



INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

Optimización de la síntesis de carbón activado proveniente de desechos de café
mediante agentes químicos activantes para su implementación en
supercapacitores

Presentación de tesis por

Vander Joel Martínez Martínez

Para la obtención de grado en

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director y Codirector de tesis

Dr. Román López Sandoval

Dr. Juan Alberto Ríos González

San Luis Potosi, S.L.P., 19 de septiembre de 2026



Constancia de aprobación de tesis

La tesis “**Optimización en la impregnación del agente activante generador de micro y mesoporosidad sobre el carbón activado proveniente de biomasa para su implementación en supercapacitores**” presentada para obtener el grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue realizada por **Vander Joel Martínez Martínez** y aprobada en día 01 de octubre de 2026 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval

Director de tesis

Dr. Juan Alberto Ríos González

Codirector de tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa

Miembro del comité tutorial

Dr. Eduardo Tovar Martínez

Miembro del comité tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Dispositivos de Almacenamiento y Generación de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval y el Dr. Juan Alberto Ríos González.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica por parte del SECIHTI (No. CVU: 1323386), a la infraestructura proporcionada por parte del Laboratorio Nacional de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dedicatorias

Este trabajo esta principalmente dedicado a mi familia, quienes me apoyaron activamente y en todo momento a lo largo de este camino. Mi madre Juana Auxilio Martínez Duron, mi hermana Yohana Polet Martínez Martinez y a mis dos sobrinas, por su cariño y palabras de aliento.

A mis compañeros y amigos tanto generacionales como de laboratorio por su atención, paciencia y respaldo, en especial a Juan Alberto, Shane Pérez, Elijio Eustacio, por su apoyo constante e incondicional.

Por último, a mis amigos y personas las cuales me brindaron su atención a lo largo del camino, Oswaldo Velasco, Lizbeth Lozano, Gabriel Gallegos.

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. Román López Sandoval y el Dr. Juan Alberto Ríos González por la constante atención, orientación, disposición y paciencia para resolver las dudas a lo largo de esta investigación científica.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto por su aporte en la obtención de los difractogramas y espectros Raman.

Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez, por su aporte y observaciones en la obtención de las imágenes SEM.

Al Dr. Vicente Rodríguez González por su aporte y disposición en el equipo para la obtención de propiedades texturales mediante fisisorción de N₂.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de las instalaciones, junto a la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada No. 1323386

Contenido

1	Introducción.....	- 1 -
1.1	Carbón activado	- 1 -
1.1.1	Propiedades del carbón activado.....	- 1 -
1.1.2	Síntesis de carbón activado	- 3 -
1.2	Supercapacitores	- 9 -
1.2.1	Principio y mecanismos de almacenamiento de energía en SCs ..	- 10 -
1.3	Técnicas de caracterización.....	- 17 -
1.3.1	Análisis morfológico y elemental.....	- 17 -
1.3.2	Análisis estructural.....	- 19 -
1.3.3	Análisis de desorden atómico	- 20 -
1.3.4	Análisis textural.....	- 22 -
1.3.5	Análisis electroquímico	- 26 -
2	Metodología experimental	- 31 -
2.1	Síntesis de carbón activado	- 31 -
2.1.1	Material precursor	- 32 -
2.1.2	Impregnación química y activación térmica	- 33 -
2.2	Medición y montaje de los electrodos	- 36 -
3	Resultados y discusión.....	- 38 -
3.1	MEB	- 38 -
3.2	DRX	- 44 -
3.3	Raman	- 47 -
3.4	Fisisorción de gases (N ₂)	- 49 -
3.5	Desepeño electroquímica	- 51 -
	Conclusión.....	- 65 -
	Referencias	- 67 -

Lista de tablas

Tabla 1. Nomenclaturas y concentraciones de CA con precursor carbonoso....	- 35 -
Tabla 2. Nomenclaturas y concentraciones de CA con precursor organosolv. ...	- 35 -
Tabla 3. Caracterizaciones realizadas sobre las muestras.....	- 38 -
Tabla 4. Elementos presentes mediante EDS de los materiales carbonosos....	- 44 -
Tabla 5. Desorden estructural de las muestras con base al área de la banda D y G.	- 49 -
Tabla 6. Valores de C_g , E_d y P_d de las muestras a-s, a-d1 y o-s en dos electrodos (Swagelok)	- 60 -
Tabla 7. C_g 's de CV de las muestras a diferentes velocidades de barrido.	- 58 -
Tabla 8. Contribuciones porcentuales en cuanto a la C_g de los materiales a diferentes velocidades de barrido.	- 59 -
Tabla 9. C_g 's de GCD de las muestras a diferentes cargas energéticas	- 60 -
Tabla 10. ESR de las muestras en corrientes específicas puntuales.	- 64 -
Tabla 11. Contribución de serie equivalente desglosada de o-s, a-s y a-d1 mediante PEIS.	- 64 -

Lista de figuras

Figura 1. Tipos de porosidad dentro de carbón activado. Tomado de [8].	- 2 -
Figura 2. Procesos de activación de la biomasa para la generación de CA.	- 5 -
Figura 3. Diagrama de Ragone. Adaptado de [24].	- 10 -
Figura 4. Esquema del principio de trabajo de un supercapacitor. Adaptado de [22].	- 11 -
Figura 5. Modelo de la doble capa eléctrica por BDM. Adaptado de [19].	- 13 -
Figura 6. Esquema de los mecanismos de almacenamiento de carga para deposición a bajo potencial (a), pseudocapasitor redox (b) y pseudocapacitancia de intercalación (c). Tomada de [25].	- 15 -
Figura 7. Interacción y respuesta del haz de electrones con la muestra. Tomado de [28].	- 18 -
Figura 8. Esquema de la difracción de rayos X en los planos cristalinos. Tomado de [30].	- 20 -
Figura 9. Clasificación de isothermas en fisisorción. Tomado de [39].	- 24 -
Figura 10. Clasificación de ciclos de histéresis. Tomado de [40].	- 25 -
Figura 11. Curvas CV de un comportamiento EDLC ideal (a) y un comportamiento pseudocapacitivo (b). Tomado de [25].	- 27 -
Figura 12. Curvas GCD de un comportamiento EDLC ideal (a) y un comportamiento pseudocapacitivo (b). Tomado de [25].	- 29 -
Figura 13. Diagrama de Nyquist típico en supercapacitores [42].	- 30 -
Figura 14. Esquema de metodología en activación simple y dual.	- 31 -
Figura 15. MEB correspondientes a la muestra carbonizadas a (a1, a2 y a3), b (b1, b2 y b3) y c (c1, c2 y c3).	- 40 -
Figura 16. MEB de las muestras a-s (a), b-s (b) y c-s (c), por SE.	- 41 -

Figura 17. Figura 3.MEB de las muestras a-d05 (a1), a-d1 (a2), a-d2 (a3), b-d05L (b1), b-d1 (b2), b-d2 (b3) y c-d1 (c1) por SE.	- 42 -
Figura 18. MEB de las muestras o-s (a) y o-d (b) por SE.....	- 43 -
Figura 19. DRX de las muestras por activación simple (a, d) como duales (b, c, d).- 45 -	
Figura 20. Espectrofotometría Raman de la muestra (a) precursor de carbón a, (b) activación simple a-s, (c) activación dual a-d1 y (d) organosolv simple o-s.	- 48 -
Figura 21. Isotermas de la muestra a-s (a), a-d1 (b), o-s (c), y distribución de poros de la muestra a-s (d), a-d1 (e), o-s (f).	- 51 -
Figura 22. C_g en función de la velocidad de carga de las muestras en activación simple y precursor organosolv (a), activación dual (b) y representantes de activación (c).	- 53 -
Figura 23. CV a velocidades de barrido 5, 50 y 100 mV s^{-1} de a-s (a), a-d1 (b), o-s (c) y CV a 50 mV s^{-1} (d) de las tres muestras previas.	- 54 -
Figura 24. Gráfica de barras de porcentaje de la contribución EDLC y PC de a-s (a), a-d1 (b) y o-s (c), además de su representación CV a 50 mV s^{-1} de a-s (d), a-d1 (e) y o-s (f).	- 56 -
Figura 25. GCD de las muestras a-s, a-d1 y o-s (a) a 4 A g^{-1} con un acercamiento en la caída de voltaje de la muestra a-d1 (b).....	- 58 -
Figura 26. Retención de carga a 3500 ciclos en dos electrodos de a-s, a-d1 y o-s. - 60 -	
Figura 27. Grafica de E_d y P_d de las muestras a-s, a-d1 y o-s en dos electrodos (Swagelok).	- 61 -
Figura 28. Diagrama de Nyquist de las muestras representativas (a), muestra a-s (b), muestra a-d1 (c), y muestra o-s (d).....	- 63 -

Resumen

Este trabajo de investigación evaluó el aprovechamiento de los desechos de café como material precursor lignocelulósico para la síntesis de carbón activado (CA) destinado a electrodos en supercapacitores. Para controlar la estructura porosa y mejorar el rendimiento electroquímico, se evaluaron y compararon dos rutas para la creación del material precursor: una carbonización a 300, 400 o 500 °C, y un tratamiento hidrotermal organosolv que empleó una mezcla de etanol y agua a 180 °C. Con el precursor listo, se contrastó una estrategia de activación simple, basada únicamente en hidróxido de potasio (KOH), frente a un método de activación dual. En la biomasa carbonizada, la activación dual incorporó urea con el propósito inicial de inducir un dopaje con nitrógeno; no obstante, los análisis elementales revelaron la ausencia de este heteroátomo. Por su parte, en la ruta organosolv se combinó KOH e hidróxido de sodio (NaOH) para promover el hinchamiento estructural de la celulosa.

Las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y fisisorción de N₂. Los resultados morfológicos y estructurales indicaron que la activación dual no solo incrementó la erosión y rugosidad superficial, sino que además redujo la degradación destructiva del plano basal del grafito turbostático, gracias a la atmósfera protectora proporcionada por los subproductos gaseosos de la urea. Los análisis Raman confirmaron una elevada densidad de defectos estructurales ($A_D/A_G \geq 1.32$), coherente con la modificación microestructural observada.

En cuanto al rendimiento electroquímico, los materiales obtenidos mediante activación dual y la ruta organosolv simple (o-s) mostraron una clara ventaja frente a la activación simple. Mediante ciclovoltamperometría (CV) a 5 mV s⁻¹, se alcanzaron capacitancias específicas (C_g) superiores a 200 F g⁻¹ en un sistema de tres electrodos. En las pruebas de carga-descarga galvanostática (GCD), la muestra o-s alcanzó un valor máximo de 313 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 0.5 A g⁻¹. El análisis de desglose de carga (método de Dunn) demostró que el comportamiento

del material con precursor organosolv estuvo dominado por un mecanismo capacitivo de doble capa eléctrica (EDLC). En contraste, las variantes activadas con urea exhibieron un aporte pseudocapacitivo significativo, derivado tanto de los grupos funcionales como del incremento de defectos. Finalmente, los ensayos en celdas tipo Swagelok de dos electrodos registraron valores de C_g de 62 F g^{-1} (*a-d1*) y 58 F g^{-1} (*o-s*), logrando densidades de energía (E_d) de 6.16 y 7.83 Wh kg^{-1} a densidades de potencia (P_d) de 24676 y 20643 W kg^{-1} , respectivamente. Estos dispositivos conservaron una excelente estabilidad cíclica de hasta el 102% tras 3500 ciclos continuos, lo cual confirmó la viabilidad de los carbones activados provenientes de residuos alimenticios para el almacenamiento de energía de alto rendimiento.

Palabras clave: Carbón activado, Desechos de café, Organosolv, Activación simple y dual, Supercapacitores.

Abstract

This research work addresses the valorization of spent coffee grounds as a sustainable and low-cost lignocellulosic precursor for the optimized synthesis of activated carbon aimed at supercapacitor electrodes. With the purpose of tuning the porous structure and enhancing the electrochemical performance, two pretreatment routes are evaluated and contrasted: carbonization at different temperatures (300 °C, 400 °C y 500 °C) and a hydrothermal *organosolv* treatment route (ethanol and water at 180 °C). Likewise, a single activation strategy employing solely potassium hydroxide is compared against a dual activation method. In the carbonized biomass, dual activation incorporates urea with the initial purpose of inducing nitrogen doping; however, elemental analyses reveal the absence of this heteroatom. On the other hand, in the *organosolv* route, KOH is combined with sodium hydroxide to induce the structural swelling of cellulose.

The samples are characterized via scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy. The morphological and structural results reveal that dual activation not only substantially increases surface erosion and rugosity but also mitigates the destructive degradation of the basal plane of turbostratic graphite due to the thermal stabilization provided by the gaseous byproducts of urea. Raman analyses confirm a high density of structural defects ($A_D/A_G \geq 1.32$), which is consistent with the microstructural modification of the material.

In terms of electrochemical performance, the materials obtained through dual activation and the single *organosolv* route (o-s) exhibit a remarkable superiority compared to single activation. By means of cyclic voltammetry (CV) at 5 mV s⁻¹, gravimetric specific capacitances (C_g) exceeding 200 F g⁻¹ are achieved in a three-electrode system. In galvanostatic charge-discharge (GCD) tests, the o-s sample reaches an outstanding maximum value of 313 F g⁻¹ at a current density of 0.5 A g⁻¹. The charge breakdown analysis (Dunn's method) demonstrates that the success of the *organosolv* material lies in a dominant electric double-layer capacitive (EDLC)

mechanism, whereas the urea-activated variants exhibit a significant pseudocapacitive contribution derived from functional groups and structural defects. Finally, tests in Swagelok-type cells (two-electrode) record C_g values of 62 F g^{-1} (*a-d1*) and 58 F g^{-1} (*o-s*), reaching energy densities (E_d) of 6.16 and 7.83 Wh kg^{-1} at power densities (P_d) of 24676 and 20643 W kg^{-1} , preserving an excellent cyclic stability of up to 102% after 3500 continuous cycles, confirming the viability of these activated carbons derived from food waste for high-performance energy storage.

Keywords: Activated carbon, Spent coffee grounds, *Organosolv*, Single and dual activation, Supercapacitors.

1 Introducción

1.1 Carbón activado

Dentro de los materiales a base de carbono se encuentran los denominados alótropos y derivados como los nanotubos de carbono, grafeno, aerogeles de carbono, biocarbón, fullerenos y carbón activado, los cuales se destacan por ser materiales adsorbentes de materiales como contaminantes en fase líquida como gaseosa. En este caso, la atención se localiza en el carbón activado al ser uno de los adsorbentes más relevantes por su bajo costo y excelentes cualidades en cuanto al rendimiento de adsorción [1].

El CA puede ser sintetizado a partir de materiales orgánicos ricos en carbono, como los materiales lignocelulósicos (plantas y derivados), ganando una gran popularidad por la versatilidad en sus aplicaciones industriales, tales como la purificación de agua, el tratamiento de gases industriales, intervenciones críticas en toxicología médica y procesos de refinado en la industria alimentaria. La importancia de la biomasa lignocelulósica radica en su estructura precursora, compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina. La proporción de estos biopolímeros determina la arquitectura final del carbón; por ejemplo, materiales con alta lignina suelen generar estructuras más ricas en microporos tras la carbonización [2]. Una aplicación relativamente reciente es en el área de almacenamiento energético, donde se aplica en los dispositivos conocidos como supercapacitores a base de carbón activado [3], [4], [5].

1.1.1 Propiedades del carbón activado

1.1.1.1 Porosidad

La cualidad de adsorber moléculas y gases se debe a su intrincada estructura y porosidad (Figura 1). Esta se clasifica según la IUPAC en: microporosidad (< 2 nm), esencial para la adsorción de pequeñas moléculas y gases; mesoporosidad (2 a 50 nm), que provee acceso a moléculas más largas y sirve como vía de difusión a

través de la matriz carbonosa; y macroporosidad (> 50 nm), cuya función principal es la transferencia de masa y conexión entre canales [6]. Dependiendo de la porosidad, distribución y morfología, los CA presentan diferentes aptitudes para aplicaciones específicas, como filtros de gases o purificación de sólidos [3], [7].

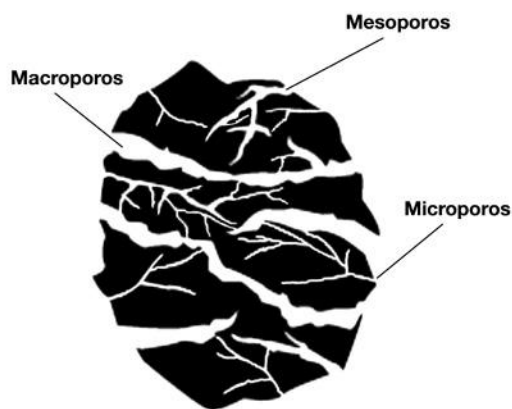


Figura 1. Tipos de porosidad dentro de carbón activado. Tomado de [8].

1.1.1.2 Área superficial

El CA cuenta con un área superficial específica (SSA) notable, que oscila entre 500 y 3000 m² g⁻¹. Este valor depende estrictamente del material precursor y del método de activación empleado [1]. Este punto es clave para las propiedades de adsorción del material; al contar con un área mayor, se dispone de una mayor cantidad de sitios activos donde las moléculas pueden adherirse. Existe una relación directamente proporcional entre la capacidad de adsorción y el área superficial específica [1], [9].

1.1.1.3 Interacción superficial

La contribución adicional de la química implica los enlaces que pueden interaccionar en la superficie del material, ya que tienen un rol determinante en las propiedades de adsorción del CA. Dicha superficie se encuentra recubierta con grupos

funcionales que facilitan la interacción con diferentes adsorbentes; estos grupos son principalmente oxigenados, como los grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), carbonilo (C=O) y fenólicos. Pueden ser introducidos durante la etapa de síntesis o en un postratamiento con el objetivo de mejorar la selectividad del CA en la adsorción de especies específicas. En supercapacitores, estos grupos funcionales no solo mejoran la humectabilidad del electrodo con el electrolito, sino que también pueden inducir reacciones redox superficiales, incrementando la capacitancia total a través de la pseudocapacitancia (PC). [9], [10].

1.1.1.4 Conductividad térmica y eléctrica

Esta cualidad es una consecuencia de las propiedades antes mencionadas y del grado de ordenamiento estructural o grafitización en el CA. La sinergia entre la porosidad, el área superficial, la química superficial y la grafitización es lo que provee al material sus propiedades de transporte electrónico y gestión térmica.

En comparación con otros materiales de su familia, como el grafeno o los nanotubos de carbono, el CA presenta una conductividad intrínseca menor debido a su naturaleza mayoritariamente amorfa. No obstante, esta cualidad se puede mejorar elevando la temperatura de carbonización para favorecer la formación de dominios grafiticos (hibridación sp^2), además de la adición de agentes activantes que promuevan este ordenamiento [9].

1.1.2 Síntesis de carbón activado

La elección del material precursor influye directamente en las propiedades finales, como el área superficial y la distribución de tamaño de poro, debido a las características intrínsecas del tejido vegetal [5]. Es fundamental emplear una metodología de activación que sea congruente con la naturaleza del precursor y la finalidad del material (Figura 2).

La implementación de residuos agrícolas ha ganado atención debido al nulo costo de obtención y su abundancia, lo que permite no solo reducir costos de producción, sino también minimizar el impacto ambiental al valorizar residuos que de otro modo contribuirían a la emisión de gases de efecto invernadero [5].

1.1.2.1 Procesos de carbonización

Es el proceso mediante el cual el precursor en la mayoría de los casos se somete a una descomposición térmica en atmósfera inerte (N_2 o Ar). Esto resulta en la eliminación de componentes no carbonosos, como los biopolímeros naturales (lignina, celulosa, grasas y almidones), los cuales se descomponen en fracciones gaseosas (CO , CO_2 , H_2) y líquidas (bioaceites), dejando un residuo sólido rico en carbono conocido como *char* (carbón por pirolisis) [5], [11]. Aunque en ciertos escenarios se opta por una carbonización en aislamiento, restringiendo el flujo descontrolado de aire, pero eliminando el uso de gas de arrastre, esta variante disminuye el rendimiento gravimétrico, aunque reduce los costos operativos asociados al consumo de gases inertes [12], [13]. El resultado es un carbón con baja área superficial y porosidad inicial. Las cualidades finales del carbón dependen de la rampa de temperatura, la temperatura final de carbonización y el tiempo de tratamiento, factores que afectan no solo la porosidad sino también el rendimiento gravimétrico y la pureza del carbón [4], [9].

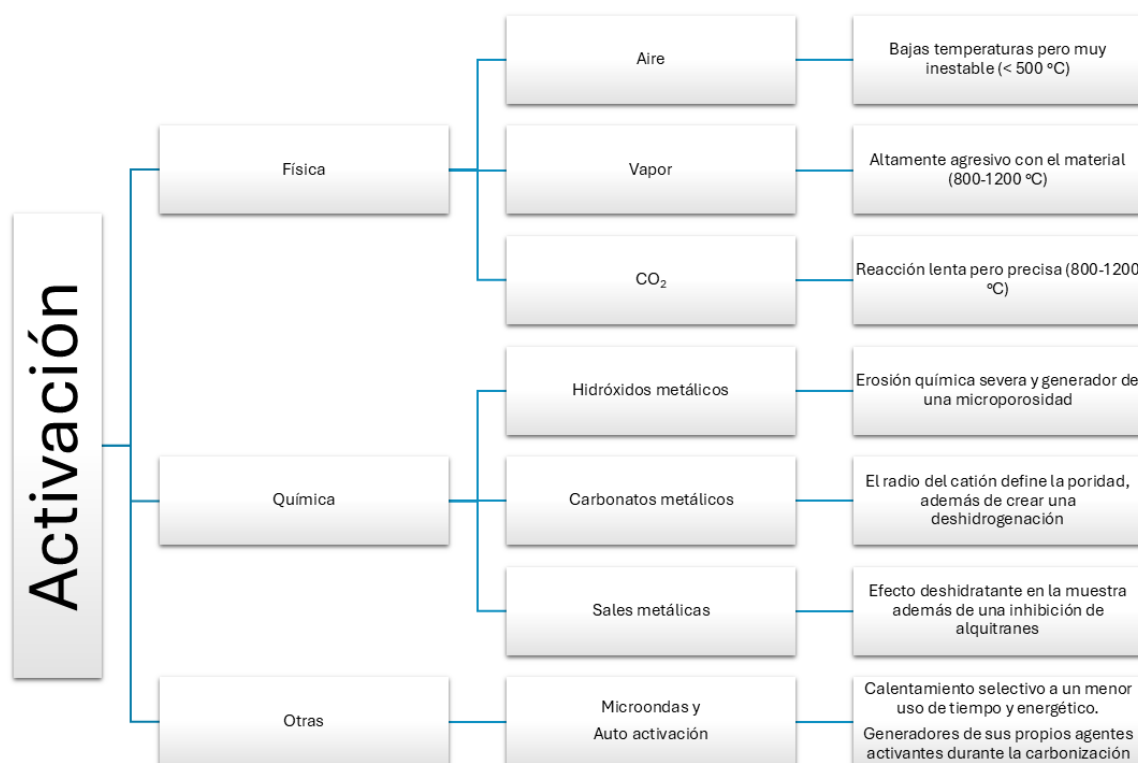


Figura 2. Procesos de activación de la biomasa para la generación de CA.

