

EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN *IN SITU* Y *EX SITU* CON VANADIO–NÍQUEL SOBRE CARBONES ACTIVADOS DERIVADOS DE ESTIÉRCOL DE ALPACA PARA ELECTRODOS DE SUPERCAPACITORES

Leyser Chapia-Calderón^a, Ofelia M. Arias-Pinedo^b, Fernando Javier Hurtado Butrón^c,
Angélica María Baena-Moncada^{b*}

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron carbones activados derivados de estiércol de alpaca y se funcionalizaron con glicerolatos metálicos (VNiGly) y óxidos metálicos de vanadio–níquel (VNiO) mediante rutas *in situ* y *ex situ*, con el objetivo de evaluar su potencial como materiales para electrodos de supercapacitores. Los soportes carbonosos se obtuvieron por activación química y tratamiento térmico a diferentes temperaturas, dando lugar a una serie de materiales funcionalizados con propiedades estructurales y electroquímicas diferenciadas. La caracterización fisicoquímica mediante difracción de rayos X (DRX) evidenció que los materiales funcionalizados con óxidos metálicos presentan un mayor grado de orden estructural en comparación con aquellos modificados con glicerolatos, destacando CA8/VNiO-e, que alcanzó un grado de cristalinidad del 28 %, asociado a una reducción de la distancia interplanar del plano [002] ($\approx 3,34 \text{ \AA}$) y a una estructura carbonosa más compacta y estable. Los análisis por espectroscopía Raman confirmaron una red carbonosa parcialmente grafitizada en todas las muestras, con valores de I_D/I_G cercanos a la unidad, lo que indica un equilibrio entre dominios grafiticos y defectos estructurales, dependiente tanto de la fase metálica como de la ruta de funcionalización. El desempeño electroquímico se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en KOH 1 mol L⁻¹. Los electrodos funcionalizados con VNiO, en particular CA8/VNiO-e y CA7/VNiO-e, exhibieron las mayores capacitancias específicas (hasta 60,3 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹) y una buena retención de capacitancia (~ 78 % a altas velocidades de barrido), lo que refleja una respuesta electroquímica estable. El análisis EIS mostró que el incremento del orden estructural se acompaña de un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, evidenciando un compromiso entre cristalinidad y cinética electroquímica, mientras que sistemas con mayor desorden estructural favorecen una transferencia de carga más eficiente. Estos resultados demuestran que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio–níquel sobre carbón activado derivado de estiércol de alpaca, particularmente para materiales activados a 800 °C, constituye una estrategia eficaz y sostenible para el desarrollo de electrodos de bajo costo destinados a aplicaciones en almacenamiento electroquímico de energía.

Palabras clave: estiércol de alpaca, carbón activado, óxidos de Ni y V, supercapacitores.

^a Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de Trujillo, Juan Pablo II Av., Trujillo 13008, Perú. GMIN-UNT

^b Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú. abaenam@uni.edu.pe

^c Laboratorio Multidisciplinario de Nanociencia y Nanotecnología "Oswaldo Sánchez Rosales", del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de Trujillo, Juan Pablo II Av., Trujillo 13008, Perú. GMIN-UNT

EFFECT OF *IN SITU* AND *EX SITU* VANADIUM–NICKEL FUNCTIONALIZATION ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM ALPACA MANURE FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

ABSTRACT

In this work, activated carbons derived from alpaca manure were synthesized and functionalized with vanadium–nickel glycerolates (VNiGly) and vanadium–nickel oxides (VNiO) through *in situ* and *ex situ* routes, aiming to evaluate their potential as electrode materials for supercapacitors. The carbon supports were obtained by chemical activation and thermal treatment at different temperatures, leading to a series of functionalized materials with distinct structural and electrochemical characteristics.

X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that oxide-functionalized materials exhibit a higher degree of structural ordering than glycerolate-based systems, with CA8/VNiO-e showing the highest crystallinity degree (28 %), associated with a reduced interplanar spacing of the [002] plane (≈ 3.34 Å) and a more compact carbon framework. Raman spectroscopy confirmed a partially graphitized carbon structure in all samples, with I_D/I_G ratios close to unity, reflecting a balance between graphitic domains and defect sites that depend on both the metallic phase and the functionalization route. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 1 mol L⁻¹ KOH. Electrodes functionalized with VNiO, particularly CA8/VNiO-e and CA7/VNiO-e, exhibited the highest specific capacitance values (up to 60.3 F g⁻¹ at 5 mV s⁻¹) and good capacitance retention (~ 78 % at high scan rates), indicating stable electrochemical behavior. EIS analysis showed that increased structural ordering is accompanied by higher charge-transfer resistance, evidencing a trade-off between crystallinity and electrochemical kinetics, while materials with moderate disorder favored faster interfacial charge transfer.

These results demonstrate that *ex situ* functionalization with vanadium–nickel oxides on alpaca-manure-derived activated carbon, particularly at an activation temperature of 800 °C, represents an effective and sustainable strategy for developing low-cost electrode materials for electrochemical energy storage applications.

Keywords: Alpaca manure; Activated carbon; Vanadium–nickel oxides; Supercapacitors

INTRODUCCIÓN

Los supercapacitores destacan como dispositivos de almacenamiento de energía por su alta densidad de potencia, rápidas cinéticas de carga/descarga y larga vida útil, superando a las baterías convencionales en estabilidad operativa ^{[1], [2]}. Dentro de esta categoría, los supercapacitores híbridos combinan mecanismos faradaicos y no faradaicos mediante electrodos de naturaleza tipo batería y tipo capacitor, lo que permite mejorar la eficiencia de almacenamiento ^{[3], [4], [5]}. Su desempeño está fuertemente condicionado por los materiales de los electrodos; en sistemas comerciales y académicos es común la integración de materiales carbonosos con polímeros conductores u óxidos de metales de

transición, donde el carbono aporta estabilidad estructural y conductividad, mientras que los compuestos activos contribuyen al comportamiento pseudocapacitivo [6], [7], [8], [9]

En este contexto, el carbón activado (CA) obtenido a partir de residuos orgánicos ha recibido creciente atención debido a su alta porosidad, conductividad adecuada, estabilidad química y bajo costo [10], [11]. En particular, los carbones derivados de estiércol animal han mostrado desempeños competitivos, con capacitancias específicas superiores a 200 F g^{-1} dependiendo del agente activante y las condiciones de síntesis [12], [13], [14]. Estudios recientes sobre CA derivado de estiércol de alpaca reportan estructuras micro-mesoporosas, áreas superficiales del orden de $110 - 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un desempeño electroquímico estable, alcanzando $20,1 \text{ F g}^{-1}$ en celdas tipo moneda con retenciones cercanas al 99 % tras 13 000 ciclos, lo que posiciona a este residuo como un precursor renovable y regionalmente abundante [15], [16].

