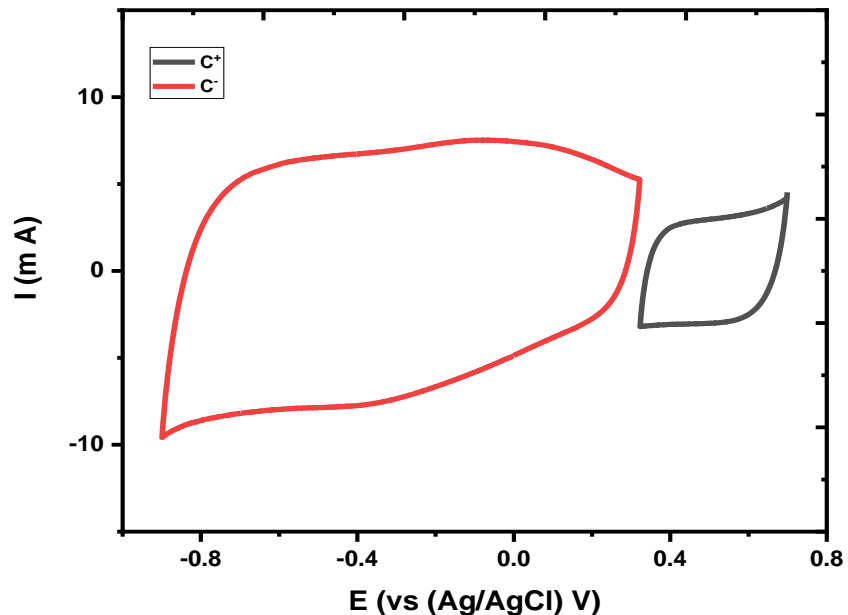
**Figura 31.** Comparación del comportamiento electroquímico de los materiales preparados usando una velocidad de barrido de  $15 \text{ m V s}^{-1}$

### 6.3.2. Balance de cargas por asimetría de masas

Para mejorar la densidad de energía y aprovechar la ventana de potencial electroquímica, se realizó una voltamperometría cíclica, para determinar cuál era el balance de cargas del electrodo, para así determinar el tipo de diseño ideal para aprovechar en su totalidad la ventana de estabilidad electroquímica.

Se utilizó una celda electrolítica de 3 electrodos, primero se realizó un OCV (voltaje de circuito abierto) durante 2 h hasta observar el voltaje constante, se utilizó el material CA-4 en electrolito de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M, se mantuvo constante 0.322 V vs Ag/AgCl. Al tener este dato se prosiguió a seguir los parámetros que muestran la ecuación 9, en la Figura 32 se puede observar la voltamperometría cíclica, se utilizó una velocidad de barrido de  $15 \text{ mV s}^{-1}$ . En gris se tiene el  $\text{C}^+$  por lo que su contribución en el sistema es menor que el  $\text{C}^-$  por lo que se confirma que el sistema no tiene un balance de cargas y es necesario por asimetría de masas realizar un diseño asimétrico a nuestro dispositivo. Se calculó la capacitancia específica a partir de la voltamperometría cíclica para  $\text{C}^-$   $126 \text{ F g}^{-1}$  y capacitancia específica del  $\text{C}^+$   $22 \text{ F g}^{-1}$ , y utilizando la formula la relación de masa es de 10 veces, por lo que el electrodo positivo debe ser 10 veces más grande que el electrodo negativo.

---



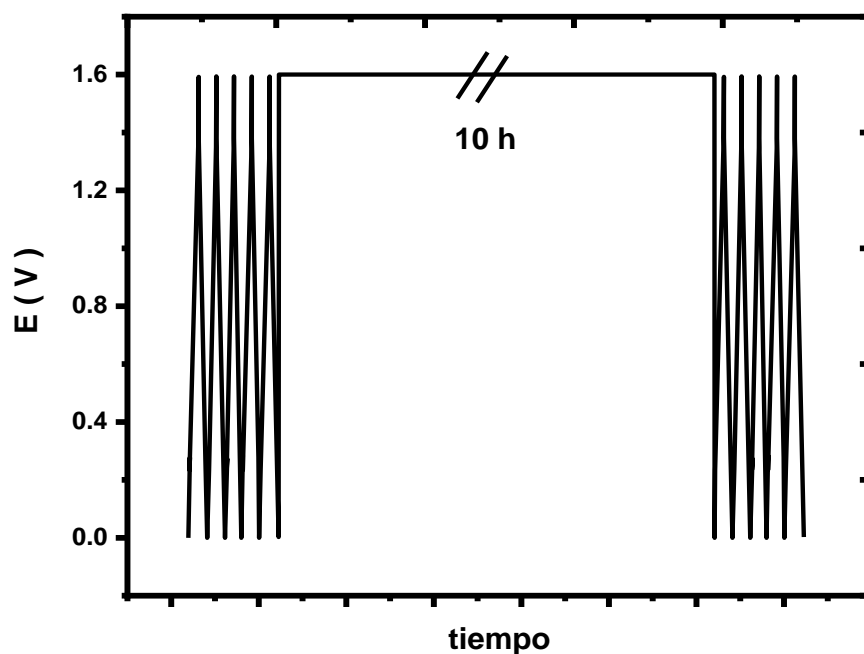
**Figura 32.** Voltamperometría cíclica a  $15 \text{ mV s}^{-1}$  en una celda de tres electrodos

