
*Diseño, Formación y Caracterización
de Redes Bidimensionales
Orgánicas y su Aplicación en la
Construcción de Superficies
Funcionales para Baterías de Litio*

Tesis Doctoral

Franco Eroles

Director: Dr. Fernando Cometto

Co-Directora: Dra. Guillermina Luque

Departamento de Físicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas.

INFIQC-Instituto de Investigación en Físico-Química de Córdoba

Universidad Nacional de Córdoba

Cordoba, Argentina 2026



Universidad
Nacional
de Córdoba



El presente trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC-CONICET) y el Departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Fernando Cometto y codirección de la Dra. Guillermina Luque, y se presenta a consideración de dicha facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Comisión Evaluadora:

Dra. Cecilia Andrea Calderon

Instituto de Física Enrique Gaviola, IFEG-CONICET

Facultad de Matemática, Astronomía Física y Computación, UNC

Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, UNC

Dra. Natalia Pacioni

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC

Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba, INFIQC-CONICET

Evaluadora Externa:

Dra. Rita Mariangeles Humana

Centro de Investigaciones y Transferencia de Catamarca (CITCA), CONICET

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca



Resumen

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía con mayor densidad energética y seguridad constituye uno de los principales desafíos tecnológicos asociados a la transición hacia un modelo energético sustentable. En este contexto, las baterías basadas en litio metálico y las configuraciones *anode-less* emergen como alternativas prometedoras frente a las baterías de ion-litio convencionales; sin embargo, su implementación práctica se ve severamente limitada por la inestabilidad interfacial del ánodo, la formación de dendritas y la degradación continua de la interfase sólido-electrolito (SEI).

La presente tesis doctoral se centra en el diseño, síntesis y caracterización de estructuras bidimensionales aplicadas como SEI artificiales para la protección de ánodos de litio metálico y colectores de corriente de cobre. Se abordaron dos estrategias complementarias. En primer lugar, se desarrollaron recubrimientos basados en nitruro de carbono grafitico (CN) y nitruro de carbono dopado con fósforo (CNP), aplicados mediante técnicas *top-down* sobre ánodos de litio y cobre. Estos materiales demostraron una notable capacidad para regular el flujo iónico, estabilizar la composición química de la SEI y suprimir el crecimiento dendrítico, evidenciado mediante estudios electroquímicos en celdas simétricas Li/Li, celdas Li/Cu y baterías de litio-azufre. La caracterización post-ciclada mediante XPS y SEM permitió correlacionar las mejoras electroquímicas con modificaciones en la estructura electrónica y en los mecanismos de nucleación y difusión del litio.

En una segunda etapa, se exploró una estrategia *bottom-up* basada en la síntesis *in situ* de arreglos covalentes orgánicos bidimensionales (COFs) sobre superficies de cobre mediante con una base de Schiff. Estos recubrimientos mostraron una elevada afinidad química por el litio y una notable capacidad para promover depósitos homogéneos en configuraciones *anode-less*, mejorando la eficiencia coulombica y la estabilidad interfacial.



En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que la ingeniería interfacial mediante materiales bidimensionales constituye una vía efectiva y versátil para el desarrollo de baterías de litio de próxima generación con mayor seguridad, estabilidad y rendimiento electroquímico.



Abstract

The development of energy storage systems with higher energy density and improved safety represents one of the major technological challenges associated with the transition toward a sustainable energy model. In this context, lithium metal batteries and anode-less configurations have emerged as promising alternatives to conventional lithium-ion batteries. However, their practical implementation remains severely limited by the interfacial instability of the anode, dendrite formation, and the continuous degradation of the solid electrolyte interphase (SEI).

This doctoral thesis focuses on the design, synthesis, and characterization of two-dimensional structures applied as artificial SEIs for the protection of lithium metal anodes and copper current collectors. Two complementary strategies were investigated. First, coatings based on graphitic carbon nitride (CN) and phosphorus-doped carbon nitride (CNP) were developed and applied onto lithium and copper substrates using top-down techniques. These materials demonstrated a remarkable ability to regulate ionic flux, stabilize the chemical composition of the SEI, and suppress dendritic growth, as evidenced by electrochemical studies in symmetric Li/Li cells, Li/Cu cells, and lithium–sulfur batteries. Post-cycling characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) enabled the correlation of the electrochemical improvements with modifications in the electronic structure and in the lithium nucleation and diffusion mechanisms.

