

Supercondensadores para el almacenamiento de energía a partir de residuos de granos de café

Alex Pérez Aguirre ¹, Ebelia del Ángel Meraz ^{1,*}

¹ Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), División Académica de Ingeniería y Arquitectura (DAIA). Posgrado en Ciencias en Ingeniería (PCI); Cunduacán, Tabasco, México

* Autor de correspondencia: ebelia.delangel@ujat.mx

Recibido: 31 de Agosto de 2020

Aceptado: 20 de Octubre de 2020

Resumen: El carbón activado (CA) se elaboró a partir de desechos de granos de café, el cual se preparó por activación química, usando como agente activante hidróxido de potasio (KOH) a 2 M, con tiempos de impregnación de 24 y 48 h, temperaturas de carbonización de 600 y 700 °C, una vez obtenidas las muestras de carbón activado se doparon con óxido de níquel (NiO), con la finalidad de modificar las propiedades del CA, posteriormente se caracterizaron (adsorción física de N₂, FT-IR, DRX). Los composites de CA/NiO se prepararon por el método químico y se compactaron electrodos en formas de pastillas autoconsistentes, las cuales fueron colocadas en una celda de dos electrodos utilizando como electrolito ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 2 M. Se evaluó la parte electroquímica mediante voltametría cíclica y cronopotenciometría galvanostática, obteniendo el comportamiento de los electrodos para su aplicación en supercapacitores (SCs). Finalmente se determinó la capacitancia específica de los SCs a partir de CA/NiO, como resultado se obtuvo que las muestras de CA/NiO-48-700°C-KOH, mostro una capacitancia máxima de: 405.405 F/g respectivamente. Esto comprueba que el óxido de níquel mejoró las propiedades del CA para su uso como electrodos en supercapacitores.

Palabras clave: dopaje, carbón activado, granos de café, supercapacitores, capacitancia específica

Supercapacitors for storing energy from coffee bean waste

Abstract: Activated carbon (AC) was made from coffee bean waste, which was prepared by chemical activation, using potassium hydroxide (KOH) at 2 M as activating agent, with impregnation times of 24 and 48 h, temperatures carbonization of 600 and 700 °C, once the activated carbon samples were obtained, they were doped with nickel oxide (NiO), in order to modify the electrical properties of CA, later they were characterized (physical adsorption of N₂, FT-IR, XRD). The CA / NiO composites were prepared by the chemical method and electrodes were compacted into forms of self-consistent tablets, which were placed in a two-electrode cell using sulfuric acid (H₂SO₄) as electrolyte at 2 M. The electrochemical part was evaluated by means of Cyclic voltammetry and galvanostatic chronopotentiometry, obtaining the electrical behavior of the electrodes for their application in supercapacitors (SCs). Finally, the specific capacitance of the SCs was determined from CA / NiO, as a result it was obtained that the CA / NiO-48-700 °C-KOH samples showed a maximum capacitance of: 405.405 F / g respectively. This proves that nickel oxide improved the properties of AC for use as electrodes in supercapacitors.

Keywords: doping, activated carbon, coffee beans, supercapacitors, specific capacitance

Introducción

Los supercapacitores (SCs) también conocidos como condensadores electroquímicos de doble capa (EDLCs), supercondensadores, pseudocapacitores, ultracondensadores, ultracapacitores, son dispositivos electroquímicos capaces de sustentar una densidad de energía inusualmente alta en comparación con los capacitores normales, presentando una capacitancia específica mayor que la de los capacitores electrolíticos de alta capacidad (Xie et al., 2016), (Lamine et al., 2014), (Cao & Yang, 2018). Los SCs son sistemas de almacenamiento de energía electroquímica más prometedores que las baterías recargables. Estos sistemas tienen diferentes aplicaciones en los campos de transporte, aeroespacial, defensa nacional, información y tecnología de comunicación, a causa de la alta densidad de potencia, un largo ciclo de vida y una alta fiabilidad, incluyendo los capacitores eléctricos de doble capa (EDLCs) y pseudocapacitores (PC), que se clasifican de acuerdo a sus dos diferentes mecanismos de almacenamiento de carga (Hidayu & Muda, 2016), (González-Domínguez et al., 2018), (Cuña et al., 2014).

El material del electrodo es uno de los principales factores para determinar el rendimiento de los supercapacitores (Qi et al., 2017). La combinación de los materiales a base de carbono (Aldama, 2015), (carbón negro (Huang et al., 2017), grafeno (Han et al., 2017), nanotubos de carbono (Dai et al., 2017), aerogel de carbón (Yang et al., 2017), carbón vídrioso (Ahmed et al., 2017), carbón activado (Hall et al., 2015), y los materiales de pseudocapacidad (óxidos metálicos)

como el óxido de rutenio (RuO_2), óxido de níquel (NiO), óxido de manganeso (MnO_2), entre otros (Jayakumar et al., 2018), (Marcinauskas et al., 2012), (Ho et al., 2014), son los más utilizados y son combinados para elaborar electrodos compuestos. Actualmente se ha prestado mucha atención a los óxidos metálicos de bajo costo, especialmente al óxido de níquel (NiO). El precio del NiO es relativamente bajo y su tecnología de fabricación es muy simple en comparación con el óxido de rutenio (RuO_2), pero el comportamiento de pseudocapacidad es similar al del RuO_2 . Por lo tanto, el NiO es un gran candidato para la aplicación en la formación de electrodos compuestos, debido a que cuenta con una alta resistividad, buena estabilidad a la temperatura y un área superficial relativamente alta (Liu & Pickup, 2008), (García-Gómez et al., 2010), (Aldama et al., 2016), (Pico et al., 2007), (Aldama et al., 2018), (Li et al., 2019), (Moreno-Fernández et al., 2019), (Moshood & Nasir, 2015).

