

Materiales carbonosos nanoestructurados: obtención, agentes dopantes y aplicaciones electroquímicas

Carbonaceous nanostructured materials: obtaining, agents dopants and electrochemical applications

Norberto Rodríguez-Suarez¹ <https://orcid.org/0000-0003-1960-9943>

Omaida Quesada-González^{1*} <https://orcid.org/0000-0001-8878-4628>

Edelio Danguillecourt-Álvarez² <https://orcid.org/0000-0003-0805-6714>

Isabel Almenares-Verdecia¹ <https://orcid.org/0000-0003-1303-2725>

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

²Universidad de Moa. Holguín, Cuba

* Autor para correspondencia. correo electrónico: oquesada@uo.edu.cu

RESUMEN

Los materiales carbonosos en la actualidad tienen una gran importancia debido a que son utilizados en dispositivos electroquímicos capaces de almacenar la energía proveniente de fuentes renovables de generación de electricidad. En este trabajo se realizó una búsqueda sobre las características de los precursores y los métodos de síntesis y caracterización de materiales carbonosos con aplicaciones electroquímicas. Como resultado de esta revisión se obtiene que la vinaza de destilería y el licor de

torula son fuentes potenciales de carbono para la síntesis de estos materiales. Además, que los métodos de síntesis que utilizan plantillas conducen a un mejoramiento de las propiedades eléctricas, las arcillas son las plantillas más utilizadas para la síntesis, pero se evidencia la posibilidad de utilizar zeolitas químicamente modificadas con estos fines. El dopaje con nitrógeno, fósforo y algunos óxidos metálicos conduce a un mejoramiento de las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos.

Palabras clave: síntesis de materiales carbonosos; arcillas; fuentes de carbono.

ABSTRACT

Carbonaceous materials are currently of great importance because they are used in electrochemical devices capable of storing energy from renewable sources of electricity generation. In this work, a search on the characteristics of precursors, synthesis methods and characterization of carbonaceous materials with electrochemical applications was carried out. As a result of this review is obtained that distillery vinasse and torula liquor are potential sources of carbon for the synthesis of those materials. Also those synthesis methods using templates lead to improved electrical properties, clays are the most commonly used templates for synthesis, but it is evidenced the possibility of using zeolites chemically modified with these ends. The doping with nitrogen, phosphorus and some metal oxides leads to an improvement of the electrical properties of the obtained materials.

Keywords: synthesis of carbonaceous materials; clays; carbon sources.

Recibido: 2/11/2020

Aprobado: 10/12/2020

Introducción

El uso indiscriminado de los combustibles fósiles ha provocado que sus reservas a escala mundial estén disminuyendo más rápidamente de lo que se esperaba, además del impacto negativo al medio ambiente debido a la emisión de gases de efecto invernadero ha conllevado a la búsqueda de fuentes de energía más limpias y sustentables en el tiempo, como es el caso de las fuentes renovables de energía.

Las fuentes renovables de energía requieren para su óptimofuncionamiento de dispositivos que almacenen la energía generada por estos. En este sentido las baterías de iones litio y los condensadores electroquímicos, son dispositivos que permiten almacenar la energía eléctrica proveniente de fuentes renovables de energía y en este campo de investigación existe un creciente interés por el estudio de materiales carbonosos desordenados alternativos al grafito, adecuados para ambas aplicaciones.^(1,2)

El uso de materiales carbonosos desordenados viene dado por presentar valores de capacidad específica reversible superiores al del grafito (300 mAh/g), valores de capacitancia superior a 100 F/g a altas velocidades de barrido, conductividad electrónica superior a 10^{-1} S/cm y relación microporos/mesoporos en el entorno de 50/50 a 40/60. Todo ello se complementa con la necesidad económica y social de emplear en su síntesis, precursores baratos, accesibles y amigables con el medio ambiente.⁽³⁾

Los materiales carbonosos que presentan una estructura desordenada y una gran área superficial son muy usados en dispositivos electroquímicos, lo cual está relacionado con la cantidad de portadores de cargas que puede albergar y esto es de gran importancia ya que la capacidad reversible del electrodo es dependiente en gran medida de este parámetro. Otros materiales carbonosos como el grafeno, los nanotubos de carbono, los carbones activados (CA), entre otros son ampliamente utilizados como materiales de electrodos para supercapacitores, debido a que presentan buena conductividad eléctrica, estabilidad electroquímica y abundancia natural.

Los materiales carbonosos se producen por procesos térmicos, químicos o hidrotermales en fases gaseosa, líquidas o sólidas, a partir de materias primas que contienen carbono.⁽⁴⁾ Las propiedades físicas y químicas, así como la estructura de las fases formadas en los materiales carbonosos obtenidos, se ven afectados tanto por las condiciones de la reacción como por la materia prima. Debido a esto, las fuentes de carbono tienen influencia en las propiedades finales de los materiales carbonosos sintetizados, por esta razón se emplean precursores de distinta naturaleza en busca de los que conduzcan a carbones con mejores propiedades eléctricas. En este sentido se han ensayado gases derivados del petróleo, fundamentalmente el propeno y el acetileno, Sin embargo, estas fuentes de materia prima no son sostenibles o renovables y estos procesos generalmente son muy costosos.⁽⁵⁾

También se han evaluado otros precursores un poco más funcionalizados como son los carbohidratos, debido a que los grupos funcionales, que no son eliminados en la pirolisis y se encuentran en la superficie del material carbono, tienden a modificar las propiedades de dicho material. Los productos de la biomasa son materias primas adecuadas para la preparación de carbones porosos con buena capacidad electroquímica, ya que son baratos, renovables y fácilmente disponibles.

Líneas de investigación más actuales están enfocadas al uso de precursores más económicos, como es el caso de los residuales agroindustriales, con alto contenido de materia orgánica.⁽³⁾ De esta forma no solo se reducen los costos de producción, sino que se resuelve un problema medioambiental al darle utilidad a estos residuos que son vertidos al medio ambiente.

En la literatura se reflejan una amplia gama de métodos de síntesis para materiales carbonosos, predominando una tendencia al uso de plantillas nanométricas, como las arcillas^(6,7,8,9,10,11), las zeolitas, entre otras. Con el empleo de estas plantillas naturales se han logrado obtener materiales carbonosos con propiedades muy atractivas para aplicaciones electroquímicas.^(12,13,14,15,16) El dopaje es también un elemento de mucha importancia en la síntesis de este tipo de materiales, pues se ha demostrado que el fósforo, el nitrógeno y algunos óxidos metálicos tienen una influencia positiva sobre las propiedades eléctricas de estos materiales.^(17,18,19)

Por lo que el objetivo de este trabajo es realizar una búsqueda sobre las características de los precursores y los métodos de síntesis y caracterización de los materiales carbonosos para aplicaciones electroquímicas.