Más allá de la activación, la funcionalización del CA con óxidos de metales de transición (Ni, V, Co, Mn) se ha consolidado como una estrategia eficaz para incrementar la contribución pseudocapacitiva y la conductividad eléctrica [17], [18], [19]. Sistemas basados en óxidos binarios y ternarios de Ni, Co y V soportados sobre matrices carbonosas han alcanzado capacitancias específicas desde valores moderados hasta superiores a 1000 F g^{-1} dependiendo de la composición, la nanoarquitectura y el electrolito empleado [19], [20], [21], [22]. Estos resultados subrayan el potencial de estructuras híbridas carbono-óxido para el desarrollo de electrodos avanzados con propiedades electroquímicas mejoradas. Sin embargo, aún son limitados los estudios que comparan de forma sistemática las rutas de funcionalización *in situ* y *ex situ* mediante glicerolatos y óxidos de vanadio-níquel sobre carbones activados derivados de biomasa. En este trabajo, se evalúa el efecto de la funcionalización *in situ* y *ex situ* con glicerolatos y óxidos de vanadio-níquel sobre las propiedades estructurales y el desempeño electroquímico de carbones activados derivados de estiércol de alpaca, con el fin de identificar materiales óptimos para su aplicación como electrodos en supercapacitores.

PARTE EXPERIMENTAL

Carbón activado obtenido a partir de estiércol de alpaca

El CA se obtuvo a partir de estiércol de alpaca siguiendo un procedimiento previamente reportado por nuestro grupo de investigación [16], con ligeras adaptaciones. El precursor fue lavado con agua ultrapura, secado a 60°C durante 48 h y pulverizado. Posteriormente, se sometió a precarbonización en un horno tubular a 400°C durante 4 h bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} , obteniéndose el material precarbonizado (PEA).

La activación química del PEA se realizó empleando H_3PO_4 (85 %) en una relación másica precursor: activante de 1:4, manteniendo la mezcla bajo agitación a 80°C durante 24 h. Tras un reposo adicional de 24 h a temperatura ambiente, el material fue filtrado y secado a 80°C . El sólido obtenido se dividió en tres fracciones y se sometió a pirólisis a 700 , 800 y 900°C , con una rampa de 5°C min^{-1} durante 2 h en atmósfera de nitrógeno. Finalmente, los carbones activados se lavaron con KOH diluido ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) y agua ultrapura hasta pH neutro, se secaron a 60°C durante 24 h, se molieron y se etiquetaron como CA7, CA8 y CA9 (Figura 1).

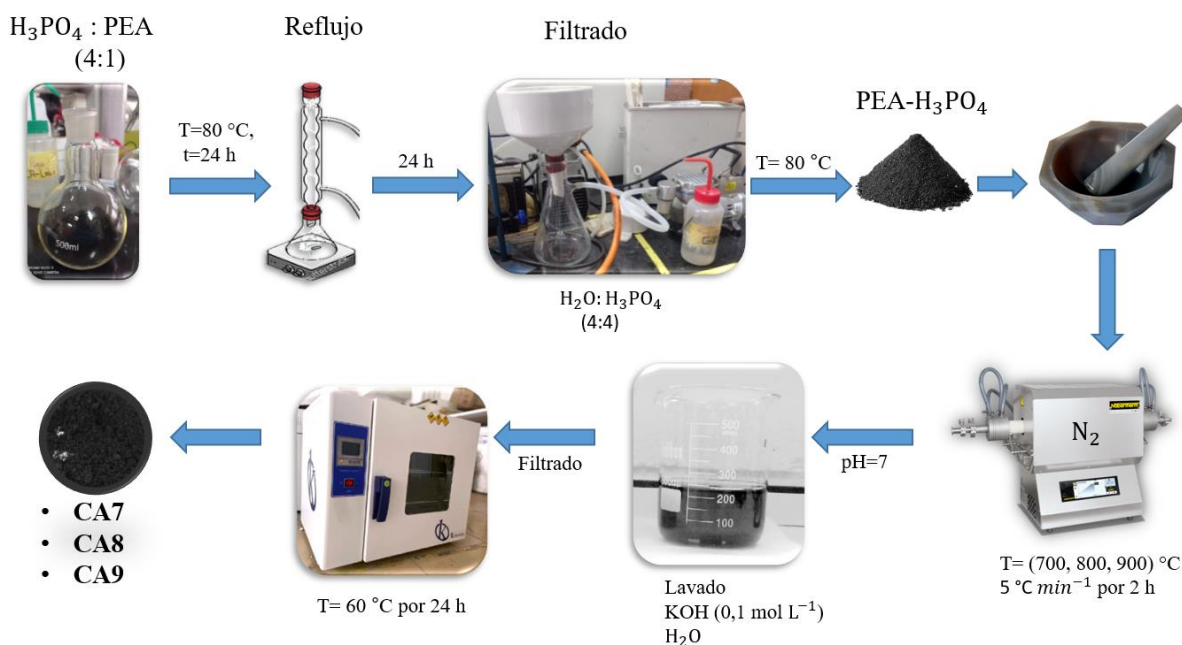


Figura 1. Proceso de obtención de CA derivado del estiércol de alpaca.

Síntesis del glicerolatos de níquel (NiGly)

El glicerolato de níquel (NiGly) se preparó mediante un tratamiento solvotermal. Para ello, 0,33 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ se disolvieron en una mezcla de glicerol e isopropanol (1:5, v/v), alcanzando un volumen total de 48 mL. La solución se agitó y posteriormente se transfirió a un autoclave, donde se mantuvo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, el sólido formado se recuperó por centrifugación, se lavó con etanol y se secó a $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ [23], [24].

Síntesis de VNigly y VNIO

Los glicerolatos bimetalicos (VNigly) se obtuvieron dispersando NiGly (0,1 g) en etanol y NH_4VO_3 (0,035 g) en agua ultrapura. Ambas suspensiones se sonicaron y se mezclaron, siendo posteriormente tratadas en un autoclave a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h. Para la obtención de los óxidos metálicos mixtos (VNIO), el sólido resultante fue calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en aire, seguido de un tratamiento adicional en reflujo con NH_4VO_3 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Finalmente, los materiales fueron lavados y secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ [24].

Preparación de compósitos soportados sobre carbón activado

Los glicerolatos y óxidos metálicos de níquel y vanadio se inmovilizaron sobre carbones activados (CA7, CA8 y CA9) mediante dos rutas sintéticas diferenciadas, denominadas *ex situ* e *in situ*.

En el procedimiento *ex situ*, se mezclaron 0,01 g de VNigly o VNIO con 0,5 g de carbón activado en 15 mL de etanol [25]. La suspensión se homogenizó y se transfirió a un autoclave, donde se sometió a un tratamiento solvotermal a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Posteriormente, el sólido fue recuperado por filtración, lavado con etanol para eliminar

especies no ancladas y secado, obteniéndose los compósitos soportados por deposición posterior del material activo.

En el método *in situ*, el carbón activado (1 g) se impregnó inicialmente con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelta en una mezcla de glicerol, empleando ultrasonido para favorecer la penetración del precursor metálico en la estructura porosa. La mezcla se trató en un autoclave a 180 °C durante 10 h, seguida de enfriamiento y lavado con etanol. Posteriormente, una masa definida del sólido resultante se re-dispersó en etanol mediante sonicación y se sometió a calentamiento en reflujo a 90 °C. Durante este proceso, se adicionaron 5 mL de una solución acuosa de NH_4VO_3 y se mantuvo la reacción durante 1 h, promoviendo la formación *in situ* de las fases bimetalicas sobre la superficie del carbono. Finalmente, los materiales se lavaron y secaron a 80 °C. En la Tabla 1 se muestra la serie de materiales sintetizados con su respectiva nomenclatura. La nomenclatura empleada refleja el efecto combinado de la temperatura de activación y la ruta de funcionalización sobre los materiales obtenidos.