Debido a su bajo costo, fácil accesibilidad y buena estabilidad química los carbones activados derivados de residuos agrícolas son los mejores candidatos para producir almacenamiento de energía. Además, estos son ricos en nitrógeno, oxígeno y los grupos funcionales de oxígeno ayudan a que mejoran la capacidad de almacenar energía (Shang et al., 2018), (Dhawale et al., 2015).

En este trabajo, se obtuvo carbón activado a partir de residuos de granos de café usando como agente de activación KOH a 2 M, posteriormente el CA fue dopado con NiO , para elaborar los electrodos del SC. En el cual se analizó la sinergia del óxido de níquel (NiO) depositado en el CA, obteniendo la capacidad, la retención de la capacidad frente a la densidad de corriente y la vida útil en ciclos. Todos estos parámetros se estudiaron, para conocer el comportamiento de los electrodos y su aplicación en supercapacitores híbridos.

Material y Métodos

Preparación del carbón activado

Las muestras de carbón activado (CA), se fabricaron a partir de residuos de granos de café, las cuales se prepararon por activación química, usando una relación de 2:1, en una solución de KOH a 2 M como agente activante, en tiempos de impregnación de 24 y 48 h, con el fin de comparar el efecto del área específicas de las muestras de CA en forma de electrodos, para su aplicación en supercapacitores. La activación de las muestras se llevó a cabo por pirólisis en una mufla (Terlab) a temperaturas de 600 y 700 °C durante 1 h, posteriormente las muestras de CA se neutralizaron hasta obtener un pH neutro. Las muestras fueron etiquetadas CA-Tiempo de impregnación-Temperatura-Agente imprégnate.

Dopaje del carbón activado con óxido de níquel

En agua desionizada se adicionaron las muestras de CA obtenidas a partir de los desechos orgánicos del café con el NiO , las mezclas se agitaron y calentaron a una temperatura de 120°C durante 3 h, para evaporar el agua desionizada. Posteriormente se secaron en un horno a una temperatura de 140°C durante 2 h y se calcinaron en la mufla (Terlab) a una temperatura de 350°C durante 24 h. En la Tabla 1 se presenta como fueron identificados cada uno de los compositos, utilizando la siguiente leyenda CA/ NiO - Tiempo de impregnación en h- Temperatura de activación en °C- Agente activante.

Tabla 1. Diseño experimental y clasificación de las muestras de CA/ NiO

Agente activante	Tiempo de reposo (h)	Temperaturas (°C)	
KOH	24	CA/ NiO -24-600	CA/ NiO -24-700
KOH	48	CA/ NiO -48-600	CA/ NiO -48-700

Caracterización del composito CA/ NiO

Las propiedades texturales de las muestras se midieron con la técnica de Brumauer–Emmett-Teller (BET), utilizando el equipo Micromeritics Tristar II, con un flujo de N_2 enfriado a una temperatura de 196°C para estimar el área de superficie específica (S_{BET}), el diámetro de poros (D_p) y el volumen de poros (V_p). Se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Shimadzu IRAffinity-1 en un rango de 340-4000 cm^{-1} , a una resolución de 2 cm^{-1} y 40 escaneos, para determinar los grupos funcionales de las muestras. La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo con el equipo Bruker, modelo D2

PHASER, los patrones de difracción se registraron con un número de pasos de 10 a 90°, tamaño de paso 0.020°, tiempo de paso 0.3 segundo.

Evaluación electroquímica

Preparación de los compositos de CA/NiO como electrodos

Los electrodos se elaboraron mediante el método químico, se mezcló 80% en peso de CA/NiO, 10% en peso de carbón negro y 10% en peso de fluoruro de polivinilideno (PVDF). Posteriormente se mezclan en una solución de 1-metil-2-pirrolidinona durante 1 h. Seguidamente, la mezcla se sometió a secado a una temperatura de 120°C durante 1 h. El sólido resultante se compactó en un molde de acero de forma cilíndrica, a presión de 1.36 Ton cm⁻² durante 2 min en una prensa hidráulica. Las pastillas compactadas pesaban 0.28-0.29 g aproximadamente.

Medidas electroquímicas

Fueron realizadas en el equipo potenciostato Autolab, utilizando una celda asimétrica de dos electrodos. Los electrodos de trabajo fueron las pastillas que contenían CA/NiO, separados por una membrana y una solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 2 M. Las Voltametrías Cíclicas (CVs) fueron realizadas de -0.5 a 0.5 V. Las medidas Galvanostáticas (GVs) de carga/descarga se realizaron aplicando corriente de 1 mA o densidades de corriente de 1 mA g⁻¹, dentro de los intervalos de potencial determinados previamente con las medidas CVs. Con los resultados galvanostáticos de la descarga, se determinó la capacidad de la celda y la capacidad específica (C_s).