Desarrollo del tema

La introducción de los materiales carbonosos a la industria de fabricación de accesorios capaces de almacenar energía conllevó a la aparición de nuevas aplicaciones, pues las baterías fabricadas con esta tecnología tienen una mayor capacidad reversible, son más ligeras y el número de ciclos es mayor, por esto y otras propiedades que presentan están desplazando a otras formas de almacenamiento de energía. El desarrollo de nuevos materiales carbonosos es indispensable para obtener dispositivos electroquímicos más eficientes, por lo que existe una tendencia a la evaluación de diferentes fuentes de carbono y métodos síntesis en busca de materiales carbonosos con mejores propiedades eléctricas que

los existentes, otros buscan materiales con propiedades comparables a los que están en el mercado, pero obtenidos a partir de fuente más económicas y dañinas para el medio ambiente.

Precursores

La madera y otros materiales lignocelulósicos son fuente de carbono utilizada por el hombre en la producción de carbón activado con aplicaciones muy variables. ^(20,21)

En la actualidad existen líneas de investigación relacionadas con la obtención de materiales carbonosos adecuados para su aplicación en dispositivos electroquímicos, como es el caso de las baterías de iones-litio y los supercondensadores, para este fin se han utilizado el poliacrilonitrilo ⁽¹⁶⁾, el metano, acetileno y el propeno ⁽⁵⁾ estos precursores están ligados a la industria del petróleo y si bien es cierto que conducen a la formación de materiales con buenas propiedades eléctricas su sustentabilidad a largo plazo está comprometida. También se han estudiado como precursores de carbones la glucosa ⁽²²⁾ y la sacarosa reactivo ^(15,23) que atendiendo al método de síntesis empleado conducen a la formación de carbones con buenas propiedades eléctricas, además son materiales obtenidos de procesos renovables pero tienen el inconveniente de ser precursores con un precio relativamente alto. En tal sentido se han evaluado fuentes de carbono más económicas como es el caso del bagazo de caña ⁽²⁴⁾ y la miel final. ⁽³⁾ De acuerdo con lo mencionado anteriormente un buen precursor de materiales carbonosos adecuados para aplicaciones electroquímicas debe contener un alto contenido de carbono, debe ser extraído de procesos asociados a fuentes renovables y su utilización debe ser económicamente viable. Teniendo en cuenta estas consideraciones sería interesante el estudio de la vinaza de destilería y el licor de torula ambos residuales de la industria azucarera cubana. ^(25,26)

La vinaza de destilería es un residual líquido de la producción de etanol, este se caracteriza por tener densidad aproximada de 4 a 10°Brix, a temperatura y concentraciones altas son muy corrosivos. Los constituyentes inorgánicos son sulfatos, cloruros, fosfatos, sodio, potasio, calcio y magnesio. Los constituyentes orgánicos son las proteínas, ácidos, alcohol, glicerol y azúcares ^(27,28) por lo que puede ser considerado como un residual rico en carbono.

Por las características del residual y los intereses de este trabajo se recomienda en la literatura la determinación de los siguientes parámetros DQO, DBO, conductividad eléctrica, pH, temperatura, contenido de hierro, calcio, magnesio, potasio, nitrógeno y carbono total. ^(29,30)

La levadura torula es un alimento animal con un gran contenido energético y proteico ^(31,32), como resultado de su producción se genera el residual líquido: licor de torula, el cual está constituido por iones inorgánicos (del 20 al 40 % de los sólidos totales) como sulfato, fosfato, calcio y potasio, así como cantidades menores de hierro, magnesio y sodio y compuestos orgánicos tales como proteínas, sustancias nitrogenadas, ácidos orgánicos y azúcares no fermentables.⁽²⁸⁾

En la caracterización de este residual se evaluarán los mismos parámetros que en el caso de la vinaza.

Métodos de síntesis

Pirolisis convencional

La obtención de carbón activado se puede llevar a cabo mediante métodos físicos o químicos. El método físico consiste en la carbonización de la materia prima en una atmósfera inerte a temperaturas cercanas a los 1000 °C.⁽³³⁾ El método químico se realiza mediante la impregnación de un agente activante como el ZnCl₂, KOH o H₃PO₄ seguida de una calcinación a temperaturas próximas a los 600 °C.⁽³⁴⁾

Actualmente se prefiere emplear H₃PO₄ como agente activante frente al ZnCl₂ debido a que este último genera significativos problemas de contaminación medioambiental. Mientras que, por otro lado, el KOH es un agente de activación ideal cuando se tiene materiales con alto contenido de carbón y bajo contenido de volátiles como por ejemplo carbón mineral.⁽²¹⁾

Métodos de preparación de nanotubos y nanofibras de carbono

Existen tres métodos fundamentales para la producción de nanotubos y nanofibras de carbono:

Descarga por arco eléctrico. Este método de síntesis fue desarrollado por Thomas Ebbess en y Pullickel Ajayan en 1992, consiste en conectar dos barras de grafito a una corriente de alimentación con una intensidad de 100 amperios. Así, el carbono se evapora en forma de plasma caliente y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras de carbono el rendimiento normal del proceso suele alcanzar el 30 % en peso. El principal problema que presenta este método es el hecho de que se trata de un proceso no selectivo, por lo que a los materiales sintetizados les acompañan impurezas tales

como carbón amorfo o fullerenos, por lo que es necesaria una fase posterior de purificación que encarece el producto final.⁽³⁵⁾

Pulsos con láser. Un grupo de la Universidad de Rice se ocupaba del bombardeo de un metal con pulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas extravagantes, cuando les llegó la noticia del descubrimiento de los nanotubos de carbonosustituyeron el metal por barras de grafito. Así, este método consiste en bombardear barras de grafito mediante pulsos de láser en lugar de electricidad para generar el gas caliente de carbono, a partir del cual se forman las nanoestructuras. El rendimiento es muy alto, hasta del 70 %, alcanzándose cantidades muy elevadas de nanotubos y nanofibras. Pero, al igual que el método anterior, presenta una gran limitación y es su elevado coste, ya que se necesitan láseres muy costosos, por lo que actualmente la producción a escala industrial con este método es inviable.⁽³⁶⁾