1.1.2.2 Activación física

Consiste generalmente en dos etapas. La primera es la carbonización (500 a 1000 °C) en atmósfera inerte para obtener el carbón primario. Posteriormente, se realiza la activación sometiendo el material a temperaturas de entre 700 y 1100 °C en presencia de agentes oxidantes parciales como vapor de agua (H₂O) o dióxido de carbono (CO₂) [4]. En esta fase, ocurre una gasificación controlada de los átomos de carbono más reactivos, lo que genera una red de poros y una grafitización parcial en pequeños dominios. Un mayor tiempo de activación suele favorecer el ensanchamiento de los poros existentes (transmisión de micro a mesoporos) sobre la nucleación de poros nuevos [14], [15].

1.1.2.3 Activación química

Este método es altamente empleado por permitir un mayor control en la microporosidad y requerir menores temperaturas de proceso [10]. El precursor se impregna con agentes químicos antes del tratamiento térmico. Uno de los más efectivos es el hidróxido de potasio (KOH), el cual actúa como un activador alcalino fuerte que penetra la estructura carbonosa provocando un "rompimiento" estructural que incrementa el área superficial [16]. Aunque genera un mayor impacto ambiental por los residuos químicos, investigaciones recientes proponen el uso de agentes menos agresivos como el carbonato de potasio (K_2CO_3) o silicato de potasio (K_2SiO_3), considerados activantes de fuerza media o débil [10]. La relación de impregnación (masa de activante/masa de precursor) es el parámetro crítico en la activación química. Una relación demasiado alta puede causar una sobre activación, destruyendo las paredes de los poros y reduciendo el área superficial efectiva [10].

1.1.2.3.1 Activación con hidróxidos metálicos alcalinos

La activación química mediante el empleo de hidróxidos de metales alcalinos, particularmente el KOH y NaOH, representa una de las rutas más eficaces para la síntesis de carbones con porosidad ultra-alta y áreas superficiales que pueden superar los $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [10], [16]. El mecanismo fundamental de la activación con KOH se basa en una serie de reacciones redox complejas que ocurren principalmente entre los 700 y 900 °C. Durante este proceso, el carbono es consumido por el agente activante para generar carbonato de potasio, hidrógeno y potasio metálico [17]. La formación de este potasio metálico en fase vapor es crucial, ya que los átomos de metal tienen la capacidad de intercalarse profundamente entre las láminas de grafeno que componen la estructura del precursor, provocando una expansión física de la red cristalina además de promover la generación de grupos hidroxilos en la superficie del material [18]. Una vez finalizado el tratamiento térmico, el material se somete a un proceso de lavado exhaustivo para eliminar las especies de potasio, lo que deja tras de sí una red intrincada de microporos en los espacios

previamente ocupados por el metal. Por otro lado, aunque el NaOH sigue una ruta química similar, su efectividad suele ser menor en términos de desarrollo de área superficial debido a que el radio atómico del sodio (1.9 Å) y su menor capacidad de intercalación limitan la expansión de las capas de carbono, centrando su acción principalmente en la erosión de los sitios defectuosos de la superficie [17].

1.1.2.3.2 Activación con carbonatos de metales alcalinos

El uso de carbonatos de metales alcalinos como agentes activantes ha ganado relevancia como una alternativa más segura y menos corrosiva en comparación con los hidróxidos fuertes tradicionales. La eficacia de estos compuestos está intrínsecamente ligada al radio del catión metálico presente, observándose una tendencia donde el volumen de poros y el área superficial específica aumentan conforme se incrementa en el grupo de los alcalinos, desde el litio hasta el cesio [10], [17]. En el caso específico del carbonato de potasio (K_2CO_3), el proceso de activación ocurre a través de un mecanismo de dos etapas dependiente de la temperatura. En la fase inicial, por debajo de los 500 °C, el carbonato actúa principalmente como un agente de deshidrogenación que modifica la polimerización del precursor durante la carbonización [10]. Al superar los 600 °C, se desencadena la reducción carbotérmica, donde el carbono del precursor reduce el carbonato para liberar monóxido de carbono y potasio elemental [10]. Este consumo controlado del carbono estructural, sumado a la difusión del potasio metálico, permite el desarrollo de una microporosidad altamente uniforme. Esta técnica es valorada cuando se trabaja con precursores poliméricos o biomasa, ya que permite obtener materiales con un contenido de cenizas extremadamente bajo y una estructura de poros de acuerdo a la temperatura final de tratamiento [10], [17].

1.1.2.3.3 Activación con Sales Metálicas

Entre los procedimientos clásicos de producción industrial de carbón activado, la activación con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) mantiene un lugar destacado, fundamentalmente por su actuación como deshidratante. A diferencia de los

hidróxidos, este reactivo interviene sobre la descomposición pirolítica del material orgánico ya en las fases tempranas del calentamiento. Una vez impregnado el precursor, la sal funde a 283 °C y se distribuye homogéneamente; en ese estado, promueve la liberación de hidrógeno y oxígeno en forma de vapor de agua, en lugar de hidrocarburos volátiles o alquitranes. El resultado de esta deshidratación es una aromatización y condensación más efectivas del esqueleto carbonoso, lo que explica por qué el rendimiento en carbono resulta sensiblemente superior al obtenido con otros agentes químicos [10], [17].

Conforme la temperatura asciende hacia los 700 °C, el ZnCl_2 cumple una función adicional: actúa como plantilla o soporte estructural, previniendo la contracción del material durante la carbonización. La porosidad, consolidada tras la lixiviación ácida que remueve el zinc remanente, adquiere entonces un carácter predominantemente micro y mesoporoso [16], [17]. Desde el punto de vista operativo, una ventaja no menor es el menor gasto energético que exige este método, ya que las temperaturas de activación y los tiempos de residencia son más reducidos que en la activación física con vapor o CO_2 . Para ciertos sustratos, como la cascarilla de arroz, incluso se ha documentado una buena adecuación del volumen de poro para adsorber compuestos en fase líquida. Conviene añadir, por último, que superados los 950 °C, la evaporización total del ZnCl_2 abre la posibilidad de prescindir del lavado posterior, simplificando así el flujo del proceso [10], [16].

1.1.2.4 Otras activaciones

La activación por microondas utiliza el calentamiento dieléctrico volumétrico para transferir energía de manera uniforme desde el interior del precursor hacia la superficie, mejorando drásticamente la eficiencia energética. Este método permite alcanzar áreas superficiales muy altas ($\sim 2800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) en tiempos de tratamiento mucho menores que el calentamiento convencional [16]. Además, han surgido métodos de "auto activación" que aprovechan los gases de pirólisis (CO_2 , H_2O) generados por el propio precursor biomasa, actuando como agentes gasificantes

internos que desarrollan la porosidad sin necesidad de añadir agentes químicos externos, lo que representa una ruta de síntesis más sostenible y económica [10].

1.2 Supercapacitores

Los llamados supercapacitores (SCs) o capacitores electroquímicos surgen como prometedores dispositivos de almacenamiento de energía. El concepto fue propuesto y patentado por H. Becker en 1957, quien lo definió como un “capacitor electrolítico de bajo voltaje constituido por electrodos carbonosos de gran porosidad” [19], [20]. La atención ganada desde entonces se debe a las propiedades excepcionales con las que cuentan dichos dispositivos: su densidad de potencia (P_d), que llega a ser muy alta en comparación con las baterías convencionales, junto a una densidad energética (E_d) mayor que la de un capacitor convencional, como se representa en la gráfica de Ragone (Figura 3). Además, presentan un tiempo de vida útil extenso ($> 100,000$ ciclos), tiempos de carga/descarga rápidos (segundos), bajo nivel de mantenimiento, ausencia de efecto memoria y una elevada seguridad en su manipulación [21].

Dichas propiedades, que han posicionado a los SCs como una tecnología clave en el área de almacenamiento energético, se deben principalmente al material con el cual se fabrican sus electrodos. Los materiales carbonosos son los más utilizados debido a sus excelentes cualidades fisicoquímicas. Dentro de esta familia se encuentran el carbón activado, nanotubos de carbono, grafeno y carbono derivado de carburo, los cuales destacan por contar con una gran área superficial específica (SSA), una notable estabilidad mecánica y química, además de una elevada conductividad eléctrica [21], [22].

En los materiales carbonosos, la capacidad de almacenar carga o capacitancia específica (C_g) se deriva de dos contribuciones principales: 1) EDLC y 2) PC [20]. Estas contribuciones forman parte del mecanismo electroquímico, el cual es uno de los cuatro mecanismos fundamentales de almacenamiento de energía (electroquímico, mecánico, térmico y químico) [20], [23].

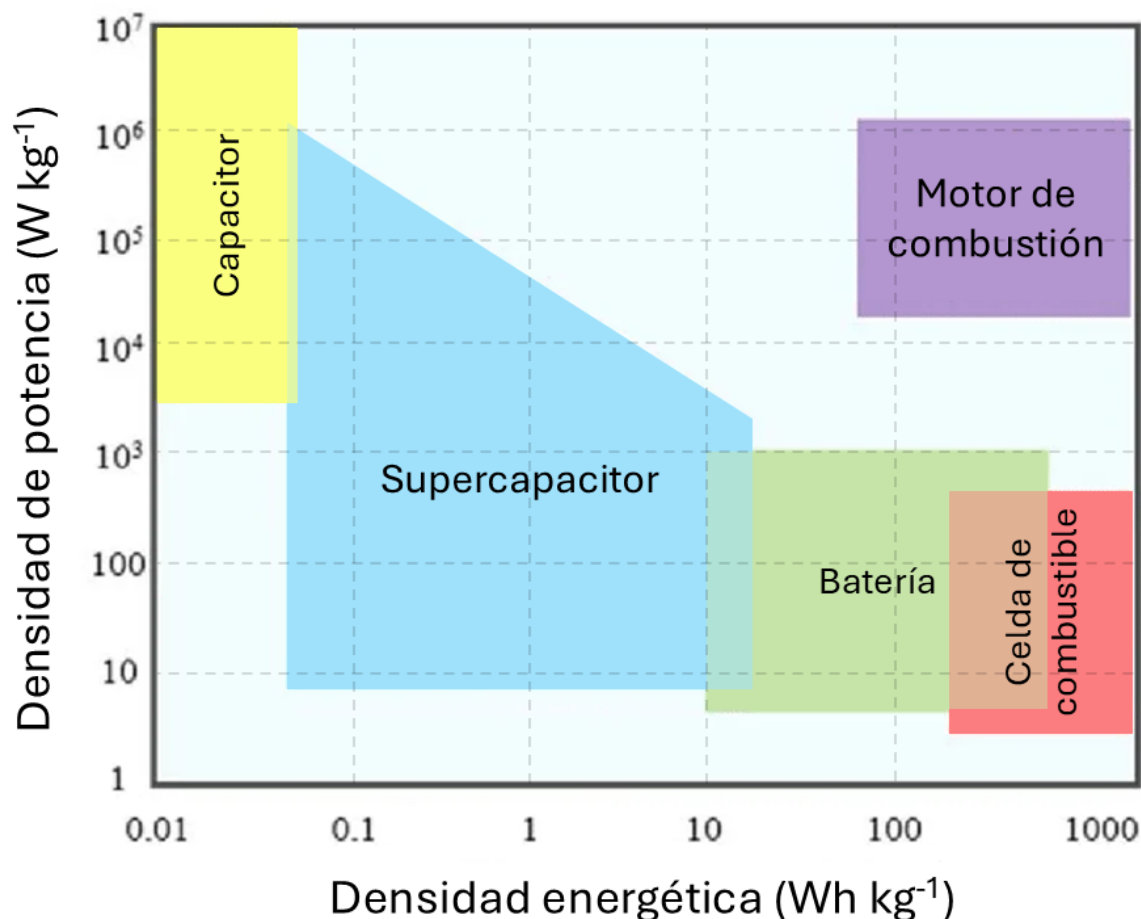


Figura 3. Diagrama de Ragone. Adaptado de [24].

1.2.1 Principio y mecanismos de almacenamiento de energía en SCs

Un supercapacitor está compuesto por varios componentes esenciales representados en la Figura 4. Estos incluyen los electrodos, el electrolito, el separador y los colectores de corriente. Los electrodos deben estar aislados físicamente uno de otro mediante un separador, el cual debe ser poroso para permitir el flujo iónico, y ser un aislante eléctrico para evitar un cortocircuito en el dispositivo. Sumado a esto, el electrolito permea toda la estructura permitiendo a los iones que forman la doble capa eléctrica. Finalmente, los colectores de corriente, comúnmente a partir de sustratos metálicos altamente conductores, se acoplan

firmemente a los electrodos con el objetivo de recolectar y transferir eficientemente el flujo de electrones hacia el circuito externo, requiriendo además una alta resistencia a la corrosión galvánica frente al medio electrolítico [25].

Existen tres tipos principales de supercapacitores, clasificados según su respectivo mecanismo de almacenamiento de energía: los de doble capa eléctrica, los pseudocapacitores y los sistemas híbridos [21], [25].

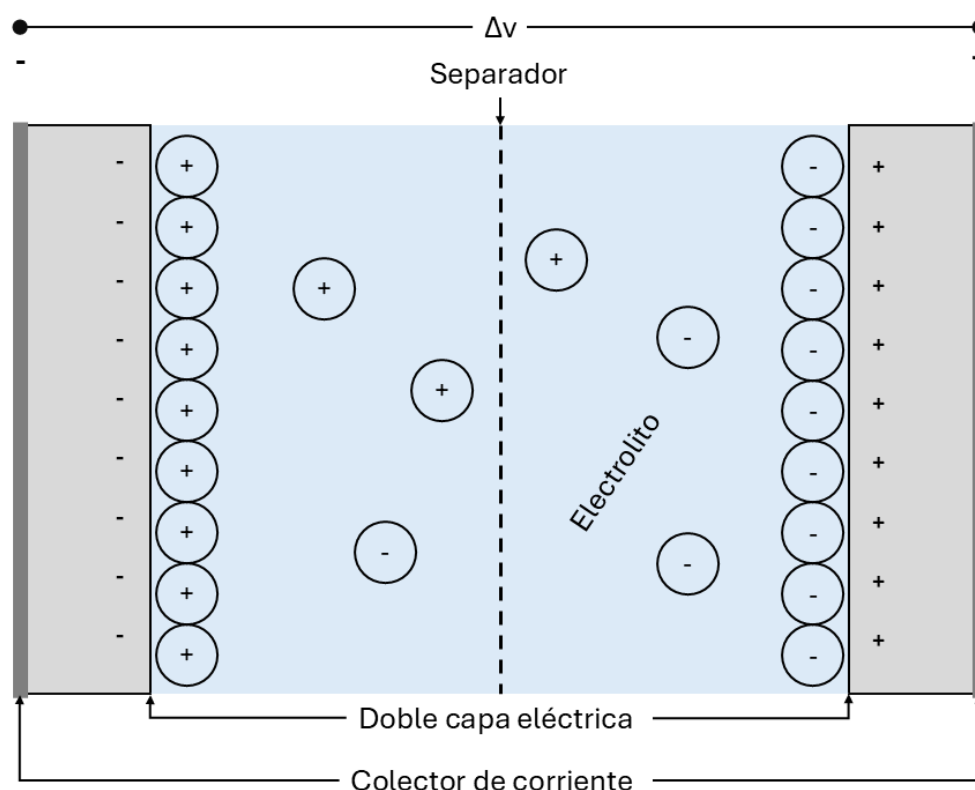


Figura 4. Esquema del principio de trabajo de un supercapacitor. Adaptado de [22].

1.2.1.1 Capacitor electroquímico de doble capa

Los capacitores electroquímicos de doble capa funcionan mediante la adsorción electrostática reversible de los iones del electrolito sobre la superficie del electrodo. Este es un proceso no faradaico, lo cual indica que no existe un cambio químico o transferencia de electrones que rompa enlaces en el material [19]. Los EDLCs

reportan generalmente una C_g de entre 100 a 300 Fg^{-1} , con densidades energéticas de entre 5 a 30 Wh kg^{-1} [21], [26].

El proceso de carga ocurre mediante la migración y adsorción de los aniones del electrolito sobre la superficie del electrodo positivo (cátodo durante la descarga), mientras que los cationes se adsorben en la superficie del electrodo negativo (ánodo). Esta separación de cargas está determinada por el tamaño de los iones y la distancia de la capa de iones al plano de Helmholtz sobre la superficie del electrodo. Debido a que esta distancia es nanométrica, la capacitancia resultante es varios órdenes de magnitud mayor a la de un capacitor convencional de placas paralelas [19], [20].

La comprensión de la interfaz electrodo/electrolito ha evolucionado desde concepciones fundamentales hasta modelos de alta complejidad que consideran la naturaleza física de la región interfacial. Inicialmente, el modelo de Helmholtz describió la interfaz de manera análoga a un capacitor de placas paralelas, donde las cargas se ordenan de forma rígida en ambos lados; sin embargo, esta aproximación presentaba limitaciones al ignorar las interacciones más allá de la primera capa adsorbida y la dependencia de la concentración del electrolito [19]. Un paso adelante lo dieron Gouy y Chapman, quienes propusieron una capa difusa cuyo espesor no es fijo, sino que depende del potencial y de la movilidad iónica. El modelo, sin embargo, simplificaba en exceso la naturaleza iónica al considerar los iones como cargas puntuales [20]. Stern subsanó esta carencia al fusionar ambos enfoques: definió una capa compacta inmediata al electrodo y, a continuación, una zona difusa que se extiende hacia la disolución [20]. Grahame, sobre esa estructura, afinaría más tarde el concepto al diferenciar el plano interno (IHP) del externo (OHP), atendiendo a la adsorción específica y a la pérdida de solvatación de las especies iónicas [20]. Actualmente, el modelo de Bockris, Devanathan y Muller (BDM) es el más aceptado para describir sistemas de alta potencia como los supercondensadores de doble capa eléctrica, ya que integra el papel crítico del solvente y la orientación de sus dipolos en la superficie interfacial [19], [20]. En este esquema, el IHP comprende a los iones solvatados en contacto directo con el electrodo,

seguido del OHP con iones solvatados atraídos electrostáticamente y, finalmente, una capa difusa que equilibra la carga hacia el interior de la solución, determinando así la eficiencia del almacenamiento de energía en función del material (Figura 5).

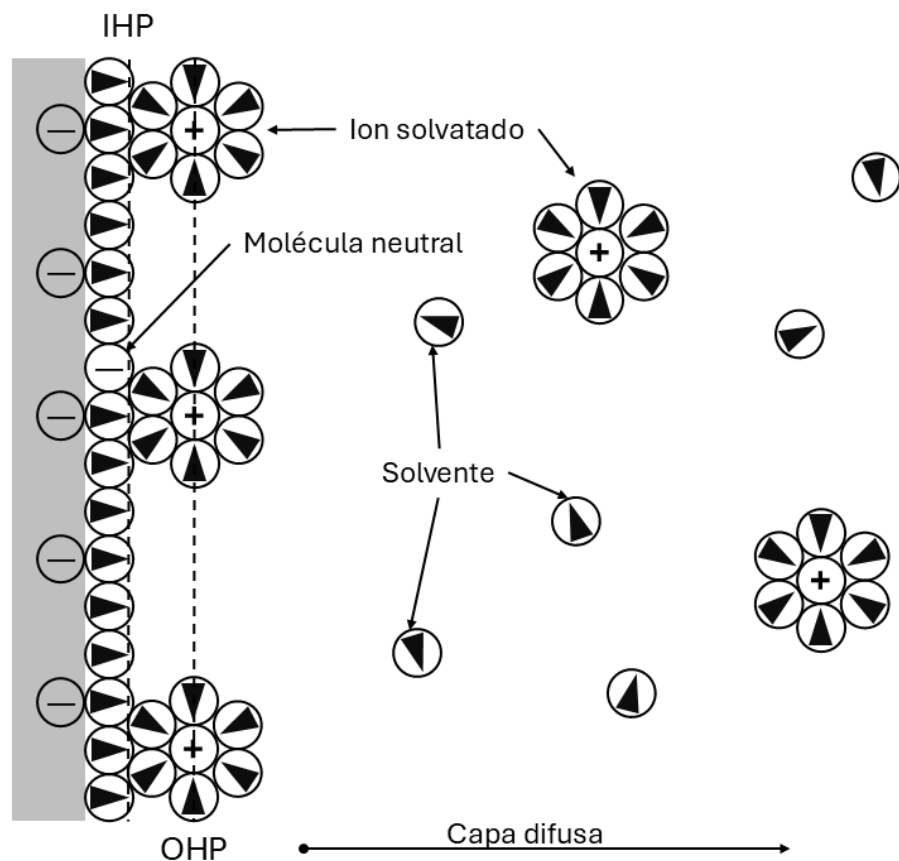


Figura 5. Modelo de la doble capa eléctrica por BDM. Adaptado de [19].

1.2.1.2 Pseudocapacitores

La pseudocapacitancia es un mecanismo de almacenamiento de energía de origen faradaico que, a diferencia de los procesos en baterías convencionales, manifiesta una respuesta electroquímica capacitiva [23]. Mientras que en un capacitor de doble capa eléctrica el almacenamiento es puramente electrostático, en la pseudocapacitancia la carga se acumula mediante reacciones redox rápidas y altamente reversibles en la superficie o cerca de ella [20], [23].

Como estableció originalmente B.E. Conway, la firma distintiva de este fenómeno es la relación lineal entre el cambio de carga (dQ) y el cambio de potencial (dV), lo que permite definir una capacitancia funcional mediante la relación:

$$C = \frac{dQ}{dV}$$

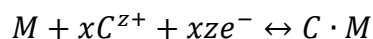
donde C es la capacitancia (F), dQ el cambio de cargas (C) y dV es el cambio de potencial (V).