In a second stage, a bottom-up strategy based on the in situ synthesis of two-dimensional covalent organic framework (COF) arrays on copper surfaces through a Schiff-base reaction was explored. These coatings exhibited high chemical affinity toward lithium and a remarkable ability to promote homogeneous lithium deposition in anode-less configurations, improving coulombic efficiency and interfacial stability.

Overall, the results obtained demonstrate that interfacial engineering through two-dimensional materials constitutes an effective and versatile pathway for the development



of next-generation lithium batteries with enhanced safety, stability, and electrochemical performance.



Índice

1. Introducción	1
1.1. El Cambio Climático y el Desafío Energético	2
1.2. Baterías	3
1.2.1. Desarrollo Histórico de las Baterías	4
1.2.2. La Batería de Ion-Litio y Litio Metálico	5
1.3. La Interfase Solido-Electrolito (SEI).....	10
1.3.1. La Formación de la SEI.....	11
1.3.2. La Estructura y Composición de la SEI	12
1.4. El Crecimiento Dendrítico	14
1.5. Estructuras Bidimensionales	16
1.6. Resumen del Contexto y Motivación Científica.....	18
1.7. Objetivos.....	19
1.7.1. Objetivos Generales.....	19
1.7.2. Objetivos Específicos.....	19
1.8. Bibliografía.....	20
2. Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales	25
2.1. Síntesis de Materiales y Estructuras Funcionalizadas	26
2.1.1. Método Cerámico	26
2.1.2. Síntesis Solvotérmica con Base de Schiff (Schiff-Base).....	27
2.2. Celda Electroquímica y Técnicas Electroquímicas.....	29
2.2.1. Armado de la Celda Electroquímica	29
2.2.2. Cronopotenciometría.....	32
2.3. Técnicas de Caracterización Físicoquímica.....	39
2.3.1. FTIR: Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier.....	39
2.3.2. DRX: Difracción de Rayos X.....	40
2.3.3. SEM: Microscopia de Barrido Electrónico.....	42



4.2. Formación de Arreglos Orgánicos Covalentes (COFs) Bidimensionales	
Confinados en la Superficie.....	110
4.2.1. Síntesis y Caracterización de Mel-COF sobre HOPG.....	110
4.2.2. Síntesis y Caracterización de Mel-COF sobre Láminas de Cobre.....	113
4.2.3. Fabricación de Celdas Moneda Li/Cu.....	118
4.3. Estudios Electroquímicos de Ánodos Modificados con Mel-COF.....	119
4.3.1. Ciclos de Carga/Descarga de Celdas Li/Cu Asimétricos.....	119
4.4. Caracterización de Electrodos Cicladados.....	122
4.4.1. Caracterización de la SEI mediante XPS.....	122
4.4.2. Caracterización de los Electrodos mediante SEM.....	132
4.5. Conclusiones Parciales.....	134
4.6. Bibliografía.....	136
5. Conclusiones	139
5.1. Desarrollo Conceptual y Fundamentos del Enfoque.....	140
5.2. Impacto Tecnológico y Relevancia de los Hallazgos.....	144
5.3. Limitaciones del Estudio.....	145
5.4. Proyecciones Futuras	145
5.5. Apreciaciones Finales	146





Introducción

Capítulo 1



1.1 El Cambio Climático y el Desafío Energético

Las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero han experimentado un aumento continuo y significativo a lo largo del último siglo a causa de la actividad humana, lo que ha provocado un calentamiento global con consecuencias devastadoras para el medio ambiente. Solo entre 1960 y 1990, las emisiones de CO₂ aumentaron más del 140% en todo el mundo[1]. A raíz de esto, las Naciones Unidas funda en 1988 el IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático), el cual a base de datos empíricos hace un llamado enfático a los gobiernos e industrias de todo el mundo a adoptar un camino menos contaminante para limitar las contribuciones antropogénicas al cambio climático[2]. Tras varios informes presentados por esta institución, 195 estados firmaron el acuerdo de París en 2015 donde se comprometieron a limitar el calentamiento global a 1,5 °C (con respecto a la era preindustrial)[3]. En consecuencia, el aumento de las emisiones de CO₂ ha desacelerado, aunque todavía se produce una cantidad masiva de emisiones año tras año. En 2023, se emitieron 37,4 mil millones de toneladas de CO₂ a la atmósfera, de las cuales alrededor del 38% corresponde a la producción de electricidad y calor, y alrededor del 21% al transporte [1]. Actualmente e históricamente, la combustión de recursos fósiles representa la tecnología predominante para cubrir las necesidades energéticas de ambos sectores. Por lo cual, es esencial enfocar nuestra matriz productiva hacia fuentes de energías renovables capaces de abastecer nuestra demanda energética sin liberar emisiones.