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Nomenclatura	Síntesis
CA7/NiGly-i	In situ (i)
CA7/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA8/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA9/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA7/NiO-i	In situ (i)
CA7/VNiO-e	Ex situ (e)
CA8/VNiO-e	Ex situ (e)
CA9/VNiO-e	Ex situ (e)

Nota. CA7/ NiGly-i (carbón activado a 700 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *in situ*), CA7/VNiGly-e (carbón activado de 700 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA8/VNiGly-e (carbón activado a 800 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA9/VNiGly-e (carbón activado a 900°C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA7/VNiO-e (carbón activado a 700 °C funcionalizado con óxidos metálicos de vanadio y níquel de forma *in situ*), CA8/VNiO-e (carbón activado a 800 °C funcionalizado con óxido metálicos de vanadio y níquel de forma *ex situ*).

Caracterización estructural y espectroscópica

La difracción de rayos X (DRX) se realizó utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex 600 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$). Se aplicó un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 15 mA. El análisis se realizó con un monocromador, aplicando un barrido en pasos de $0,02^\circ$ a una velocidad de 2° min^{-1} . El tamaño de cristalito y la distancia interplanar se estimaron mediante las ecuaciones de Scherrer y la ley de Bragg, respectivamente. Los espectros Raman se adquirieron con un microscopio confocal

Raman Witec- Alpha 300 equipado con un láser de 532 nm, empleando baja potencia para evitar degradación térmica de las muestras.

Preparación de electrodos y caracterización electroquímica

Las tintas electroquímicas se prepararon dispersando 2 mg de material activo en una mezcla de 500 μL de agua, 15 μL de isopropanol y 5 μL Nafion, seguida de sonicación por 30 min. Una alícuota 10 μL de la tinta se depositó sobre un electrodo de carbón vítreo y se secó antes de las mediciones, este electrodo se utilizó como electrodo de trabajo. Se empleó como electrodo de referencia Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$), contraelectrodo una barra de grafito

Voltamperometría cíclica (CV)

Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato METROHM AUTOLAB. Antes de las mediciones, el sistema se mantuvo en condiciones de potencial de circuito abierto (OCP) durante 8 h, con el fin de asegurar la estabilización electroquímica del electrodo. Posteriormente, se realizaron barridos de potencial en las ventanas positiva y negativa, utilizando un rango de velocidades de barrido comprendido entre 5 y 200 mV s^{-1} . Estas condiciones permitieron evaluar la dependencia del comportamiento electroquímico de los carbones activados funcionalizados con las especies metálicas.

La capacitancia específica (C_s , F g^{-1}) se calculó a partir de las curvas de CV empleando la siguiente expresión [26]:

$$C_s = \frac{\int idE}{2 \cdot \Delta E \cdot v \cdot m} \quad (\text{F g}^{-1}) \quad (1)$$

donde $\int idE$: corresponde al área absoluta del voltamperograma, ΔE es la ventana de potencial (V), v es la velocidad de barrido V s^{-1} y m es la masa del material activo depositado sobre el electrodo (g).

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS se realizó empleando el mismo sistema electroquímico y electrolito utilizados en los estudios de CV. Las mediciones se llevaron a cabo aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencia comprendido entre 100 kHz y 0,1 Hz, utilizando una escala logarítmica. El potencial de polarización se fijó en 0,25 V, con un tiempo máximo de integración de 0,125 s.

El análisis de los diagramas de Nyquist permitió estimar la resistencia interna en serie (R_s) y la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (R_{ct}), parámetros clave para evaluar el transporte electrónico y iónico en los compósitos funcionalizados [27].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se analizan los resultados de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales carbonosos funcionalizados, incluyendo CA7/VNiO-e, CA8/VNiO-e, CA9/VNiO-e, así como los sistemas basados en glicerolatos metálicos. La descripción de las muestras, su nomenclatura y la ruta sintética empleada se presenta en la **Tabla 1**, ubicada en la sección experimental inmediatamente después de la síntesis de los materiales.

Caracterización fisicoquímica

Difracción de rayos X (DRX).- Los difractogramas de los materiales funcionalizados con óxidos metálicos se presentan en la **Figura 2a**, donde se observa la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ para cuatro muestras distintas donde se identifican varias fases como el de carbono en picos marcados (001) y (002) cerca de 2θ entre 24° y 26° , esta estructura actúa como el soporte conductor del electrodo, las fases como óxidos de Vanadio V_2O_5 (círculo rosa) cerca de 37° y V_2O_3 (rombo rojo) cerca de 43° , lo que evidencia la coexistencia de múltiples estados de oxidación del Vanadio siendo especial para la pseudocapacitancia. La fase de Óxido de Níquel (NiO) identificado con el triángulo negro hacia los 13° es un material clásico para supercapacitores por su alta capacidad teórica, y la presencia de fases mixtas y carburos como NiO_6V_2 (triángulo verde) y $NiCx$ (círculo azul), indican una interacción química entre el níquel, el vanadio y el soporte de carbono, descartando la formación de una mezcla física [28], [29]. También se observa que las muestras CA9 y CA8 (Negro y Rojo) presentan picos agudos y bien definidos, indicando una alta cristalinidad que permite una estructura más estable mecánicamente, pero puede ofrecer menos sitios activos para la adsorción de iones en comparación con estructuras desordenadas. Las muestras CA7 (Azul y verde) presentan picos anchos entre 20° y 35° sugiriendo materiales nanocristalinos o semi-amorfos, que en supercapacitores es una ventaja debido a que los materiales con baja cristalinidad tienen más defectos superficiales y trayectorias de difusión más abiertas facilitando que los electrolitos penetren en el electrodo y aumente la capacidad específica. El difractograma confirma la presencia de fases de óxidos de níquel y vanadio junto con una matriz carbonosa parcialmente grafitizada. Asimismo, los picos asociados al carbono evidencian que las fases oxidadas se encuentran integradas sobre una matriz conductora. En la muestra CA7/VNiO-e (Azul) presenta algo interesante porque combina los picos de los óxidos metálicos con una estructura de soporte muy desordenada entendiéndose que se tiene una mayor área superficial efectiva. La formación de ($NiCx$) mostrado en el pico cerca de 43° en la muestra azul indica un fuerte anclaje entre el metal y el carbono, esto conduce a una reducción de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), permitiendo que el supercapacitor se cargue y descargue más rápido. Por lo tanto, el mejor rendimiento en términos de capacitancia estaría en la muestra CA7/VNiO-e (azul) debido a su naturaleza monocristalina y la integración de fases. En los materiales funcionalizados con óxidos metálicos se identifican desplazamientos del pico asociado al carbono hacia mayores valores de 2θ , particularmente notorios en CA8/VNiO-e y CA9/VNiO-e. Este corrimiento indica una reducción de la distancia interplanar y una mayor compactación de la estructura carbonosa, asociada a la incorporación de fases inorgánicas en la matriz del carbón activado.