Deposición catalítica en fase vapor. MorinuboEndo, de Universidad de Shinshu en Pagano, introdujo, en la fabricación de nanotubos, el método de la deposición química en fase vapor (CVD). Este método consiste en la colocación de un sustrato que actúa como catalizador formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmósfera inerte de helio a baja presión, se calienta a 600 °C y lentamente se añade gas de metano, acetileno, etileno, benceno, etc. liberándose átomos de carbono que precipitan formando láminas de grafeno en forma de nanoestructuras. Debido a las altas temperaturas el metal, que actúa como catalizador, se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos; por lo tanto, el tamaño de la partícula define el diámetro de la nanoestructura que será creada. Este método permite el crecimiento, con un rendimiento del 100 % de nanofibras y nanotubos de carbono, lo que evita la fase posterior de purificación, necesaria con otras técnicas de síntesis, lo que simplifica y abarata la producción industrial de estos materiales. Los metales más utilizados en la síntesis catalítica de estos compuestos son el níquel, el hierro y el cobalto.^(37, 38, 39, 40)

Métodos de síntesis empleando plantillas manométricas

Zeolitas

El uso de la zeolita se reporta en un estudio enfocado en obtener nanotubos de carbono a partir de etileno, acetileno y propileno. Para ello se utilizó una zeolita con un tamaño de poro de 7.4 Å. El

principal beneficio del uso de la zeolita es que se minimiza la producción de carbones amorfos y con esto aumenta el rendimiento de la reacción principal ⁽⁴¹⁾ en la figura 1 se pueden apreciar la forma de los nanotubos.

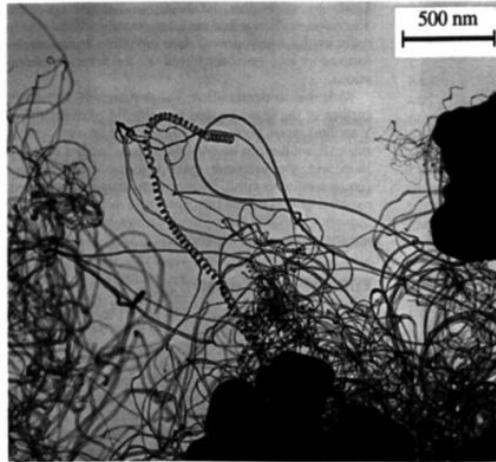


Fig. 1- Microscopía Electrónica de Trasmisión de los nanotubos obtenidos.⁽⁴¹⁾

Las zeolitas, de modo general son poco usadas en la síntesis de carbono debido a que en estas predominan los microporos (< 2nm) y en estos debido a sus pequeñas dimensiones se dificulta la entrada de los precursores a su interior. Debido a lo anterior son más usadas las plantillas en las que predominen los mesoporos como es el caso de las arcillas.⁽⁴²⁾

En estudios recientes se ha planteado la posibilidad de generar mesoporos en la estructura de las zeolitas Y, ZSM-11 y BETA, ampliamente usadas en refinerías y procesos petroquímicos, química fina y procesos ambientales, estas fueron sometidas a un tratamiento alcalino de desilicación. El proceso utilizado consiste en tratar las zeolitas con una disolución de NaOH a 65° C durante 30 min. Luego se realizó un intercambio con NH₄Cl, para restablecer la acidez, seguido por desorción en corriente de N₂ y posterior calcinación a 500° C.⁽⁴³⁾

También se presenta un estudio sobre la generación de mesoporos en zeolitas tipo ZSM-5. Se realiza un tratamiento alcalino de la zeolita seguido por tratamiento hidrotérmico en presencia de micelas de surfactante CTAB, se obtuvo una fase mesoporosa que coexiste con la zeolita ZSM-5 remanente.⁽⁴⁴⁾

En otro trabajo se evaluó el efecto que tiene la variación de la temperatura de tratamiento hidrotérmico con vapor de agua (steaming) y la concentración del Agente Divalente Modificador de Poro (ADMP) en la generación de mesoporos de zeolitas tipo faujasita. Se propuso modificar la zeolita CBV100, con la intención de ampliar el tamaño de los poros para mejorar el transporte de moléculas grandes al interior de la estructura zeolítica.⁽⁴⁵⁾

Lo que se describe anteriormente demuestra que es posible ampliar el tamaño de poro de la zeolita, resolviendo la limitante más importante que se presentaba en el uso de las zeolitas como plantillas. De esta forma se abre la posibilidad de utilizar este tipo de materiales para la síntesis de materiales carbonosos.

El uso de arcillas en aplicación electroquímicas

El uso de las arcillas como plantilla para la síntesis de materiales carbonosos adecuados para ser usados en baterías de iones litio es bastante amplio.^(6, 11, 23, 46-53) Uno de los primeros trabajos data de 1995 cuando se usó montmorillonita natural y bentonita para la síntesis de carbón activado a partir de naftaleno y poliestireno.⁽⁴⁶⁾ Otros trabajos que destacan por su importancia se citan a continuación.

Giselle y colaboradores utilizaron diferentes fracciones de sepiolita con el objetivo de observar la influencia de las características de la plantilla (tamaño de partícula y porosidad) en las propiedades texturales de los carbones obtenidos. Los precursores evaluados fueron el acetileno y el propileno, la temperatura del horno se incrementó gradualmente desde la temperatura ambiente (aproximadamente 5 °C/min) hasta 700 °C. El horno se mantuvo a esa temperatura por 4 h. Los resultados indicaron que existe una correlación entre la capacidad específica reversible de los materiales carbonosos obtenidos y las propiedades superficiales de la sepiolita. Se muestra además que el rendimiento electroquímico de los ánodos obtenidos está relacionado con las propiedades químicas superficiales (grupos funcionales en la superficie) en lugar de su área superficial. La capacidad de carga reversible obtenida al final del décimo ciclo para los carbones producidos fue de aproximadamente 350 mAh/g. Los resultados también sugirieron que la porosidad desempeña un papel muy importante en la difusividad de los iones de litio dentro de la estructura de carbono, reduciendo así la irreversibilidad en el ciclo.⁽⁵⁴⁾

Se preparó un carbón utilizando halloysita como plantilla y sacarosa como fuente de carbono. El análisis de adsorción de nitrógeno mostró que el material obtenido posee una amplia distribución de tamaño de

poro y un volumen de poro en el entorno de los mesoporos. La aplicación del carbono resultante para condensador eléctrico de doble capa (EDLC) en electrolito orgánico LiPF₆/PE+CE mostraron capacitancia específica de 232 F/g a una densidad de corriente de 0,05 mA/cm², siendo mayor que para carbones activados comercialmente. La voltamperometría cíclica también mostró que el rendimiento del carbono moldeado en una solución acuosa de H₂SO₄ de 1 mol/L era mejor a una velocidad de barrido grande que para los carbones activados comerciales.⁽⁵⁵⁾