Resultados y Discusión

En la Tabla 2, se pueden visualizar las áreas específicas para las muestras de CA/NiO. Se observa que la muestra de los compositos de CA/NiO-48-700°C KOH, muestra una área específica mayor de 358.51 m²/g que las demás muestras. Esto se debe al efecto que tiene el tiempo de impregnación y la temperatura de carbonización, las cuales tienen un gran impacto en los materiales para la fabricación de electrodos para su aplicación en supercapacitores. También se observa que se encuentran presentes microporos (Guo et al., 2019), debido a que los valores de diámetro de poro son menores a 2 nanómetros, al igual que los volúmenes de poro los cuales son relativamente menores a 1 cm³/g, sin embargo en las muestras son muy similares, es decir, el espacio para el almacenamiento de iones en las muestras son casi iguales. Según (Lee et. al., 2017), reportaron áreas superficiales BET de 273, 167 y 160 m²/g para compuestos de carbón activado a partir de microalgas dopados con óxido de níquel en relaciones de masa de 1-10, 1-20 y 1-30 gramos de óxido con respecto al carbón. Comparando estos resultados con los reportados, se puede observar que las áreas específicas que se obtuvieron son mayores a las reportadas en la literatura, cabe mencionar que el área específica está asociada con la capacitancia específica de los electrodos.

Tabla 2. Parámetros texturales obtenidos por Fisisorción de N₂.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _p (Å)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
CA/NiO-24-600°C KOH	124.42	18.29	1.82	0.05
CA/NiO-48-600°C KOH	167.70	18.37	1.83	0.03
CA/NiO-24-700°C KOH	239.89	18.40	1.84	0.03
CA/NiO-48-700°C KOH	358.51	18.40	1.84	0.03

En la Figura 1 se observan los espectros de FTIR del carbón activado impregnado con hidróxido de potasio dopados con óxido de níquel, en la cual los comportamientos son muy similares en las bandas resultantes, donde se encuentra un grupo O-H en la amplia banda de 3000-3700 cm⁻¹ con vibración de estiramiento, de igual manera se encuentran grupos funcionales hidrófobos de C - H y C = O que corresponde a la banda de 1720-1740 cm⁻¹. De acuerdo a los datos reportados por (Prías et. al., 2015), la pequeña intensidad de los picos de estos grupos funcionales son de gran beneficio para llevar a cabo reacciones electroquímicas en medio acuoso. También se encuentra presente un grupo metileno CH₂ en 1450 cm⁻¹ perteneciente a los alcanos con vibración de flexión tipo torsión de tijera, que podrían deberse a la presencia de agua adsorbida en el carbono (Elizalde, 2013). Los resultados confirman que los grupos de oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂) se formaron en el proceso de carbonización usando como agente activante KOH. Estos grupos permitirán

mejorar el área superficial y la porosidad del carbón, mejorando la conexión entre los iones del electrolito y los electrodos compuestos por carbón activado.

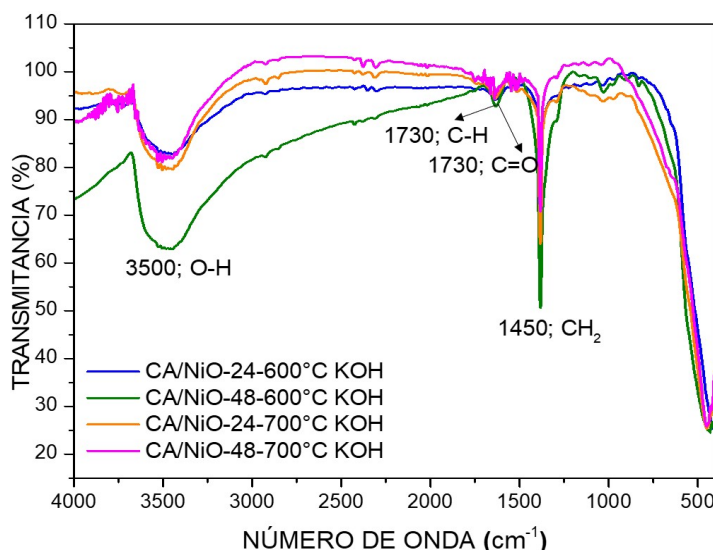


Figura 1. Espectros de FT-IR de los compositos de CA/NiO e impregnados con KOH; CA/NiO-24-600°C, CA/NiO-48-600°C, CA/NiO-24-700°C y CA/NiO-48-700°C.

Los resultados de la Difracción de Rayos X (DRX) se observan en las Figura 2, en donde se muestran picos de difracción para el agente activante KOH, que se indexaron a $2\theta = 37.2^\circ, 43.2^\circ, 62.8^\circ, 75.4^\circ$ y 79.4° , que corresponden a los reflejos (110), (200), (220), (311) y (222) de estructura del NiO con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), esto de acuerdo a la comparación con la ficha 00-047-1049 (Lee et. al., 2017). La amplitud de los picos del NiO demuestran una estructura amorfa del carbón activado, lo cual ocurre con este agente activante. Este resultado estuvo de acuerdo con resultados previamente informados por (Prías et. al., 2015), (Lee et. al., 2011) y (Lu et. al., 2011), donde reportan que el carbón activado presenta una estructura amorfa y la presencia de sales electrolíticas de KCl. Estas sales resaltan en la estructura amorfa del carbón y su presencia podría disminuir el área de la superficie del carbón activado, debido a la obstrucción de los microporos y los mesoporos, pero sin embargo podría contribuir en los procesos de carga y descarga como material electrolítico.