Para la **Figura 2b** se muestra una evolución de materiales compuestos de Carbono, Vanadio y Níquel mostrando alta cristalinidad para CA9 y CA8, mientras que las CA7

(azul/verde) son más amorfas. La diferencia con respecto a la **Figura 2a** es el cambio en el estado de oxidación de los metales, los picos etiquetados como (001), (002) y (111) entre 2θ aproximadamente entre 22° y 28° son extremadamente intensos y agudos en las muestras CA9 (negra) y CA8 (roja) indicando la presencia de carbono con un alto grado de ordenamiento grafitico presentando estructuras de grafito multicapa bien apiladas. La aleación Vanadio-Níquel (VNi) con Círculo Azul registrados cerca de 42° a 61° sugiere la formación de una aleación metálica o un compuesto Inter metálico implicando un ambiente de síntesis más reductor. También se registra una impureza de Magnesio (Mg) con un triángulo verde en un pico en 32° , pudiendo ser un residuo de la plantilla que puede ser convenientemente utilizada y podría crear porosidad en el carbono. Las muestras CA9 (Negra) y CA8 (Roja), están dominadas por picos de carbono muy estrechos y altos, indicando cristales de grafito grandes y una estructura con pocos defectos. A si mismo las muestras CA7 (Azul y Verde) presentan una pérdida drástica de la intensidad de los picos agudos y la aparición de un fondo elevado entre 20° y 40° resultando en carbono amorfo o turbostática (capas de grafito desalineadas) y metales (VNi) en tamaño nanométrico muy pequeño. En la **Figura 2b** en CA9/CA8 la presencia de carbono grafitico muy ordenado y la posible aleación metálica VNi garantiza una excelente conductividad eléctrica siendo ideal para aplicaciones de alta potencia (carga/descarga muy rápida), pero el grafito muy cristalino suele tener menos área superficial para almacenar iones. Las muestras CA7, al ser más amorfas, probablemente ofrecen mayor área superficial y porosidad para que entre el electrolito, aumentando la capacitancia de doble capa. La presencia de VNi metálico (aunque sea en partículas pequeñas) ayudaría a mantener la conductividad interna del electrodo.

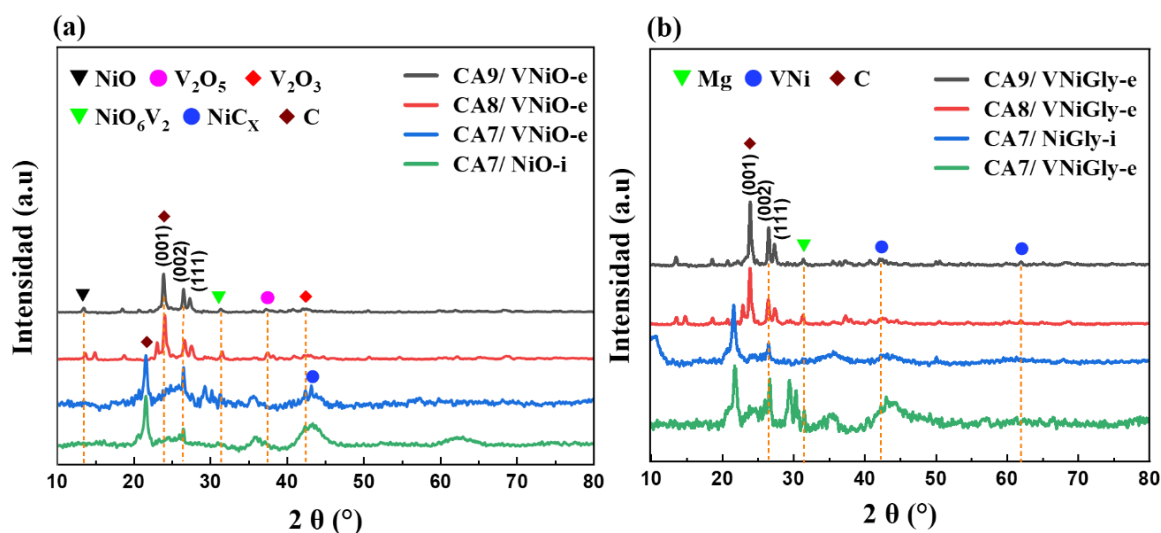


Figura 2. Difractogramas de diferentes materiales. a) CA9/ VNiO-e, CA8/ VNiO-e, CA7/ VNiO-e y CA7/ NiO-i. b) CA9/ VNiGly-e, CA8/ VNiGly-e, CA7/ VNiGly-e y CA7/ NiGly-i.

Tabla 2. Distancia interplanar (d_{hkl}), ancho a media altura del pico (FWHM), tamaño de cristalito (L_{hkl}), número de capas (N), deformación reticular y grado de cristalinidad de los materiales funcionalizados con VNIGly y VNIO.

Muestra	2θ (°)	Fase asignada	d_{hkl} (Å)	FWHM	L_{hkl} (Å)	N	Deformación (%)	Cristalinidad (%)
CA7/NiGly-i	21,56	C	4,12	0,31	264	64,1	0,72	7,8
	26,47	[002]	3,37	0,20	434	128,9	0,36	
	31,30	Mg	2,86	0,20	439	153,6	0,31	
	42,52	VNi	2,13	0,94	91	42,8	1,06	
CA7/VNiGly-e	21,68	C	4,10	0,39	210	51,2	0,90	17
	26,65	[002]	3,35	0,24	358	107,0	0,44	
	31,53	Mg	2,84	0,28	309	108,9	0,43	
	43,09	VNi	2,10	0,09	1042	496,9	0,10	
CA8/VNiGly-e	23,84	[001]	3,73	0,30	231	75,8	0,61	23
	26,45	[002]	3,37	0,33	303	74,2	0,62	
	31,32	Mg	2,86	0,31	266	94,6	0,49	
	42,47	VNi	2,13	0,94	91	42,8	1,06	
CA9/ VNIGly-e	23,84	[001]	3,73	0,30	283	75,8	0,61	19
	26,45	[002]	3,37	0,31	267	79,3	0,58	
	31,34	Mg	2,85	0,30	287	100,5	0,46	
	42,09	VNi	2,15	0,09	1038	483,9	0,10	
CA7/ NiO-i	21,51	C	4,12	0,39	209	50,65	0,91	26
	26,33	[002]	3,38	0,47	176	52,05	0,88	
	43,07	V ₂ O ₃	2,09	0,09	1042	496,61	0,10	
CA7/ VNIO-e	21,51	C	4,13	0,94	87	21,05	2,16	20
	26,19	[002]	3,35	0,09	995	296,22	0,17	
	31,24	NiO	2,86	0,31	273	95,35	0,48	
CA8/ VNIO-e	13,67	V ₂ O ₅	6,47	0,35	231	35,67	1,29	28
	23,03	C	3,86	0,35	303	78,46	0,59	
	26,61	[002]	3,34	0,94	266	79,40	0,58	
	42,70	V ₂ O ₃	2,11	0,94	91	42,97	1,06	
CA9/ VNIO-e	13,49	V ₂ O ₅	6,56	0,39	207	31,54	1,45	19
	23,05	C	3,73	0,29	283	75,86	0,63	
	26,46	[002]	3,36	0,31	266	78,98	0,58	
	42,42	V ₂ O ₃	2,13	0,94	91	42,71	1,06	