1.2.1.2.1 Mecanismos de transferencia de carga

De acuerdo con la naturaleza de la interacción entre el electrodo y el electrolito, la transferencia de carga puede ocurrir por tres vías principales (Figura 6) [23], [25]:

- **Deposición a bajo potencial**

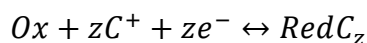
Ocurre cuando cationes metálicos en solución forman una monocapa adsorbida sobre un sustrato de distinta naturaleza, a un potencial más positivo que su potencial redox estándar. El proceso se describe como:



Donde M es el sustrato, C son los iones adsorbidos, x número de átomos adsorbidos, z es la valencia de los iones absorbidos y zx es el número de electrones transferidos. Aunque es altamente reversible, su rango de potencial restringido limita su capacidad total en dispositivos prácticos.

- **Pseudocapacitancia redox**

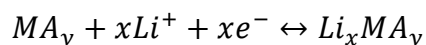
Involucra la adsorción química de iones del electrolito sobre la superficie, acoplada a una transferencia electrónica rápida. Es característica de óxidos de metales de transición y polímeros conductores. La reacción se expresa como:



Donde C es el catión electrolítico adsorbido en la superficie C^+ y z es el número de electrones transferidos. En este mecanismo, la ingeniería de la porosidad es crítica, ya que la capacitancia depende de la accesibilidad de los iones a los sitios activos superficiales. En materiales carbonosos derivados de biomasa, este efecto es provocado por los heteroátomos (oxígeno y nitrógeno) que actúan como centros redox.

- **Pseudocapacitancia de intercalación**

Se origina por la inserción rápida de cationes (Li^+ , Na^+ , H^+) en los sitios cristalográficos de materiales con estructuras abiertas o laminares, sin causar cambios estructurales permanentes:



Donde MA_y es la red anfitriona. Al no estar restringida por la difusión lenta en estado sólido, permite un almacenamiento elevado en el bulto manteniendo una respuesta de alta potencia.

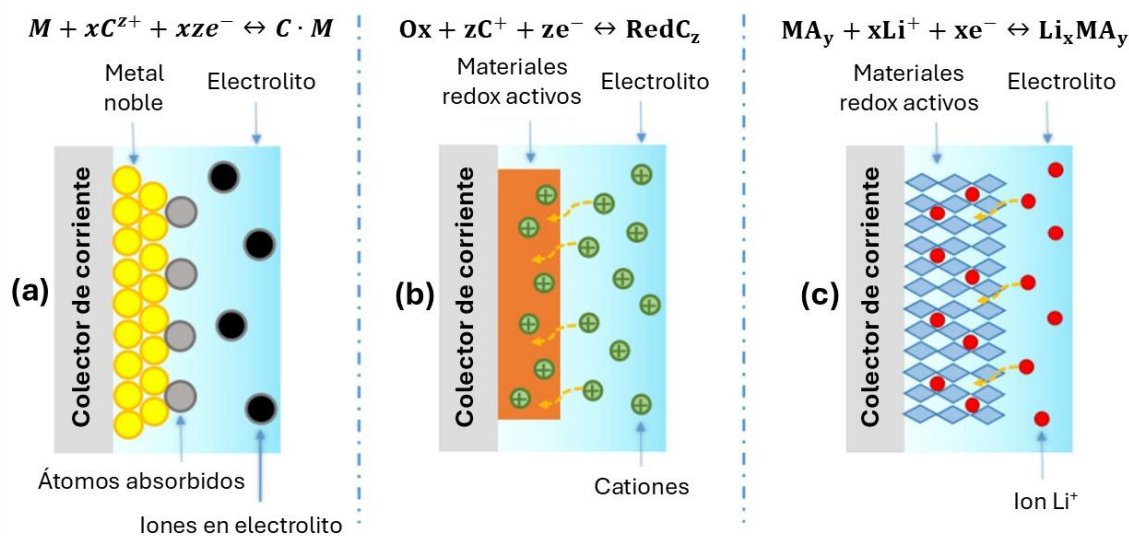


Figura 6. Esquema de los mecanismos de almacenamiento de carga para deposición a bajo potencial (a), pseudocapacitor redox (b) y pseudocapacitancia de intercalación (c). Tomada de [25].

1.2.1.3 Híbridos

El desarrollo de supercapacitores híbridos surge de la necesidad de combinar los principios de almacenamiento de los capacitores de doble capa eléctrica y las baterías en una sola celda, optimizando así la eficiencia y adaptabilidad del dispositivo. Estos sistemas emplean procesos farádicos para incrementar la densidad energética sin comprometer la densidad de potencia, aunque dicha ganancia suele conllevar una reducción en la estabilidad cíclica debido a las transformaciones químicas involucradas [21], [25]. Esta degradación se atribuye principalmente a los esfuerzos mecánicos derivados de la expansión y contracción de la red cristalina durante los ciclos de intercalación/desintercalación iónica. Estructuralmente, se distinguen tres configuraciones principales conforme a su composición de electrodos [25]:

- Electrodos compuestos

Combinan materiales carbonosos con óxidos metálicos o polímeros conductores en una matriz única. Estos electrodos son capaces de almacenar carga de forma física (doble capa) y química (redox) simultáneamente, cumpliendo ambas funciones en un solo cuerpo estructural. Esta configuración es ideal para mitigar la baja conductividad eléctrica intrínseca de muchos óxidos metálicos, utilizando el carbono como una red de soporte conductora [21], [25].

- Híbridos asimétricos

Consisten en el acoplamiento de un electrodo tipo EDLC (ánodo de carbono) con un contra-electrodo pseudocapacitivo o farádico (cátodo de óxido metálico o polímero). Esta configuración busca una sinergia donde cada electrodo aporta una ventaja específica al mecanismo de carga/descarga. Una ventaja crítica de esta asimetría es la ampliación de la ventana de potencial operativo en electrolitos acuosos, permitiendo superar el límite teórico de descomposición del agua de 1.23 V [25].

- Híbridos tipo baterías

Al igual que los sistemas asimétricos, utilizan dos materiales distintos, pero con la particularidad de emplear un electrodo de material de batería frente a uno de carbono, es decir, del tipo EDLC. Esta variante mejora notablemente la capacitancia al permitir el almacenamiento en el bulto (bulk) del material y no limitarse únicamente a los fenómenos superficiales. A diferencia de la pseudocapacitancia, este mecanismo está limitado por la difusión iónica en la fase sólida, lo que resulta en una firma electroquímica con picos de oxidación/reducción bien definidos en lugar de un perfil rectangular [23], [25].

1.3 Técnicas de caracterización

Para este estudio, la caracterización del carbón activado se orientó a verificar la optimización de su micro y mesoporosidad en función de su desempeño como electrodo. La morfología superficial y la composición elemental semicuantitativa se determinaron mediante MEB-EDS, mientras que el ordenamiento estructural y la cristalinidad se evaluaron con DRX. La espectroscopía Raman, por su parte, permitió estimar la densidad de defectos en la red carbonosa; la fisisorción de N₂, en paralelo, proporcionó la base cuantitativa para definir la arquitectura porosa. Por último, las pruebas electroquímicas sirvieron para establecer la relación directa entre las propiedades texturales ajustadas y la capacidad de almacenamiento de carga del material.

1.3.1 Análisis morfológico y elemental

La microscopía electrónica de barrido es una técnica fundamental empleada para caracterizar la morfología superficial de los materiales en escalas que abarcan desde el nivel micrométrico hasta el nanométrico. Esto se logra mediante un haz de electrones altamente concentrado que, al impactar la muestra, interactúa con la materia generando señales procesadas para obtener imágenes de alta resolución e información sobre la composición atómica superficial (Figura 7) [27]. En este trabajo, el análisis morfológico se llevó a cabo utilizando un microscopio Quanta 250 de la

marca FEI, operando con una intensidad del haz de electrones fijada en 20 kV para garantizar una penetración óptima y una resolución detallada de la estructura rugosa del carbón.

La interacción entre el haz electrónico y la muestra produce la emisión de diversas señales (electrones y fotones), siendo los electrones secundarios (SE), los retrodispersados (BSE) y los rayos X (EDX) característicos las más utilizadas en esta técnica. Específicamente, la información química se obtiene mediante la detección de rayos X a través de un Espectrómetro de Energía Dispersiva integrado en el sistema.

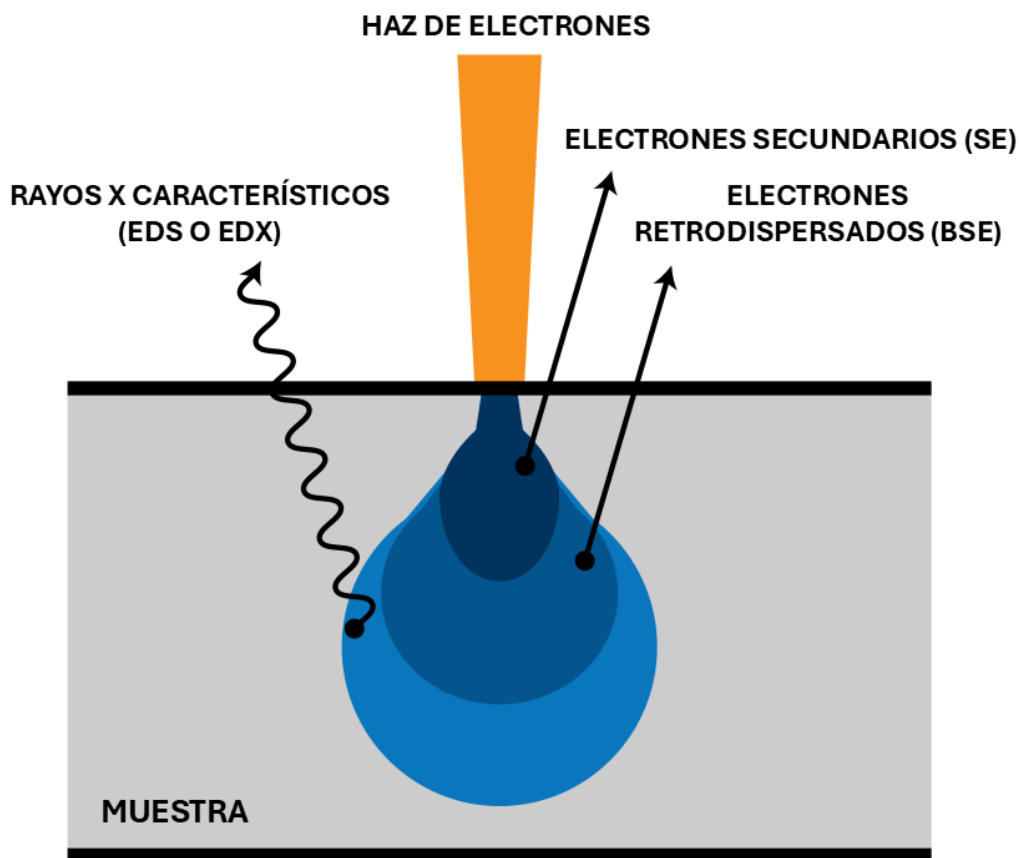


Figura 7. Interacción y respuesta del haz de electrones con la muestra. Tomado de [28].

Para garantizar el funcionamiento óptimo del MEB, se deben cumplir ciertos requisitos experimentales. Bajo condiciones convencionales, la cámara debe operar

en alto vacío y la muestra debe estar seca, no magnética y poseer conductividad eléctrica. No obstante, existen protocolos para analizar materiales que no cumplen estas características, tales como el uso de recubrimientos conductores (sputtering) para muestras aislantes, encapsulamiento con resina para muestras magnéticas o el modo de bajo vacío para materiales orgánicos con humedad residual [27], [29].

1.3.2 Análisis estructural

Otra técnica analítica fundamental en este estudio fue la difracción de rayos X, empleada para caracterizar la estructura interna de los materiales obtenidos. Esta herramienta es clave para identificar la presencia de fases cristalinas y, especialmente en materiales carbonosos, el grado de ordenamiento estructural o desorden.

El principio de esta técnica puede ejemplificarse considerando un haz de rayos X con una longitud de onda λ , el cual incide con un ángulo θ sobre un material difractante que posee un orden de difracción n y un conjunto de planos cristalinos con un espaciado d (Figura 8). Al interactuar con este ordenamiento periódico de los átomos, el haz se difracta elásticamente generando patrones de interferencia constructiva que cumplen con la Ley de Bragg [27], [30].

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

En este trabajo, las mediciones se realizaron en un difractómetro SmartLab de la marca Rigaku, equipado con un ánodo de cobre (Cu) como fuente de radiación ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Para la captura de los patrones con alta precisión se utilizó un detector de estado sólido D/teX Ultra. El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente, empleando un tamaño de paso de 0.01° en un rango angular 2θ de 5° a 60° . Este rango es estratégico para materiales carbonosos, ya que permite identificar con claridad las reflexiones características de los planos (002) y (100) asociados a estructuras gráficas [31], [32].

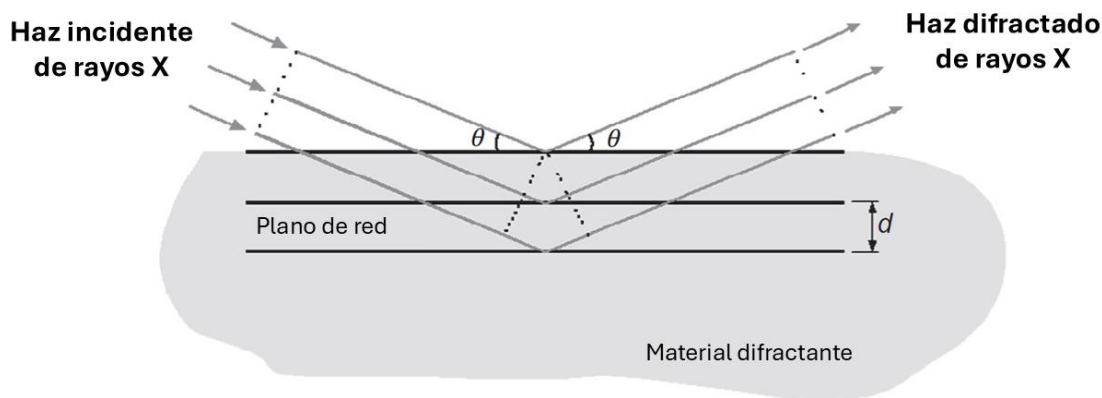


Figura 8. Esquema de la difracción de rayos X en los planos cristalinos. Tomado de [30].

1.3.3 Análisis de desorden atómico

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización no destructiva de alta sensibilidad, fundamental para analizar la estructura vibracional y el grado de ordenamiento molecular en materiales carbonosos. A diferencia de la difracción de rayos X, que evalúa el orden de largo alcance, la técnica Raman es extremadamente sensible a las variaciones en los enlaces químicos y a la simetría estructural a escala local, permitiendo diferenciar con precisión entre estructuras amorfas, gráficas y funcionalizadas [30], [33].

El principio físico de esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión inelástica que ocurre cuando un haz de luz monocromática incide sobre la muestra. El intercambio de energía entre los fotones y las vibraciones de la red genera un desplazamiento Raman, cuya señal resultante actúa como una "huella dactilar" de la organización atómica. En este estudio, las mediciones se realizaron en un sistema InVía de la marca Renishaw acoplado a un microscopio y equipado con un láser de 532 nm con una resolución de 4 cm^{-1} , empleando el 5% de la potencia del haz para prevenir la degradación térmica y se realizaron barridos desde 800 a 2000 cm^{-1} . En los carbones activados derivados de biomasa, el espectro de primer orden se caracteriza por una compleja superposición de bandas en la región de 1000 a 1800,

las cuales requieren de un proceso de deconvolución para su análisis cuantitativo [34].

En este estudio, el análisis no se limitó a la intensidad máxima de las señales, sino que se enfocó en el cálculo de las áreas integradas (A_D y A_G), ya que estas proporcionan una representación más fiel del desorden estructural en materiales altamente porosos [35]. Las contribuciones principales identificadas mediante la deconvolución del espectro son:

- Región gráfica (Banda G): Se origina por las vibraciones de estiramiento de los enlaces en el plano (modo E_{2g}) de las redes hexagonales situada aproximadamente en 1580 cm^{-1} . Representa la integridad de los dominios gráficos remanentes en el material.
- Región del desorden (Bandas D): Esta región se descompone en varias señales críticas mediante un proceso de deconvolución. La banda D_1 ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) se vincula directamente a la presencia de defectos, vacancias y bordes de los planos cristalográficos (modo A_{1g}), mientras que la banda D_2 ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) se asocia a defectos presentes en la superficie de las láminas de grafeno y suele manifestarse como un hombro de la banda G [34]. Por su parte, la banda D_3 ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) indica la presencia de carbono amorfo que actúa como nexo entre los pequeños cristales [36]. Finalmente, la banda D_4 ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) es particularmente relevante en este trabajo, ya que su ensanchamiento suele asociarse a la distorsión de la red por la presencia de heteroátomos [37].

La relación de áreas totales A_D/A_G se empleó como el parámetro principal para cuantificar la densidad de defectos y estimar el tamaño de los dominios cristalinos (L_c). Una relación de áreas elevada ($A_D/A_G > 1$) es indicativa de una estructura con una alta densidad de sitios activos y porosidad desarrollada.

1.3.4 Análisis textural

La fisisorción de gases cumple con la función de la determinación cuantitativa en la porosidad y el área superficial en una muestra sólida. Este proceso se fundamenta en la adsorción física de moléculas de un gas inerte (N_2 a 77 °K) sobre la superficie del material mediante fuerzas débiles como de Van der Waals. El resultado de este análisis es la isoterma de adsorción-desorción, una función que correlaciona el volumen de gas adsorbido con la presión relativa (P/P_0), permitiendo deducir la morfología y energía superficial del adsorbente [38], [39].

De acuerdo con el estándar de la IUPAC, las isothermas se clasifican en seis tipos fundamentales (Figura 9). La forma de estas curvas no solo depende del tamaño de los poros, sino de la intensidad de la interacción entre el gas y la superficie del material [39], [40]:

- Tipo I (Microporosa): Presenta un incremento pronunciado a presiones relativas muy bajas ($P/P_0 < 0.1$), lo que indica que la porosidad dominante es de dimensiones moleculares (< 2 nm). El proceso ocurre mediante un mecanismo de llenado primario de microporos por superposición de potenciales de pared.
- Tipo II y Tipo III (Macroporosas o No Porosas):
 - Tipo II: Ocurre cuando existe una fuerte afinidad entre el adsorbato y la superficie. Presenta un "punto B" (rodilla) claro que indica la finalización de la formación de la monocapa antes de la transición a la adsorción en multicapas.
 - Tipo III: Aparece cuando la interacción adsorbato-superficie es débil. La curva es convexa respecto al eje de presiones en todo el rango porque las moléculas de adsorbato prefieren interactuar entre sí (cohesión) antes que adherirse a la superficie del sólido.

- Tipo IV y Tipo V (Mesoporosas):
 - Tipo IV: Es característica de materiales mesoporosos (2 a 50 nm) con fuerte afinidad adsorbato-superficie. Muestra un llenado inicial en mono/multicapas seguido de un incremento pronunciado acompañado de un ciclo de histéresis, atribuido al fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos.
 - Tipo V: Representa materiales mesoporosos con interacción adsorbato-superficie débil. Es un comportamiento poco común y refleja un llenado de poros cooperativo que solo se dispara a presiones relativas intermedias o altas.
- Tipo VI (Adsorción por Pasos): Es indicativa de una superficie extremadamente uniforme y no porosa (como el grafito pirolítico altamente orientado), donde cada escalón representa la formación sucesiva de capas moleculares completas.

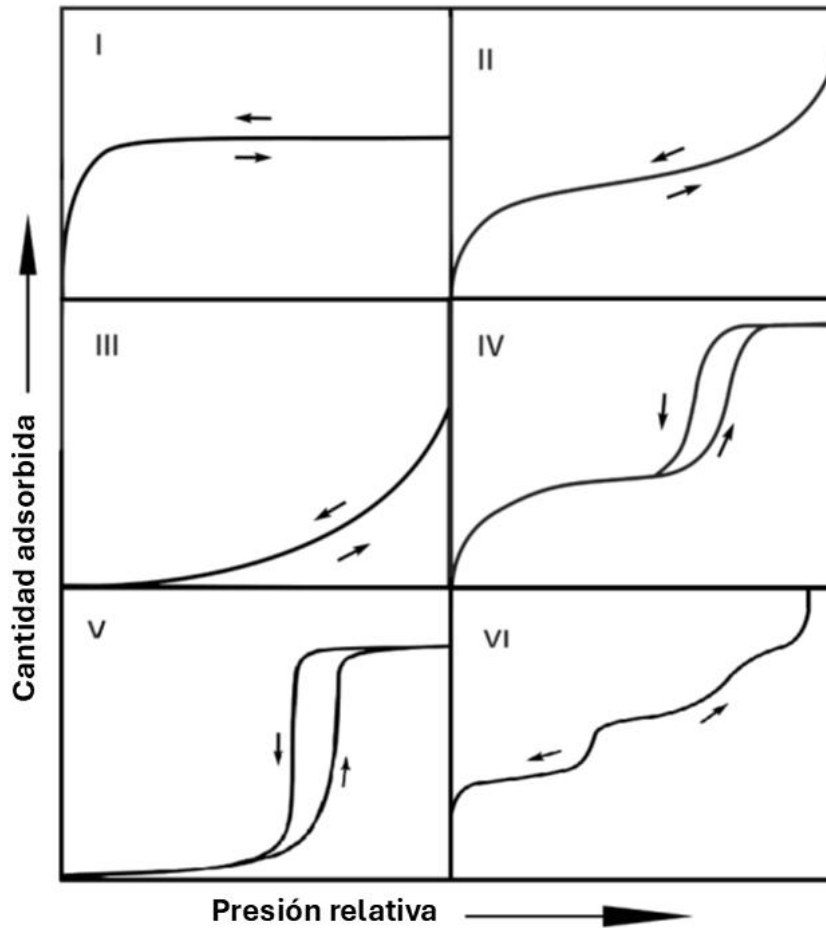


Figura 9. Clasificación de isothermas en fisiorción. Tomado de [39].

La histéresis ocurre cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción, revelando la conectividad y geometría del sistema poroso. Dependiendo del comportamiento del nitrógeno al ser evacuado de la red carbonosa, los ciclos se clasifican en seis característicos grupos, como se describirá a continuación además de su representación en la Figura 10 [40]:

- Tipo H1: Presenta ramas casi verticales y paralelas. Es típico de poros cilíndricos uniformes y distribuciones de tamaño muy estrechas, como en sílices ordenadas.