Si bien en los últimos años, inversiones en energías renovables y no contaminantes como la energía fotovoltaica, hidroeléctrica y eólica han reducido la dependencia de hidrocarburos para abastecer la demanda energética, su adopción masiva queda limitada por la estacionalidad e intermitencia de estas fuentes[4]. En consecuencia, se han invertido considerables recursos en investigaciones dedicadas al desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía capaces de almacenar grandes cantidades de energía excedente generada en los picos de producción para su utilización durante los periodos de baja producción[5]. Entre los distintos dispositivos disponibles, las baterías surgen como un gran candidato debido a su alta eficiencia y capacidad de proveer instantáneamente energía eléctrica a la red. En este marco, esta tesis aborda

desde la química de superficies el desarrollo de nuevos electrodos para baterías de litio de próxima generación.

1.2 Baterías

Las baterías son dispositivos electroquímicos fundamentales para la conversión y almacenamiento de energía, desempeñando un papel crucial en la transición hacia fuentes de energía renovables. A través de reacciones de oxidación-reducción (redox), estos dispositivos convierten la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica. Una batería está compuesta por una o más celdas electroquímicas, cada una de las cuales consta de tres elementos clave:

- El ánodo electrodo negativo que cede electrones al circuito externo y se oxida durante la descarga de la batería.
- El cátodo, electrodo positivo que acepta los electrones y se reduce.
- El electrolito, un conductor iónico que facilita el transporte de carga dentro de la celda.

Dependiendo de su composición, las baterías pueden ofrecer diferentes voltajes, capacidad de almacenamiento y eficiencia en la conversión de energía[6].

Generalmente, las baterías se clasifican en dos tipos principales: primarias y secundarias. Las baterías primarias están diseñadas para una sola descarga hasta agotar sus reactivos, mientras que las baterías secundarias pueden recargarse varias veces mediante la inversión del flujo de corriente a través del dispositivo. Entre los ejemplos más comunes de baterías primarias se encuentran las pilas de zinc-carbono y las pilas alcalinas. En cuanto a las baterías secundarias, están las de níquel-cadmio, plomo-ácido, zinc-manganeso y, especialmente, las de ion-litio, que han revolucionado el almacenamiento de energía gracias a su alta densidad energética, eficiencia y capacidad de ciclado[6].

1.2.1 Desarrollo Histórico de las Baterías

La evolución de las baterías ha sido un proceso continuo que ha marcado el desarrollo tecnológico en diversas áreas. Desde la invención de la primera pila eléctrica basada en la combinación de zinc y cobre por Alessandro Volta en 1800, este campo ha experimentado avances significativos, abriendo nuevas posibilidades en el uso de la electricidad. Varios de estos avances empiezan a aparecer a mediados del siglo XIX de la mano de químicos pioneros de la electroquímica[7]. En 1859, Gaston Planté presenta la batería de plomo-ácido sulfúrico[8], la primera recargable, cuyo bajo costo y fiabilidad la hicieron ideal para su uso en la industria automotriz. Su capacidad de almacenamiento de energía y su capacidad de recarga la convirtieron en un elemento fundamental para vehículos de combustión interna, proporcionando la energía necesaria para arrancar el motor y dar energía a otros sistemas eléctricos del vehículo. Posteriormente, en 1866 Georges Leclanché inventa la celda de zinc-dióxido de manganeso[9], que tuvo una gran aplicación en las redes de telégrafos y con mejoras en su diseño, derivó en la batería alcalina utilizada hoy en día en dispositivos electrónicos de bajo consumo como controles remotos, relojes y linternas. En 1899, Waldemar Jungner introdujo la batería de níquel-cadmio (Ni-Cd)[10], un sistema más robusto y capaz de ofrecer altas corrientes, lo que la hizo útil en herramientas portátiles, cámaras fotográficas y juguetes de control remoto. Aunque posteriormente fue desplazada por la batería de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) debido a preocupaciones ambientales, sigue siendo utilizada en aplicaciones industriales y médicas.