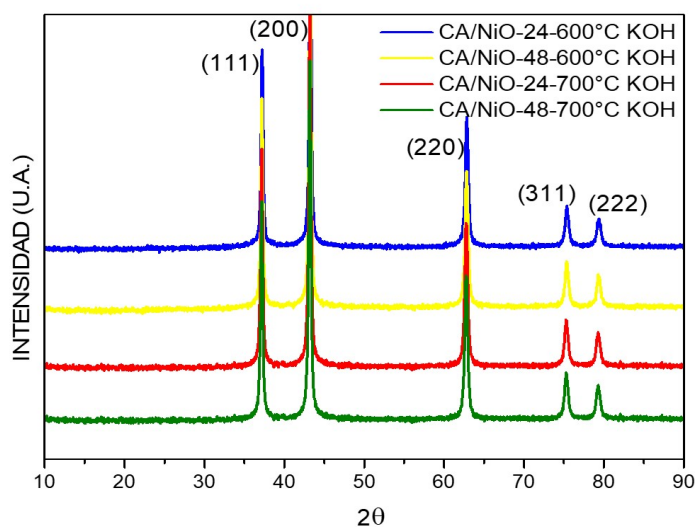


Figura 2. Patrón de DRX de los compositos de CA/NiO e impregnados con KOH; CA/NiO-24-600°C, CA/NiO-48-600°C, CA/NiO-24-700°C y CA/NiO-48-700°C.

En la Figura 3 se observa los voltamogramas cíclicos de los compositos de CA/NiO usando como agente impregnante KOH, mostrando comportamientos rectangulares simétricos, indicando que el rendimiento electroquímico, incluía tanto la capacitancia de doble capa del carbón como el comportamiento pseudocapacitivo del NiO (Chen et al., 2014), de acuerdo con las Figuras 3.c, 3.d, donde se logra apreciar más este comportamiento. De igual manera se aprecian comportamientos rectangulares no simétricos, los cuales indica un comportamiento pseudocapacitivo del NiO y una propagación de carga favorable (Shang et al., 2018), (Guo et al., 2019), lográndose apreciar más en las Figuras 3.a, 3.b. Sin embargo, casi no hay picos redox en las curvas CVs de los electrodos de CA preparados con KOH, infiriendo que el almacenamiento de energía del comportamiento EDLCs es en gran medida dominado por estos electrodos. Las curvas CVs en las regiones de alto y bajo potencial mostraron grandes aumentos de oxidación y reducción de corriente, respectivamente, este fenómeno se atribuye a las reacciones de división del agua (Chiu & Lin, 2019).