#### 6.4. Evaluación electroquímica en dispositivo asimétrico

Se realizó la celda de dos electrodos del tipo Swagelok, utilizando dos electrodos de material carbonoso junto con un separador y el electrolito, solo se realizó al carbón que presentó más alta capacitancia específica en el sistema de tres electrodos, siendo el más destacado el CA-2 que logró alcanzar  $209 \text{ F g}^{-1}$ . Hay reportes anteriores que muestran capacitancias bajas utilizando cáscara de nuez pecana como Martínez- Casillas et al., <sup>[70]</sup> de  $79 \text{ F g}^{-1}$ , ellos utilizaron el mismo electrolito con la misma concentración. Pero ellos prepararon el material por medio de un horno solar, y aquí volvemos a confirmar que la capacitancia varía dependiendo del material, además de cómo es preparado.

### 6.4.1. Prueba de Flotado

Se realizó la prueba de flotado, manteniendo un voltaje máximo de 1.6 V, durante 10 h continuas, seguido de 5 ciclos de carga y descarga galvanostática, hasta observar la pérdida de capacitancia específica del 25% y una resistencia del 100% como se observa en la figura 33.



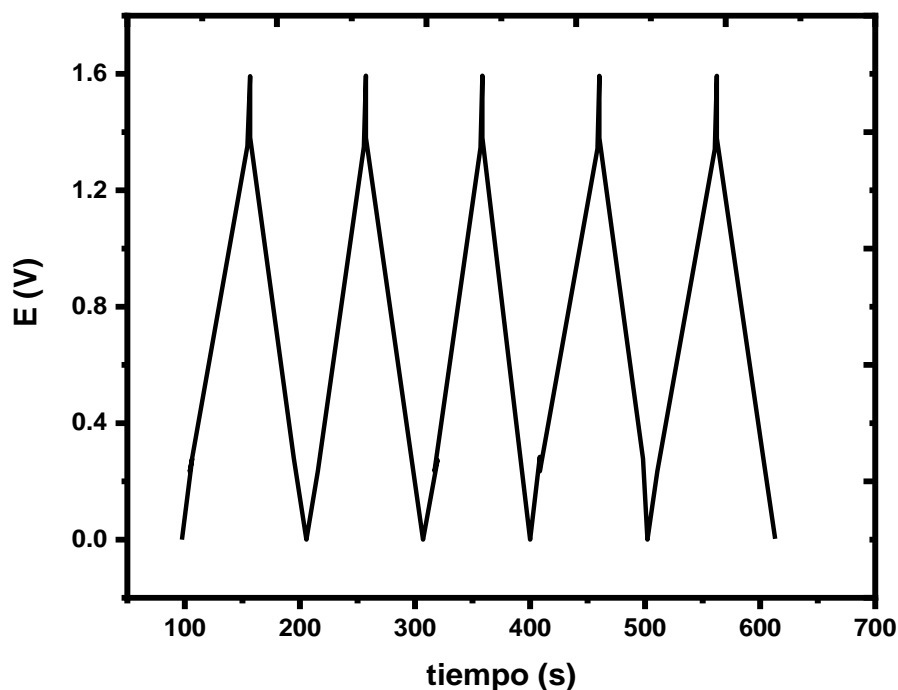
**Figura 33.** Voltamperometría cíclica a  $15 \text{ mV s}^{-1}$  en una celda de tres electrodos

### 6.4.2. Carga-descarga galvanostática

Otra de las maneras de obtener la capacitancia específica real de un capacitor e por carga-descarga galvanostática, esta técnica se caracteriza por someter al capacitor a un voltaje máximo de operación, fue utilizado 1.6 V como voltaje máximo debido a las pruebas previas. En la figura 34 se realizaron 5 ciclos de carga-descarga galvanostática del carbón CA-2, podemos observar que la carga-descarga ocurre



en 50 s, a partir de la pendiente de descarga del último ciclo se calculó la capacitancia específica, tomando en cuenta la ecuación 10 se obtuvo una capacitancia específica de  $174 \text{ F g}^{-1}$  a 1 A, se obtuvo una caída óhmica en voltaje de 0.25 V, o  $6.4 \Omega$ , la caída óhmica esta atribuida por diferentes parámetros estos son: la conductividad del electrolito, la distancia entre los electrodos de referencia y de trabajo y la magnitud de la corriente, la construcción del dispositivo etc.