A pesar de estos avances, el verdadero cambio revolucionario en el almacenamiento de energía ocurrió con la aparición de las baterías de litio. El desarrollo de las baterías de litio comenzó en la década de 1970 con la fabricación de baterías primarias que utilizaban litio metálico como ánodo[11]. Estas baterías ofrecían una densidad energética superior debido a que el litio tiene una masa molar pequeña y el potencial de reducción más alto de los metales. Sin embargo, la posibilidad de desarrollar sistemas recargables se vio obstaculizada por la formación de dendritas, estructuras que causaban cortocircuitos y riesgos de incendio tras varios ciclos de carga y descarga. Para abordar estos problemas, entre 1978 y 1990 se investigaron materiales de

intercalación capaces de incorporar y liberar iones de litio reversiblemente sin recurrir al litio metálico. Este esfuerzo condujo al descubrimiento de materiales como el grafito y ciertos compuestos de óxidos metálicos, que ofrecían estabilidad estructural y una mayor durabilidad en ciclos repetidos. Estos avances culminaron en 1991 con el lanzamiento de las baterías de ion-litio por parte de Sony[12], que utilizaba grafito como ánodo y óxido de cobalto y litio (LiCoO_2) como cátodo. La introducción del grafito como electrodo negativo fue clave, ya que permitió mejorar la seguridad, la estabilidad térmica y la vida útil de las baterías. Este avance impulsó su adopción masiva, superando tecnologías previas como las baterías de Ni-Cd y Ni-MH. Este tipo de batería, con una densidad energética significativamente mayor que sus predecesoras, permitió el desarrollo de dispositivos electrónicos más pequeños y eficientes, como teléfonos celulares y reproductores de música portátil. Gracias a su ligereza, alta capacidad de almacenamiento y larga vida útil, las baterías de ion-litio han revolucionado la industria de la electrónica, permitiendo la miniaturización y mayor autonomía de dispositivos como notebooks, drones y vehículos eléctricos[13].

Es importante resaltar que, aunque se han desarrollado nuevas tecnologías, muchas de las baterías históricas siguen en uso con modificaciones en su diseño. Las baterías de plomo-ácido siguen siendo esenciales en el sector automotriz, mientras que las de níquel-cadmio y zinc-dióxido de manganeso continúan siendo comercializadas para aplicaciones específicas. A lo largo de la historia, la mejora en los materiales y el diseño de las baterías ha permitido optimizar su rendimiento, aumentar su capacidad de carga y mejorar su seguridad. El progreso en este campo refleja la acumulación de conocimientos científicos y tecnológicos, desde los primeros experimentos de Volta hasta la actualidad, en un camino de constante optimización y mejora en el rendimiento de los sistemas de almacenamiento de energía.

1.2.2 La Batería de Ion-Litio y Litio Metálico

El funcionamiento de las baterías de ion-litio (BIL) se basa en ciclos reversibles de intercalación y desintercalación de iones de litio entre los compuestos laminares

presentes en cada electrodo. La variación entre los diferentes tipos de BIL radica en los materiales activos empleados, lo que influye en su capacidad de almacenamiento de energía y en la cantidad de carga eléctrica que pueden retener. La mayoría de los electrolitos empleados en estas baterías utilizan una sal de litio, típicamente hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) o bis(trifluorometilsulfonil)imida de litio (LiTFSI), y como solvente a carbonatos cíclicos y acíclicos como el carbonato de dietilo (DEC), el carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de etil-metilo (EMC) y el carbonato de etileno (EC). En la Figura 1.1 se representa el esquema de funcionamiento de una batería de ion-litio típica con un ánodo de grafito (C) y un cátodo de óxido de litio y cobalto (LiCoO_2). En esta celda, la fuente de litio proviene del óxido de litio y cobalto y del electrolito cuando la batería se encuentra descargada[14].