- Tipo H2: Asociado a estructuras complejas con efectos de red. El subgrupo H2(a) indica bloqueo de poros por cuellos estrechos o cavitación (caída abrupta), mientras que el H2(b) sugiere una distribución de tamaños de cuello mucho más amplia.
- Tipo H3: No presenta plataforma de saturación cerca de $P/P_0 \approx 1$. Es característico de poros en forma de hendidura (slit-shaped) formados por agregados de partículas en placas, común en materiales laminares.
- Tipo H4: Combina la firma de la microporosidad ($P/P_0 < 0.1$) con poros en forma de hendidura a presiones altas. Es el lazo clásico de los carbones activados que poseen una estructura jerárquica de micro y mesoporos.
- Tipo H5: Ciclo poco frecuente asociado a una combinación de poros abiertos y parcialmente bloqueados (taponados).

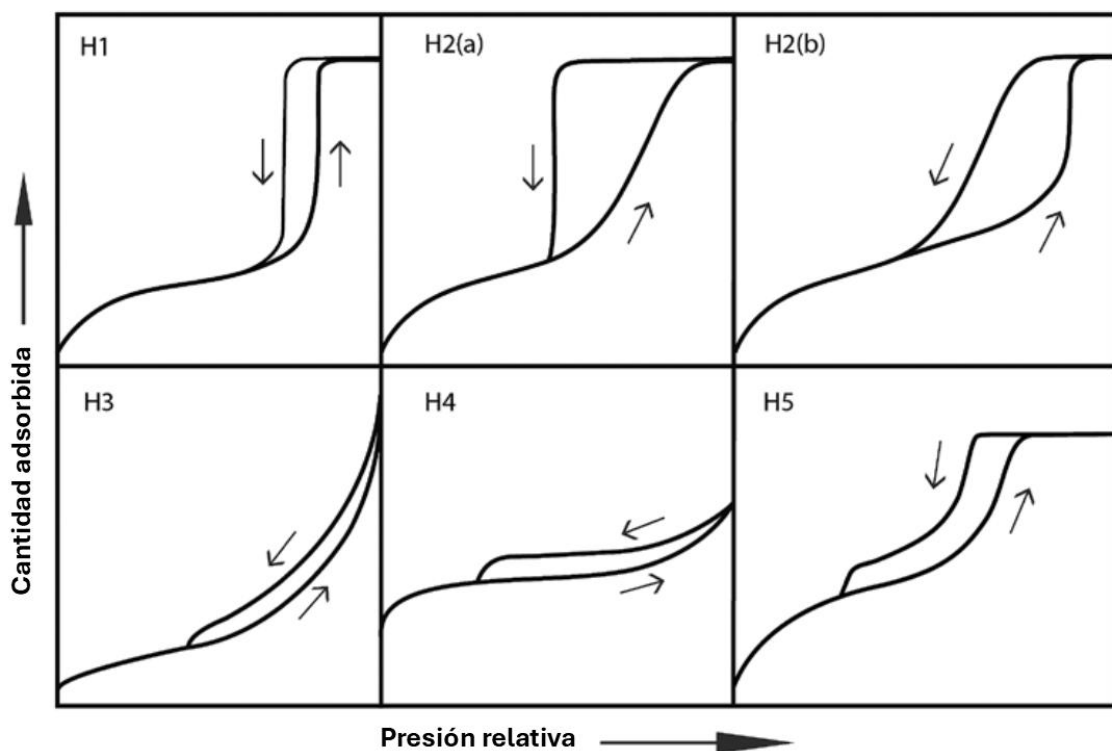


Figura 10. Clasificación de ciclos de histéresis. Tomado de [40].

Para transformar las isothermas en datos físicos comparables, se aplican diversos modelos de razonamiento matemático [39], [40]:

- Modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): Se utiliza para deducir el área superficial específica (S_{BET}). Su razonamiento se basa en la formación de una monocapa estadística y es aplicable principalmente a isothermas con fuerte afinidad (Tipos I, II y IV).
- Modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH): Empleado para calcular la distribución de tamaño de poro en el rango de los mesoporos mediante el análisis de la curva de desorción.
- Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): Representa el enfoque más avanzado, ya que utiliza mecánica estadística para modelar el comportamiento del gas a nivel atómico. Proporciona una distribución de tamaño de poro (PSD) unificada y precisa para materiales que combinan micro y mesoporosidad.

1.3.5 Análisis electroquímico

La caracterización electroquímica permite evaluar de manera integral el desempeño de un material como electrodo en sistemas de almacenamiento de energía, siendo fundamental para determinar su capacidad de almacenamiento, la cinética de transporte iónico y las resistencias internas del sistema [20]. Para la realización de estas pruebas se emplearon potenciostatos/galvanostatos de la marca Admiral Instruments: específicamente, el modelo Squidstat Solo (corriente máxima de 0.1 A) para caracterizaciones estándar y el Squidstat Plus (corriente máxima de 1 A) para aquellas que requerían una mayor capacidad operativa, ambos con una ventana de voltaje de 10 V. Dicha instrumentación permite una comprensión profunda de la interfaz electrodo/electrolito a través de las siguientes técnicas [20], [41]:

- Ciclovoltamperometría

Esta técnica consiste en aplicar un barrido de potencial lineal entre dos valores límite mientras se mide la respuesta de corriente resultante. A partir de la forma de la curva obtenida y el cálculo de la corriente en función de la velocidad de barrido, es posible distinguir los mecanismos de almacenamiento de carga: procesos controlados por difusión (faradaicos), procesos capacitivos de superficie (doble capa eléctrica) y pseudocapacitancia [20], [21]. En un supercapacitor ideal, el comportamiento electroquímico se manifiesta como un perfil rectangular donde la corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido (Figura 11 a), por el contrario, la desviación hacia perfiles con picos definidos revela la presencia de procesos faradaicos cuya cinética puede estar limitada por la difusión iónica en el material (Figura 11 b) [25].

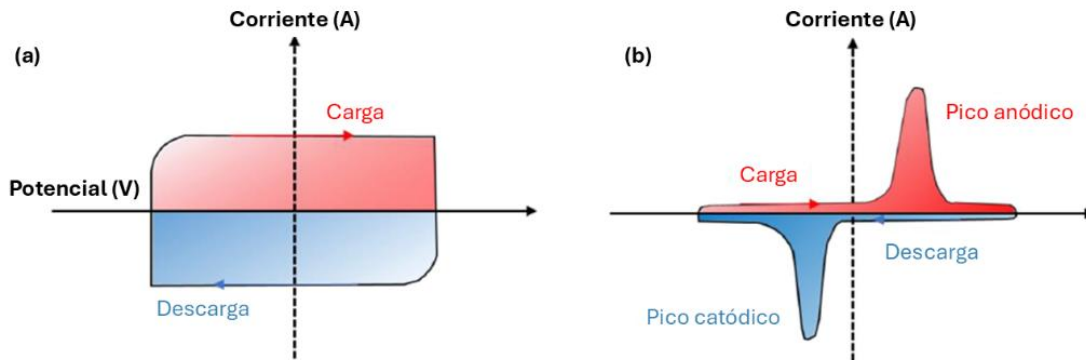


Figura 11. Curvas CV de un comportamiento EDLC ideal (a) y un comportamiento pseudocapacitivo (b). Tomado de [25].

La capacitancia específica (C_g) se calcula a partir de los ciclos CV mediante la siguiente ecuación [32]:

$$C_g = \frac{1}{2m\Delta Vv} \int IdV$$

donde m es la masa del material activo (g), v la velocidad de barrido ($V\ s^{-1}$), ΔV la ventana de potencial (V) y $\int Id$ el área dentro de la curva CV. El factor 1/2 aparece debido a la simetría entre las corrientes de carga y descarga características de un capacitor de doble capa eléctrica [32], [41].

Adicionalmente, es posible distinguir entre la contribución EDLC y de la pseudocapacitancia mediante el análisis de las corrientes a diferentes velocidades de barrido. La corriente total $I(V)$ a un potencial V se puede expresar como la ecuación [41]:

$$I(V) = k_1 v + k_2 v^{\frac{1}{2}}$$

donde $k_1 v$ representa la contribución de la doble capa eléctrica (proceso limitado por superficie) y $k_2 v^{1/2}$ la contribución pseudocapacitiva (proceso limitado por difusión). Esta deconvolución permite cuantificar el origen del almacenamiento de carga en los materiales carbonosos [32].

En el contexto de los materiales carbonosos, donde el CV resulta particularmente relevante, ya que estos materiales suelen mostrar una combinación de doble capa eléctrica y cierta contribución pseudocapacitiva asociada a grupos funcionales presentes.

- Carga-descarga galvanostática

El análisis galvanostático se realizó con equipos Squidstat, aplicando una corriente constante y registrando el potencial en función del tiempo. De las curvas obtenidas se derivan tres parámetros fundamentales: la C_g , la caída óhmica o IR (resistencia interna) y la estabilidad frente a ciclos repetidos [20], tal como ilustra la Figura 12. La forma de estas curvas, además, permite distinguir el tipo de almacenamiento: un perfil triangular y lineal indica un comportamiento capacitivo ideal (Figura 12a), mientras que las desviaciones en la pendiente durante la carga y descarga revelan aportes pseudocapacitivos o faradaicos (Figura 12b), los cuales incrementan la capacidad total del sistema [25].

La C_g se determina a partir de las curvas de descarga mediante la ecuación [32]:

$$C_g = \frac{I \Delta t_{dis}}{m \Delta V_{adj}}$$

donde I es la corriente aplicada (A), Δt_{dis} el tiempo de descarga (s), y $\Delta V_{adj} = V - V_d$ es la ventana de potencial ajustada que excluye la caída óhmica (IR_{ESR}), inevitable en este tipo de mediciones y relacionada con la resistencia interna del capacitor electroquímico [32], [41].

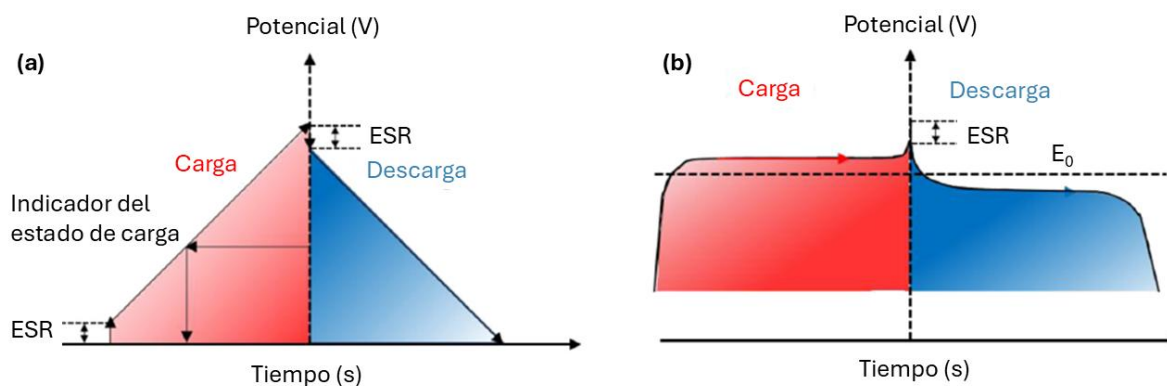


Figura 12. Curvas GCD de un comportamiento EDLC ideal (a) y un comportamiento pseudocapacitivo (b). Tomado de [25].

- Espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS)

El PEIS utiliza una señal de corriente alterna de baja amplitud (5 a 10 mV) en un amplio rango de frecuencias (100 kHz a 0.01 Hz) para desglosar las contribuciones resistivas y capacitivas del sistema. A diferencia de otros métodos de impedancia, el PEIS permite mantener el electrodo en un estado de polarización controlado, lo que es ideal para estudiar la estabilidad de la doble capa eléctrica. Mediante el ajuste de los datos experimentales a circuitos equivalentes, se obtienen parámetros cuantitativos como la resistencia del electrolito (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) modelada en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) que

da cuenta de la heterogeneidad superficial, y la resistencia de difusión (R_d) asociada al transporte de masa a bajas frecuencias, como se ilustra en la Figura 13. [21], [41].

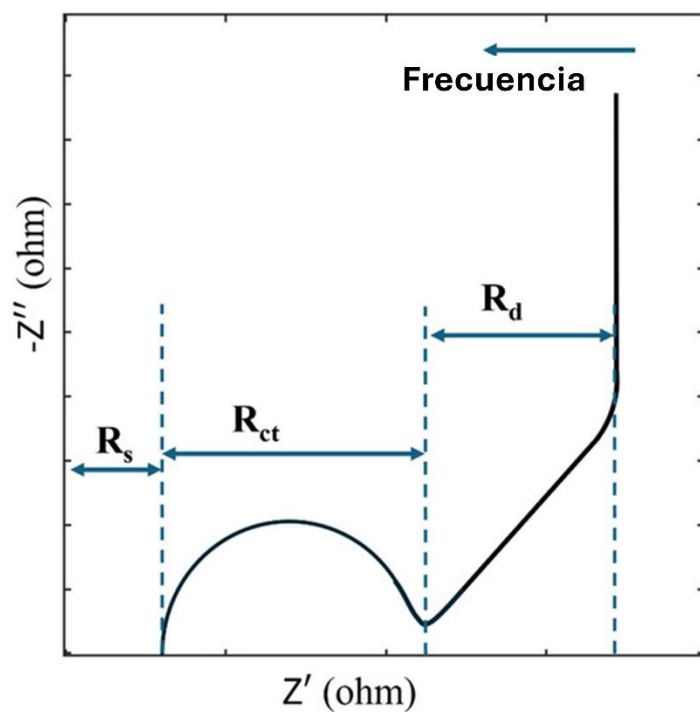


Figura 13. Diagrama de Nyquist típico en supercapacitores [42].

2 Metodología experimental

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales seguidos para la síntesis de los materiales carbonosos, cuyo flujo de trabajo se muestra en la Figura 14. Adicionalmente, se describen los protocolos de preparación de muestras y los parámetros operativos seleccionados para las técnicas de caracterización. El desglose de estas condiciones experimentales permite justificar las decisiones técnicas tomadas, asegurando la reproducibilidad y la comprensión del análisis estructural y electroquímico de los materiales obtenidos.

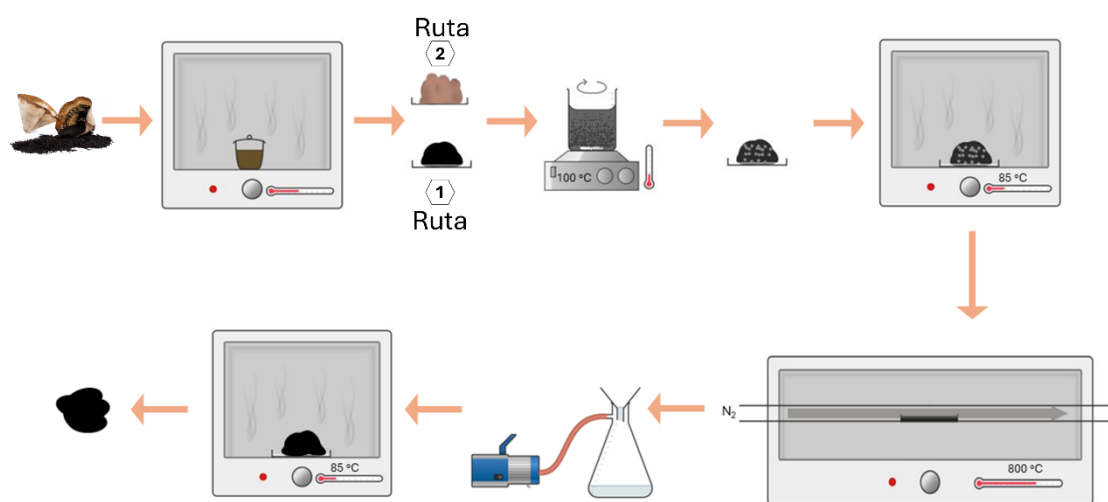


Figura 14. Esquema de metodología en activación simple y dual.

2.1 Síntesis de carbón activado

En esta investigación los desechos de café se emplearon como el biomaterial precursor de trabajo para la generación de CA y su posterior aplicación como material en supercapacitores. La intención de seleccionar como material precursor al desecho de café es por su alta disponibilidad en el área de trabajo, lo cual facilita su recolección a un bajo costo.

Una vez realizada la elección del material a trabajar se realizaron dos rutas de síntesis para la obtención de buenos resultado en cuanto a la generación CA, sin afectar negativamente las cualidades que se requieren para su posterior implementación como material de supercapacitor.

2.1.1 Material precursor

Para el desarrollo del proyecto se evaluaron dos metodologías de pretratamiento con el fin de obtener los materiales precursores. Estas variantes se clasifican como Ruta 1 (carbonización previa) y Ruta 2 (tratamiento *organosolv*), tal como se ilustra en la Figura 14. El propósito de contrastar ambas rutas es evaluar el rendimiento de los materiales bajo distintas condiciones precursoras, así como su reactividad al ser sometidos a agentes activantes idénticos o similares.

2.1.1.1 Carbonización

El objetivo principal de la Ruta 1 fue la obtención de un material base mediante pirólisis controlada. Para ello, la biomasa se sometió a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante una hora, manteniendo una atmósfera inerte para evitar la combustión del precursor. Este proceso permitió la eliminación de la fracción volátil, aceites y otras moléculas orgánicas, reduciendo la presencia de componentes que pudieran interferir en la posterior etapa de impregnación química, obteniendo así un carbón precursor con mayor susceptibilidad a la activación.

Las muestras se categorizaron en tres variantes en función de la temperatura de tratamiento aplicada: 300 °C (muestra *a*), 400 °C (muestra *b*) y 500 °C (muestra *c*), utilizando en todos los casos una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La evaluación de este rango térmico se realizó con el propósito de identificar la evolución estructural del material y contrastar el rendimiento final en cada variación.

2.1.1.2 Organosolv

La Ruta 2 consistió en la implementación del proceso *organosolv* para la obtención del precursor, empleando una mezcla de etanol y agua como solvente. Este método hidrotermal se utiliza para la remoción de componentes solubles y disolución lignocelulósica mediante el incremento de la presión y temperatura dentro de un reactor. El tratamiento se llevó a cabo a 180 °C durante 2 horas; posteriormente, el sistema se filtró para separar los componentes solubilizados del material sólido resultante, etiquetándola como muestra o.

Este pretratamiento previene la interacción competitiva entre el agente activante y los componentes lipídicos indeseados de la biomasa. Asimismo, favorece una reacción de activación menos agresiva, lo que promueve un mayor rendimiento de carbón activado en comparación con los procesos de activación directa [43].

2.1.2 Impregnación química y activación térmica

Para la etapa de funcionalización y activación, se establecieron dos rutas experimentales denominadas “activación simple” y “activación dual”. En ambas estrategias se involucraron tanto los precursores obtenidos por carbonización como los de la ruta organosolv, con el propósito de contrastar el efecto de un agente activante único frente a un sistema de impregnación múltiple.

La activación simple de las muestras provenientes de la ruta de carbonización se llevó a cabo mediante la impregnación del carbón precursor con KOH (Sigma-Aldrich, 90% de pureza), empleando una relación en masa 2:1 (KOH:carbón) diluida en 20 mL de agua desionizada.

Para el precursor organosolv, en cambio, se optó por una relación más baja (1:1 KOH:precursor). Esta decisión responde a la alta reactividad de este agente con dicho material; al aumentar la proporción, el rendimiento decae hasta valores nulos o inferiores al 1 %.

La activación dual, sobre la base del mismo protocolo de impregnación, incorporó urea (Fermont, 99.7 %) como segundo agente para los carbones carbonizados. Las proporciones de urea ensayadas fueron 0.5, 1 y 2 con respecto a la masa de carbón. Para esta variante solo se trabajó con los precursores obtenidos a 300 y 400 °C, descartándose el de 500 °C. La razón es que los ensayos preliminares con activación simple revelaron texturas muy similares entre las tres muestras, por lo que se prefirió concentrar los esfuerzos en las temperaturas más bajas.

En la vía organosolv dual, el NaOH reemplazó a la urea como segundo activante, empleando una relación 1:0.7:0.3 (precursor:KOH:NaOH). Esta dosificación reducida, donde el NaOH sustituye a la urea, persigue inducir el hinchamiento de la celulosa y, de este modo, facilitar la penetración del KOH en la matriz estructural [44].

La impregnación de ambos sistemas se realizó en una parrilla de calentamiento con agitación constante a 100 °C. El proceso se mantuvo hasta la evaporación total del disolvente, lo que demandó aproximadamente 4 horas para asegurar una cobertura homogénea de los agentes sobre la superficie del precursor.

Finalmente, para garantizar la eliminación de la humedad residual antes de la activación térmica, las muestras se secaron en un horno a 85 °C durante un periodo de 14 a 16 horas.

Una vez concluido el secado, las muestras impregnadas se sometieron a un tratamiento térmico de activación dentro de un horno tubular. Dicho tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 800 °C durante una hora, empleando una rampa de calentamiento controlada de 10 °C/min para los precursores de carbonización, mientras que para el material *organosolv* esta velocidad se redujo a 5 °C/min. Durante todo el ciclo térmico se mantuvo un flujo constante de N₂ para así asegurar una atmósfera inerte, previniendo la combustión del material y la consecuente formación de cenizas.

Una vez finalizada la activación, los materiales se sometieron a purificación. El primer lavado se realizó con NaOH para disolver los compuestos de sílice

procedentes de la biomasa. A continuación, se aplicó una mezcla de ácido acético al 5 % y agua desionizada (50:50 v/v), etapa necesaria para eliminar impurezas minerales y subproductos de los agentes activantes que permanecen tras el tratamiento térmico. Por último, las muestras se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. El rendimiento final de carbón activado varió según el precursor y la ruta empleada. Para los carbones carbonizados a 300 y 400 °C se obtuvo un 23 %. Aquellos preparados a partir del precursor carbonizado a 500 °C rindieron un 12 %. En cambio, el precursor organosolv, al estar compuesto fundamentalmente por celulosa, mostró el menor rendimiento, con un 7 %.

Las condiciones experimentales detalladas y las nomenclaturas asignadas a cada muestra se recogen en las Tablas 1 y 2. La Tabla 1 describe las variantes correspondientes a los sistemas que emplean el carbón como precursor, mientras que la Tabla 2 recoge los sistemas derivados de la ruta organosolv. En ambas tablas se indican las relaciones másicas de los agentes activantes utilizados, lo que permite vincular cada condición de síntesis con su respectiva identificación.