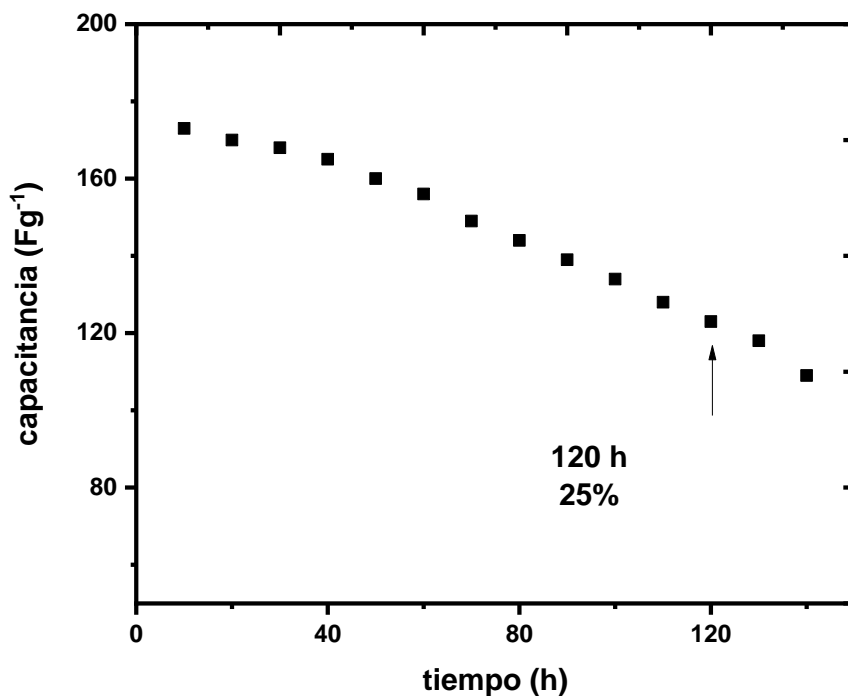


**Figura 34.** Carga descarga galvanostática del carbón CA-2 A 1.6 V

#### 6.4.3. Evolución de capacitancia específica a 1.6 V

En la figura 35 observamos la evaluación de la capacitancia específica conforme pasa el tiempo, durante 140 h, se obtuvo una capacitancia específica inicial de  $174 \text{ F g}^{-1}$  y el supercapacitor perdió un 25% en un periodo de 120 h obteniendo una capacitancia específica de  $134 \text{ F g}^{-1}$ , como se mencionó antes, estos cálculos fueron

hechos a partir de la pendiente de descarga del último ciclo de carga- descarga galvanostática.