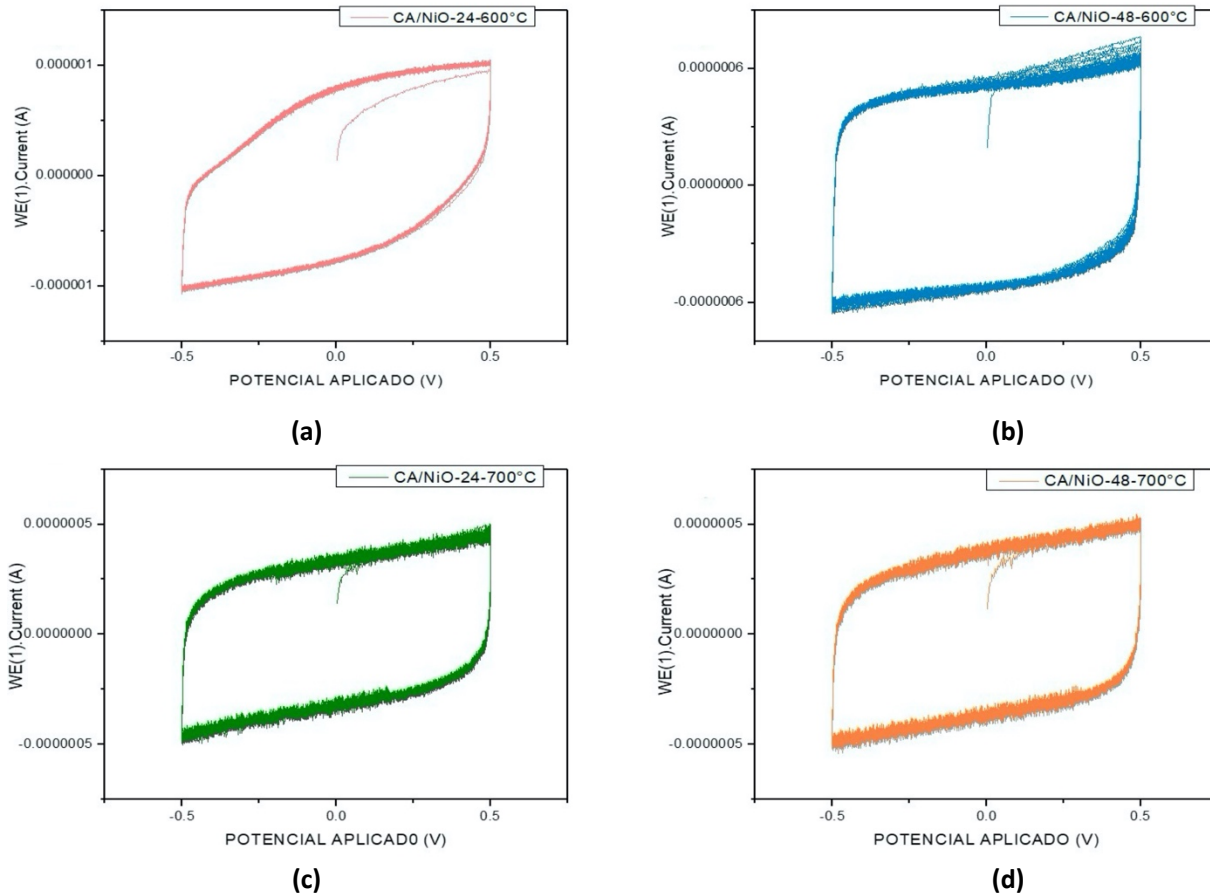


Figura 3. Voltamogramas cíclicos de los compositos de CA/ NiO; a) CA/NiO-24-600°C, b) CA/NiO-48-600°C, c) CA/NiO-24-700°C y d) CA/NiO-48-700°C, impregnados con KOH.

En la Figura 4 se aprecian los ciclos de carga y descarga galvanostática realizados a la muestra de CA/NiO, donde se puede apreciar que los comportamientos durante las cargas y descargas son favorables, estos muestran ciertas distorsiones por fenómenos pseudocapacitivos y sucede al principio de las cargas y al final de las mismas, cabe mencionar que estos ciclos de carga y descarga galvanostática presentan buenos picos, lo cual demuestra que se está presentando un buen desempeño durante el proceso, las curvas de carga y descarga muestran una forma similar a la de un triángulo con una buena simetría, lo cual indica un buen comportamiento capacitivo en todas las células, en las cuales se encuentran diferentes tiempos para cada evaluación del supercapacitor (Wei et al., 2019), (Thomas et al., 2019), (Veneri et al., 2017). Esto sucede en todos los casos, indicando una buena capacidad de almacenamiento energético (Cao et al., 2015). También se puede observar que los tiempos fueron menores, debido a que dichos tiempos de carga y descarga ocurrían rápidamente, sin embargo, los resultados de la descarga, se utilizaron para calcular la capacidad de la celda, usando la Ecuación 1:

$$C_s = \frac{I * t_d}{\Delta V_2} \quad (1)$$

Donde I (A) es la corriente aplicada, t_d (s) es el tiempo de descarga, y ΔV_2 (V) es el rango de voltaje durante la descarga. La carga específica (Q_s) para una celda de dos electrodos, se determinó aplicando la Ecuación 2:

$$Q_s = \frac{2 * C_s}{m} \quad (2)$$

Donde 2 son los dos electrodos de trabajo, C_s (F) es la capacidad específica y m (g) es la masa del material activo del electrodo de CA/NiO. Los tiempos de descarga t_d se muestran en la parte de los resultados. De acuerdo a lo anterior se demuestra que el supercapacitor carga rápidamente, es decir, en pocos segundos, donde entrega una alta potencia, lo que es una característica muy favorable del supercapacitor (Hu et al., 2019).