Se han sintetizado y caracterizado materiales carbonosos de diferente naturaleza, con morfología determinada por distintos sólidos porosos que actúan como plantilla o molde. En este sentido se han empleado, silicatos de la familia de los minerales de la arcilla de morfología tubular (imogolita), laminar (montmorillonita) y fibrosa (sepiolita), como precursores se usaron poliácridonitrilo y propileno. El material carbonoso de textura fibrosa, derivado de nanocompositos carbono/imogolita, preparados a partir de poliácridonitrilo es un buen candidato para funcionar como electrodo en baterías recargables de ión litio y además presenta buenas propiedades de conductividad, porosidad y superficie específica. De todos los materiales estudiados por estos autores, los que presentan mayor eficacia para aplicación como materiales de electrodo en baterías recargables de ion litio son los nanotubos de carbono procedentes de las membranas nanoporosas de alúmina, especialmente con menor tamaño de poro (100 nm de diámetro), llegando a desarrollar una capacidad de inserción reversible de litio de 838 mAh/g a una velocidad de inserción de 20 mA/g.⁽⁹⁾

Otro trabajo plantea la obtención de un material carbonoso a partir de la sacarosa mediante un proceso de pirolisis usando la plantilla sepiolita Pan Gel. Para transformar el nanocompósito en carbono/sepiolita, se ha realizado un tratamiento térmico en dos pasos. Primeramente, se pone en contacto una disolución de sacarosa con una masa determinada de sepiolita Pan Gel, durante un tiempo prudencial y luego esta mezcla es calentada a temperaturas entre 150 y 400 °C, para lograr la transformación de la sacarosa en caramelo (proceso de polimerización). El composite formado sepiolita-caramelo es sometido después a un proceso de pirolisis en atmósfera inerte. A temperaturas superiores a 700 °C se obtiene un nanocompósito con propiedades de semiconductor y una conductividad a 25 °C del orden 10⁻¹ S/cm, que puede ser estudiado como material catódico en las baterías de litio. Los productos obtenidos durante el proceso de síntesis fueron caracterizados desde el punto de vista químico y electroquímico, indicando los mejores resultados para la síntesis realizada a 800 °C.⁽⁵⁶⁾

También se han obtenido materiales carbonosos pirolizando melaza de caña empleando una plantilla natural como la paligorskita, el carbón obtenido se caracterizó por ser predominante desordenado, tipo grafeno oxidado, con una conductividad electrónica a temperatura ambiente de 1,3 S/cm y un área superficial de 467 m²/g, que permiten alcanzar una capacidad específica reversible de 354 mAh/g después de 12 ciclos y una capacitancia de 271 F/g a 10 mV/s.⁽³⁾

El uso de arcillas en otras aplicaciones

La intercalación de azúcar en arcillas esmectitas y los compuestos de arcilla-carbono resultantes después del tratamiento térmico en Argón (Ar), son descrita en otro artículo. La activación del azúcar mediante el tratamiento con H₂SO₄ produce nuevos compuestos de arcilla y carbono en los que se conserva la estructura de capas de la arcilla. Las mediciones combinadas de XRD y TEM sugieren fuertemente que la carbonización a 600 °C conduce a grafenos distribuidos sobre las superficies de la arcilla, formando una película carbonosa nanométrica.⁽⁵⁷⁾

En algunas investigaciones se evalúa la capacidad de adsorción combinada de materiales constituidos por arcillas y carbones. Tal es el caso del composite arcilla-carbono y los carbones derivados de la desmineralización de la plantilla, en la adsorción en disolución acuosa de 2,4,6-triclorofenol y azul de metileno y también sus capacidades de adsorción/separación de gases. Se encontró que las propiedades de los adsorbentes dependen en gran medida de la ruta sintética, por ejemplo, del uso de arcilla o H₂SO₄ como agentes activadores y mediadores de estructuras, respectivamente. En particular, el uso simultáneo de arcilla y H₂SO₄ conduce a una acción sinérgica, que imparte a los sólidos finales la mayor capacidad de sorción y el mejor potencial de separación de CO₂ de mezclas gaseosas de CH₄ y N₂.⁽⁵⁸⁾

Otra investigación resultó de la síntesis a través de una ruta hidrotermal, utilizando halloysita como plantilla y celulosa como precursor de carbono. Al carbonizar la celulosa se deposita una capa de carbono sobre la superficie de la halloysita. Los resultados indican que el espesor de la capa de carbono sobre la superficie de la halloysita varía de 15 nm a 25 nm. Los nanotubos de carbono con longitudes de 0,5 a 1 µm y diámetros de 20 a 80 nm se obtienen eliminando la plantilla de halloysita con ácido fluorhídrico (figura 2). Después del tratamiento de activación, la superficie BET de la halloysita/carbono activada y el nanotubo de carbono son mejores y presentan valores de 1150 y 1288 m²/g, respectivamente. Los valores son más altos que los del carbón activado común.⁽⁵⁹⁾

También se han preparado carbonos porosos usando diatomita como plantilla. La macroporosidad de los carbonos dependía en gran medida de la morfología original de la plantilla de diatomita. La estructura macroporosa compuesta de placas de carbono conectadas por macroporos en forma de pilar y tubo resultó de la replicación de los poros central y de borde de las conchas de diatomeas con morfología en forma de disco, respectivamente. La acidez de la diatomita afectó dramáticamente la porosidad de los carbonos, más sitios ácidos en la plantilla de diatomita dieron como resultado una mayor área de superficie y mayor volumen de poros. Los carbonos con plantilla de diatomita exhibieron una mayor capacidad de adsorción para el azul de metileno que el carbón activado comercial (CAC), aunque el área de superficie específica era mucho menor que la del CAC.⁽⁶⁰⁾

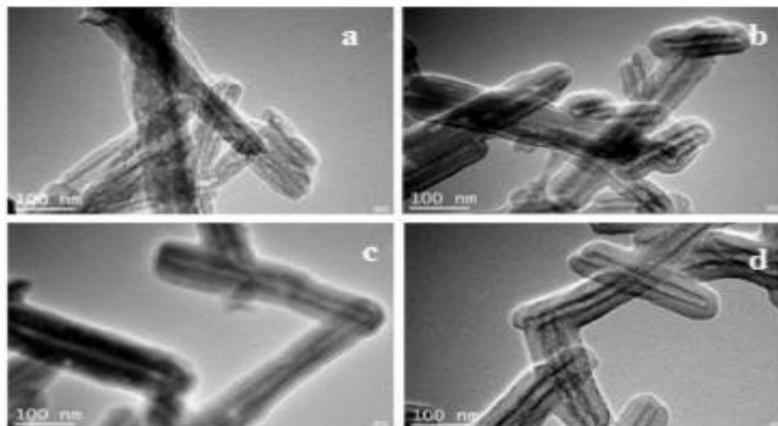


Fig. 2-TEM del composite halloysita/carbono activada a diferentes tiempos de síntesis, a) 6 h, b) 12 h, c) 24 h y d) 48 h