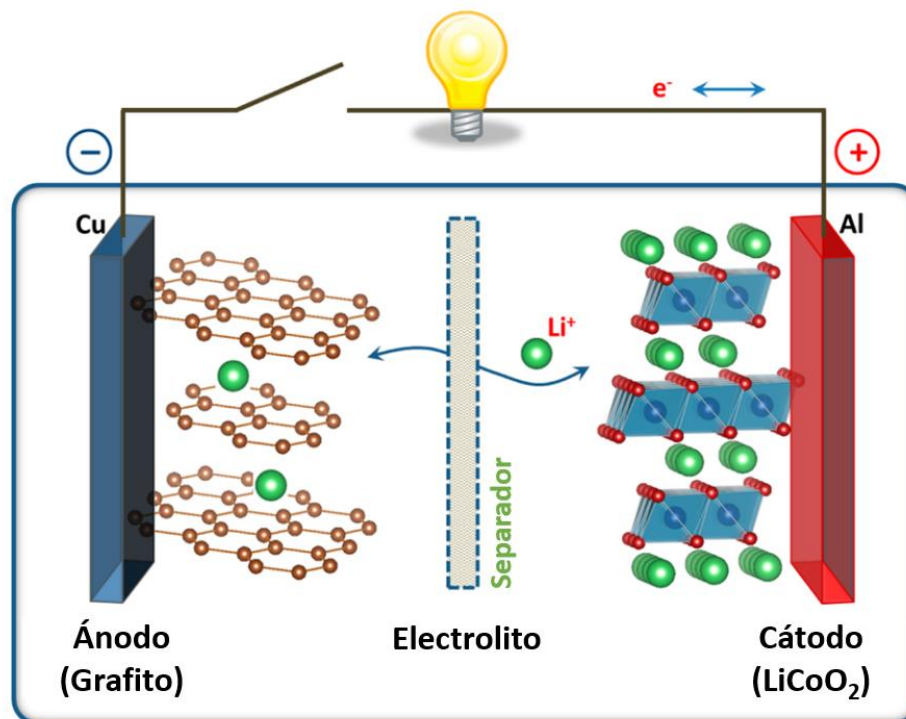
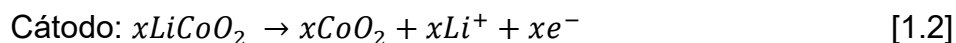
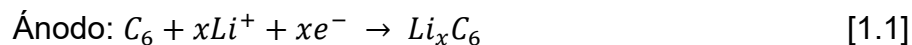


Figura 1.1: Esquema de la batería de Ion-Litio [14]

Durante la carga, se aplica una corriente entre el cátodo (electrodo positivo) y el ánodo (electrodo negativo), los cationes Co^{3+} se oxidan a Co^{4+} , provocando la liberación

de iones de litio del cátodo y su inserción en el ánodo de grafito, el cual es reducido para formar litio intercalado y coordinado por un anillo de carbono aromático C_6 dentro del ánodo de grafito como se describe por las siguientes hemireacciones:



Durante la descarga, el proceso inverso ocurre espontáneamente generando un flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo.

A pesar del éxito de las BIL de óxido de litio y cobalto en dispositivos portátiles y vehículos eléctricos, su optimización para alcanzar mayores densidades energéticas está llegando a su límite. La cantidad de carga eléctrica que pueden entregar estas baterías queda limitada por la capacidad específica teórica de los materiales activos utilizados en los electrodos, ~ 370 mAh/g para el grafito y ~ 137 mAh/g para $LiCoO_2$. Además, el cobalto es escaso y tóxico, lo que ha llevado a la investigación de materiales alternativos como $LiFePO_4$ y $LiMn_2O_4$, que ofrecen mejoras en estabilidad térmica y sostenibilidad ambiental[15]. La estabilidad de los electrolitos líquidos también restringe el voltaje de operación por encima de $\sim 4,3$ V, lo que dificulta aumentar la energía específica sin comprometer la seguridad del sistema. Por lo cual, es esencial el desarrollo de materiales alternativos para ánodos y cátodos que ofrezcan altas capacidades y densidades de energía para almacenar grandes cantidades de energía.

Entre las diversas alternativas disponibles, el litio metálico surge como un candidato prometedor para el ánodo debido a su capacidad específica teórica alta (~ 3860 mAh/g) y su gran potencial electroquímico negativo ($-3,04$ V vs. electrodo estándar de hidrógeno)[16]. Estas características lo convierten en una opción ideal para alcanzar mayores voltajes de celda y densidades de energía. A diferencia de las reacciones de intercalación que tienen lugar en las capas del ánodo de grafito, el litio metálico participa en reacciones de deposición y disolución directa a través del equilibrio Li^0/Li^+ , lo que permite incrementar de manera sustancial la densidad energética gravimétrica al

prescindir de una matriz anfitriona de seis átomos de carbono requeridos por cada ion Li^+ en el grafito.