Tipo de activación	Concentraciones en masa (Precursor : KOH : Urea)	Precursor		
		a (300 °C)	b (400 °C)	c (500 °C)
Activación simple	1 : 2 : ---	a-s	b-s	c-s
Activación dual	1 : 2 : 0.5	a-d05	b-d05	---
	1 : 2 : 1	a-d1	b-d1	c-d1
	1 : 2 : 2	a-d2	b-d2	---

Tabla 1. Nomenclaturas y concentraciones de CA con precursor carbonoso.

Tipo de activación	Concentraciones en masa (Precursor : KOH : NaOH)	Precursor
		o (Organosolv)
Activación simple	1 : 1 : ---	o-s
Activación dual	1 : 0.7 : 0.3	o-d

Tabla 2. Nomenclaturas y concentraciones de CA con precursor organosolv.

2.2 Medición y montaje de los electrodos

Una vez concluida la síntesis de los CA, se procedió a la elaboración de los electrodos. En el presente apartado se describen los protocolos establecidos para la preparación y evaluación de las celdas, tanto en configuración de dos como de tres electrodos, así como las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las mediciones.

El montaje de tres electrodos constituye una herramienta fundamental para la caracterización electroquímica. La incorporación de un electrodo de referencia posibilita el aislamiento y análisis preciso del potencial en la interfaz del material sintetizado [32]. Este sistema resulta indispensable para la determinación de la C_g y de la cinética de los mecanismos de almacenamiento (EDLC y pseudocapacitancia), sin que el contraelectrodo introduzca interferencias [20], [32].

Por otra parte, la configuración de dos electrodos se empleó para evaluar el desempeño operativo del material en una celda simétrica, la cual reproduce las condiciones de un supercapacitor real [41]. En este montaje, la ausencia de un electrodo de referencia implica que el voltaje aplicado se distribuya a lo largo de todo el sistema, lo cual permite cuantificar parámetros de diseño práctico, tales como la ESR, la densidad de energía y la densidad de potencia. Cabe destacar que, de acuerdo con la bibliografía, la capacitancia determinada en la celda de tres electrodos es aproximadamente cuatro veces superior a la obtenida en la celda simétrica de dos electrodos ($C_g \approx 4C_g^{\text{cell}}$), puesto que en esta última la masa activa total duplica la correspondiente al electrodo de trabajo [32], [41]. Mientras que el sistema de tres electrodos valida las propiedades del material, el de dos electrodos confirma su viabilidad tecnológica y su capacidad de entrega de carga en condiciones de uso final.

La preparación de los electrodos fue similar en ambos casos. Para ambas configuraciones, se utilizó el CA con una mezcla de fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante, disuelto en N,N-dimetilformamida (DMF), para formar una tinta con la que se impregnó espuma de níquel como colector de corriente. En la

configuración de dos electrodos se prepararon dos electrodos circulares de 1 cm de diámetro, mientras que en la de tres electrodos se preparó un electrodo cuadrado de 1 cm².

Una vez fabricado el electrodo para la celda de tres electrodos, este se colocó en una celda con un contraelectrodo de malla de platino (para cerrar el circuito) y un electrodo de referencia de Hg/HgO, cuyo potencial constante y conocido sirve como referencia. Ambos montajes se sumergieron en una solución alcalina (KOH 2M), la cual proporciona iones pequeños (K^+ y OH^-) que mejoran su movilidad en los poros debido a su alta conductividad y estabilidad hasta 1.2 V [26]. En el caso de la celda de dos electrodos (tipo Swagelok), la preparación consistió en colocar los dos electrodos separados por un separador de nailon (MP30) y humedecido con la misma solución de KOH.

3 Resultados y discusión

En este apartado se analizan los resultados obtenidos de diferentes técnicas de caracterización para la corroboración de las características intrínsecas dentro del material, como las características morfológicas, estructurales, elementales y comportamiento electroquímico.

Mediante la Tabla 3, se observa las muestras trabajadas en este proyecto con las respectivas caracterizaciones empleadas para cada muestra, sirviendo como bitácora de seguimiento dentro el proyecto.

Muestras	Caracterizaciones					
	Electroquímica	MEB	EDS	DRX	Raman	Fisisorción
a		X	X		X	
b		X	X		X	
c		X	X		X	
a-s	X	X	X	X	X	X
b-s	X	X	X	X	X	
c-s	X	X	X	X	X	
a-d05	X	X	X	X	X	
b-d05	X	X	X	X	X	
a-d1	X	X	X	X	X	X
b-d1	X	X	X	X	X	
c-d1	X	X	X	X	X	
a-d2	X	X	X	X	X	
b-d2	X	X	X	X	X	
o-s	X	X	X	X	X	X
o-d	X	X	X	X	X	

Tabla 3. Caracterizaciones realizadas sobre las muestras.

3.1 MEB

La microscopía electrónica de barrido revela una morfología superficial homóloga entre los tres precursores carbonosos (Figura 15, muestras a, b y c, correspondientes a 300, 400 y 500 °C). El análisis mediante electrones retrodispersados evidencia, además, una elevada homogeneidad composicional en la matriz carbonosa. No obstante, se identifican zonas de contraste tonal más acusado, atribuibles a fases inorgánicas minoritarias compuestas por aluminio (Al)

y silicio (Si), cuya presencia se asocia a contaminantes externos incorporados durante la manipulación previa del material. La espectroscopía de energía dispersiva confirma estos elementos en las tres muestras, proporcionando un análisis semicuantitativo de la composición elemental de la matriz.

El propósito central de esta etapa de carbonización consiste en obtener un precursor óptimo mediante la eliminación de la fracción orgánica volátil de la biomasa cruda [15]. Dicho tratamiento térmico preliminar facilita, posteriormente, la interacción difusiva y el anclaje adecuado de los agentes activantes sobre la superficie del carbón [4].

En las imágenes de la Figura 15 a1, b1 y c1 (por electrones secundarios) se aprecia la morfología del material a las distintas temperaturas. Aunque macroscópicamente las diferencias entre muestras no son notables, sí se detecta un efecto de acumulación de carga electrostática, atribuible a la baja conductividad eléctrica intrínseca de estos precursores.

Las micrografías de la Figura 15 a2, b2 y c2, registradas con electrones retrodispersados, permiten examinar la pureza elemental a partir del contraste composicional que proporciona el número atómico. Dichas imágenes revelan una matriz altamente homogénea, cualidad que se complementa y verifica mediante los espectros EDS. Por último, las tomas a 10000x (Figura 15 a3, b3 y c3) evidencian una rugosidad superficial y una porosidad aún limitadas, aunque con una tendencia visual al incremento de ambas propiedades conforme se eleva la temperatura de tratamiento.

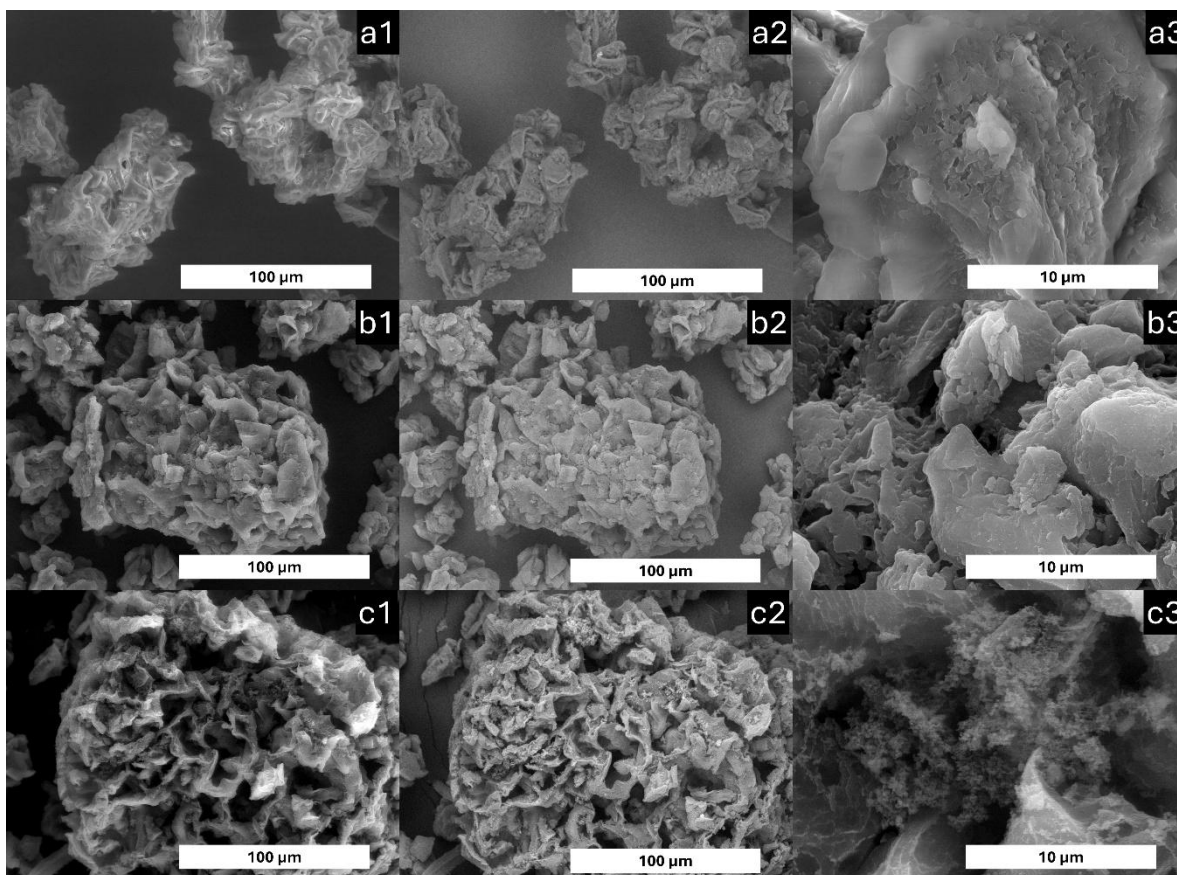


Figura 15. MEB correspondientes a la muestra carbonizadas a (a1, a2 y a3), b (b1, b2 y b3) y c (c1, c2 y c3).

Una vez efectuada la activación simple de los precursores de carbón, se observa un cambio morfológico significativo en comparación con sus precursores carbonosos (Figura 16). Debido a que el tratamiento de activación genera una mayor rugosidad superficial, visible en las micrografías, como resultado directo de la oxidación e intercalación inducida por el KOH sobre la matriz carbonosa durante la etapa térmica [45]. Esta reacción se evidencia claramente a través de la Figura 16, donde se observa cómo dichas interacciones desarrollaron un material erosionado, aunque las Figuras 16 b y 16 c muestran el avance de estas erosiones en la estructura, la Figura 16 a resulta ser la mejor representante de una oxidación superficial homogénea provocada por el KOH. Este proceso no solo desarrolla una porosidad evidente, sino que también induce modificaciones en el ordenamiento

estructural del carbono. La menor acumulación de carga observada en las micrografías de las muestras activadas (Figura 16), en comparación con los precursores carbonosos, evidencia un incremento en la conductividad eléctrica de los materiales. Este fenómeno sugiere el desarrollo de un mayor grado de grafitización desordenada (estructura turbostrática) [46], [47]. Por otra parte, la composición elemental reflejada en la Tabla 4 muestra un cambio en cuanto a la pureza del material, mostrando mayores cantidades de carbón en comparación.

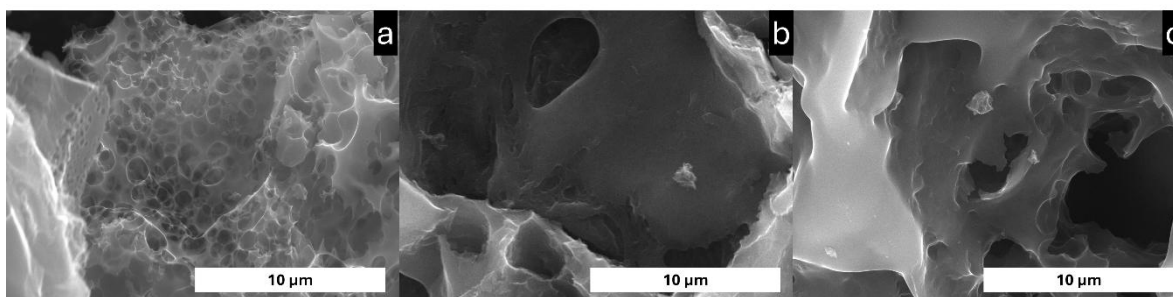


Figura 16. MEB de las muestras a-s (a), b-s (b) y c-s (c), por SE.

La activación dual no presenta un cambio morfológico superficial tan evidente (Figura 17) como el observado entre los precursores carbonosos y los carbones activados simples. Asimismo, la caracterización semicuantitativa mediante EDS (Tabla 4) muestra una notable similitud con los resultados de la activación simple, exhibiendo valores prácticamente similares. En este escenario, se evalúan los tres materiales precursores bajo diferentes concentraciones de urea, apreciándose una particularidad en el sistema derivado del precursor *a* (Figura 17 a2), el cual exhibe una mayor rugosidad y porosidad aparente en comparación con los precursores *b* y *c* (Figura 17 b2 y c2), cuya rugosidad y erosión superficial no se logra denotar de a la misma intensidad. Este comportamiento se atribuye provisionalmente a la permanencia de fracciones de celulosa y hemicelulosa aún intactas debido a la menor temperatura de carbonización, quedando estas macromoléculas disponibles para interactuar con los agentes activantes, a diferencia de los precursores

sometidos a mayor temperatura, generando una reacción más intensa y, en consecuencia, un mayor grado de oxidación superficial.

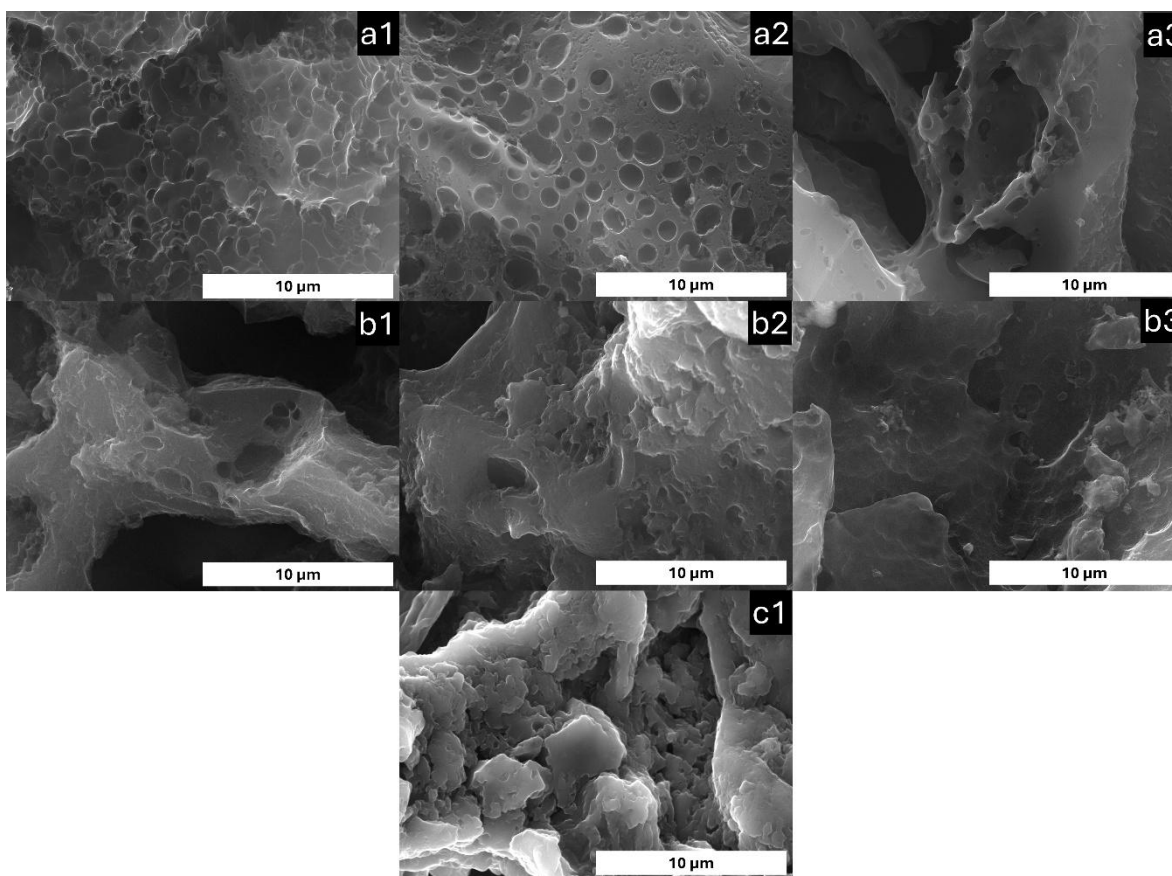


Figura 17. Figura 3. MEB de las muestras a-d05 (a1), a-d1 (a2), a-d2 (a3), b-d05L (b1), b-d1 (b2), b-d2 (b3) y c-d1 (c1) por SE.

Como complemento del estudio, se evalúa la activación directa del precursor *organosolv* derivado del café sin etapas previas de carbonización, lo cual arroja características morfológicas particulares (Figura 18). Las micrografías muestran una severa oxidación superficial, destacando la muestra o-s (Figura 18 a), la cual presenta una notable rugosidad en la totalidad de las partículas analizadas, diferenciándose netamente de las muestras activadas por los métodos descritos anteriormente. Al compararla con la muestra de activación dual o-d (Figura 18 b) derivada del mismo precursor, se aprecia que, aunque esta última exhibe una rugosidad aparente, es cuantitativa y visualmente menor a la desarrollada por su contraparte o-s. Por otra parte, como se describe en la Tabla 4, la naturaleza de los

elementos presentes en estos sistemas se mantiene similar a la de las activaciones previas, registrando únicamente ligeras variaciones en sus proporciones másicas

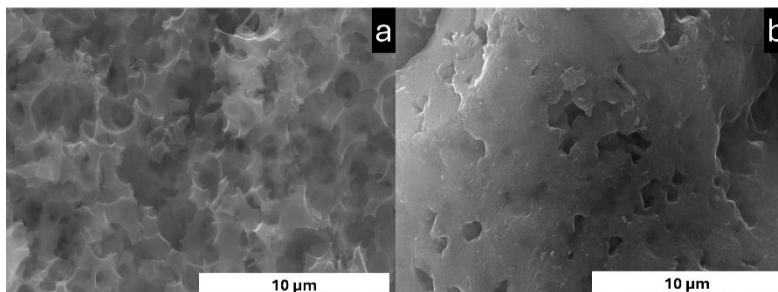


Figura 18. MEB de las muestras o-s (a) y o-d (b) por SE.

Muestras	Composición	Elementos presentes (%)			
		C	O	Al	Si
a	Peso	54	31	4	10
	Atómico	64	27	2	5
b	Peso	76	15	7	---
	Atómico	83	12	3	---
c	Peso	74	20	5	---
	Atómico	80	16	3	---
a-s	Peso	85	14	---	---
	Atómico	88	12	---	---
b-s	Peso	85	15	---	---
	Atómico	88	11	---	---
c-s	Peso	87	13	---	---
	Atómico	90	10	---	---
a-d05	Peso	87	13	---	---
	Atómico	90	10	---	---
b-d05	Peso	92	8	---	---
	Atómico	94	6	---	---
a-d1	Peso	92	8	---	---
	Atómico	94	6	---	---
b-d1	Peso	90	9	---	---
	Atómico	93	7	---	---
c-d1	Peso	86	14	---	---
	Atómico	89	11	---	---
a-d2	Peso	82	18	---	---
	Atómico	86	14	---	---
b-d2	Peso	90	10	---	---
	Atómico	92	8	---	---
o-s	Peso	83	17	---	---
	Atómico	87	13	---	---
o-d	Peso	91	9	---	---
	Atómico	93	7	---	---

Tabla 4. Elementos presentes mediante EDS de los materiales carbonosos.

3.2 DRX

Los patrones de difracción de rayos X de los carbones activados derivados de residuos de café (Figura 19) muestran las dos bandas anchas características de los materiales carbonosos con estructura turbostrática: el pico (002), asociada al apilamiento de láminas de grafeno, y el pico (100), correspondiente al ordenamiento hexagonal en el plano basal [41], [48], [49]. En todas las muestras, el pico (002) se

encuentra centrado en un ángulo $2\theta \sim 24^\circ$, como se ilustra en la Figura 19, desplazado respecto al valor del grafito ideal ($2\theta \sim 26^\circ$). Este desplazamiento indica una distancia interplanar aumentada y una estructura con apilamiento desordenado [48]. Asimismo, la anchura pronunciada de este perfil revela un tamaño de dominio cristalino muy limitado, comportamiento característico que se manifiesta tras procesos de activación química con KOH [41].