Dopaje

El dopaje con heteroátomos como el N y el P es otro enfoque importante para mejorar el rendimiento electroquímico de las estructuras de carbono grafito.⁽⁶¹⁾ El átomo de N dopado en configuraciones hexagonales de carbono puede mejorar la polaridad de la superficie y la conductividad eléctrica.⁽⁶²⁾ En general, los nanomateriales de carbono dopados con N pueden prepararse directamente a partir de precursores que contienen N, tales como resinas de melamina y polipirrol.^(63; 64) En trabajos anteriores se ha informado de nanofibras carbonosas helicoidales con alto contenido de N (12,4% en peso) obtenidos

de nanotubos helicoidales de resina de m-fenilendiamina-formaldehído, que mostraron una capacidad de descarga de 499 mAh g⁻¹ después de 100 ciclos.^(17, 65)

También se han utilizado diferentes compuestos inorgánicos, en general óxidos metálicos (V₂O₅, NiO, Fe₂O₃, SnO₂), aunque también se usaron ácido bórico y níquel metálico. El vanadio es muy interesante desde el punto de vista electroquímico debido a los diferentes estados de oxidación que presenta. El V₂O₅ se utiliza como cátodo en baterías de litio primarias debido a que la intercalación y desintercalación del litio tiene lugar a potenciales superiores a 2,5 V, por lo que, en principio, no tiene utilidad como ánodo en baterías de ion-litio. Sin embargo, en la bibliografía se menciona la adición de V₂O₅ a un precursor polimérico de carbono con el fin de mejorar su comportamiento electroquímico/^{19/}, observándose un incremento en la capacidad de descarga entre 0,8 V y 0,2 V, lo que indica una modificación en la estructura del material de carbono.⁽⁶⁶⁾ Se sugiere que esta adición da lugar a la formación del complejo VO(grafeno)₂, que actúa como agente de nucleación y promueve una estructura laminar.^(19, 66) / Los pilares de VO entre los grafenos provocan un ligero incremento de la distancia interplanar ⁽¹⁹⁾, lo que pudieran facilitar el proceso de intercalación del litio, y a la vez evitar el deterioro de la estructura con el ciclado.

El boro puede formar parte de los planos grafénicos sustituyendo al carbono, formando fuertes enlaces covalentes con él sin producir grandes distorsiones estructurales, ya que su radio atómico es semejante al del carbono.⁽⁶⁷⁾ Esta sustitución facilita la grafitizabilidad ⁽¹⁸⁾ e inhibe la oxidación del material de carbono dopado.⁽⁶⁸⁾ Además, como el boro posee un electrón menos que el carbono, se comporta como un aceptor de electrones, creando un hueco en la banda de valencia, mejorando la conductividad y facilitando la inserción de átomos.

El níquel fue utilizado en materiales compuestos con grafito para bloquear los bordes de plano del grafito y evitar su exfoliación.

Artículos recientes usaron ácido bórico y melanina ⁽⁶⁹⁾ como agentes dopantes, obteniendo mayores capacidades específicas en los materiales anódicos dopados.⁽⁷⁰⁾

Existen otros métodos de preparación de materiales compuestos inorgánico-carbono. Entre los más utilizados podemos nombrar la impregnación ⁽⁷¹⁾ proceso Pechini ⁽⁷²⁾, mezcla con mesofase ⁽⁷³⁾ o evaporación a vacío.^(50, 74)

Métodos de caracterización de materiales carbonosos

Las técnicas más utilizadas ^(3, 21, 58, 75) en la caracterización de las plantillas y los materiales carbonosos obtenidos se recogen a continuación.

1. Análisis químico elemental de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHNS). Una de las potencialidades de este análisis permite evaluar la capacidad de adsorción de la plantilla usada ya que un mayor contenido de estos elementos indicaría una mayor adsorción.⁽³⁾
2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Es una forma de seguir el completamiento de carbonización, pues la intensidad de las bandas características del precursor van perdiendo intensidad a medida que se carboniza el material.⁽³⁾ También aporta a la identificación de grupos funcionales en la superficie de las muestras ⁽²¹⁾ esto es de importancia ya que los grupos en la superficie tienen influencia en las propiedades eléctricas del material.
3. Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Estas técnicas ofrecen información sobre la estabilidad térmica de los materiales involucrados en el proceso de carbonización así como de la cinética de dicho proceso.⁽³⁾
4. Difracción de Rayos-X (DRX). Mediante esta técnica se detectan las impurezas de sales inorgánicas presente en el carbón, la detección estas impurezas cristalinas dentro del material amorfo es importante pues puede conducir obstrucción de poros lo cual es negativo para las propiedades adsorbentes del carbón, pero en el caso de aplicaciones electroquímicas puede favorecer los procesos de carga y descarga ya que actúa como material electrolítico.⁽⁷⁵⁾
5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Con esta técnica se puede evaluar las variaciones morfológicas en la transformación del precursor en material carbonoso producto del proceso carbonización y tiene especial importancia para evidenciar la aparición de las estructuras porosas, laminares entre otras resultantes del proceso.^(3, 21)
6. Determinación del área superficial y la porosidad. La determinación de estas magnitudes tiene importancia ya que estas permiten evaluar la capacidad de adsorción del carbón y también el tipo de especies químicas que más fácilmente serán adsorbidas por el material.^(3, 75)
7. Conductividad eléctrica. Esta técnica permite evaluar directamente para que tipo de aplicación electroquímica es recomendable el material obtenido, además ofrece información sobre el apilamiento que pueda existir en la estructura y el contenido de elementos que favorezcan o afecten la conducción.⁽³⁾

8. Capacidad Específica Reversible. La determinación de esta magnitud es importante porque determina si un material carbonoso tiene o no potencial para ser usado como ánodo en una batería, supercondensador u otra aplicación electroquímica determinada.⁽³⁾

Las técnicas de caracterización están enfocadas en dos aspectos fundamentales, uno es evaluar la influencia del proceso de obtención (dígase precursor y método de síntesis) en las características de los materiales carbonosos y el otro aspecto se trata de encontrar una relación entre las características estructurales de estos materiales y las propiedades electroquímicas que presentan. Dicho esto, es posible la inclusión de cualquier otra técnica que este en concordancia con lo antes expuesto.

Conclusiones

Como resultado de esta revisión se evidencia la posibilidad de utilizar la vinaza de destilería y el licor de torula como precursores para la síntesis de materiales carbonosos, debido al gran contenido de materia orgánica, bajo costo y disponibilidad en el país de estos residuales líquidos. También que las arcillas son las plantillas más utilizadas para la síntesis de materiales carbonosos desordenados de gran área superficial, pero es posible utilizar zeolitas químicamente modificadas como plantillas, pues en las zeolitas modificadas existe un predominio de los mesoporos, quedando resuelto el principal problema de estas para ser usadas como plantillas.