Espectroscopía Raman.- En el espectro mostrado por la **Figura 3a** predominan dos señales fundamentales que estarían entre 1100 y 1800 cm^{-1} , en la banda D localizada aproximadamente en 1344,2 cm^{-1} , el pico ancho y prominente indica que el soporte de carbono es altamente poroso y posee gran cantidad de bordes estructurales, y la banda G localizada aproximadamente en 1592,8 cm^{-1} , representaría la integridad de la red hexagonal del carbono por donde viajarán los electrones. Los valores obtenidos de $I_D/I_G > 1,0$ como en el caso de todas las muestras que están entre 1,04 y 1,05 indican que contienen carbonos desordenados o monocristalinos (como carbón activado o aerogeles de carbono) confirmando que el material no es grafito puro en cambio es una matriz con muchos sitios activos. Aunque el análisis Raman se define en el carbono, la similitud de los resultados expresa que la incorporación de óxidos de Ni y V no ha destruido la estructura del soporte, más bien es que se han depositado o anclado aprovechando los defectos del carbono, esto sugiere que el carbono como soporte no se degrada significativamente independientemente del método, asegurando una vida útil y estable

del electrodo. La alta intensidad de la banda D indica una superficie con muchos defectos de carbono que actúan como puertas de entrada para que los iones del electrolito puedan ser absorbidos más fácilmente. Para la banda G obtenida garantiza que a pesar de dichos defectos existe una red sp^2 continua, permitiendo un transporte electrónico eficiente a través del electrodo. La interacción entre el carbono desordenado y los óxidos metálicos crean una buena combinación donde el carbono aporta área superficial y los óxidos aportan reacción redox (Pseudocapacitancia) [30]. La relación entonces de I_D/I_G obtenidas de la **Figura 3a** presenta el comportamiento de un material nanocrystalino con un equilibrio óptimo entre área superficial y conductividad.

En la **Figura 3b** se ve un desplazamiento ligero en las posiciones de las bandas hacia $1348,3\text{cm}^{-1}$ (Banda D) y $1596,7\text{cm}^{-1}$ (Banda G), para la muestra CA9/VNiGly-e con (0,97) su valor bajo sugiere una estructura ligeramente ordenada o con menor cantidad de defectos, se traduce directamente en una menor resistencia óhmica [31]. que es importante para supercapacitores de alta potencia que necesitan cargarse y descargarse en segundos (esto garantiza que la pérdida de energía por calor debido a su resistencia interna sea mínima), en cambio las muestras CA8/VNiGly-e y CA7/VNiGly-e tienen una relación de 1,12 debido al método de síntesis que posiblemente generó más bordes, defectos o sitios activos en el carbono, siendo esto positivo si se desea mayor reactividad química o sitios de anclaje para catalizadores como el caso de los óxidos aunque esto puede sacrificar un poco de conductividad.

Finalmente se evidencia que las muestras con formación de óxido son estructuralmente muy uniformes, pero las muestras conteniendo Glicerol tienen mayor influencia en la cristalinidad del carbono. Así mismo las muestras con un I_D/I_G al poseer mayor densidad de defectos estructurales correlacionan con una mayor área superficial efectiva o una mejor dispersión de las fases metálicas. El uso de la Glicerina permitió ajustar y modificar la estructura del soporte, la muestra CA9 con Glicerol es una muy buena opción si se busca un material con mejor transporte electrónico, pero si se requiere un material con más sitios de reacción aun siendo menos conductor las muestras CA8 o CA7 con Glicerol serían las más apropiadas e interesantes. Si se aplica una síntesis con Nitrógeno como dopaje en la estructura de carbono esto mejoraría más la humectabilidad del electrodo con el electrolito reduciendo aún más la resistencia interna [31].

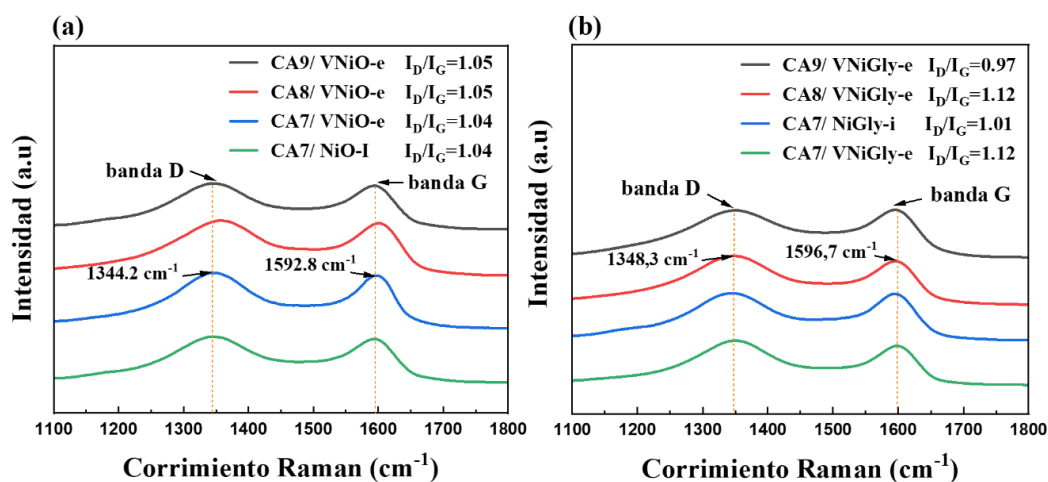


Figura 3. Espectro Raman de: a) CA9/ VNiO-e, CA8/ VNiO-e, CA7/ VNiO-e y CA7/ NiO-i. b) CA9/ VNiGly-e, CA8/ VNiGly-e, CA7/ VNiGly-e y CA7/ NiGly-i.

Caracterización electroquímica

Voltamperometría cíclica (CV). - En la **Figura 4a** se presenta la voltamperometría cíclica del material CA9/VNiO-e registrada en una ventana de potencial de 0 a 1,2 V (vs Ag/AgCl) a diferentes velocidades de barrido. La preservación de perfiles cuasi-rectangulares, incluso al incrementar la velocidad de barrido, indica una respuesta capacitiva estable y una cinética eficiente de transporte iónico en la interfaz electrodo-electrolito [32], [33], condición favorable para aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía.

La **Figura 4b** muestra la evolución de la capacitancia específica (C_s) en función de la velocidad de barrido para los diferentes electrodos funcionalizados. A bajas velocidades (5 mV s^{-1}), los electrodos alcanzaron valores de C_s de entre 3,62 hasta $60,3 \text{ F g}^{-1}$ y retenciones de la capacitancia entre 24,7 hasta 78,5 % (**Tabla 3**).

Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material. Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material [34]. Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material [34]. No obstante, los sistemas CA7/VNiO-e y CA8/VNiO-e mantienen retenciones de capacitancia del 78,5 y 78,2 %, respectivamente, al comparar la velocidad de barrido más alta con la más baja, evidenciando una arquitectura porosa y una conductividad electrónica más favorables. En contraste, CA7/NiO-i y CA9/VNiO-e presentan retenciones significativamente menores (34,0 y 24,7 %), lo que sugiere mayores resistencias internas y una cinética de transporte iónico menos eficiente a altas velocidades de barrido. Esta diferencia puede relacionarse con una menor homogeneidad en la distribución de las fases metálicas y con una conectividad porosa menos efectiva, en concordancia con los resultados estructurales previamente discutidos.

La pendiente moderada de las curvas C_s -velocidad para CA7/VNiO-e y CA8/VNiO-e indica un compromiso adecuado entre capacitancia y capacidad de respuesta dinámica, aspecto relevante para dispositivos que operan bajo regímenes de carga-descarga rápida. Aunque los valores de capacitancia específica son moderados en comparación con sistemas ricos en óxidos metálicos, los electrodos obtenidos presentan una elevada estabilidad, reversibilidad y coherencia estructural.

Tabla 3. Valores de C_s y retención de la capacitancia obtenidos del análisis de las voltamperometrías cíclicas

Material	$C_s \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	Retención de la capacitancia (%)
CA7/ NiGly-i	6,48	57,0
CA7/VNiGly-e	42,0	27,0
CA8/VNiGly-e	20,3	34,0
CA9/VNiGly-e	3,62	58,0
CA7/NiO-i	37,6	34,0
CA7/VNiO-e	57,7	78,5
CA8/VNiO-e	60,3	78,2
CA9/VNiO-e	21,8	24,7

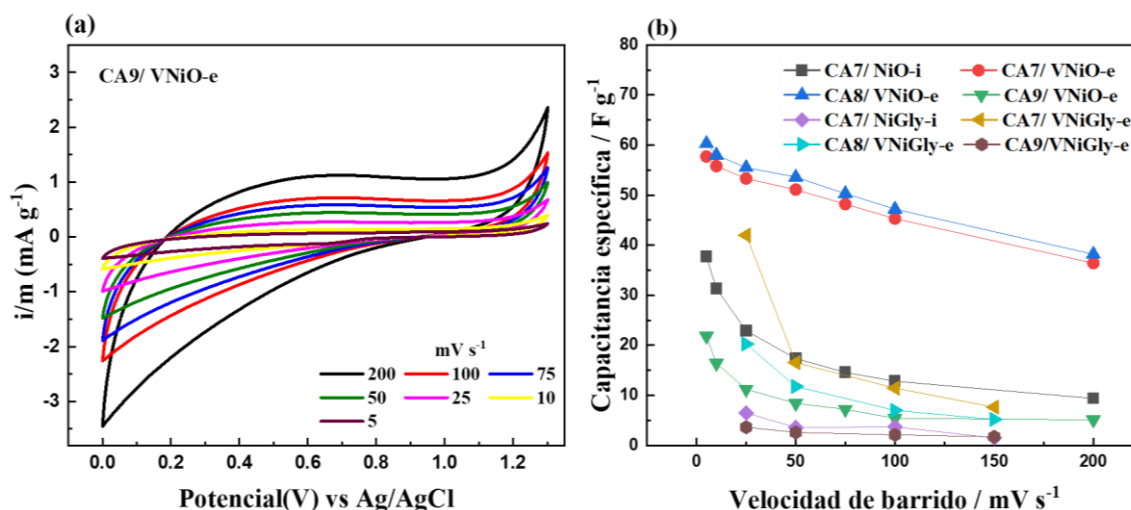


Figura 4. a) Voltamperometría cíclica del material CA9/ VNIO-e realizado a diferentes velocidades de barrido en KOH 1 mol L⁻¹ y b) Gráfico de la C_s vs velocidad de barrido.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). - La **Tabla 4** resume los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de EIS obtenidos a partir de la **Figura 5a** y **5b**, empleando un circuito equivalente del tipo $R_s-(R_{ct}||CPE)$, apropiado para describir el comportamiento pseudocapacitivo no ideal y la heterogeneidad interfacial de materiales híbridos metal-carbono porosos utilizando el programa ZView-4. En este modelo, R_s corresponde a la resistencia en serie asociada al electrolito, los contactos eléctricos y el soporte carbonoso, R_{ct} representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, y el elemento de fase constante (CPE) describe el almacenamiento capacitivo no ideal vinculado a la doble capa eléctrica y a procesos pseudocapacitivos superficiales. Los valores de R_s se mantienen bajos para la mayoría de los materiales CA7 y CA8 (≈ 42 – 54Ω), lo que evidencia una buena conductividad eléctrica atribuida a la estructura porosa jerárquica del carbón activado. En efecto, las muestras oxidadas CA8/VNiO-e y CA9/VNiO-e presentan valores de R_s significativamente mayores, lo que sugiere que la formación de fases óxidas más densas y menos conductoras, junto con una posible obstrucción parcial de poros, limita el transporte electrónico.

En general, los materiales no oxidados (VNIGly) presentan valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), menores que los oxidados, indicando una cinética de transferencia de carga más favorable. Este efecto es particularmente evidente en la muestra CA7/VNiGly-i, lo que sugiere que la síntesis in situ favorece una mejor dispersión de las especies activas y un contacto eléctrico más eficiente con el soporte carbonoso. Por el contrario, los materiales oxidados, CA9/VNiO-e, presentan valores elevados de R_{ct} , asociados a la naturaleza más aislante de los óxidos y a la reducción de la accesibilidad electroquímica de los sitios activos. Los valores de $CPE-T$ se sitúan en el orden de 10^{-5} – $10^{-6} \text{ F S}^{n-1}$, característicos de sistemas dominados por almacenamiento interfacial. Los materiales no oxidados y sintetizados in situ muestran valores ligeramente superiores, lo que indica una mayor contribución pseudocapacitiva. Asimismo, los valores de $CPE-P$ entre 0,64 y 0,78 reflejan un comportamiento pseudocapacitivo dominante con una amplia distribución de tiempos de relajación, mientras que valores bajos de $CPE-P$ observados en algunas muestras oxidadas evidencian limitaciones

difusivas y pérdida de idealidad capacitiva. En general, los resultados de EIS confirman que los materiales no oxidados y sintetizados in situ presentan una respuesta electroquímica más favorable, caracterizada por menores resistencias a la transferencia de carga y un comportamiento pseudocapacitivo más pronunciado, adecuadamente descrito por el circuito $R_s-(R_{ct}\parallel CPE)$.