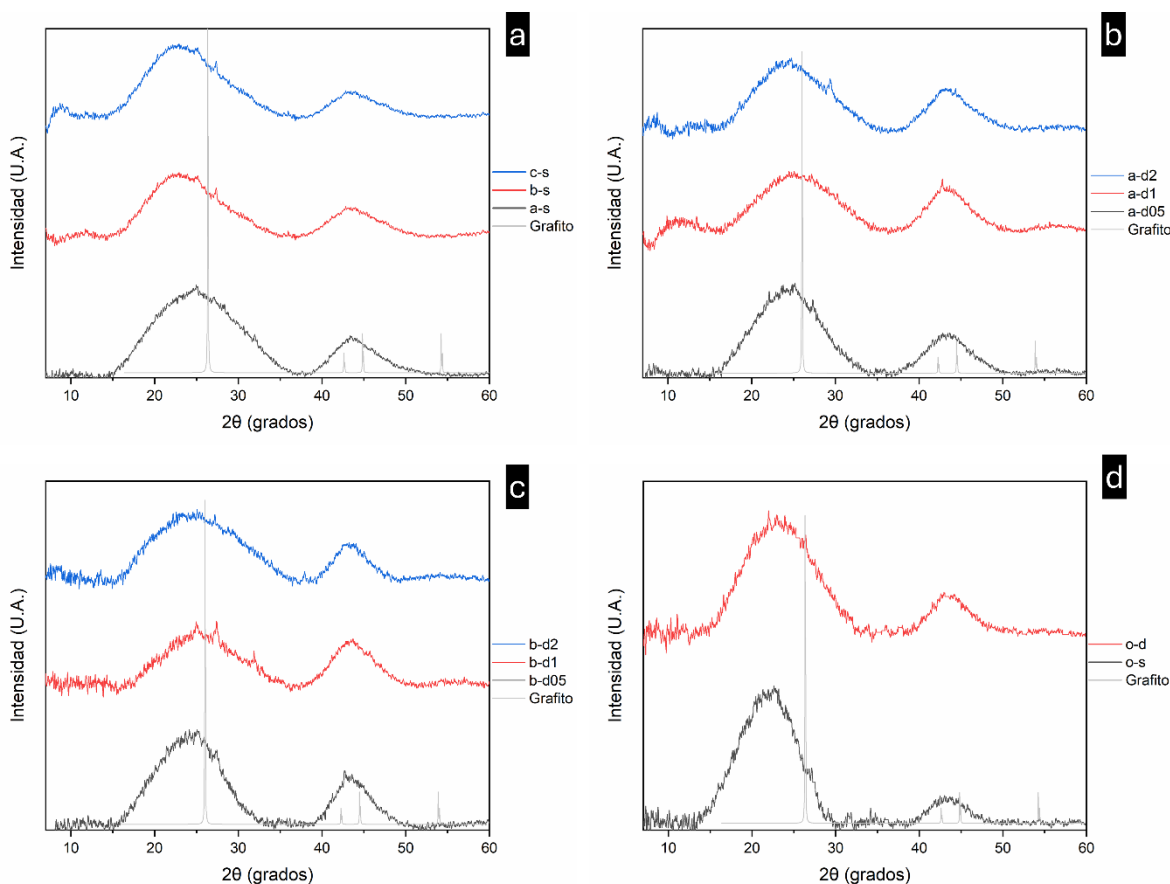


Figura 19. DRX de las muestras por activación simple (a, d) como duales (b, c, d).

Al comparar ambos sistemas de activación se aprecian diferencias estructurales nítidas. En las activaciones simples, el pico (002) exhibe un mayor ensanchamiento junto con un desplazamiento más pronunciado hacia ángulos menores (Figura 19 a y d), indicando un mayor desorden en comparación con las muestras de activación

dual, resaltando la muestra o-s (Figura 19 d) con un desplazamiento cercano a los 22° , siendo menor a los 26° del grafito ideal. En contraste, en las activaciones duales, este perfil resulta ligeramente más estrecho, además de presentar un menor desplazamiento hacia la izquierda, aproximándose en mayor medida a la posición del grafito de referencia. Este comportamiento sugiere que la activación dual promueve un ligero incremento en el ordenamiento del apilamiento de las láminas de grafeno y una menor distancia interplanar en comparación con el sistema de activación simple. Durante el tratamiento térmico, la degradación de la urea genera una evolución controlada de subproductos gaseosos como CO_2 y H_2O [50]. La presencia de esta atmósfera gaseosa reactiva altera la cinética de la reacción de activación microestructural [51]. Lo cual actúa mitigando la gasificación descontrolada y el ataque estructural agresivo que el KOH ejerce de manera individual sobre los planos de la matriz de carbono, funcionando como un mecanismo de estabilización térmica que favorece la retención o el reordenamiento de los dominios grafiticos en el eje del apilamiento vertical.

Por otra parte, la banda situada en $2\theta \sim 43^\circ$, correspondiente al pico (100), confirma la presencia del ordenamiento hexagonal con hibridación dentro de las láminas de grafeno. En las muestras obtenidas por activación simple (Figura 19 a, d), esta reflexión es débil, lo que indica la existencia de dominios grafiticos con tamaños laterales reducidos debido al desgaste corrosivo del activador químico individual [52]. Por el contrario, en los sistemas de activación dual, el plano (100) exhibe un incremento en su intensidad, aunque algo tenue se observa un incremento de dicha intensidad (Figura 19 b, c, d). Esta diferencia evidencia que la evolución gaseosa derivada de la urea modera la severidad de la activación, limitando la fragmentación destructiva en el plano basal y contribuyendo a preservar dominios cristalinos hexagonales de mayor extensión lateral. La retención o el desarrollo de perfiles definidos en la reflexión (100) bajo atmósferas modificadas por pirólisis conjunta ha sido reportada previamente como una consecuencia directa de la optimización del proceso de gasificación en matrices turbostráticas [31], [32], [52].

Los resultados obtenidos indican que la activación dual con KOH y urea conduce a un material carbonoso en el que el apilamiento de capas (eje c) resulta sutilmente más definido y por otra parte presenta una mayor preservación de la periodicidad atómica bidimensional en el plano basal. Estando directamente regulados por la dinámica termoquímica del proceso y por la liberación controlada de gases durante la descomposición de la urea.

3.3 Raman

Para evaluar el grado de desorden estructural y los defectos cristalinos en la matriz de los carbones activados, se emplea la espectroscopía Raman como técnica analítica principal. Los espectros correspondientes (Figura 20) exhiben el perfil característico de los materiales de carbono nanocristalinos con hibridación sp^2 , el cual se encuentra dominado por dos contribuciones principales: la banda D ($\sim 1355\text{ cm}^{-1}$) asociada a la activación de modos vibracionales por la presencia de defectos y desorden estructural, la banda G ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) correspondiente al modo de estiramiento de los enlaces carbono-carbono en configuraciones gráficas ideales [53].

Mediante la deconvolución y el ajuste matemático de los espectros, se identifican además dos bandas secundarias de relevancia estructural. La banda D3 ($\sim 1510\text{ cm}^{-1}$) se asocia directamente a las contribuciones de carbono amorfo intersticial y fracciones orgánicas funcionalizadas desordenadas, mientras que la banda D4 ($\sim 1190\text{ cm}^{-1}$) se relaciona de manera específica con los modos vibracionales en los bordes de los cristalitos y la presencia de enlaces mixtos sp^2 - sp^3 [49], [53]. Un aspecto particularmente relevante se manifiesta en el comportamiento de la banda D4, mientras que en el carbón precursor sin activar (Figura 20 a) su señal resulta extremadamente tenue, en todos los sistemas activados esta contribución se distingue con claridad (Figura 20 b, c, d). Este contraste evidencia que el proceso de activación química e intercalación térmica promueve la formación de defectos

específicos al borde de los microcristalitos, los cuales no se encuentran presentes en la estructura del material de partida.

A partir del ajuste espectral, se calculó la relación de las áreas integradas A_D/A_G con el propósito de cuantificar el índice de desorden en los planos basales. Para la totalidad de las muestras activadas se obtuvieron valores superiores a la unidad ($A_D/A_G \geq 1.32$), cuyos valores individuales se presentan en la Tabla 5. Esto indica una elevada densidad de defectos estructurales y una marcada disminución en el tamaño de los dominios gráficos cristalinos [36]. Asimismo, a partir de estos datos es posible relacionar la cantidad de agente activante, como en el caso de las muestras con activación dual, con el incremento de defectos e imperfecciones en la estructura.

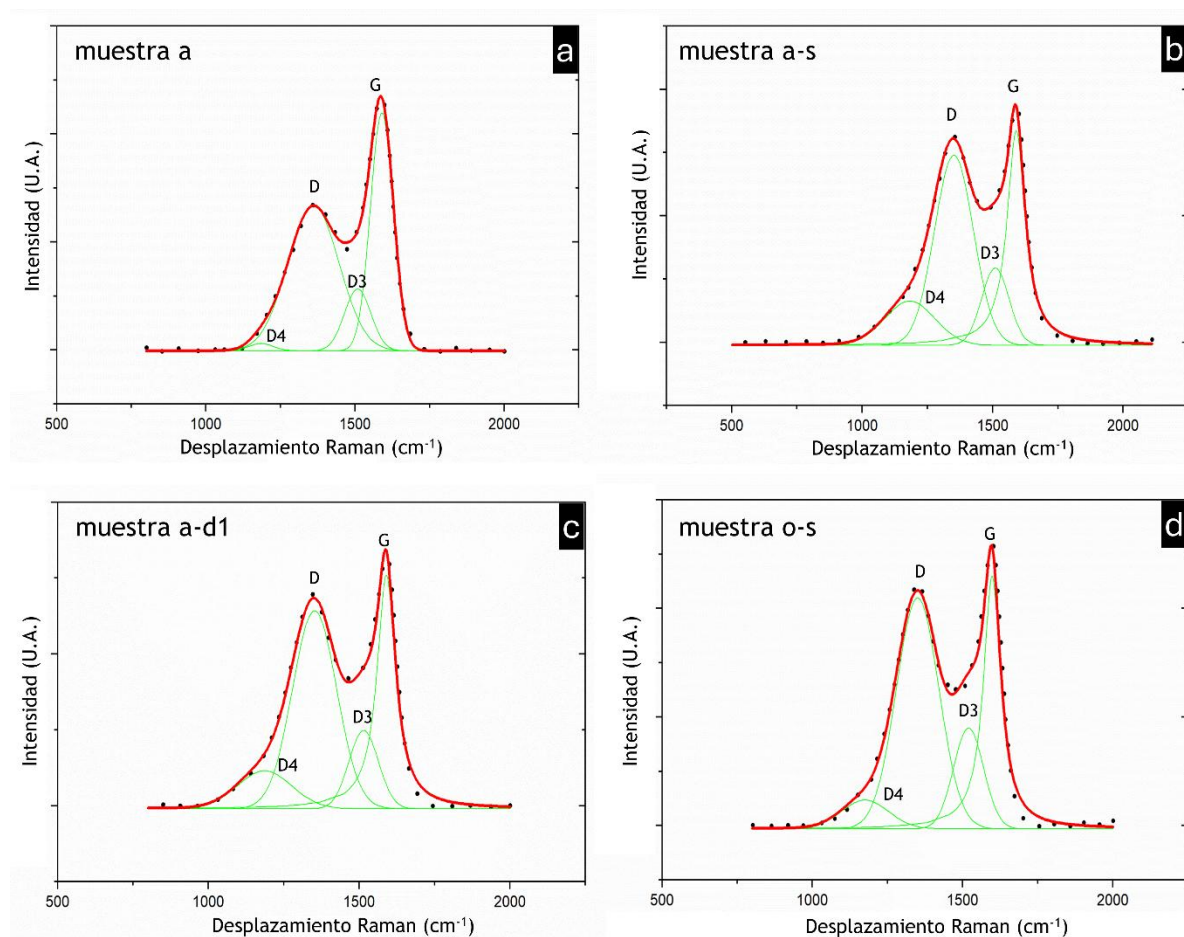


Figura 20. Espectrofotometría Raman de la muestra (a) precursor de carbón a, (b) activación simple a-s, (c) activación dual a-d1 y (d) organosolv simple o-s.

Muestras	Desorden estructural (A_D/A_G)
a	1.35
b	1.38
c	1.46
a-s	1.32
b-s	1.40
c-s	1.42
a-d05	1.32
b-d05	1.33
a-d1	1.38
b-d1	1.42
c-d1	1.52
a-d2	1.66
b-d2	1.63
o-s	1.54
o-d	1.49

Tabla 5. Desorden estructural de las muestras con base al área de la banda D y G.

3.4 Fisisorción de gases (N_2)

Para conocer las propiedades texturales de los CA, tales como el área superficial específica (ASE), la naturaleza del perfil poroso y la distribución de tamaño de poro, se evalúan mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 líquido a 77 °K. La muestra *o-s* arroja un valor S_{BET} de 1691 $m^2 g^{-1}$, mientras que la muestra *a-s* demostró un valor S_{BET} de 1357 $m^2 g^{-1}$ y finalmente la muestra *a-d1* con un valor de 2805 $m^2 g^{-1}$, notablemente mayor que las anteriores dos muestras previas.

Conforme al perfil de las isothermas, la muestra *a-s* (Figura 21 a) presenta un comportamiento Tipo IV. Aunque conserva la absorción inicial en la región microporosa ($P/P_0 \approx 0.1$), la isoterma manifiesta un bucle de histéresis definido Tipo H4, caracterizado por combinar la firma de microporosidad a bajas presiones relativas con poros en forma de hendidura a presiones mayores. Esto se corrobora en su distribución de tamaño de poros dentro de la Figura 21 d, la cual arroja un pico principal en la región microporosa centrado ~ 1 nm, con un valor de 1114 $m^2 g^{-1}$, además de la aparición de un segundo pico bien delimitado en la zona

mesoporosa entre 3.4 y 3.6 nm, dando el valor restante de $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el cual explica el origen del lazo de histéresis por condensación capilar.

Por su parte, la muestra de activación dual *a-d1* (Figura 21 b) exhibe un comportamiento correspondiente a una isoterma Tipo I de alta capacidad, indicando una matriz mayormente ultra-microporosa ($<1.0 \text{ nm}$). La ausencia de histéresis y la alta cantidad de gas capturado confirman que la activación dual generó un desgaste profundo, multiplicando la densidad de poros ultra-finos sin desarrollar una gran mesoporosidad. Su distribución de tamaño de poros valida este resultado (Figura 21 e), mostrando la máxima concentración del volumen poroso en el rango ultra-microporoso, acompañado de una señal secundaria en 1.5 nm (mesoporosidad) con un valor de $2222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en total, y una caída drástica del volumen por encima de los 2.0 nm , con $583 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, alcanzando valores nulos a partir de los 4.0 nm .

En contraste, la muestra *o-s*, que se observa en la Figura 21 c, arroja un comportamiento del Tipo I, ya que en presiones relativas muy bajas ($P/P_0 < 0.1$), se observa una pronunciada adsorción inicial que supera los $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ocultando un bucle de histéresis, confirmando una matriz microporosa. La distribución de tamaño de poros respalda este comportamiento (Figura 21 f), concentrando la mayor parte de su volumen en la región microporosa con un pico principal centrado en $\sim 1 \text{ nm}$ y un pico secundario en 1.5 nm reflejando un valor de $1472 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, seguido de una disminución continua hacia valores para porosidades mayores a 2.0 nm , siendo el restante valor de $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

El análisis comparativo de estos parámetros revela cómo cada tratamiento modifica la estructura del material de forma muy distinta. Por un lado, el pretratamiento *organosolv* en la muestra *o-s* fracciona de manera eficiente la biomasa inicial, lo que permite desarrollar de forma natural una red rica en microporos con un área superficial elevada. En el caso de la muestra *a-s*, la activación simple genera un ensanchamiento de las cavidades o un colapso parcial de sus paredes, dando paso a la formación de mesoporos de tamaño controlado, aunque este cambio reduce el área superficial total, estos mesoporos actúan como vías de transporte que benefician la difusión iónica. Finalmente, la activación dual aplicada a la muestra *a-*

d1 induce un grabado profundo en la red de carbón que multiplica la presencia de microporos ultra-finos sin crear mesoporos adicionales, lo cual incrementa significativamente el área superficial específica, pero limita la presencia de canales mesoporosos ideales para el transporte iónico rápido

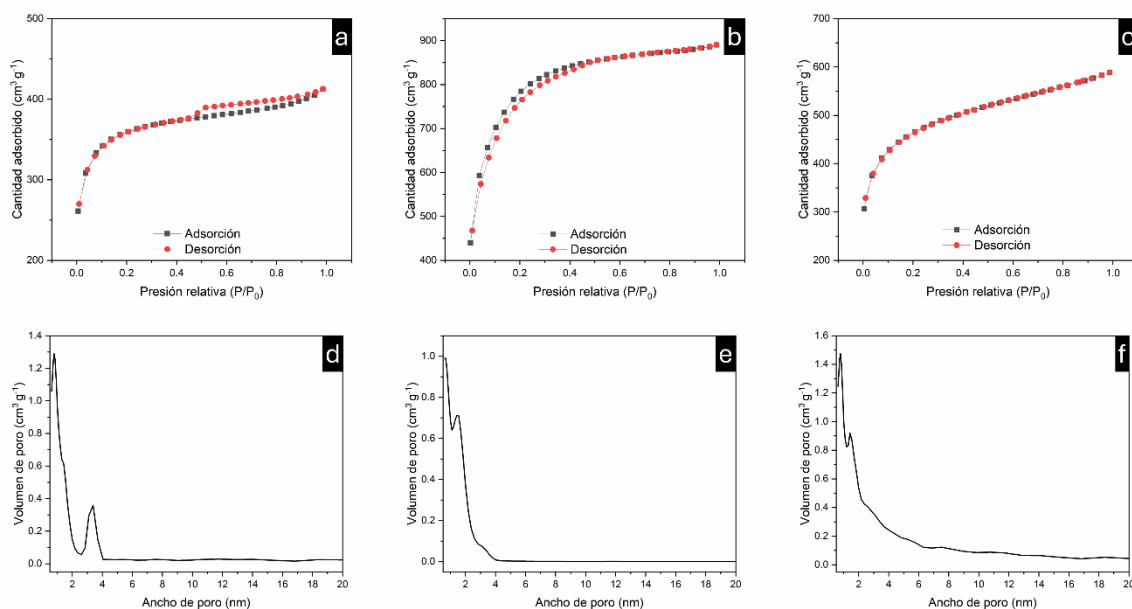


Figura 21. Isotermas de la muestra a-s (a), a-d1 (b), o-s (c), y distribución de poros de la muestra a-s (d), a-d1 (e), o-s (f).

3.5 Desepeño electroquímica

En este apartado se evalúan las propiedades electroquímicas del material en términos de su C_g , resistencia interna y las contribuciones de la capacitancia de doble capa eléctrica y la pseudocapacitancia. Asimismo, se examina la estabilidad del electrodo en condiciones operacionales representativas mediante mediciones en una configuración simétrica de dos electrodos bajo ciclos de carga y descarga galvanostática constante.

- Ciclovoltamperometría

El CV permite observar un comportamiento de los perfiles de corriente con geometría cuasirrectangular, característico de los materiales supercapacitivos que almacenan energía mediante mecanismos puramente electrostáticos y de adsorción iónica reversible [20], [54]. Esta morfología rectangular ideal se distorsiona de forma progresiva al incrementar la velocidad de barrido, fenómeno asociado a las limitaciones por difusión de masa, donde el tiempo de transición resulta insuficiente para que los iones del electrolito se transporten y accedan a la totalidad del área superficial y de la estructura porosa interna del material [32], [41].

Para evaluar la capacidad de respuesta energética, la Figura 22 muestra la variación de la C_g entre 0.005 a 0.1 $V s^{-1}$ (Tabla 7). En general, todos los materiales experimentan un decaimiento gradual en la capacitancia al elevar la velocidad de barrido debido a restricciones de los iones hacia la porosidad profunda. Las rutas de síntesis muestran claras diferencias de desempeño. Donde las muestras mediante activación simple (Figura 22 a) exhiben las menores C_g (166 a 195 $F g^{-1}$ a 0.005 $V s^{-1}$) y pierden aproximadamente el 20% de su capacidad a 0.1 $V s^{-1}$. Las muestras de activación dual (Figura 22 b) presentan valores más elevados (220 a 243 $F g^{-1}$ a baja velocidad) y retienen por encima de 162 $F g^{-1}$ a 0.1 $V s^{-1}$. Mientras vía *organosolv* (Figura 22 a) destaca con el valor más alto dentro de los rangos evaluados (255 $F g^{-1}$ a 0.005 $V s^{-1}$ y 197 $F g^{-1}$ a 0.1 $V s^{-1}$). La comparación directa entre las muestras (Figura 22 c) confirma que *o-s* y *a-d1* ofrecen un desempeño superior frente a la activación simple tradicional *a-s*.

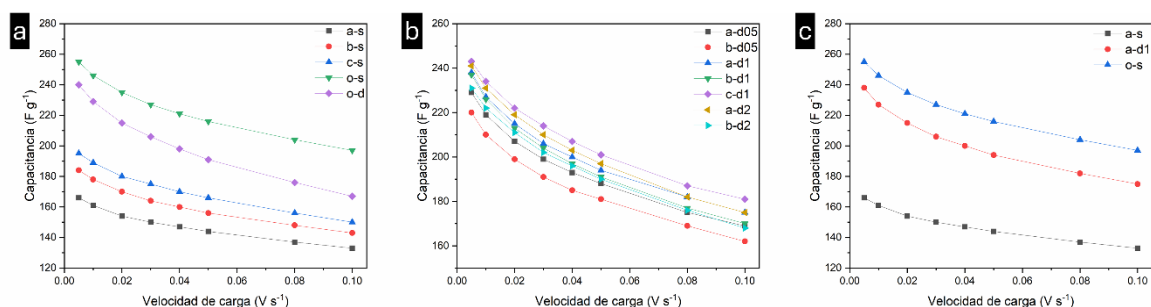


Figura 22. C_g en función de la velocidad de carga de las muestras en activación simple y precursor organosolv (a), activación dual (b) y representantes de activación (c).

Al comparar los perfiles CV de los tres sistemas a velocidades de barrido de 5, 50 y 100 mV s^{-1} (Figura 23 a, b y c), se evidencia la estabilidad de la respuesta capacitiva y una marcada diferencia en el área integrada de las curvas de corriente en función de la ruta de síntesis empleada. Asimismo, en la Figura 23 d se contrasta de manera directa, a una velocidad de 50 mV s^{-1} , la notable diferencia en el área de respuesta entre las muestras representativas, reflejando el desempeño superior de *o-s* y *a-d1* respecto al sistema *a-s*. De manera complementaria, en la Tabla 7 se detallan los valores de C_g calculados a diferentes velocidades de barrido, donde destacan los sistemas derivados de la activación dual y de la activación directa. Estas muestras exhiben un desempeño superior a bajas velocidades (5 mV s^{-1}), superando los 200 F g^{-1} (255 F g^{-1} para *o-s* y 238 F g^{-1} para *a-d1*), y manteniendo más de 60 F g^{-1} a 100 mV s^{-1} . Este comportamiento se explica directamente por las propiedades texturales y microestructurales de cada material. En la muestra *a-d1*, la alta capacitancia responde al grabado profundo de la activación dual, que disparó el S_{BET} a 2805 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ en una red ultra-microporosa, complementada por una pseudocapacitancia farádica generada por los defectos de borde y heteroátomos introducidos por la urea. Por su parte, la muestra *o-s* destaca por el fraccionamiento eficiente de la biomasa, que generó una matriz turbostrática de alta área ($S_{\text{BET}} = 1691 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) y altos defectos ($A_{\text{D}}/A_{\text{G}} = 1.54$), favoreciendo un almacenamiento EDLC directo y de baja resistencia.

En contraste, la activación simple *a-s* registra valores menores ($< 166 \text{ F g}^{-1}$) debido a que su S_{BET} (1357 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y densidad de defectos son significativamente más

bajas, restringiendo la cantidad total de carga acumulable a pesar de contar con mesoporos de 3.5 nm.