El dopaje con nitrógeno, fósforo y óxidos metálicos conduce a un mejoramiento de las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos, debido a que se introducen en la estructura portadores de cargas que facilitan la conducción y por otra parte aumenta la distancia interplanar facilitando de esta manera la intercalación reversible de los iones litio en la estructura carbonosa, mejorando de esta forma la capacidad reversible del material sintetizado.

Atendiendo a todo lo anterior se utilizará vinaza de destilería y licor de torula como precursores, una zeolita químicamente modificada como plantilla y como agente dopante se emplearán el ácido fosfórico y el ácido bórico.

Referencias bibliográficas

1. TABERNA, P., SIMON, P. Y FAUVARQUE, J.-F. "Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors". *Journal of the Electrochemical Society*. 2003, **150** (3), A292. ISSN: 1945-7111.
2. ABIOYE, A. M. Y ANI, F. N. "Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review". *Renewable and sustainable energy reviews*. 2015, **52** 1282-1293. ISSN: 1364-0321.
3. Alvarez, E. D. *Nuevos materiales carbonosos para baterías de iones litio y condensadores electroquímicos*. Tesis Doctoral. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. División de Materiales para la Energía. Universidad de la Habana. 2017. Revisado: 10/09/2020. Disponible en: <http://200.14.55.73/handle/123456789>.
4. YAN, Q.; LI, R.; TOGHIANI, H., *et.al.* "Synthesis and characterization of carbon nanospheres obtained by hydrothermal carbonization of wood-derived and other saccharides". *Trends in Renewable Energy*. 2015, **1** (2), 119-128. ISSN: 2376-2144.
5. SANDI, G.; CARRADO, K.; WINANS, R., *et.al.* "Carbons for lithium battery applications prepared using sepiolite as inorganic template". *Journal of the Electrochemical Society*. 1999, **146** (10), 3644. ISSN: 1945-7111.
6. SANDI, G.; WINANS, R.; SEIFERT, S., *et.al.* "In situ SAXS studies of the structural changes of sepiolite clay and sepiolite-carbon composites with temperature". *Chemistry of materials*. 2002, **14** (2), 739-742. ISSN: 0897-4756.
7. HU, J.; LI, H. Y HUANG, X. "Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules". *Solid State Ionics*. 2005, **176** (11-12), 1151-1159. ISSN: 0167-2738.
8. YOO, E.; KIM, J.; HOSONO, E., *et.al.* "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries". *Nano letters*. 2008, **8** (8), 2277-2282. ISSN: 1530-6984.
9. Fernández Saavedra, R. *Materiales carbonosos nanoestructurados obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones como electrodos en dispositivos electroquímicos*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid. 2007. Revisado: 12/09/2020. Disponible en: <https://repositorio.uam.es/handle>.

10. WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L., *et.al.* "Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores". *Carbon*. 2001, **39** (14), 2211-2214. ISSN: 0008-6223.
11. GÓMEZ-AVILÉS, A.; DARDER, M.; ARANDA, P., *et.al.* "Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites". *Applied Clay Science*. 2010, **47** (3-4), 203-211. ISSN: 0169-1317.
12. YOON, S.-H.; PARK, C.-W.; YANG, H., *et.al.* "Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries". *Carbon*. 2004, **42** (1), 21-32. ISSN: 0008-6223.
13. WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L., *et.al.* "Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries". *Solid State Ionics*. 2002, **152** 43-50. ISSN: 0167-2738.
14. WANG, Y.; SU, F.; WOOD, C. D., *et.al.* "Preparation and characterization of carbon nanospheres as anode materials in lithium-ion secondary batteries". *Industrial & engineering chemistry research*. 2008, **47** (7), 2294-2300. ISSN: 0888-5885
15. YANG, J.; ZHOU, X.-Y.; LI, J., *et.al.* "Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries". *Materials Chemistry and Physics*. 2012, **135** (2-3), 445-450. ISSN: 0254-0584.
16. FERNÁNDEZ-SAAVEDRA, R.; ARANDA, P. Y RUIZ-HITZKY, E. "Templated synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite". *Advanced Functional Materials*. 2004, **14** (1), 77-82. ISSN: 1616-301X
17. LI, J.; SHAO, C.; LI, B., *et.al.* "Synthesis of in-situ high nitrogen-doped helical carbonaceous nanofibers toward high-performance lithium-ion batteries". *Materials Letters*. 2017, **188** 308-311. ISSN: 0167-577X.
18. ZALDIVAR, R. J.; KOBAYASHI, R. W.; RELICK, G. S., Y OTROS. "Carborane-catalyzed graphitization in polyarylacetylene-derived carbon-carbon composites". *Carbon*. 1991, **29** (8), 1145-1153. ISSN: 0008-6223.
19. WU, Y.; FANG, S. Y JIANG, Y. "Carbon anodes for a lithium secondary battery based on polyacrylonitrile". *Journal of power sources*. 1998, **75** (2), 201-206. ISSN: 0378-7753.
20. HERNÁNDEZ, J. R. R.; LUEVANO, N. L.; SILVA, C. I. Z., *et.al.* "Obtención del carbón activado a partir de residuos de madera de la industria mueblera del estado de Aguascalientes". *Conciencia Tecnológica*. 2003, (23), 6. ISSN: 1405-5597.