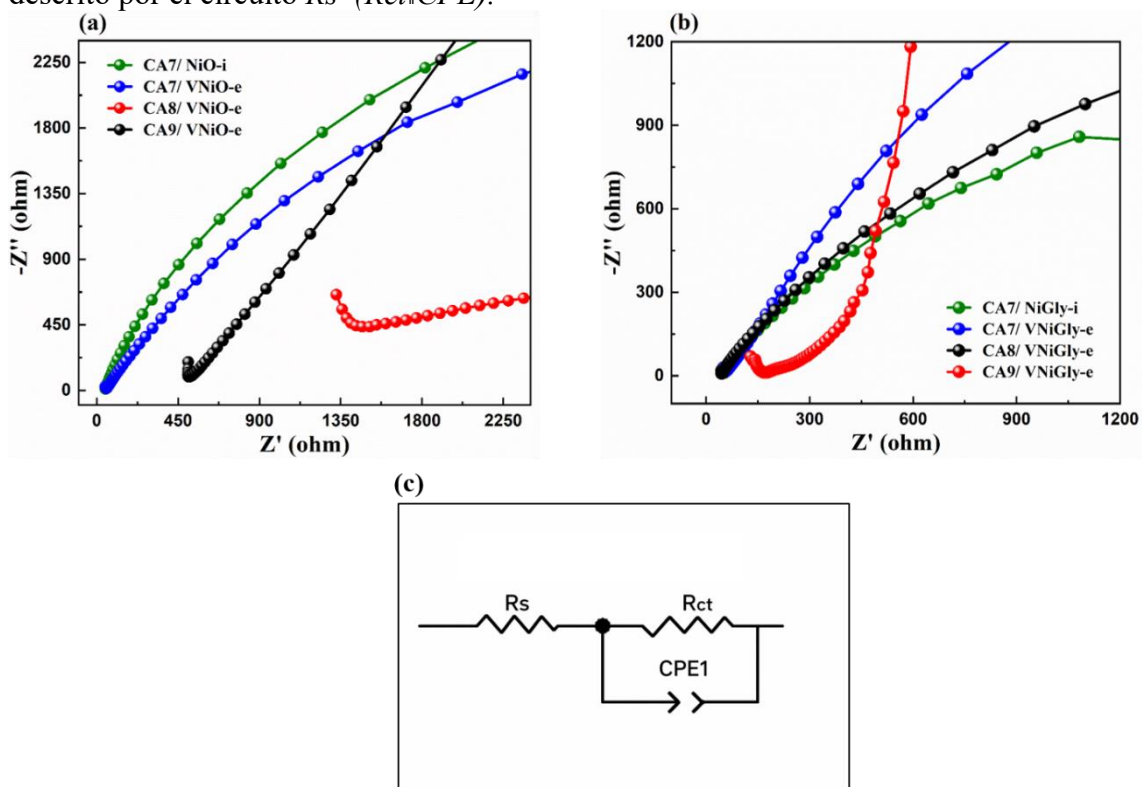


Figura 5. Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS para: (a) carbones activados funcionalizados con óxidos metálicos, (b) carbones activados funcionalizados con glicerolatos metálicos y (c) circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia

Muestras	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	$CPE-T$ ($10^{-5} \text{ F s}^{n-1}$)	$CPE-P$ (adim.)
CA7/ VNiO-e	48,08	9466	2,8891	0,67806
CA7/ VNiGly-e	53,35	7491	1,9984	0,70866
CA7/ NiO-i	44,86	8865	1,2036	0,77696
CA7/NiGly-i	45,35	3764	1,2036	0,6402
CA8/VNiGly-e	41,66	4048	4,5357	0,67306
CA8/VNiO-e	967,5	-	11,458	0,10426
CA9/VNiGly-e	144,0	-	424,42	0,2372
CA9/VNiO-e	493,5	37390	0,51994	0,67411

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron carbones activados derivados de estiércol de alpaca, funcionalizados con glicerolatos metálicos (VNiGly) y óxidos metálicos de vanadio-níquel (VNiO) mediante rutas *in situ* y *ex situ* sobre soportes activados a distintas temperaturas. Estas estrategias permitieron obtener materiales con propiedades estructurales y electroquímicas diferenciadas.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) mostró que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio-níquel promueve un mayor grado de orden estructural en comparación con los sistemas basados en glicerolatos. Dentro del sistema VNiGly, CA8/VNiGly-e alcanzó el mayor grado de cristalinidad (23 %), asociado a la reducción de la distancia interplanar del plano [001] ($\approx 3,73$ Å) y a un tamaño de cristalito cercano a 231 Å. En el sistema VNiO, CA8/VNiO-e presentó el mayor grado de cristalinidad (28 %), junto con una disminución de la distancia interplanar del plano [002] ($\approx 3,34$ Å), lo que indica una estructura carbonosa más compacta y ordenada inducida por la incorporación de las fases oxidadas.

La espectroscopía Raman confirmó una estructura carbonosa parcialmente grafitizada en todas las muestras, con valores de I_D/I_G cercanos a la unidad. Los materiales funcionalizados con VNiO mostraron valores de I_D/I_G más homogéneos (1,04–1,05), mientras que los sistemas con VNiGly presentaron una mayor dispersión (0,97–1,12), lo que refleja diferencias en la densidad de defectos y en la heterogeneidad estructural del soporte carbonoso, en concordancia con los resultados obtenidos por DRX.

La voltamperometría cíclica en KOH 1 mol L⁻¹ evidenció un mejor desempeño electroquímico para los electrodos funcionalizados con óxidos metálicos, destacando CA8/VNiO-e y CA7/VNiO-e, con capacitancias específicas de 60,3 y 57,7 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ y retenciones cercanas al 78 %. Estos resultados ponen de manifiesto que una arquitectura porosa adecuada, combinada con una conectividad electrónica efectiva, es determinante para mantener una respuesta electroquímica estable a altas velocidades de barrido.

El análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) reveló que los materiales con mayor grado de cristalinidad tienden a presentar mayores resistencias a la transferencia de carga, como se observó en CA8/VNiO-e, mientras que sistemas con un mayor nivel de desorden estructural favorecen una cinética electroquímica más rápida. Este comportamiento evidencia un compromiso entre orden estructural y transporte de carga en los materiales híbridos carbono-óxido.