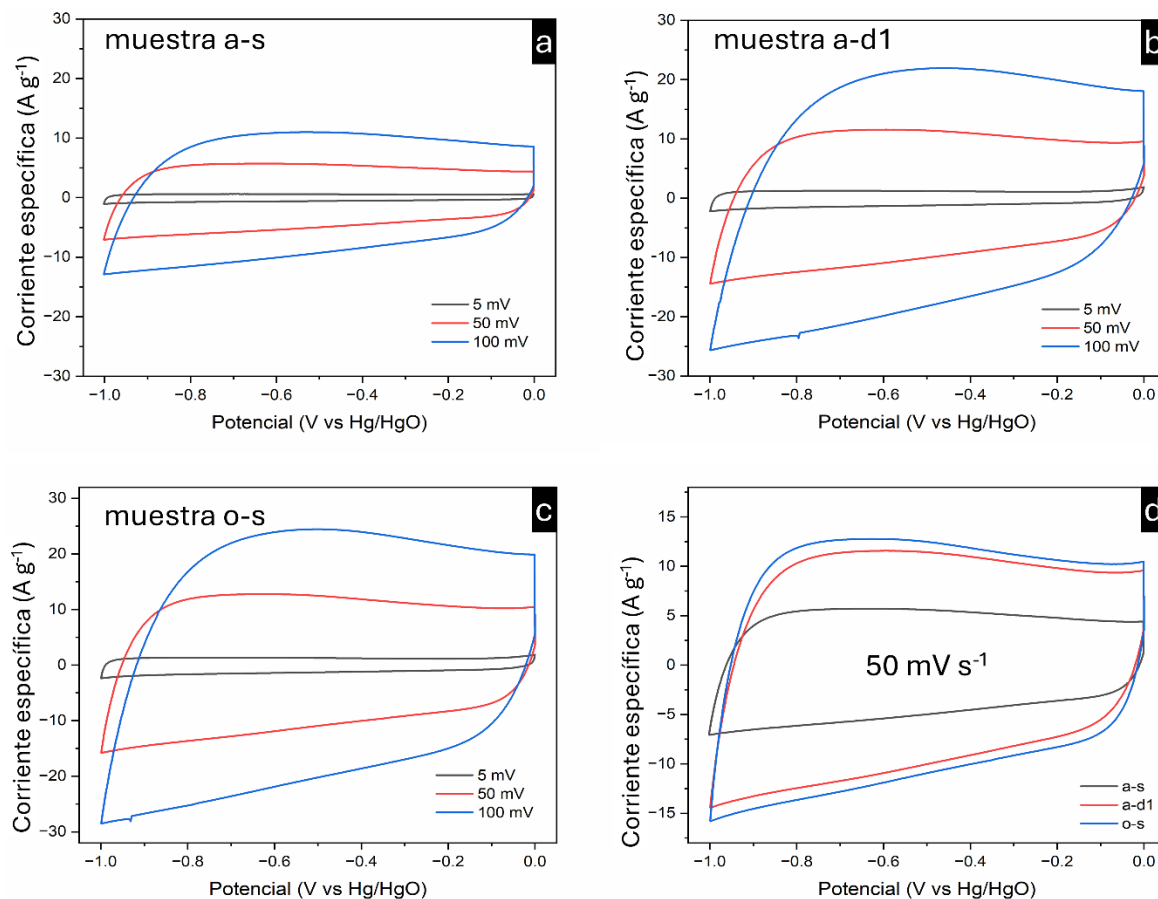


Figura 23. CV a velocidades de barrido 5, 50 y 100 mV s^{-1} de a-s (a), a-d1 (b), o-s (c) y CV a 50 mV s^{-1} (d) de las tres muestras previas.

Asimismo, se observan desviaciones o picos de corriente ensanchados en los extremos inferior y superior de los perfiles de CV, los cuales indican la ocurrencia de procesos redox reversibles de naturaleza pseudocapacitiva. Estas contribuciones farádicas, asociadas a la presencia de grupos funcionales oxigenados superficiales (grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo) que participan activamente en transferencias electrónicas reversibles con el electrolito, incrementan la C_g total del material mediante reacciones de óxido-reducción (redox) superficiales [10], como se consta en los datos cuantitativos de la Tabla 8.

Con el propósito de cuantificar de forma rigurosa las contribuciones individuales farádica (pseudocapacitiva) y no farádica (EDLC), se efectúa el desglose cinético de las mediciones de CV mediante la metodología matemática propuesta por Dunn ($i(v) = K_1 v + K_2 v^{\frac{1}{2}}$) [54]. En la Figura 24 se presentan, mediante diagramas de barras (Figuras 24 a, b y c), las proporciones porcentuales de cada mecanismo de almacenamiento para las muestras representativas correspondientes a los sistemas de activación simple, dual y directa. Adicionalmente, las Figuras 24 d, e y f muestran la deconvolución gráfica entre la contribución EDLC y la PC a 50 mV s^{-1} para las muestras representativas *a-s*, *a-d1* y *o-s*, respectivamente.

En la muestra *a-s* (Figura 24 a, d) muestra un comportamiento capacitivo casi puro, pero registra la menor capacidad de almacenamiento, correspondiendo a su menor S_{BET} ($1357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la cual ofrece menos sitios disponibles para la acumulación de carga respecto a las muestras *o-s* y *a-d1*. Por el contrario, la muestra *a-d1* (Figura 24 b, e) exhibe un incremento notable en la contribución PC, responsable de la presencia de heteroátomos y defectos de borde introducidos por la urea (banda D4 en Raman) que actúan como sitios activos para reacciones farádicas superficiales de transferencia de carga. Finalmente, la muestra *o-s* (Figura 24 c, f) predomina casi en su totalidad el almacenamiento por EDLC, lo cual concuerda con su elevada S_{BET} de $1691 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y su estructura turbostrática con alta densidad de defectos ($A_{\text{D}}/A_{\text{G}} = 1.54$), que facilitan una rápida adsorción electrostática sin impedimentos difusionales

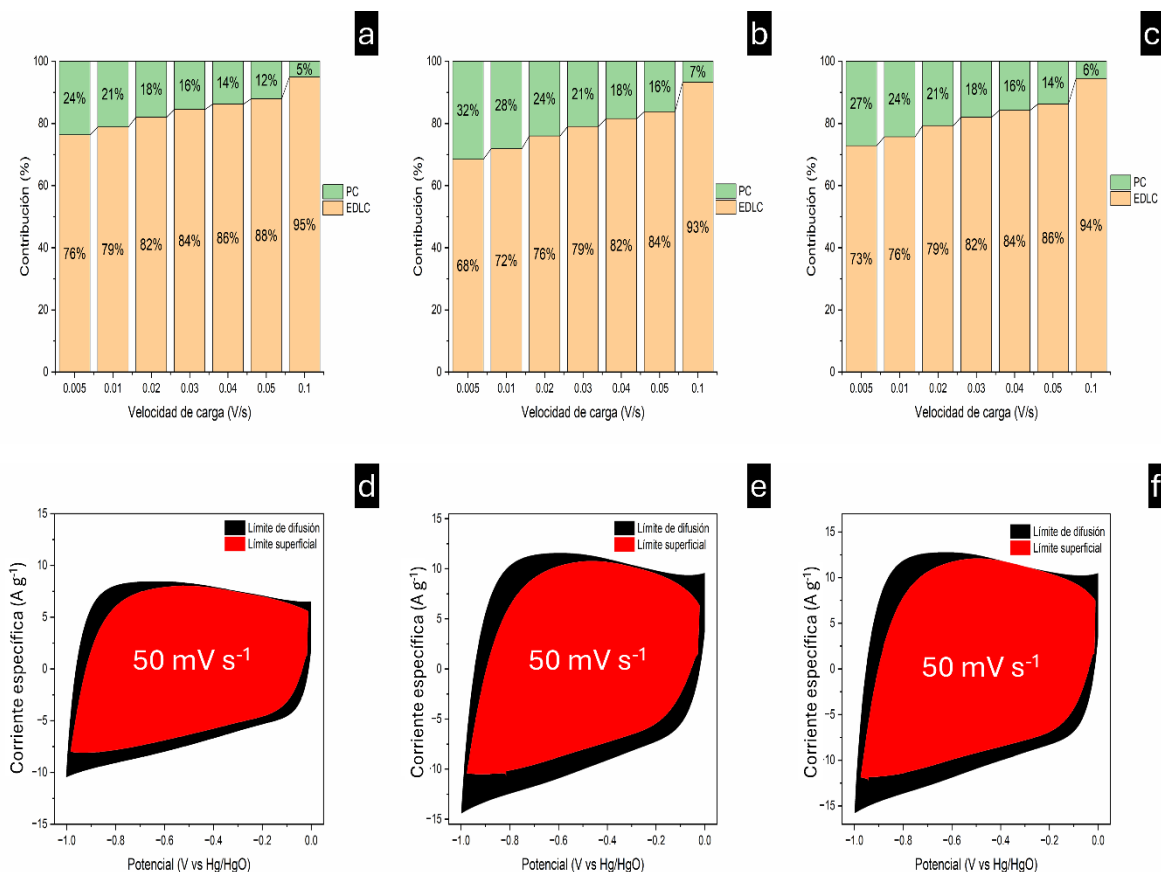


Figura 24. Gráfica de barras de porcentaje de la contribución EDLC y PC de a-s (a), a-d1 (b) y o-s (c), además de su representación CV a 50 mV s⁻¹ de a-s (d), a-d1 (e) y o-s (f).

Se observa que, a mayores velocidades de barrido, la contribución farádica disminuye de forma progresiva debido al limitado tiempo de transición disponible para que ocurran los procesos cinéticos de transferencia de carga y las reacciones redox superficiales. Los resultados detallados en la Tabla 8 indican que los materiales obtenidos mediante la ruta de activación dual presentan la mayor contribución pseudocapacitiva. Este comportamiento se atribuye a los grupos funcionales generados durante la descomposición térmica de la urea, la cual interactúa con la superficie carbonosa incrementando no solo el grado de oxidación superficial, sino también propiciando la formación de nuevos sitios electroactivos que favorecen los mecanismos farádicos reversibles.

Cabe destacar que el análisis integral de las contribuciones capacitivas evidencia cómo cada ruta de síntesis define un mecanismo de almacenamiento particular. El

desempeño superior de la muestra *o-s* destaca en un comportamiento no farádico (EDLC), donde una alta accesibilidad iónica permite acumular carga de forma eficiente sin depender de reacciones superficiales. Por su parte, la muestra *a-d1* alcanza altas capacitancias debido a la combinación de una superficie electrostática con un aporte pseudocapacitivo mayor en comparación con las demás muestras, atribuido por la funcionalización con la urea. A diferencia, la muestra *a-s* demuestra que un mecanismo capacitivo puro es insuficiente si la superficie disponible es limitada, marcando un rendimiento inferior entre los sistemas evaluados.

- Carga y descarga galvanostática

El análisis mediante la técnica GCD tiene como finalidad examinar la cinética y el comportamiento electroquímico de los materiales en condiciones dinámicas de operación. A partir de los datos obtenidos a diferentes densidades de corriente específica, se calculan tanto la C_g como la resistencia serie equivalente del dispositivo. Dada la gran cantidad de datos experimentales generados por cada muestra, se seleccionan tres valores representativos para la representación ESR detallada en la Tabla 10, correspondientes a densidades de corriente de 0.5, 6.0 y 10.0 A g⁻¹, las cuales simulan condiciones de baja, media y alta demanda energética, respectivamente.

Concordando con el comportamiento identificados previamente mediante CV, los resultados de la Tabla 9 demuestran que las muestras obtenidas por la ruta de activación dual exhiben las mayores C_g en todo el rango de densidades de corriente evaluado, con la excepción del sistema de activación simple derivado del precursor de *organosolv*. En donde a baja densidad de corriente específica (0.5 A g⁻¹), estos materiales alcanzan valores superiores a los 260 F g⁻¹, donde destaca la muestra *o-s*, la cual registra una capacidad de 313 F g⁻¹. Al incrementar la densidad de corriente hasta 10 A g⁻¹, dichos sistemas preservan un gran desempeño electroquímico, manteniendo C_g que superan los 190 F g⁻¹. Este comportamiento evidencia una notable capacidad de retención de carga incluso en alta exigencia energética. En contraste, los electrodos provenientes de la activación simple (*a-s*,

b-s y *c-s*) presentan un desempeño inferior, donde sus valores de C_g no superan los 230 F g^{-1} a bajas corrientes y disminuyen hasta por valores debajo de los 180 F g^{-1} al operar a 10 A g^{-1} .

Las curvas GCD representativas se presentan en la Figura 25 a. En la transición entre los procesos de carga y descarga (Figura 25 b), se observa una caída óhmica de potencial (IR drop) justo en el vértice de inversión de la corriente. Esta caída de tensión responde a la Ley de Ohm ($\Delta V = I * ESR$). Lo cual permite calcular la resistencia serie equivalente del dispositivo. Como se aprecia en los datos recopilados en la Tabla 10, los valores de ESR se mantienen en un rango estrecho y bajo para la totalidad de las muestras (1.0 a 1.5Ω). Cabe señalar que la técnica de GCD, por sí sola, engloba de manera general el ESR y no permite desglosar las contribuciones individuales de cada componente resistivo interno. Para lograr dicho nivel microestructural, se emplea la espectroscopía de impedancia electroquímica potencioestática, la cual complementa estos hallazgos al identificar de forma separada la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y el comportamiento difusional de Warburg.

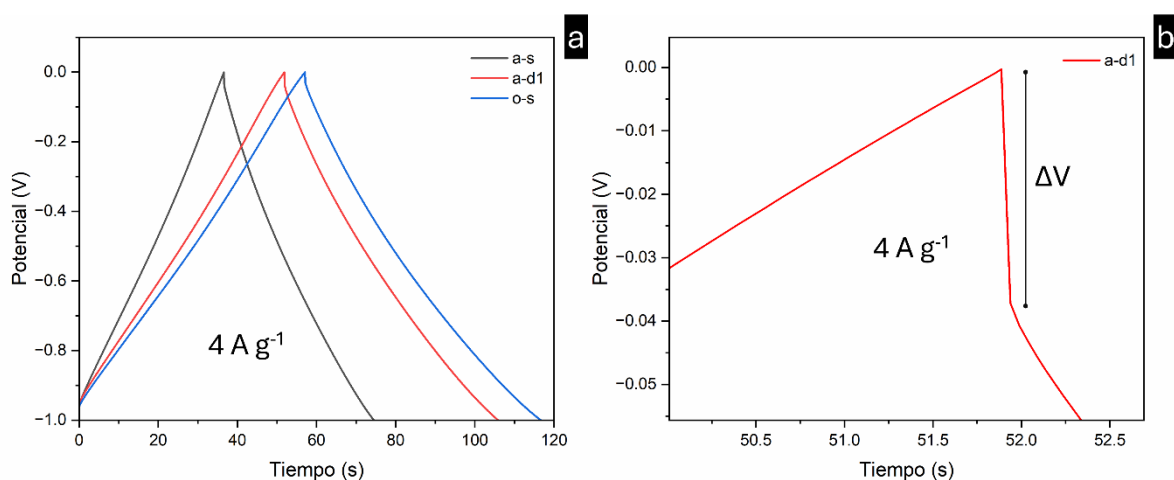


Figura 25. GCD de las muestras a-s, a-d1 y o-s (a) a 4 A g^{-1} con un acercamiento en la caída de voltaje de la muestra a-d1 (b).

Una forma de complementar esta técnica es mediante mediciones de estabilidad en una configuración de dos electrodos (celda Swagelok) sobre tres muestras representativas, con el propósito de evaluar su comportamiento cíclico a lo largo de 3500 ciclos continuos de carga y descarga a una densidad de corriente específica de 4 A g^{-1} (Figura 26) y sus valores reales en cuanto a su densidad energética y de potencia. Los resultados experimentales demuestran una excelente estabilidad cíclica para la totalidad de los sistemas evaluados. La muestra identificada como *a-d1* incrementa su rendimiento desde un 100% hasta un 102% respecto a su capacitancia inicial. Por su parte, la muestra *o-s* mantiene un desempeño prácticamente constante a lo largo del ciclado, registrando un aumento aparente de apenas el 0.5%. Finalmente, el sistema *a-s* presenta un ligero declive del 1.2% en su retención de capacitancia al concluir el periodo de evaluación. En lo que respecta a los valores absolutos de C_g y de densidades, las muestras *a-d1* y *o-s* exhiben comportamientos similares, registrando valores de 62 y 58 F g^{-1} a una baja densidad de corriente (0.5 A g^{-1}). Asimismo, ambos electrodos preservan una adecuada respuesta electroquímica bajo condiciones de alta demanda energética (10 A g^{-1}), alcanzando capacidades específicas de 54 y 52 F g^{-1} . En contraste, la muestra de activación simple *a-s* presenta un desempeño inferior, con valores de 46 y 37 F g^{-1} a densidades de corriente de 0.5 y 10 A g^{-1} , respectivamente. El conjunto de estos datos cuantitativos se resume detalladamente en la Tabla 6 para las diferentes densidades de corriente evaluadas.

Por otra parte, los valores obtenidos en estas tres muestras resultan satisfactorios, situándose dentro o incluso superando los rangos propuestos convencionalmente en la gráfica de Ragone (Figura 27). Siguiendo el comportamiento descrito en las C_g , las muestras *a-d1* y *o-s* muestran los mejores resultados bajo las diferentes densidades de corriente; a 0.5 A g^{-1} alcanzan valores de E_d de 6.16 y 7.83 Wh kg^{-1} , mientras que para P_d registran 24676 y 20643 W kg^{-1} , respectivamente. Para altas densidades de corriente (10 A g^{-1}), sus valores no llegan a mostrar una gran variabilidad, evidenciando una buena retención energética. La muestra *a-s* es la que arroja los menores valores en comparación, a 0.5 A g^{-1} su valor para E_d es de 5.35 Wh kg^{-1} y su P_d cuenta con un valor de 10075 W kg^{-1} , los cuales tienden a mostrar

una disminución mayor frente a las muestras anteriores al incrementar la demanda, comportamiento que se hace evidente en la Figura 27, junto a la Tabla 6.

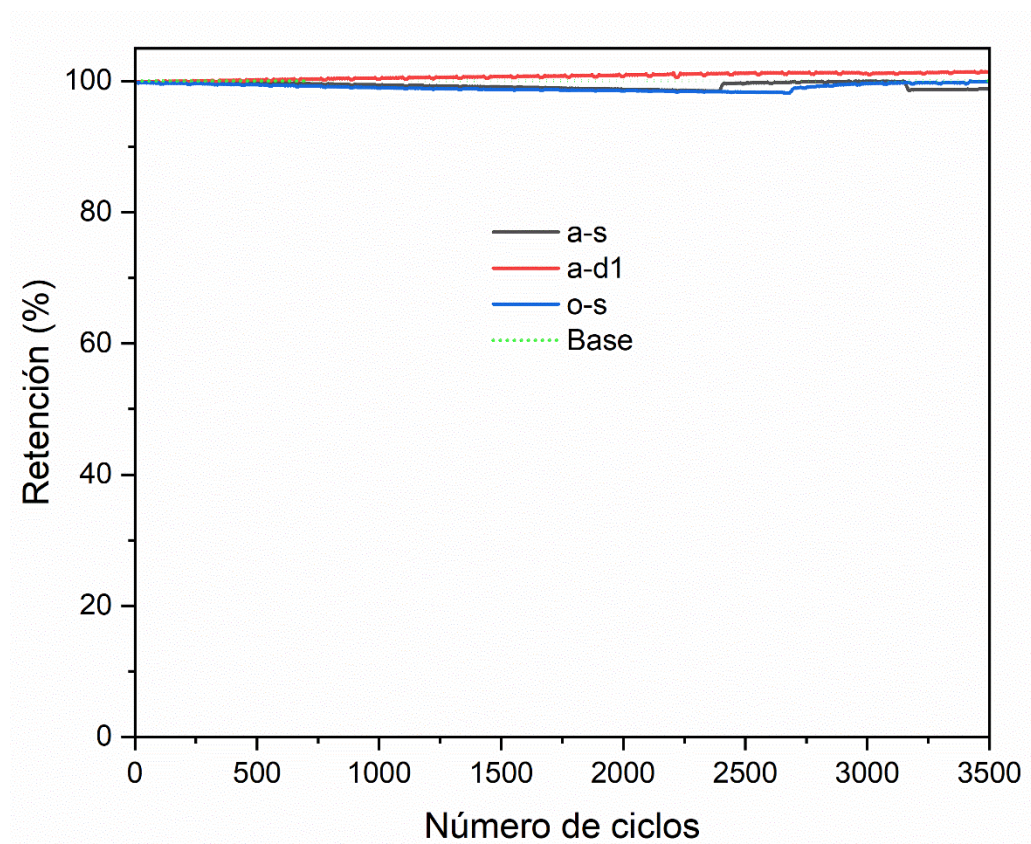


Figura 26. Retención de carga a 3500 ciclos en dos electrodos de a-s, a-d1 y o-s.