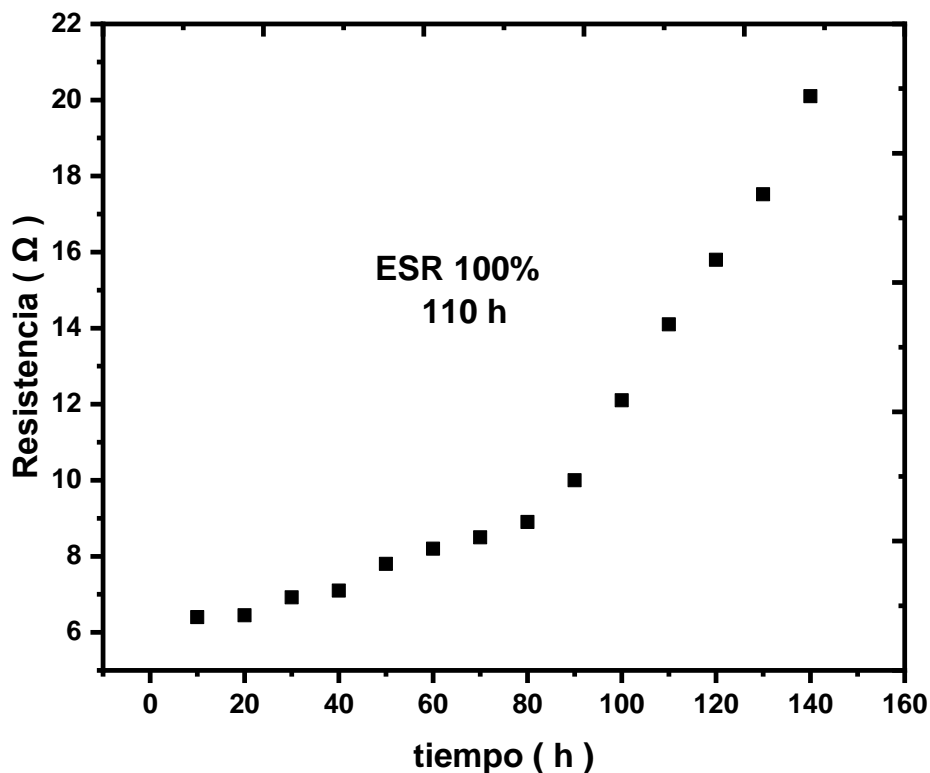


**Figura 35.** Evolución de capacitancia específica con respecto al tiempo de flotado en 1.6 V a partir del 5 to ciclo de carga-descarga galvanostática al CA-2

#### 6.4.4. Evolución de la resistencia en serie equivalente a 1.6 V

También se determinó la resistencia en serie equivalente que se calcula a partir del cociente del voltaje empleado y la caída óhmica en cada uno de los ciclos de carga-descarga galvanostática. En la figura 36 se muestra el aumento de la ESR (resistencia en serie equivalente) conforme pasa el tiempo, esto nos dice que conforme pasa el tiempo los fenómenos de transporte de carga se ven afectados, afectando así su resistencia, en la gráfica inicialmente se presenta una ESR de 6.4

$\Omega$  por lo que necesita alcanzar  $12.8 \Omega$  para ESR llegue a un 100% se logró en un periodo de 110 h.

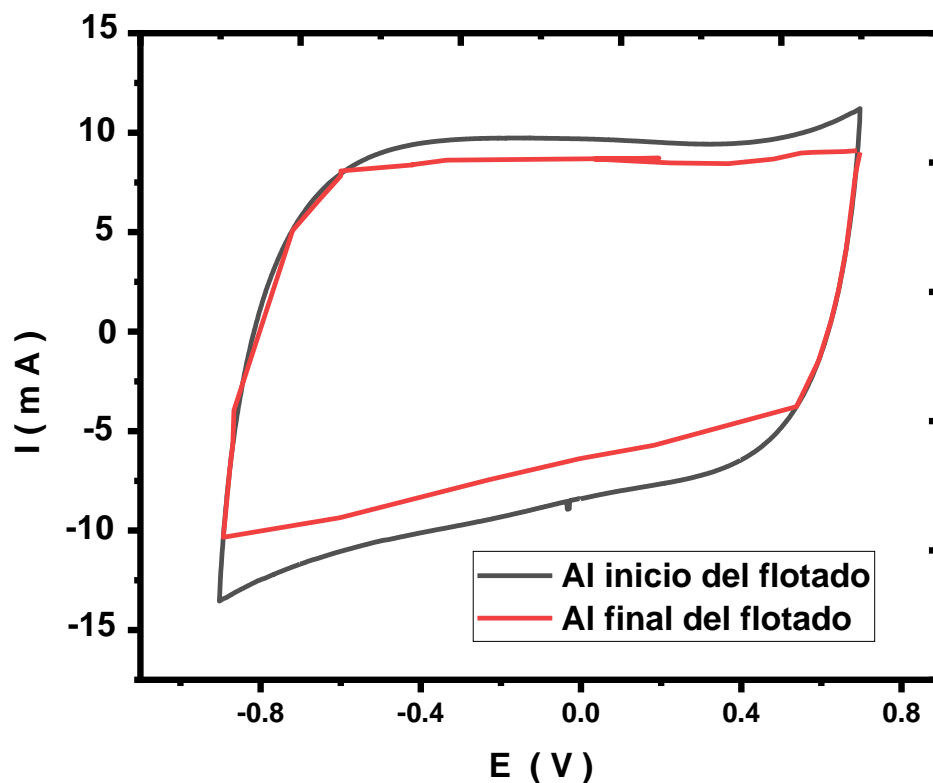


**Figura 36.** Evolución de la Resistencia en serie equivalente con respecto al tiempo de flotado a 1.6 V al CA-2

#### 6.4.5. Seguimiento de vida útil del supercapacitor

Para darle seguimiento de vida útil del supercapacitor normalmente se realizan técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica e impedancia, esto se realizan antes y después del flotado, para observar los fenómenos de descomposición de los electrodos o del sistema mismo. En la figura 37 observamos CV en celda de dos electrodos tipo Swagelok a 1.6 V utilizando como límite positivo 0.7 V y como límite negativo 0.9 V a una velocidad de barrido de  $15 \text{ mV s}^{-1}$  al inicio del flotado se puede observar el voltamperograma característico de un capacitor,

del tipo EDCL, mientras que al final del flotado, se observa una reducción del voltamperograma, y al pasar esto afecta el valor de la capacitancia específica.