Las baterías que emplean litio metálico como material activo en el ánodo se conocen como Baterías de Litio Metálico (BLM). Dentro de esta familia, las configuraciones más prometedoras incluyen las baterías de litio-azufre (Li-S) y litio-aire (Li-O_2), cuyo esquema general se presenta en la Figura 1.2. Estas tecnologías se destacan por su potencial para superar ampliamente las densidades energéticas de las baterías de ion-litio (BIL) comerciales. Mientras que las BIL alcanzan valores del orden de 250 Wh/kg, las baterías Li-S presentan una densidad energética teórica cercana a 2600 Wh/kg y las Li-O_2 pueden alcanzar hasta 3500 Wh/kg, posicionándolas como candidatas atractivas para aplicaciones en vehículos eléctricos y almacenamiento estacionario de energía [17]. Adicionalmente, el azufre es un elemento abundante, liviano y ambientalmente más benigno que muchos materiales catódicos convencionales.

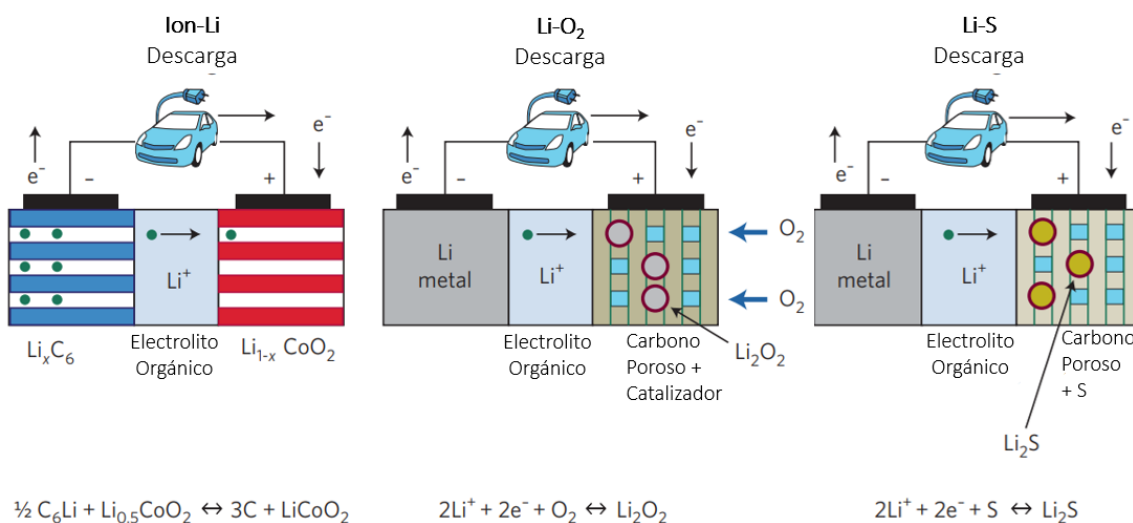


Figura 1.2: Esquema de las baterías de ion-litio, litio aire, y litio azufre [17]

Sin embargo, la implementación práctica de estas tecnologías enfrenta desafíos significativos. En el caso de las baterías Li-S, la baja conductividad eléctrica intrínseca del azufre impide su uso directo como cátodo sin la incorporación de matrices

conductoras de carbono. Asimismo, durante la reducción electroquímica de S_8 se generan polisulfuros de litio solubles (Li_2S_x), los cuales pueden migrar hacia el ánodo y reaccionar de manera irreversible con el litio metálico, dando lugar al denominado *shuttle effect* y a una rápida pérdida de capacidad [18]. En las baterías Li-O₂, por su parte, la inestabilidad de los electrolitos frente a los intermediarios reactivos del oxígeno, junto con la formación de productos secundarios insolubles, limita la eficiencia, la reversibilidad y la vida útil de la celda.

En este contexto, ha emergido recientemente un enfoque alternativo conocido como baterías de litio metálico *anode-less* (AL-LMBs), que representan una evolución conceptual de las BLM tradicionales. En estas configuraciones, la celda se ensambla sin un ánodo de litio metálico preexistente y en su lugar, el litio se encuentra inicialmente contenido exclusivamente en el cátodo y se deposita *in situ* sobre el colector de corriente del ánodo, generalmente de cobre, durante el primer proceso de carga. Esta arquitectura permite eliminar completamente el exceso de litio metálico, reduciendo el peso muerto del sistema y posibilitando un aumento adicional en la densidad energética volumétrica y gravimétrica de la celda[19].