21. TANG, K.; WHITE, R. J.; MU, X., *et.al.* "Hollow carbon nanospheres with a high rate capability for lithium-based batteries". *ChemSusChem*. 2012, **5** (2), 400-403. ISSN: 1864-5631.
22. TANG, K.; WHITE, R. J.; MU, X., *et.al.* "Hollow carbon nanospheres with a high rate capability for lithium-based batteries". *ChemSusChem*. 2012, **5** (2), 400-403. ISSN: 1864-5631.
23. GÓMES-AVILÉS, A.; DARDER, M.; ARANDA, P., *et.al.* "Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites". *Applied Clay Science*. 2010, **47** (3-4), 203-211. ISSN: 0169-1317.
24. SI, W.-J.; WU, X.-Z.; XING, W., *et.al.* "Bagasse-based nanoporous carbon for supercapacitor application". *Journal of Inorganic Materials*. 2011, **26** (1), 107-112. ISSN.
25. CHANFÓN CURBELO, J. M. Y LORENZO ACOSTA, Y. "Alternativas de tratamiento de las vinazas de destilería. Experiencias nacionales e internacionales". *Centro azúcar*. 2014, **41** (2), 56-67. ISSN: 0253-5777.
26. DOMENECH-LÓPEZ, F.; LORENZO-ACOSTA, Y.; LORENZO-IZQUIERDO, M., *et.al.* "Diagnóstico preliminar de las emisiones gaseosas en la industria de los derivados de la caña de azúcar". *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*. 2011, **45** (3), 30-37. ISSN: 0138-6204.
27. BERMÚDEZ, R. C.; HOYOS, J. A. Y RODRÍGUEZ, S. "Evaluación de la disminución de la carga contaminante de la vinaza de destilería por tratamiento anaerobio". *Revista internacional de contaminación ambiental*. 2000, **16** (3), 103-107. ISSN: 0188-4999.
28. BASANTA, R.; DELGADO, M. G.; MARTÍNEZ, J. C., *et.al.* "Sostenibilidad del reciclaje de residuos de la agroindustria azucarera: Una revisión sustainable recycling of waste from sugarcane agroindustry: A review". *CYTA-Journal of Food*. 2007, **5** (4), 293-305. ISSN: 1135-8122
29. IBARRA-CAMACHO, R.; LEÓN-DUHARTE, L. Y OSORIA-LEYVA, A. "Caracterización fisico-química de vinazas de destilerías". *Revista Cubana de Química*. 2019, **31** (2), 246-257. ISSN: 2224-5421.
30. IBARRA-CAMACHO, R.; LEÓN-DUHARTE, L. Y OSORIA-LEYVA, A. "Caracterización fisico-química de vinazas de destilerías". *Revista Cubana de Química*. 2019, **31** (2), 246-257. ISSN: 2224-5421
31. RODRÍGUEZ, B.; MORA, L.; OLIVEIRA, D., *et.al.* "Composición química y valor nutritivo de la levadura torula (*Candida utilis*), desarrollada sobre vinaza de destilería, en la alimentación de aves". *Revista cubana de ciencia agrícola*. 2011, **45** (3), 261-265. ISSN: 0034-7485

32. RODRÍGUEZ, B.; MORA, L.; OLIVEIRA, D., *et.al.* "Composición química y valor nutritivo de la levadura torula (*Candida utilis*), desarrollada sobre vinaza de destilería, en la alimentación de aves". *Revista cubana de ciencia agrícola*. 2011, **45** (3), 261-265. ISSN: 0034-7485
33. MOJICA-SÁNCHEZ, L.; RAMIREZ-GOMEZ, W.; RINCON-SILVA, N., *et.al.* "Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química". *Afinidad*. 2012, **69** (559), ISSN: 2339-9686.
34. BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F., *et.al.* "Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation". *Fuel processing technology*. 2006, **87** (10), 899-905. ISSN: 0378-3820
35. XU, W.-C.; TAKAHASHI, K.; MATSUO, Y., *et.al.* "Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials". *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007, **32** (13), 2504-2512. ISSN: 0360-3199
36. BOGDANOVIĆ, B.; BRAND, R. A.; MARJANOVIĆ, A., *et.al.* "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials". *Journal of alloys and compounds*. 2000, **302** (1-2), 36-58. ISSN: 0925-8388
37. BOGDANOVIĆ, B. Y SCHWICKARDI, M. "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials". *Journal of alloys and compounds*. 1997, **253** 1-9. ISSN: 0925-8388
38. ICHIKAWA, T.; ISOBE, S.; HANADA, N., *et.al.* "Lithium nitride for reversible hydrogen storage". *Journal of Alloys and Compounds*. 2004, **365** (1-2), 271-276. ISSN: 0925-8388.
39. JENSEN, C. M.; ZIDAN, R.; MARIELS, N., *et.al.* "Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride:: segue to a practical hydrogen storage material?". *International Journal of Hydrogen Energy*. 1999, **24** (5), 461-465. ISSN: 0360-3199
40. KADIR, K.; KURIYAMA, N.; SAKAI, T., *et.al.* "Structural investigation and hydrogen capacity of CaMg₂Ni₉: a new phase in the AB₂C₉ system isostructural with LaMg₂Ni₉". *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, **284** (1-2), 145-154. ISSN: 0925-8388

41. HERNADI, K.; FONSECA, A.; NAGY, J., *et.al.* "Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support". *Zeolites*. 1996, **5** (17), 416-423. ISSN: 0144-2449.
42. HERNÁNDEZ, M. Á.; VELASCO, J. A.; ROJAS, F., *et.al.* "Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México". *Revista internacional de contaminación ambiental*. 2003, **19** (4), 183-190. ISSN: 0188-4999.
43. DIGUILIO, E.; CÓRDOBA, A.; MARCHENA, C. L., *et.al.* "Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-11, BETA e Y por tratamiento alcalino". *Matéria (Rio de Janeiro)*. 2018, **23** (2), ISSN: 1517-7076.
44. LÓPEZ, C. M.; SAZO, V.; PÉREZ, P., *et.al.* "Generación de mesoporosidad en zeolitas ZSM-5 sintetizadas en medio inorgánico". *Avances en Química*. 2011, **6** (2), 29-37. ISSN: 1856-5301
45. Arévalo Laitón, C. A. y Azuero Santana, E. *Modificación y caracterización de zeolitas Y por tratamiento hidrotérmico*. Facultad de Ciencias. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales. Bogotá. Colombia. 2019. Revisado: 10/09/2020. Disponible en: <https://repository.udca.edu.co/bitstream>.
46. WINANS, R. E. Y CARRADO, K. A. "Novel forms of carbon as potential anodes for lithium batteries". *Journal of power sources*. 1995, **54** (1), 11-15. ISSN: 0378-7753.
47. AKSOYLU, A. E.; FREITAS, M. M. A. Y FIGUEIREDO, J. L. "Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon: I. The effects of support modification and impregnation strategy". *Applied Catalysis A: General*. 2000, **192** (1), 29-42. ISSN: 0926-860X.
48. MILLÁN, L. M. R. "Materiales carbonosos para el acondicionamiento de gas de síntesis y remoción de alquitranes//Carbon materials for syngas conditioning and tar removal". *Ingeniería Mecánica*. 2017, **20** (2), 99-107. ISSN: 1815-5944.
49. NIETO-MÁRQUEZ, A.; LAZO, J. C.; ROMERO, A., Y OTROS. "Growth of nitrogen-doped filamentous and spherical carbon over unsupported and Y zeolite supported nickel and cobalt catalysts". *Chemical Engineering Journal*. 2008, **144** (3), 518-530. ISSN: 1385-8947.
50. Concheso Álvarez, A. *Nuevos ánodos de carbono para baterías de ion-litio a partir de derivados del carbón y del petróleo*. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

Universidad de Oviedo. 2011. Revisado: 20/09/2020. Disponible en: <https://digital.csic.es/handle/10261/37675>.