**Figura 37.** Voltamperometrías cíclicas en celda de dos electrodos tipo Swagelok a 1.6 V usando como velocidad de barrido 15 mV s<sup>-1</sup> al CA-2

Las pruebas de impedancia se muestran en la figura 38 se observa un semicírculo a altas frecuencias, seguido de una pendiente casi vertical, la cual es característico a un comportamiento capacitivo del supercapacitor, mientras que después del flotado la pendiente se ve inclinada a 45 ° característico a fenómenos de resistencia de transferencia de carga, confirmándonos que la vida útil del capacitor llegó a su fin.

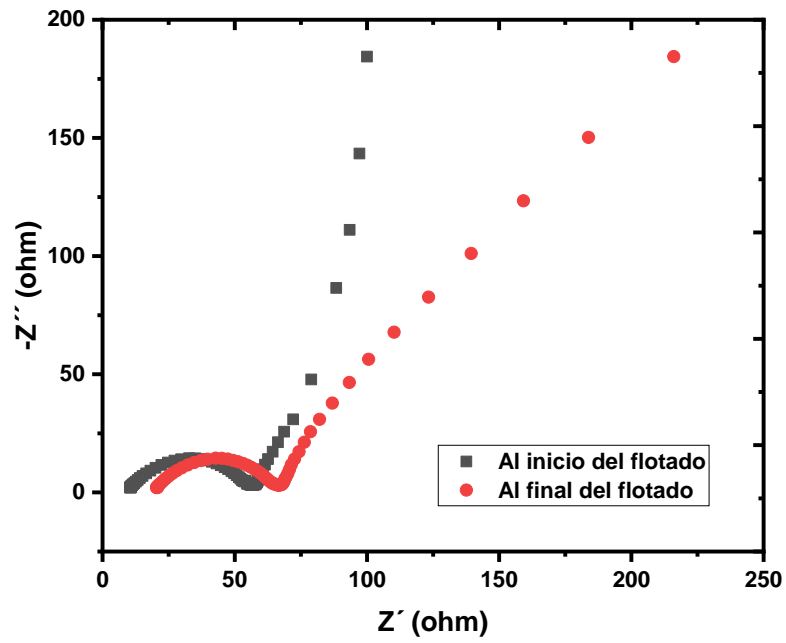


Figura 38. Impedancia antes y después de flotado al CA-2

## 7. Conclusiones

Se afirma que el carbonizado hidrotérmal depende del tamaño de grano molido de la cáscara de nuez pecana, de la temperatura del tratamiento hidrotérmal y del volumen de solvente. Si no se toman en cuenta estos parámetros la química del material se verá afectada.

El difractograma muestra un patrón de difracción característico del carbón activado, mostrando un material amorfo, además de la ausencia de cloruros y carbonatos u óxidos, generados por la activación química.

En FTIR se muestra que la superficie del material presenta grupos funcionales, además de la presencia de la sal de fosfato que corresponde a la degradación de la hemicelulosa y lignina, mientras que en Raman se mostraron dos bandas correspondientes a un carbón activado típico, solo mostrando diferencia en intensidades entre las bandas, pero son atribuidas la estructura gráfica del material.

Se observa la estructura porosa del material por SEM, así mismo el análisis textural se obtiene  $S_{BET}$  de  $1778 \text{ m}^2/\text{g}$  y se comprueba que el material es microporoso con presencia de mesoporos, siendo favorable para la aglomeración de iones.

En cuanto a los análisis electroquímicos, se realizaron diferentes composiciones de electrodo de trabajo (85:10:5, 75:20:5, 70:25:5, 60:35:5) para mejorar proceso capacitivo del carbón activado, se observó que al aumentar el carbón conductor se llevó a cabo mejor el proceso capacitivo. Se seleccionó la composición de 70:25:5, debido que con 60:35:5 no hay un cambio significativo. Se estimó una capacitancia específica preliminar por voltamperometría cíclica de 70:25:5,  $209 \text{ F g}^{-1}$  para CA-2, siendo el de más capacitancia específica, se utilizó como electrólito  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1 M con una ventana de trabajo de 1.6 V, utilizando una velocidad de barrido de  $15 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se estimó, la relación de masa, para el desarrollo del dispositivo de dos electrodos, en una celda Swagelok obteniendo  $m^- / m^+ = 10$ . Una vez teniendo este dato se calculó la capacitancia específica de  $174 \text{ F g}^{-1}$  por medio de carga y descarga galvanostática aplicando un voltaje fijo de 1.6 V, con una caída óhmica de 0.25 V.

Por último, se realizaron las pruebas de flotado en conjunto con impedancia y CV, teniendo una vida útil de 120 h hasta perder un 25% de su capacitancia y 100 % de su resistencia a 110 h.