Sin embargo, esta ventaja estructural introduce nuevos desafíos fundamentales. Dado que todo el inventario de litio disponible proviene del cátodo, cualquier pérdida irreversible de litio asociada a la formación inicial de la interfase sólido-electrolito (SEI), a reacciones parasitarias del electrolito o a la generación de litio eléctricamente inactivo tiene un impacto directo y acumulativo sobre la capacidad de la batería. Además, la ausencia de un ánodo estructurado intensifica la problemática de la nucleación heterogénea del litio sobre el colector de corriente, favoreciendo el crecimiento dendrítico desde los primeros ciclos[20].

Más allá de estas problemáticas específicas, todas las baterías basadas en litio metálico comparten un desafío crítico: el crecimiento incontrolado de dendritas de litio durante el ciclado electroquímico. Este fenómeno se asocia a una deposición heterogénea de litio durante el proceso de carga, que conduce a la formación de

estructuras filamentosas capaces de atravesar el separador, provocar cortocircuitos internos y comprometer severamente la seguridad y la estabilidad de la batería.

Para mitigar estos problemas, se han propuesto diversas estrategias, entre las que se incluyen la modificación superficial del colector de corriente, el diseño de electrolitos y aditivos específicos, y la construcción de interfases sólido-electrolito artificiales capaces de regular el flujo de iones Li^+ y promover una deposición homogénea del litio metálico [21]. Esta tesis se centra particularmente en esta última estrategia, abordando el diseño y la implementación de recubrimientos artificiales con el objetivo de estabilizar la interfase ánodo-electrolito y mejorar el desempeño electroquímico del litio metálico, tanto en configuraciones convencionales como *anode-less*. A pesar de los desafíos tecnológicos aún presentes, la extraordinaria densidad energética teórica de las baterías de litio metálico, y en particular de las arquitecturas *anode-less*, las posiciona como una de las alternativas más prometedoras para el desarrollo de sistemas avanzados de almacenamiento de energía en la próxima generación.

1.3 La Interfase Solido-Electrolito (SEI)

La función principal del electrolito en una BIL es transportar iones de Li^+ entre el ánodo y el cátodo. Por ende, es fundamental al construir una batería que garantice la estabilidad electroquímica entre el electrodo y el electrolito dentro de un amplio rango de potencial. En consecuencia, para asegurar la reversibilidad de las reacciones durante el funcionamiento de la celda, los potenciales electroquímicos del ánodo y del cátodo deben estar dentro del rango de potencial definido por los orbitales moleculares desocupados más bajos (LUMO) y ocupados más altos (HOMO) del electrolito. Sin embargo, la ventana de estabilidad termodinámica de los electrolitos comúnmente utilizados en las baterías de litio, es menor que el voltaje aplicado durante el funcionamiento de la celda[22]. Esto se traduce en una reducción/oxidación de las especies del electrolito sobre la superficie de los electrodos negativos/positivos, formando la interfase sólido-electrolito (SEI), una capa con alta conductividad iónica y sin conductividad eléctrica.

Esta capa pasiva la superficie del electrodo y evita una mayor reducción (u oxidación), ampliando la ventana de voltaje útil del sistema.

1.3.1 La Formación de la SEI

El proceso de formación de la SEI es un tema ampliamente debatido, ya que está influenciado por diversos factores, como la composición del electrolito, el recubrimiento del electrodo y las condiciones de ciclado. Sin embargo, existe cierto consenso sobre su mecanismo de formación. La SEI se desarrolla en un proceso de dos etapas iniciales: primero, la polarización del electrodo, seguida de la reducción de los componentes del electrolito, incluidos los iones de litio, las sales, los disolventes y las impurezas[23]. Luego, las especies químicas formadas se precipitan sobre la superficie del ánodo. Este proceso es complejo, ya que cada componente se descompone en diferentes momentos dependiendo de su estabilidad electroquímica cuando el electrodo alcanza potenciales fuera de su rango de estabilidad termodinámica.

La formación de la SEI ocurre durante el primer ciclo en una batería de ion-litio y provoca una pérdida inicial de capacidad que se debe al consumo de iones de litio durante la reducción del electrolito sobre la superficie de los electrodos. De hecho, hasta un 10 % de la capacidad total se pierde en procesos irreversibles durante este primer ciclo[24]. No obstante, esta pérdida es aceptable, ya que la SEI actúa como una capa sólida y delgada que pasiva el electrodo y previene la degradación continua del electrolito en ciclos posteriores. En cambio, en una BLM el electrodo de litio metálico es altamente reactivo y reacciona previamente con las pequeñas cantidades de O₂, H₂O y CO₂ en la atmósfera para generar una fina película compuesta de Li₂O, Li₂CO₃ y LiOH previa a la construcción de la celda[25]. Si bien esta capa sobre la superficie del litio es estable, al entrar en contacto con el electrolito reacciona espontáneamente con el solvente y las sales de litio, generando rápidamente una SEI que, dependiendo de su estructura y composición, puede continuar reaccionando durante posteriores ciclos de la celda. Por lo tanto, una SEI estable es esencial para proteger el ánodo y garantizar una alta eficiencia y una mayor vida útil en las baterías de litio metálico.