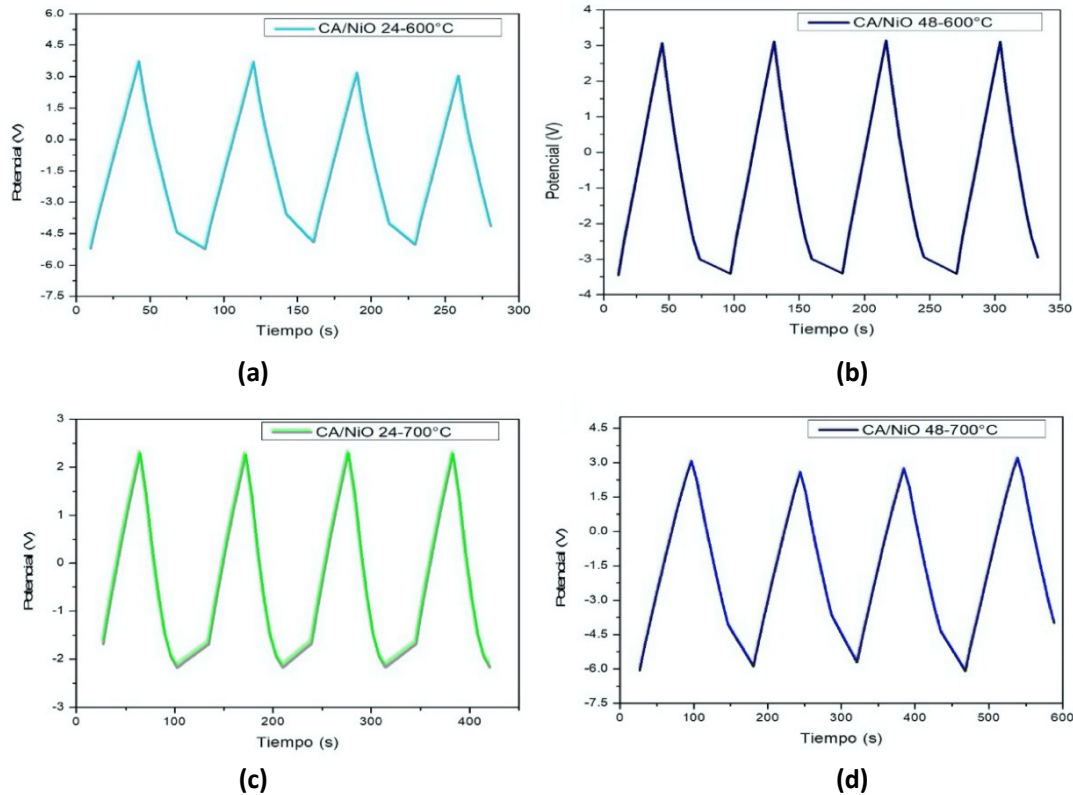


Figura 4. Ciclos de carga-descarga galvanostática de los composites de CA/ NiO; a) CA/NiO-24-600°C, b) CA/NiO-48-600°C, c) CA/NiO-24-700°C y d) CA/NiO-48-700°C, impregnados con KOH.

En la Tabla 3 se puede observar la capacitancia de la celda y la capacitancia específica de los electrodos de CA/NiO aplicando las Ecuaciones 1 y 2, utilizando como agente impregnante KOH. De acuerdo a los resultados se muestra que los valores de almacenamiento de energía del supercapacitor, se encuentran en la muestra del CA-48-700°C KOH, la muestra fue realizada a mayor tiempo de activación y temperatura de carbonización, durante la pirólisis, mejorando el área superficial y la capacitancia específica de almacenamiento de los electrodos. Estos resultados, se analizaron por superficie de respuesta, con la finalidad de corroborar los datos obtenidos y determinar el punto óptimo de la obtención del carbón activado al doparlo con NiO (Figura 5), que al ser examinada se obtuvo que el punto óptimo está muy cercano a una temperatura de 700°C y un tiempo de activación de 48 h, permitiendo mejorar las propiedades químicas y eléctricas de los electrodos de CA/NiO, para su aplicación en supercapacitores.

Tabla 3. Resultados de las capacitancias específicas de CA/NiO usando como agente impregnante KOH.

Muestras del carbón activado dopadas con NiO	Capacitancia de la celda (F)	Capacitancia específica (F/g)
CA/ NiO-24-600°C KOH	40	333.33
CA/ NiO-48-600°C KOH	45	364.37
CA/ NiO-24-700°C KOH	40	272.10
CA/ NiO-48-700°C KOH	60	405.40

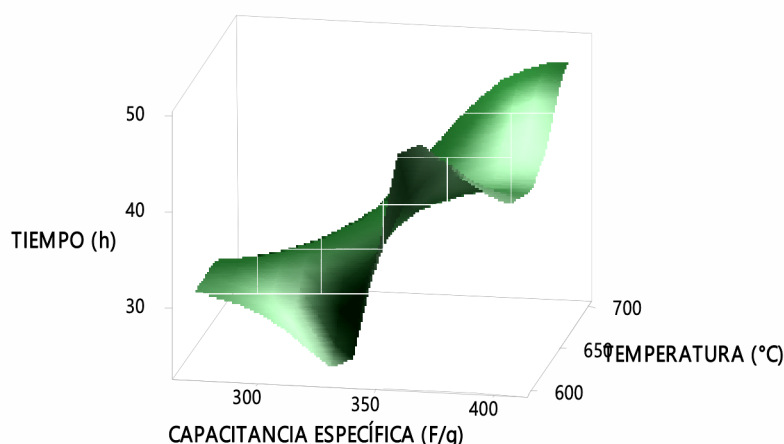


Figura 5. Superficie de respuesta en función del tiempo y temperatura de activación del CA/NiO.

En la Tabla 4 se aprecian los valores del área específica y capacitancia específica de almacenamiento de energía de los resultados que se obtuvieron en este trabajo y que se compararon con respecto a los reportados en la literatura. Por lo tanto podemos deducir que el carbón activado a partir de residuos de café utilizando como agentes activantes hidróxido de potasio y carbonato de potasio, son favorables en la elaboración de electrodos para su aplicación como supercapacitores, debido a que presenta buena área específica y una alta capacitancia específica. Los resultados se atribuyen al efecto sinérgico al dopar con óxido de níquel las muestras de CA, en donde los grupos funcionales que son ricos en oxígeno, configuran el enlace del átomo del óxido con la red del carbón activado, mejorando la humectabilidad de los electrodos, sin consumir mucha densidad de energía y densidad de potencia.

Tabla 4. Comparación de las áreas específicas y capacitancias específicas para diferentes materiales de carbón.