---

## 8. Referencias

- [1] B. W. Ang y B. Su, "Carbon emission intensity in electricity production: A global analysis", *Energy Policy*, vol. 94, pp. 56–63, 2016, doi: 10.1016/j.enpol.2016.03.038.
  - [2] J. Etcheverry, "New Climate Protection, Energy Security, and Employment Creation Strategies for Latin and North America Based on Renewable Energy Collaboration", *Lat. Am. Policy*, vol. 2, núm. 1, pp. 43–57, 2011, doi: 10.1111/j.2041-7373.2010.00031.x.
  - [3] A. C. Ferreira, J. Silva, S. Teixeira, J. C. Teixeira, y S. A. Nebra, "Assessment of the Stirling engine performance comparing two renewable energy sources: Solar energy and biomass", *Renew. Energy*, vol. 154, pp. 581–597, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.03.020.
  - [4] Thirumal, V., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Dineshkumar, G., Ganesan, M., Alotaibi, S. H., & Velauthapillai, D. (2022). Characterization of activated biomass carbon from tea leaf for supercapacitor applications. *Chemosphere*, 291, 132931.
  - [5] G. E. Alvarez, "Optimization of the integration among traditional fossil fuels, clean energies, renewable sources, and energy storages: An MILP model for the coupled electric power, hydraulic, and natural gas systems", *Comput. Ind. Eng.*, vol. 139, p. 106141, 2020, doi: 10.1016/j.cie.2019.106141.
  - [6] A. Berrueta, A. Ursua, I. S. Martin, A. Eftekhari, y P. Sanchis, "Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends", *IEEE Access*, vol. 7, pp. 50869–50896, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2908558.
  - [7] Vinodh, R., Babu, R. S., Atchudan, R., Kim, H. J., Yi, M., Samyn, L. M., & de Barros, A. L. F. (2022). Fabrication of High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Nickel Oxide and Activated Carbon (NiO//AC). *Catalysts*, 12(4), 375.
  - [8] A. Bello *et al.*, "Stability studies of polypyrrole- derived carbon based symmetric supercapacitor via potentiostatic floating test", *Electrochim. Acta*, vol. 213, pp. 107–114, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.151.
  - [9] X. Zhang *et al.*, "Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs)", *Chemosphere*, vol. 218, pp. 680–686, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.144.
  - [10] X. Huang *et al.*, "Identifying the function of activated carbon surface chemical properties in the removability of two common odor compounds", *Water Res.*, vol. 178, p. 115797, 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115797.
  - [11] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, y M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review", *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, núm. 2, pp. 393–415, 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.
  - [12] Rawat, S., Mishra, R. K., & Bhaskar, T. (2022). Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications. *Chemosphere*, 286, 131961., doi:
-



10.1016/j.chemosphere.2021.131961

- [13] I. A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, y R. Muñoz-Valencia, "Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions", *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 686–695, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.039.
- [14] C. Falco, N. Baccile, y M. M. Titirici, "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons", *Green Chem.*, vol. 13, núm. 11, pp. 3273–3281, 2011, doi: 10.1039/c1gc15742f.
- [15] J. Fang, L. Zhan, Y. S. Ok, y B. Gao, "Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 57, pp. 15–21, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.026.
- [16] X. Zhou, H. Li, y J. Yang, "Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes", *J. Energy Chem.*, vol. 25, núm. 1, pp. 35–40, 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2015.11.008.
- [17] E. Menya, P. W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, y Y. Kiros, "Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 129, pp. 271–296, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2017.11.008.
- [18] H. Dolas, O. Sahin, C. Saka, y H. Demir, "A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell", *Chem. Eng. J.*, vol. 166, núm. 1, pp. 191–197, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.10.061.
- [19] X. Xu, J. Gao, Q. Tian, X. Zhai, y Y. Liu, "Walnut shell derived porous carbon for a symmetric all-solid-state supercapacitor", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 411, pp. 170–176, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.124.
- [20] A. C. Lua y T. Yang, "Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 274, núm. 2, pp. 594–601, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2003.10.001.
- [21] M. S. Choi, S. Park, H. Lee, y H. S. Park, "Hierarchically nanoporous carbons derived from empty fruit bunches for high performance supercapacitors", *Carbon Lett.*, vol. 25, núm. 1, pp. 103–112, 2018, doi: 10.5714/CL.2018.25.103.
- [22] T. A. Khan, A. S. Saud, S. S. Jamari, M. H. A. Rahim, J. W. Park, y H. J. Kim, "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review", *Biomass and Bioenergy*, vol. 130, núm. October 2018, p. 105384, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105384.
- [23] S. Nizamuddin *et al.*, "An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 73, núm. December 2015, pp. 1289–1299, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.122.