A partir de los resultados obtenidos, se establece que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio-níquel sobre carbón activado obtenido a 800 °C ofrece el mejor balance entre estructura, porosidad y desempeño electroquímico, posicionando a CA8/VNiO-e como el material más prometedor para su aplicación en electrodos de supercapacitores sostenibles.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a CONCYTEC y PROCENCIA, agencias del Perú, en el marco de la convocatoria de Proyectos de Investigación Básica 2023-01 [contrato N.º PE501082421-2023].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Yaseen *et al.*, “A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications,” *Energies* 2021, Vol. 14, Page 7779, vol. 14, no. 22, p. 7779, Nov. 2021, doi: 10.3390/EN14227779.
2. M. E. Şahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, “A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments,” *Energies* 2022, Vol. 15, Page 674, vol. 15, no. 3, p. 674, Jan. 2022, doi: 10.3390/EN15030674.
3. H. Rashid Khan and A. Latif Ahmad, “Supercapacitors: Overcoming current limitations and charting the course for next-generation energy storage,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JIEC.2024.07.014.
4. T. Schoetz, L. W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. J. Messinger, “Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems,” *Electrochim. Acta*, vol. 412, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140072.
5. P. C. Himadri Reddy, J. Amalraj, S. Ranganatha, S. S. Patil, and S. Chandrasekaran, “A review on effect of conducting polymers on carbon-based electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Synth. Met.*, vol. 298, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2023.117447.
6. A. H. Anwer *et al.*, “Enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors with in-situ grown ultrasound-mediated heterostructure bi-metallic and dual-linker MOF nanoarchitecture by harnessing charge storage mechanisms,” *J. Alloys Compd.*, vol. 970, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.172512.
7. R. Khan *et al.*, “MnNbS/Polyaniline Composite-Based Electrode Material for High-Performance Energy Storage Hybrid Supercapacitor Device,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 220, no. 15, Aug. 2023, doi: 10.1002/PSSA.202300200.
8. A. H. Anwer *et al.*, “Enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors with in-situ grown ultrasound-mediated heterostructure bi-metallic and dual-linker MOF nanoarchitecture by harnessing charge storage mechanisms,” *J. Alloys Compd.*, vol. 970, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.172512.
9. M. R. Thalji, G. A. M. Ali, P. Liu, Y. L. Zhong, and K. F. Chong, “W18O49 nanowires-graphene nanocomposite for asymmetric supercapacitors employing AlCl₃ aqueous electrolyte,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 409, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.128216.
10. S. Sagadevan *et al.*, “Agricultural biomass-based activated carbons for efficient and sustainable supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 97, Sep. 2024, doi: 10.1016/J.EST.2024.112878.
11. H. Jiao *et al.*, “Structure-property-function relationships of wood-based activated carbon in energy and environment materials,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 353, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2024.128607.
12. P. Dubey, V. Shrivastav, B. Gupta, M. Hołdyński, W. Nogala, and S. Sundriyal, “Diffusion and surface charge studies of waste cow dung derived highly porous carbon as a facile electrode for solid-state supercapacitors,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 130, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2022.109529.
13. D. Bhattacharjya and J. S. Yu, “Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 224–231, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.03.143.

14. J. R. Rajabathar, M. Sivachidambaram, J. J. Vijaya, H. A. Al-Lohedan, and D. M. D. Aldhayan, "Flexible Type Symmetric Supercapacitor Electrode Fabrication Using Phosphoric Acid-Activated Carbon Nanomaterials Derived from Cow Dung for Renewable Energy Applications," *ACS Omega*, vol. 5, no. 25, pp. 15028–15038, Jun. 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.0C00848.
15. M. Z. Hossain, M. M. Bahar, B. Sarkar, S. W. Donne, P. Wade, and N. Bolan, "Assessment of the fertilizer potential of biochars produced from slow pyrolysis of biosolid and animal manures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 155, May 2021, doi: 10.1016/J.JAAP.2021.105043.
16. M. I. Alarcón-Arroyo *et al.*, "High-performance supercapacitor electrodes based on alpaca manure-derived porous carbons," *Electrochim. Acta*, vol. 546, p. 147812, Jan. 2026, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2025.147812.
17. J. Singh *et al.*, "Preparation of nickel oxide nanoparticles/biomass-derived activated carbon composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor electrode," *Surfaces and Interfaces*, vol. 56, p. 105736, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.SURFIN.2024.105736.
18. M. P. Harikrishnan, P. Naveena, N. Baskaran, and A. C. Bose, "Fabrication of cerium nickel oxide (CeNiO₃) nanoparticle on vanadium tetra sulphide (VS₄) nanosheet composite materials as an enhanced electrode for supercapacitor applications," *Electrochim. Acta*, vol. 462, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2023.142729.
19. I. Jang, S. Lee, and G. H. An, "High-performance carbon-fiber-based supercapacitors: Enhanced performance through the porosity modification of electrodes containing a redox mediator," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 637, p. 157894, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.APSUSC.2023.157894.
20. K. Hokari *et al.*, "Microstructure and Electrochemical Performance of Supercapacitor Based on Nickel/Activated Carbon Composite Electrode," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2734, no. 1, p. 012017, Mar. 2024, doi: 10.1088/1742-6596/2734/1/012017.
21. A. R. Z. Almotairy, B. M. Al-Maswari, K. Alkanad, N. K. Lokanath, R. T. Radhika, and B. M. Venkatesha, "Nickel vanadate nitrogen-doped carbon nanocomposites for high-performance supercapacitor electrode," *Heliyon*, vol. 9, no. 8, p. e18496, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.HELİYON.2023.E18496/ASSET/309A9AD8-61E0-41E3-A272-AB80BAE0C7EF/MAIN.ASSETS/GR8.JPG.
22. S. V. Desarada *et al.*, "Multiwalled carbon nanotube-cobalt vanadium oxide composite for high-performance supercapacitor electrodes with enhanced power density and cycling stability," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 149, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2024.111557.
23. N. L. Wulan Septiani *et al.*, "Self-assembly of nickel phosphate-based nanotubes into two-dimensional crumpled sheet-like architectures for high-performance asymmetric supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 67, p. 104270, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.NANOEN.2019.104270.
24. M. M. Alam *et al.*, "The Potentiality of Rice Husk-Derived Activated Carbon: From Synthesis to Application," *Processes*, 2020.
25. Z. Zhu *et al.*, "One-pot hydrothermal synthesis of fluorescent carbon quantum dots with tunable emission color for application in electroluminescence detection of dopamine," *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 10, May 2022, doi: 10.1016/J.BIOSX.2022.100141.

26. C. M. Parnell *et al.*, “Simultaneous Electrochemical Deposition of Cobalt Complex and Poly(pyrrole) Thin Films for Supercapacitor Electrodes,” *Scientific Reports* 2019 9:1, vol. 9, no. 1, pp. 5650–, Apr. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41969-6.
27. J. R. Miller, “Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1703–1708, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.02.056.
28. P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, pp. 320–329, 2010.
29. Y. Lu, “Development of High-performance Vanadium Oxide Cathodes for Rechargeable Metal-ion Batteries,” *Doctoral thesis, UCL (University College London)*. , Apr. 2025.
30. T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00117-V.
31. A. K. Mohamedkhair *et al.*, “Effect of an activating agent on the physicochemical properties and supercapacitor performance of naturally nitrogen-enriched carbon derived from Albizia procera leaves,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 7, pp. 6161–6173, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.ARABJC.2020.05.017.
32. E. Onyilmaz, Y. Onal, and E. Oz, “Structural Characterization and Electrochemical Performance of Apricot Kernel-Based Activated Carbons for Supercapacitors,” *ACS Omega*, vol. 10, no. 31, pp. 34254–34265, Aug. 2025, doi: 10.1021/ACSOMEGA.5C00919.
33. A. Thaker *et al.*, “Solvent-free synthesis of novel cutch tree bark-derived activated carbon decorated with Cu–Co–Mo ternary oxides for high-performance supercapacitor applications,” *J. Energy Storage*, vol. 137, p. 118591, Nov. 2025, doi: 10.1016/J.EST.2025.118591.
34. E. Huarote-Garcia *et al.*, “Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors from Purple Corn cob (Zea mays L.),” *ACS Environmental Au*, vol. 2024, pp. 80–88, Mar. 2023, doi:10.1021/ACSENVIRONAU.3C00048/ASSET/IMAGES/LARGE/VG3C00048_0007.JPG.