Material del electrodo	Agente activante	Electrolito	Área específica $S_{BET}(m^2/g)$	Capacitancia específica (F/g)	Referencia
CA/NiO de microalgas	KOH	-----	167.00	362.85	(Lee et al., 2017)
CA/N ₂ de residuos de granos de café	KOH	KOH	-----	74.00	(Chiu & Lin et al., 2019)
CA de cascara de naranja	KOH	KOH	1355.10	223.00	(Wei et al., 2019)
CA/N ₂ de agar, urea y citrato de potasio (NPC)	KOH	KOH	1070.00	357.00	(Hu et al., 2019)
CA/NiO de residuos de grano de café	KOH	H ₂ SO ₄	358.51	405.40	Este trabajo

Conclusiones

Los composites de carbón activado dopados con óxido de níquel, mostraron una alta capacitancia específica como material de electrodo para su aplicación en supercapacitores. Los resultados que se obtuvieron fueron favorables, a través de las diferentes realizaciones de caracterización como: Fisisorción de N₂, donde se obtuvieron altas áreas superficiales, como fue en el caso de la muestra CA/NiO-48-700°C KOH con un área de 358.51 m²/g, con presencia de microporos, esto es debido a la inclusión del óxido de níquel. Así mismo se mostraron grupos funcionales característicos de los carbones activados, como fueron los grupos de los precursores del óxido metálico (NiO). En la cual se determinó que el material fue cristalino con picos característicos del óxido de níquel debido a que el carbón activado presento una estructura amorfa. De igual manera en la voltametría se observaron buenas asimilaciones de corriente durante

todos los ciclos con una buena estabilidad y con pocas distorsiones, en los ciclos de carga y descarga, donde se obtuvieron picos con tiempos satisfactorios durante las cargas así como durante las descargas con una excelente simetría, con los resultados de ciclos de carga-descarga se determinaron las capacitancias específicas para cada uno de los materiales evaluados, en las que se determinó que los mejores resultados fueron para las muestras de CA/NiO con tiempos de impregnación de 48 h y temperaturas de 700°C, las cuales mostraron altas capacitancias de almacenamiento, como son 405.40 F/g usando como agentes impregnantes KOH. Por lo tanto el carbón activado a partir de desechos orgánicos de café dopado con óxido de níquel muestra muy buenos resultados, para su uso como material de electrodos en supercapacitores.

Bibliografía

- Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 52, 1282-1293.
- Ahmed, T., Zhang, H. L., Xu, H. B., & Zhang, Y. (2017). m-BiVO₄ hollow spheres coated on carbon fiber with superior reusability as photocatalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 531, 213-220.
- Aldama Amado, I. (2015). Electrodo para supercondensadores obtenidos por electrodeposición. Universidad Autónoma de Madrid (UAM).
- Aldama, I., Barranco, V., Centeno, T. A., Ibañez, J., & Rojo, J. M. (2016). Composite electrodes made from carbon cloth as supercapacitor material and manganese and cobalt oxide as battery one. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(5), A758.
- Aldama, I., Barranco, V., Ibañez, J., Amarilla, J. M., & Rojo, J. M. (2018). A procedure for evaluating the capacity associated with battery-type electrode and supercapacitor-type one in composite electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16), A4034.
- Cao, W., & Yang, F. (2018). Supercapacitors from high fructose corn syrup-derived activated carbons. *Materials today energy*, 9, 406-415.
- Cao, Y., Xiao, Y., Gong, Y., Wang, C., & Li, F. (2014). One-pot synthesis of MnOOH nanorods on graphene for asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 127, 200-207.
- Chen, Y., Huang, Z., Zhang, H., Chen, Y., Cheng, Z., Zhong, Y., & Lei, X. (2014). Synthesis of the graphene/nickel oxide composite and its electrochemical performance for supercapacitors. *International journal of hydrogen energy*, 39(28), 16171-16178.
- Chiu, Y. H., & Lin, L. Y. (2019). Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 101, 177-185.
- Cuña, A., Tancredi, N., Bussi, J., Barranco, V., Centeno, T. A., Quevedo, A., & Rojo, J. M. (2014). Biocarbon monoliths as supercapacitor electrodes: influence of wood anisotropy on their electrical and electrochemical properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(12), A1806.
- Dai, C., Wan, J., Shao, J., & Ma, F. (2017). Hollow activated carbon with unique through-pore structure derived from reed straw for high-performance supercapacitors. *Materials Letters*, 193, 279-282.
- Dhawale, D. S., Mane, G. P., Joseph, S., Talapaneni, S. N., Anand, C., Mano, A., & Vinu, A. (2015). Cobalt oxide functionalized nanoporous carbon electrodes and their excellent supercapacitive performance. *RSC Advances*, 5(18), 13930-13940.
- Elizalde, P. (2013). Manual de experimentos de química orgánica II (1407). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de química. Química de alimentos. Práctica 1, Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos. Taller de espectroscopia de infrarrojo, 1-35.
- García-Gómez, A., Miles, P., Centeno, T. A., & Rojo, J. M. (2010). Uniaxially oriented carbon monoliths as supercapacitor electrodes. *Electrochimica acta*, 55(28), 8539-8544.
- González-Domínguez, J. M., Fernández-González, M. C., Alexandre-Franco, M., & Gómez-Serrano, V. (2018). How does phosphoric acid interact with cherry stones? A discussion on overlooked aspects of chemical activation. *Wood Science and Technology*, 52(6), 1645-1669.
- Guo, J., Wu, D., Wang, T., & Ma, Y. (2019). P-doped hierarchical porous carbon aerogels derived from phenolic resins for high performance supercapacitor. *Applied Surface Science*, 475, 56-66.
- Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., & MacDougall, B. R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471(2174), 20140792.
- Han, J., Ge, J., Ren, Z., Tu, J., Sun, Z., Chen, S., & Xie, G. (2017). Facile green synthesis of 3D porous glucose-based carbon aerogels for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 258, 951-958.
- Han, L., Huang, H., Li, J., Zhang, X., Yang, Z., Xu, M., & Pan, L. (2020). A novel redox bromide-ion additive hydrogel electrolyte for flexible Zn-ion hybrid supercapacitors with boosted energy density and controllable zinc deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(30), 15042-15050.
- Hidayu, A. R., & Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113.
- Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S., & Chia, C. H. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*, 9(06), 1430002.
- Hu, X., Wang, Y., Ding, B., & Wu, X. (2019). A novel way to synthesize nitrogen doped porous carbon materials with high rate performance and energy density for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 785, 110-116.
- Huang, Y., Liu, Y., Zhao, G., & Chen, J. Y. (2017). Sustainable activated carbon fiber from sawdust by reactivation for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 52(1), 478-488.
- Jayakumar, A., Antony, R. P., Zhao, J., & Lee, J. M. (2018). MOF-derived nickel and cobalt metal nanoparticles in a N-doped coral shaped carbon matrix of coconut leaf sheath origin for high performance supercapacitors and OER catalysis. *Electrochimica Acta*, 265, 336-347.
- Lamine, S. M., Ridha, C., Mahfoud, H. M., Mouad, C., Lotfi, B., & Al-Dujaili, A. H. (2014). Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue. *Energy Procedia*, 50, 393-400.
- Lee, J. W., Ahn, T., Kim, J. H., Ko, J. M., & Kim, J. D. (2011). Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 56(13), 4849-4857.