- [24] M. Usman, Z. Shi, S. Ren, H. H. Ngo, G. Luo, y S. Zhang, "Hydrochar promoted anaerobic digestion of hydrothermal liquefaction wastewater: Focusing on the organic degradation and microbial community", *Chem. Eng. J.*, vol. 399, núm. June, p. 125766, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125766.
- [25] Q. Gao, "Optimizing carbon/carbon supercapacitors in aqueous alkali sulfates electrolytes", *J. Energy Chem.*, vol. 38, pp. 219–224, 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2019.03.037.
- [26] S. Ahmed, A. Ahmed, y M. Rafat, "Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes", *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 22, núm. 8, pp. 993–1002, 2018, doi: 10.1016/j.jscs.2018.03.002.
- [27] R. M. Garc, V. Tutora, y P. Oc, "Diseño y caracterización de supercondensadores de alta energía basados en materiales carbonosos memoria", *Programa Dr. energías y Combust. para el Futur.*, p. 228, 2015.
- [28] M. Rajesh *et al.*, "Pinecone biomass-derived activated carbon: the potential electrode material for the development of symmetric and asymmetric supercapacitors", *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, núm. 11, pp. 8591–8605, 2020, doi: 10.1002/er.5548.
- [29] P. Sharma y T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors", *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, núm. 12, pp. 2901–2912, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [30] M. Inagaki, H. Konno, y O. Tanaike, "Carbon materials for electrochemical capacitors", *J. Power Sources*, vol. 195, núm. 24, pp. 7880–7903, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.036.
- [31] A. Gupta, D. DeVoto, O. P. Yadav, y J. Major, "A review of degradation behavior and modeling of capacitors", *ASME 2018 Int. Tech. Conf. Exhib. Packag. Integr. Electron. Photonic Microsystems, InterPACK 2018*, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1115/IPACK2018-8262.
- [32] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, y M. Sedlaříková, "Supercapacitors: Properties and applications", *J. Energy Storage*, vol. 17, núm. March, pp. 224–227, 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.
- [33] Y. Wang, Y. Song, y Y. Xia, "Electrochemical capacitors: Mechanism, materials, systems, characterization and applications", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, núm. 21, pp. 5925–5950, 2016, doi: 10.1039/c5cs00580a.
- [34] A. Eftekhari, "The mechanism of ultrafast supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, núm. 7, pp. 2866–2876, 2018, doi: 10.1039/c7ta10013b.
- [35] Y. He *et al.*, "Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors", *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 618–625, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.103.
-

- [36] A. C. Forse, C. Merlet, J. M. Griffin, y C. P. Grey, "New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, núm. 18, pp. 5731–5744, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b02115.
- [37] E. Senokos, V. Reguero, L. Cabana, J. Palma, R. Marcilla, y J. J. Vilatela, "Large-Area, All-Solid, and Flexible Electric Double Layer Capacitors Based on CNT Fiber Electrodes and Polymer Electrolytes", *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, núm. 7, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1002/admt.201600290.
- [38] A. Gao, N. Guo, M. Yan, M. Li, F. Wang, y R. Yang, "Hierarchical porous carbon activated by CaCO<sub>3</sub> from pigskin collagen for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 260, pp. 172–179, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.08.048.
- [39] T. A. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities", *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, p. 101067, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101067.
- [40] C. Paper, "Uso de la Función Gamma para describir la Distribución de Poros de Carbones Activos con una Estructura Porosa muy Heterogénea Use of Gamma Function for Assessing Pore Size Distribu ...", núm. March, 2021.
- [41] M. Danish y T. Ahmad, "A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 87, núm. February, pp. 1–21, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.02.003.
- [42] X. fei Tan *et al.*, "Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage", *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 359–372, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.083.
- [43] Q. Liang *et al.*, "Optimized preparation of activated carbon from coconut shell and municipal sludge", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 241, p. 122327, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122327.
- [44] S. A. Sajjadi *et al.*, "A novel route for preparation of chemically activated carbon from pistachio wood for highly efficient Pb(II) sorption", *J. Environ. Manage.*, vol. 236, núm. January, pp. 34–44, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.01.087.
- [45] Chairunnisa *et al.*, "Enhancing water adsorption capacity of acorn nutshell based activated carbon for adsorption thermal energy storage application", *Energy Reports*, vol. 6, núm. xxxx, pp. 255–263, 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.11.038.
- [46] K. Tekin, S. Karagöz, y S. Bektaş, "A review of hydrothermal biomass processing", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 673–687, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [47] M. T. H. Siddiqui *et al.*, "Synthesis of magnetic carbon nanocomposites by hydrothermal carbonization and pyrolysis", *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, núm. 3, pp. 821–844, 2018, doi: 10.1007/s10311-018-0724-9.
- [48] G. D. Jimenez, T. Monti, J. J. Titman, V. Hernandez-Montoya, S. W. Kingman, y E.