51. GONZÁLEZ-HURTADO, M.; RIEUMONT-BRIONES, J.; LÓPEZ-GOERNE, T., *et.al*"Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos por el método sol-gel, cargados con drogas antiepilépticas". *Revista Cubana de Química*. 2014, **26** (3), 202-214. ISSN: 2224-5421.

52. DANGUILLECOURT-ALVAREZ, E.; DELLA SANTINA-MOHALLEM, N.; HUERTEMENDIA-MARIN, M., *et.al* "La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla". *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2016, **47**, 56-63. ISSN: 2221-2442.

53. GÓMEZ-AVILÉS, A.; DARDER, M.; ARANDA, P., *et.al*"Functionalized carbon–silicates from caramel–sepiolite nanocomposites". *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, **46** (6), 923-925. ISSN: 1433-7851.

54. SANDI, G.; JOACHIN, H.; LU, W., *et.al* "Comparison of the electrochemical performance of carbon produced from sepiolite with different surface characteristics". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2003, **6** (2), 75-80. ISSN: 1480-2422.

55. LIU, G.; KANG, F.; LI, B., *et.al*. "Characterization of the porous carbon prepared by using halloysite as template and its application to EDLC". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006, **67** (5-6), 1186-1189. ISSN: 0022-3697.

56. ALVAREZ, E. D.; CAPPE, E. P.; MOSQUEDA, Y., *et.al*. "Síntesis de materiales carbonaceos nanoestructurados". *Revista CENIC. Ciencias Químicas*. 2010, **41**, 1-9. ISSN: 1015-8553.

57. BAKANDRITSOS, A.; STERIOTIS, T. Y PETRIDIS, D. "High surface area montmorillonite– carbon composites and derived carbons". *Chemistry of materials*. 2004, **16** (8), 1551-1559. ISSN: 0897-4756.

58. BAKANDRITSOS, A.; KOUVELOU, E.; STERIOTIS, T., *et.al*. "Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite– carbon composites and from derived carbons". *Langmuir*. 2005, **21** (6), 2349-2355. ISSN: 0743-7463.

59. WU, X.; LIU, C.; QI, H., *et.al*. "Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes". *Applied Clay Science*. 2016, **119** 284-293. ISSN: 0169-1317.

60. LIU, D.; YUAN, P.; TAN, D., *et.al.* "Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products". *Journal of colloid and interface science*. 2012, **388** (1), 176-184. ISSN: 0021-9797.
61. WU, Z.-S.; REN, W.; XU, L., *et.al.* "Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries". *ACS nano*. 2011, **5** (7), 5463-5471. ISSN: 1936-0851.
62. LEE, K. T.; LYTLE, J. C.; ERGANG, N. S., *et.al.* "Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries". *Advanced Functional Materials*. 2005, **15** (4), 547-556. ISSN: 1616-301X.
63. WEI, J.; ZHOU, D.; SUN, Z., *et.al.* "A controllable synthesis of rich nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for CO₂ capture and supercapacitors". *Advanced Functional Materials*. 2013, **23** (18), 2322-2328. ISSN: 1616-301X.
64. WU, M.; CHEN, J.; WANG, C., *et.al.* "Non-graphitic PPy-based carbon nanotubes anode materials for lithium-ion batteries". *Electrochimica Acta*. 2013, **105**, 462-467. ISSN: 0013-4686.
65. HU, J.; ZHANG, F.; SHAO, C., *et.al.* "Synthesis of self N-doped carbonaceous nanorods as stable lithium-ion battery anode materials". *Materials Letters*. 2018, **210** 363-365. ISSN: 0167-577X.
66. WU, Y.; FANG, S. Y. JIANG, Y. "Investigation of the effects of V₂O₅ addition on the electrochemical properties of carbon anodes". *Journal of power sources*. 1998, **75** (1), 167-170. ISSN: 0378-7753.
67. LOWELL, C. "Solid solution of boron in graphite". *Journal of the American Ceramic Society*. 1967, **50** (3), 142-144. ISSN: 0002-7820.
68. JONES, L. Y. THROWER, P. "Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior". *Carbon*. 1991, **29** (2), 251-269. ISSN: 0008-6223.
69. LE, H. T.; DANG, T.-D.; CHU, N. T., *et.al.* "Synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon with enhanced lithium storage performance from natural kaolin clay". *Electrochimica Acta*. 2020, **332**, 135-399. ISSN: 0013-4686.
70. SAROJA, A. P. V. K.; GARAPATI, M. S.; SHYIAMALADEVI, R., *et.al.* "Facile synthesis of heteroatom doped and undoped graphene quantum dots as active materials for reversible lithium and sodium ions storage". *Applied Surface Science*. 2020, **504** 144-430. ISSN: 0169-4332.

71. HUANG, H.;KELDER, E. Y SCHOONMAN, J. "Graphite–metal oxide composites as anode for Li-ion batteries". *Journal of Power sources*. 2001, **97**, 114-117. ISSN: 0378-7753.
72. ZHANG, R.;LEE, J. Y. Y LIU, Z. "Pechini process-derived tin oxide and tin oxide–graphite composites for lithium-ion batteries". *Journal of power sources*. 2002, **112** (2), 596-605. ISSN: 0378-7753.
73. DOEFF, M. M.; WILCOX, J. D.; KOSTECKI, R., *et.al.* "Optimization of carbon coatings on LiFePO₄". *Journal of power sources*. 2006, **163** (1), 180-184. ISSN: 0378-7753.
74. TAKAMURA, T.; SUMIYA, K.; SUZUKI, J., *et.al.* "Enhancement of Li doping/undoping reaction rate of carbonaceous materials by coating with an evaporated metal film". *Journal of power sources*. 1999, **81** 368-372. ISSN: 0378-7753.
75. PRÍAS-BARRAGÁN, J. J.;ECHEVERRY-MONTOYA, N. A. Y ARIZA-CALDERÓN, H. "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*. 2015, **39** (153), 444-449. ISSN: 2382-4980.

Conflicto de interés

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

Contribución de los autores

Norberto Rodríguez Suarez: concepción y diseño metodológico de la investigación. Participó en la compilación de trabajos relacionados con el tema, escribió el artículo, respondió las observaciones de los árbitros, realizó las modificaciones pertinentes y expresó sus criterios para la aprobación de la versión final del trabajo.

Omaida Quesada González: concepción y diseño metodológico de la investigación. Realizó la revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Edelio Danguillecourt Álvarez: concepción y diseño metodológico de la investigación. Participó en la compilación de trabajos relacionados con el tema y realizó la revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Isabel Almenares Verdecia: participó en la compilación de trabajos relacionados con el tema y expresó sus criterios para la aprobación de la versión final del trabajo.