- Lee, K. S., Park, M. S., & Kim, J. D. (2017). Nitrogen doped activated carbon with nickel oxide for high specific capacitance as supercapacitor electrodes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 533, 323-329.
- Li, Y., Fan, X., Zhang, M., Cui, L., & Jiao, T. (2019). Enhanced electrochemical performance of the activated carbon electrodes with a facile and in-situ phosphoric acid modification. *Journal of Energy Storage*, 24, 100744.
- Liu, X., & Pickup, P. G. (2008). Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities. *Journal of Power Sources*, 176(1), 410-416.
- Lu, Q., Lattanzi, M. W., Chen, Y., Kou, X., Li, W., Fan, X., & Xiao, J. Q. (2011). Supercapacitor electrodes with high-energy and power densities prepared from monolithic NiO/Ni nanocomposites. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(30), 6847-6850.
- Marcinauskas, L., Kavaliauskas, Ž., & Valinčius, V. (2012). Carbon and nickel oxide/carbon composites as electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(10), 931-936.
- Pico, F., Pecharroman, C., Ansón, A., Martínez, M. T., & Rojo, J. M. (2007). Understanding carbon-carbon composites as electrodes of supercapacitors: A study by AC and DC measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6), A579.
- Prías-Barragán, J. J., Echeverry-Montoya, N. A., & Ariza-Calderón, H. (2015). Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(153), 444-449.
- Qi, F., Xia, Z., Wei, W., Sun, H., Wang, S., & Sun, G. (2017). Nitrogen/sulfur co-doping assisted chemical activation for synthesis of hierarchical porous carbon as an efficient electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 246, 59-67.
- Shang, Y., Zhang, J., Xu, L., Liu, H., Zhou, B., Tang, Y., & Jiang, X. (2018). Facile synthesis of a graphene/nickel-cobalt hydroxide ternary hydrogel for high-performance supercapacitors. *Journal of colloid and interface science*, 531, 593-601.
- Thomas, P., Lai, C. W., & Johan, M. R. B. (2019). Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for supercapacitor-based energy storage and environmental applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 54-85.
- Veneri, O., Capasso, C., & Patalano, S. (2018). Experimental investigation into the effectiveness of a super-capacitor based hybrid energy storage system for urban commercial vehicles. *Applied Energy*, 227, 312-323.
- Wei, Q., Chen, Z., Cheng, Y., Wang, X., Yang, X., & Wang, Z. (2019). Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 574, 221-227.
- Xie, Q., Bao, R., Xie, C., Zheng, A., Wu, S., Zhang, Y., & Zhao, P. (2016). Core-shell N-doped active carbon fiber@ graphene composites for aqueous symmetric supercapacitors with high-energy and high-power density. *Journal of Power Sources*, 317, 133-142.
- Yang, B. S., Kang, K. Y., & Jeong, M. J. (2017). Preparation of lignin-based carbon aerogels as biomaterials for nano-supercapacitor. *Journal of the Korean Physical Society*, 71(8), 478-482.