- R. Binner, "New insights into microwave pyrolysis of biomass: Preparation of carbon-based products from pecan nutshells and their application in wastewater treatment", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 113–121, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.02.013.
- [49] D. C. Martínez-Casillas *et al.*, "A sustainable approach to produce activated carbons from pecan nutshell waste for environmentally friendly supercapacitors", *Carbon N. Y.*, vol. 148, pp. 403–412, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.017.
- [50] C. Guizani, K. Haddad, L. Limousy, y M. Jeguirim, "New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis", *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 519–521, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.078.
- [51] G. L. Donati y R. S. Amais, "Fundamentals and new approaches to calibration in atomic spectrometry", *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 34, núm. 12, pp. 2353–2369, 2019, doi: 10.1039/c9ja00273a.
- [52] N. S. Saenko, "The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: Experiment and theory", *Phys. Procedia*, vol. 23, núm. 2011, pp. 102–105, 2012, doi: 10.1016/j.phpro.2012.01.026.
- [53] S. Spiegelberg, A. Kozak, y G. Braithwaite, *Characterization of Physical, Chemical, and Mechanical Properties of UHMWPE*, Third Edition. Elsevier Inc., 2016.
- [54] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, y D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)", *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007, doi: 10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
- [55] T. Siengchum, M. Isenberg, y S. S. C. Chuang, "Fast pyrolysis of coconut biomass - An FTIR study", *Fuel*, vol. 105, pp. 559–565, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.039.
- [56] O. Czakkel, B. Nagy, G. Dobos, P. Fouquet, E. Bahn, y K. László, "Static and dynamic studies of hydrogen adsorption on nanoporous carbon gels", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 33, pp. 18169–18178, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.131.
- [57] C. Pardanaud *et al.*, "Raman spectroscopy investigation of the H content of heated hard amorphous carbon layers", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 34, pp. 100–104, 2013, doi: 10.1016/j.diamond.2013.02.009.
- [58] J. Wang y X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [59] S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano, y S. Capasso, "Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 68, pp. 310–316, 2014, doi: 10.1016/j.jct.2013.09.013.
- [60] J. Huang, B. G. Sumpter, y V. Meunier, "Theoretical model for nanoporous carbon
-

- supercapacitors”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, núm. 3, pp. 520–524, 2008, doi: 10.1002/anie.200703864.
- [61] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, y F. Béguin, “A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte”, *J. Power Sources*, vol. 195, núm. 13, pp. 4234–4241, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.006.
- [62] D. S. K. Rajaguru, K. P. Vidanapathirana, y K. S. S. Perera, “Exfoliated graphite as electrochemical double layer capacitor electrode: Electrochemical impedance study”, *Sri Lankan J. Phys.*, vol. 22, núm. 1, p. 20, 2021, doi: 10.4038/sljpv22i1.8077.
- [63] F. Barzegar, A. Bello, J. K. Dangbegnon, N. Manyala, y X. Xia, “Asymmetric supercapacitor based on activated expanded graphite and pinecone tree activated carbon with excellent stability”, *Appl. Energy*, vol. 207, pp. 417–426, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.110.
- [64] E. Y. L. Teo *et al.*, “High surface area activated carbon from rice husk as a high performance supercapacitor electrode”, *Electrochim. Acta*, vol. 192, pp. 110–119, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.140.
- [65] A. Funke, J. Mumme, M. Koon, y M. Diakité, “Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 58, pp. 229–237, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.08.018.
- [66] R. Chen *et al.*, “Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation”, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, vol. 67, núm. 6, pp. 713–724, 2017, doi: 10.1080/10962247.2017.1280560.
- [67] K. C. Bedin *et al.*, “Porosity enhancement of spherical activated carbon: Influence and optimization of hydrothermal synthesis conditions using response surface methodology”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, núm. 1, pp. 991–999, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2017.12.069.
- [68] A. Kumar y H. M. Jena, “Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>”, *Results Phys.*, vol. 6, pp. 651–658, 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.09.012.
- [69] Gao, Q., Demarconnay, L., Raymundo-Piñero, E., & Béguin, F. (2012). Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9611-9617.
- [70] Martínez-Casillas, D. C., Mascorro-Gutiérrez, I., Arreola-Ramos, C. E., Villafán-Vidales, H. I., Arancibia-Bulnes, C. A., Ramos-Sánchez, V. H., & Cuentas-Gallegos, A. K. (2019). A sustainable approach to produce activated carbons from pecan nutshell waste for environmentally friendly supercapacitors. *Carbon*, 148, 403-412.
-