Corriente específica (A g ⁻¹)	a-s			a-d1			o-s		
	C _g (F g ⁻¹)	E _d (Wh kg ⁻¹)	P _d (W kg ⁻¹)	C _g (F g ⁻¹)	E _d (Wh kg ⁻¹)	P _d (W kg ⁻¹)	C _g (F g ⁻¹)	E _d (Wh kg ⁻¹)	P _d (W kg ⁻¹)
0.5	46	5.35	10075	62	6.16	24676	58	7.83	20643
1	44	5.00	9944	61	5.76	24651	57	7.45	19971
2	43	4.48	9568	59	5.29	23799	55	7.05	19658
4	41	3.70	8504	57	4.77	22469	54	6.47	19197
6	39	3.10	7818	56	4.45	21768	53	5.99	18489
8	38	2.56	6923	55	4.21	21222	52	5.54	16845
10	37	2.04	5292	54	3.98	19604	52	5.15	16025

Tabla 6. Valores de C_g, E_d y P_d de las muestras a-s, a-d1 y o-s en dos electrodos (Swagelok)

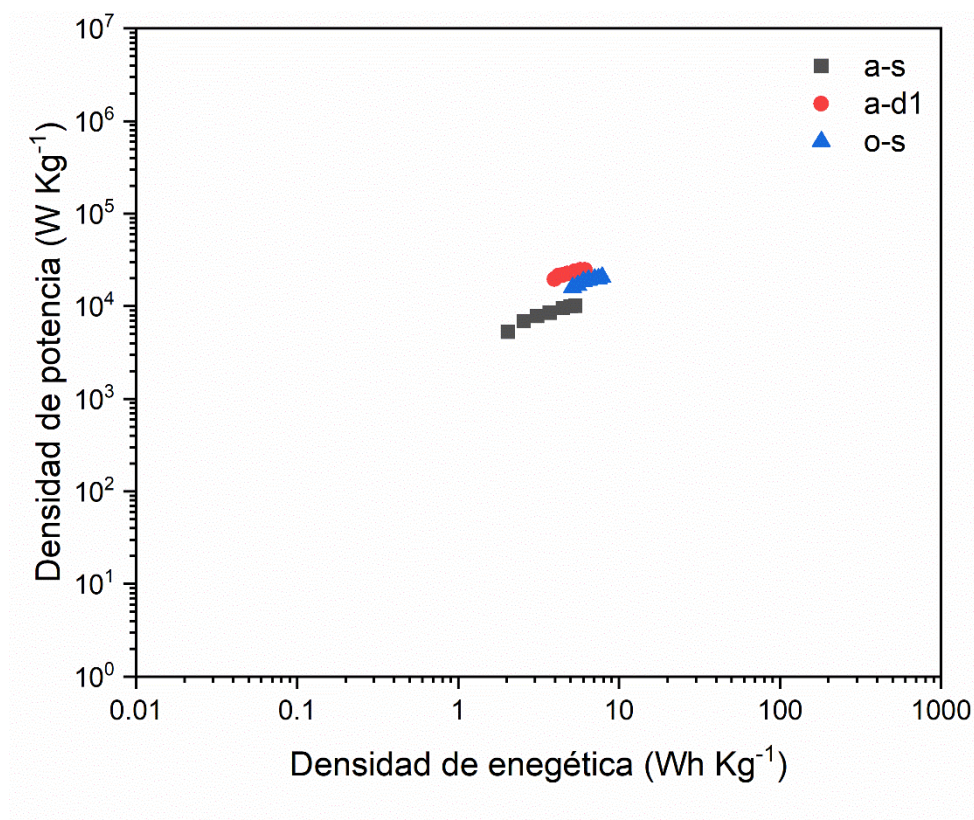


Figura 27. Grafica de E_d y P_d de las muestras a-s, a-d1 y o-s en dos electrodos (Swagelok).

○ Espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática

Para finalizar con la caracterización electroquímica, se empleó PEIS sobre tres muestras representativas (a-s, a-d1 y o-s) en un intervalo de frecuencias de 500 kHz a 10 mHz. En la Figura 28 a, los diagramas de Nyquist exhiben el perfil típico de materiales supercapacitantes, como un semicírculo en la región de altas frecuencias asociado a los procesos interfaciales, seguido de una pendiente en bajas frecuencias correspondiente a la región de difusión de Warburg. La resistencia de la solución (R_s), determinada en la intersección con el eje real (Z'), se mantiene en un rango bajo (0.75 a 0.90 Ω) para todos los sistemas, indicando un contacto eléctrico adecuado y buena humectabilidad con el electrolito. Por su parte, la ampliación en la región de altas frecuencias permite evaluar la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) mediante el diámetro de cada semicírculo:

- *a-s* (Figura 28 b): Muestra un semicírculo definido con una R_{ct} de 0.16 Ω , reflejando una resistencia interfacial moderada en la matriz no funcionalizada.
- *a-d1* (Figura 28 c): Presenta un diámetro ligeramente mayor (R_{ct} 0.23 Ω), atribuible a la resistencia adicional al transporte de carga que introducen los grupos funcionales generados por la urea.
- *o-s* (Figura 28 d): Exhibe un semicírculo comprimido ($R_{ct} = 0.08 \Omega$), lo que evidencia que la ruta *organosolv* optimiza la conductividad electrónica e interfacial, reduciendo drásticamente la barrera energética para el transporte de carga.

En la región de difusión de Warburg a bajas frecuencias (Figura 28 a), la muestra *o-s* destaca al combinar su baja R_{ct} con una ventana de difusión estrecha ($\Delta Z' = 0.453 \Omega$) y una transición rápida hacia bajas impedancias reales, confirmando la presencia de una arquitectura porosa altamente eficiente. En contraste, el sistema *a-d1* exhibe una pendiente más rezagada y mayores valores de impedancia en bajas frecuencias, lo que sugiere que su red ultra-microporosa impone cierta restricción estérica al transporte iónico. Finalmente, la muestra *a-s* presenta una inclinación intermedia, consistente con la presencia de mesoporos que facilitan la difusión, pero con una menor respuesta capacitiva global. Los parámetros cuantitativos de este análisis se resumen en la Tabla 11.

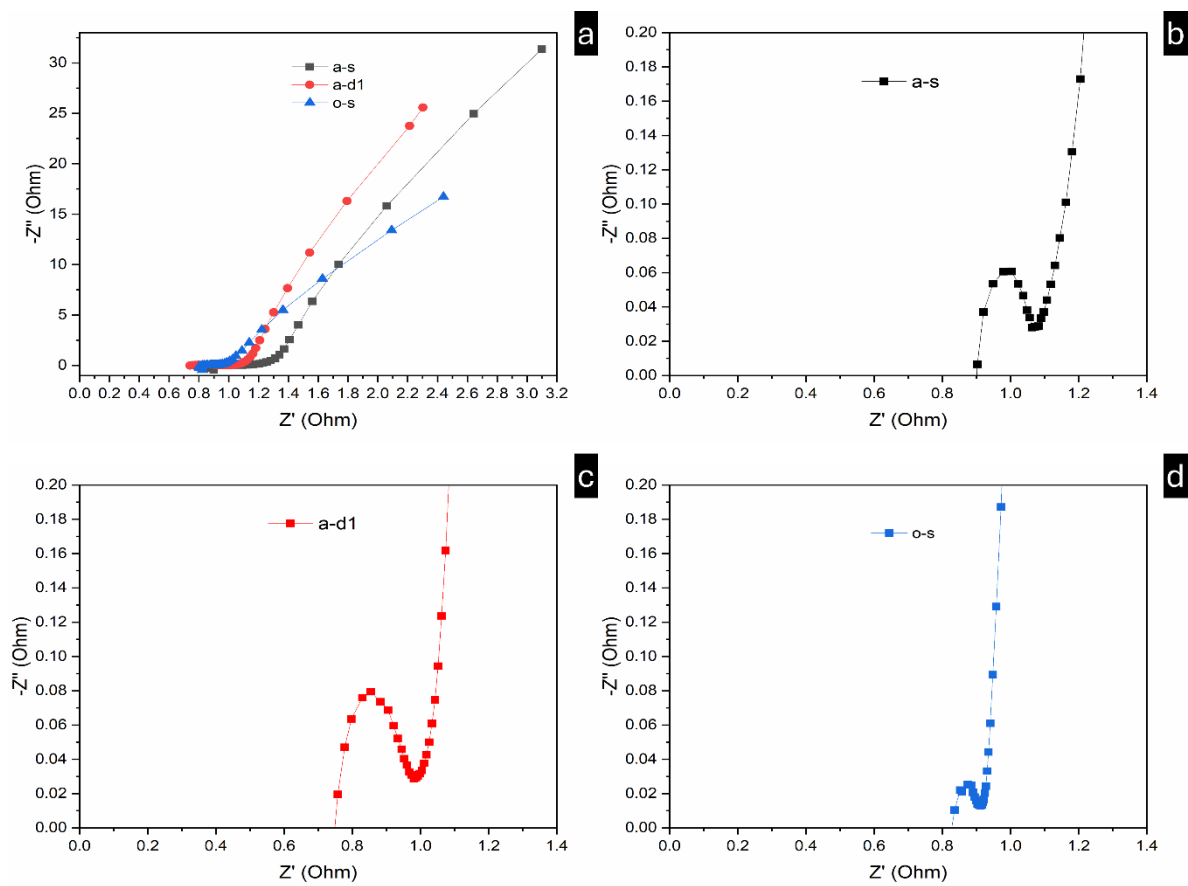


Figura 28. Diagrama de Nyquist de las muestras representativas (a), muestra a-s (b), muestra a-d1 (c), y muestra o-s (d).

	o-s	255	246	235	227	221	216	204	197
	o-d	240	229	215	206	198	191	176	167

Tabla 7. C_g 's de CV de las muestras a diferentes velocidades de barrido.

	b-d2	69	31	71	29	75	25	78	22	81	19	83	17	94	6
	o-s	73	27	76	24	79	21	82	18	84	16	86	14	94	6
	o-d	65	35	68	32	72	28	76	24	79	21	82	18	94	6

Tabla 8. Contribuciones porcentuales en cuanto a la C_g de los materiales a diferentes velocidades de barrido.

	o-s	313	278	259	246	239	236	234
	o-d	294	263	244	230	223	219	215

Tabla 9. $C_{g's}$ de GCD de las muestras a diferentes cargas energéticas

Muestras	Corriente específica (A g ⁻¹)	ESR (Ω)
a-s	0.5	1.1
	6.0	1.1
	10.0	1.1
b-s	0.5	1.1
	6.0	1.1
	10.0	1.1
c-s	0.5	1.3
	6.0	1.3
	10.0	1.3
a-d05	0.5	1.0
	6.0	1.0
	10.0	1.0
b-d05	0.5	1.1
	6.0	1.1
	10.0	1.1
a-d1	0.5	1.1
	6.0	1.0
	10.0	1.0
b-d1	0.5	1.2
	6.0	1.1
	10.0	1.1
c-d1	0.5	1.0
	6.0	1.0
	10.0	1.0
a-d2	0.5	1.3
	6.0	1.3
	10.0	1.2
b-d2	0.5	1.5
	6.0	1.5
	10.0	1.5
o-s	0.5	1.0
	6.0	1.0
	10.0	1.0
o-d	0.5	1.1
	6.0	1.1
	10.0	1.1

Tabla 10. ESR de las muestras en corrientes específicas puntuales.

Muestra	Rs (Ω)	Rct (Ω)	Línea Warburg (Ω)	ESR (Ω)
o-s	0.83	0.08	0.453	1.363
a-s	0.9	0.16	0.676	1.736
a-d1	0.75	0.23	0.415	1.395

Tabla 11. Contribución de serie equivalente desglosada de o-s, a-s y a-d1 mediante PEIS.

Conclusión

La síntesis de CA a partir de residuos de café demuestra ser una ruta viable para la fabricación de electrodos en supercapacitores. En termino de rendimientos de masa obtenidos con la activación simple y dual oscilan entre el 12 % y el 23 %, dependiendo de la temperatura de carbonización, ya que a mayor temperatura su rendimiento decrece. En cambio, la ruta *organosolv* registra un rendimiento máximo del 7 %, esto debido al propio proceso, al fragmentar el material lignocelulósico y separando el material celulósico del resto.

La generación de porosidad y rugosidad superficial se atribuye al KOH, un activante alcalino altamente agresivo, como se constata mediante MEB. La adición de urea como segundo agente activante produce una rugosidad más homogénea. No obstante, el caso más visible de corrosión superficial se observa en el precursor organosolv simple (*o-s*), que presenta el mayor grado de alteración y la porosidad más extensa en todas las partículas.

Las estructuras carbonosas obtenidas presentan propiedades de un material turbostrático desordenado, confirmado mediante los patrones DRX. Durante la activación dual, la descomposición térmica de la urea genera una atmósfera reguladora de CO₂ y H₂O frenando el ataque corrosivo del KOH sobre los planos basales. Como resultado, los dominios cristalinos de grafito presentes se preservan en mayor medida que con la activación simple, atribuido gracias a la acción protectora de los gases liberados.

El análisis Raman ($A_D/A_G \geq 1.32$) confirma una elevada densidad de defectos estructurales en todas las muestras activadas, así como la presencia de defectos de borde (banda D4). Aunque el análisis elemental por EDS indica la ausencia de un dopaje de nitrógeno, la incorporación de urea incrementa la densidad de sitios activos.

A través de la fisisorción de N₂, se identifica que la activación simple (*a-s*) forma una estructura con mesoporos de hendidura ($1357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la activación dual (*a-d1*) desarrolla una red de ultra-microporosidad con un ASE de $2805 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y la ruta

organosolv (o-s) obtiene una matriz microporosa de $1691 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Contando una contribución de microporosidad de 82.09%, 79.22% y 87.05% para las muestras a-s, a-d1 y o-s, respectivamente.

En el desempeño electroquímico, las rutas de activación dual y *organosolv* simple superan las limitaciones del método simple convencional. Mediante ciclovoltamperometría se alcanzan C_g superiores a los 200 F g^{-1} a 5 mV s^{-1} , destacando la muestra de precursores *organosolv*, con una C_g máxima de 313 F g^{-1} a 0.5 A g^{-1} mediante GCD para o-s. El método de Dunn y la espectroscopía de impedancia (PEIS) demuestran que el éxito de o-s radica en un mecanismo dominante capacitivo de doble capa eléctrica de baja resistencia interfacial ($R_{ct} = 0.08 \Omega$), mientras que las variantes activadas con urea exhiben una contribución pseudocapacitiva significativa (hasta 32%), la cual se atribuye al incremento de defectos estructurales y oxígeno superficial.

Finalmente, las pruebas operacionales en celdas tipo Swagelok registran valores de C_g de 62 F g^{-1} (a-d1) y 58 F g^{-1} (o-s) a 0.5 A g^{-1} , alcanzando E_d de 6.16 y 7.83 Wh kg^{-1} con densidades de potencia (P_d) de 24676 y 20643 W kg^{-1} , respectivamente. Asimismo, la evaluación del comportamiento cíclico a 4 A g^{-1} demuestra una estabilidad del 100.5% tras 3500 ciclos continuos para la muestra o-s y del 102% para a-d1, en contraste con la leve caída del sistema simple a-s (5.35 Wh kg^{-1} y 10075 W kg^{-1}). Estos parámetros confirman una estructura amorfa, altamente defectuosa y robusta, validando a estos residuos alimenticios como alternativas competitivas de alto rendimiento para el almacenamiento de energía.

Referencias

- [1] M. M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, and V. A. L. Roy, "Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds," Jan. 21, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ma00087f.
- [2] K. Břendová, J. Száková, M. Lhotka, T. Krulíková, M. Punčochář, and P. Tlustoš, "Biochar physicochemical parameters as a result of feedstock material and pyrolysis temperature: predictable for the fate of biochar in soil?," *Environ. Geochem. Health*, vol. 39, no. 6, pp. 1381–1395, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10653-017-0004-9.
- [3] M. S. Reza, A. K. Hasan, S. Afroze, M. S. A. Bakar, J. Tawee kun, and A. K. Azad, "Analysis on preparation, application, and recycling of activated carbon to aid in COVID-19 protection," *International Journal of Integrated Engineering*, vol. 12, no. 5, pp. 233–244, 2020, doi: 10.30880/ijie.2020.12.05.029.
- [4] K. Malini, D. Selvakumar, and N. S. Kumar, "Activated carbon from biomass: Preparation, factors improving basicity and surface properties for enhanced CO₂ capture capacity - A review," Jan. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jcou.2022.102318.
- [5] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review," May 2006. doi: 10.1021/ef0502397.
- [6] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, and H. Yasuda, "Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules," 1996. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [7] E. Santoso, R. Ediaty, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, "Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water," Jun. 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [8] S. Reza, A. Hasan, S. Afroze, M. Abu Bakar, J. Tawee kun, and A. Azad, "Analysis on Preparation, Application, and Recycling of Activated Carbon to Aid in COVID-19 Protection," Mar. 2020.
- [9] M. Tarikuzzaman, "A Review on Activated Carbon: Synthesis, Properties, and Applications."
- [10] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, and A. Li, "Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review," Dec. 01, 2020, *Elsevier B.V*. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141094.

- [11] F. Ronsse, R. W. Nachenius, and W. Prins, "Carbonization of Biomass," in *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*, Elsevier Inc., 2015, pp. 293–324. doi: 10.1016/B978-0-444-63289-0.00011-9.
- [12] B. Sun, J. Cen, H. Xu, K. Wang, Z. Ma, and G. Luo, "Comparative study on the oxidative pyrolysis of biomass components and pinewood: Evolution of evolved gas, liquid products, and surface functional groups," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 197, Aug. 2026, doi: 10.1016/j.jaap.2026.107820.
- [13] Z. Sun, L. Dai, P. Lai, F. Shen, F. Shen, and W. Zhu, "Air oxidation in surface engineering of biochar-based materials: a critical review," Dec. 01, 2022, *Springer Nature*. doi: 10.1007/s44246-022-00031-3.
- [14] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, and J. P. Bellat, "Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 82, no. 1, pp. 70–77, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2007.12.009.
- [15] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, "Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam," *Biomass Bioenergy*, vol. 115, pp. 64–73, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.
- [16] E. A. Deliyanni, "Low-cost activated carbon from rice wastes in liquid-phase adsorption," in *Interface Science and Technology*, vol. 30, Elsevier B.V., 2019, pp. 101–123. doi: 10.1016/B978-0-12-814178-6.00005-4.
- [17] B. Viswanathan, P. I. Neel, and T. K. Varadarajan, "Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials," 2009.
- [18] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, and E. Sabolsky, "Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics," *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 7, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100266.
- [19] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, "High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons," 2001.
- [20] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Springer US, 1999. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6.
- [21] L. Zhang and X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531, Aug. 2009, doi: 10.1039/b813846j.
- [22] Q. Navid, M. Taali, M. Khosravy, and M. S. S. Danish, "Recent advances in bio-based electrode materials in supercapacitor applications: Energy storage

materials and technologies,” *Journal of Sustainable Energy Revolution*, vol. 3, no. 1, pp. 1–13, Jun. 2022, doi: 10.37357/1068/jser/3.1.01.

- [23] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, “Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage,” 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [24] M. Choun, “Investigation on formate oxidation on palladium and strategies for improving performance in alkaline direct formate fuel cells,” 2016. doi: 10.13140/RG.2.2.32153.42088.
- [25] Y. Shao *et al.*, “Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors,” Sep. 26, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.
- [26] X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu, C. Wu, and J. Su, “Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons,” *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 290–296, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.090.
- [27] M. C. Tanzi, S. Farè, and G. Candiani, “Techniques of Analysis,” in *Foundations of Biomaterials Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 393–469. doi: 10.1016/b978-0-08-101034-1.00007-4.
- [28] Nanoscience Instruments., “Struck by an Electron Beam: Interactions at the Surface in SEM.”
- [29] A. Barhoum and M. Luisa García-Betancourt, “Physicochemical characterization of nanomaterials: Size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties,” in *Emerging Applications of Nanoparticles and Architectural Nanostructures: Current Prospects and Future Trends*, Elsevier Inc., 2018, pp. 279–304. doi: 10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5.
- [30] J. Bergström, “Experimental Characterization Techniques,” in *Mechanics of Solid Polymers*, Elsevier, 2015, pp. 19–114. doi: 10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9.
- [31] Y. Zhu *et al.*, “Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene.” [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [32] J. A. Ríos-González, V. Martínez-Martínez, E. D. Padilla-Martínez, C. E. Sánchez-Rodríguez, and R. López-Sandoval, “Electrochemical evaluation of water hyacinth-based activated carbon for energy storage devices using various KOH concentrations,” *Next Materials*, vol. 9, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.nxmte.2025.101351.
- [33] A. Orlando *et al.*, “A comprehensive review on Raman spectroscopy applications,” Sep. 01, 2021, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/chemosensors9090262.

- [34] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon."
- [35] N. Shimodaira and A. Masui, "Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 2, pp. 902–909, Jul. 2002, doi: 10.1063/1.1487434.
- [36] C. Hu *et al.*, "Raman spectroscopy study of the transformation of the carbonaceous skeleton of a polymer-based nanoporous carbon along the thermal annealing pathway," *Carbon N. Y.*, vol. 85, pp. 147–158, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.098.
- [37] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres," Jun. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
- [38] K. S. W. Sing, "Physisorption of Nitrogen by Porous Materials," Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [39] A. Mohammed, A. U. Ahmed, H. Ibraheem, M. Kadhom, and E. Yousif, "Physisorption theory of surface area and porosity determination: A short review," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., Jul. 2022. doi: 10.1063/5.0093583.
- [40] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [41] E. D. Padilla-Martínez, S. K. Pérez-Buendía, R. López-Sandoval, and C. E. Sánchez-Rodríguez, "Electrochemical energy storage from spent coffee grounds-derived carbon by KOH activation," *J. Energy Storage*, vol. 71, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108115.
- [42] N. Anjum, A. Al Noman, M. M. Rahman, D. Sen, R. A. Lazenby, and O. I. Okoli, "Electrochemical Impedance Analysis of Ti3C2Tx MXene for Pseudocapacitive Charge Storage," *Journal of Composites Science*, vol. 9, no. 3, Mar. 2025, doi: 10.3390/jcs9030139.
- [43] X. Zhao, K. Cheng, and D. Liu, "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis," Apr. 2009. doi: 10.1007/s00253-009-1883-1.
- [44] J. Cai and L. Zhang, "Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions," *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 6, pp. 539–548, Jun. 2005, doi: 10.1002/mabi.200400222.

- [45] W. Gu and G. Yushin, "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene," 2014, *John Wiley and Sons Ltd*. doi: 10.1002/wene.102.
- [46] G. A. Yakaboylu, T. Yumak, C. Jiang, J. W. Zondlo, J. Wang, and E. M. Sabolsky, "Preparation of Highly Porous Carbon through Slow Oxidative Torrefaction, Pyrolysis, and Chemical Activation of Lignocellulosic Biomass for High-Performance Supercapacitors," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 9, pp. 9309–9329, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01260.
- [47] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, B. Dawson-Andoh, L. McDonald, and E. Sabolsky, "Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics," *Bioresour. Technol. Rep.*, vol. 7, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100266.
- [48] B. Manoj and A. G. Kunjomana, "Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique," 2012. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [49] Y. Zhu *et al.*, "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene." [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [50] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer, "Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel," *Thermochim. Acta*, vol. 424, no. 1–2, pp. 131–142, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.05.018.
- [51] M. X. Zhan, Y. W. Liu, W. W. Ye, T. Chen, and W. T. Jiao, "Modification of activated carbon using urea to enhance the adsorption of dioxins," *Environ. Res.*, vol. 204, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.112035.
- [52] P. Nowicki, "Effect of heat treatment on the physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1017–1024, Sep. 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5254-8.
- [53] M. W. Smith *et al.*, "Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles," *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 678–692, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.01.031.
- [54] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c3ee44164d.