1.3.2 La Estructura y Composición de la SEI

Junto con la composición, la estructura de la SEI representa un tema crucial en el diseño de una batería de litio metálico. En general, la SEI suele describirse como compuesta de dos “capas” principales, una interna y otra externa. La interna y más cercana a la superficie del ánodo se forma al comienzo del proceso de formación y está compuesta mayoritariamente por especies inorgánicas de LiF, Li₂CO₃, Li₂O y Li₃N proveniente de la degradación de las sales de litio[26]. Estos componentes son aislantes eléctricos y generalmente tienen baja porosidad y morfología densa. La capa exterior, la cual está en contacto directo con el electrolito líquido, se forma en un segundo paso y está compuesta de compuestos orgánicos que provienen de la degradación de los solventes del electrolito, y se describe como más porosa y embebida con el electrolito[27].

Sin embargo, la estructura de la SEI no es tan simple como la descripción de doble capa puede implicar. De hecho, esta descripción que identifica dos “capas” simplifica en exceso la estructura que, en cambio, se ha descrito más como un “mosaico”, donde los diferentes compuestos se entrelazan para formar la SEI, como se muestra en la Figura 1.3 [28]. En este caso, no hay una separación nítida entre las capas inorgánicas y orgánicas, y los componentes se distribuyen de una manera más combinada y heterogénea. También se ha observado que el espesor de estas diferentes capas depende en gran medida de la estructura específica del ánodo.

En los ánodos de litio metálico, tanto la estructura y composición de la SEI como la estabilidad del electrolito son similares a las de los ánodos de grafito debido a sus potenciales de reducción comparables. Sin embargo, la alta reactividad del litio genera una SEI nativa que suele ser más frágil, no uniforme e inestable. Esta capa se erosiona con facilidad debido al estrés causado por los cambios de volumen del electrodo durante los ciclos de electrodeposición y extracción del litio, lo que expone directamente el litio metálico al electrolito[29].

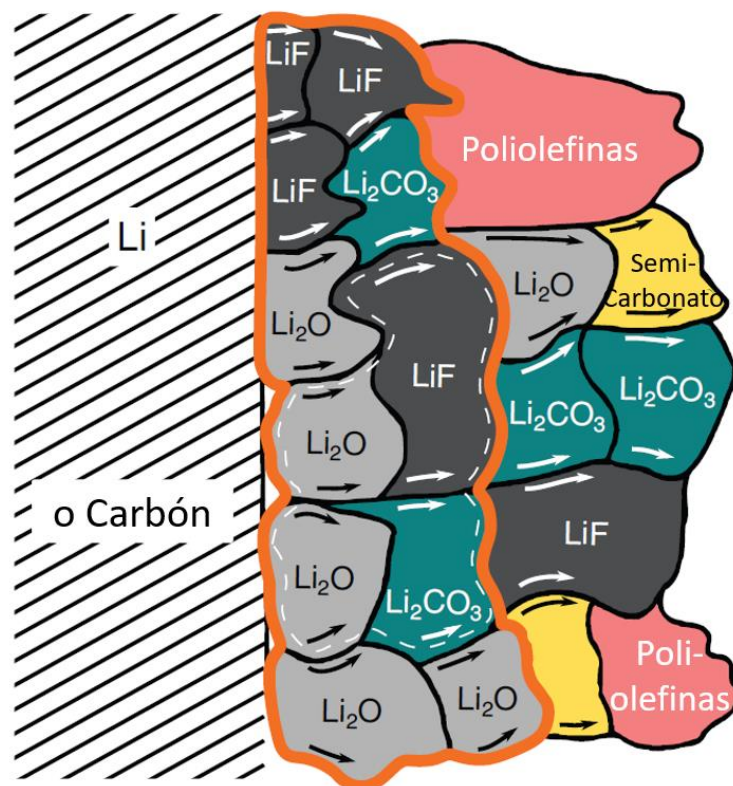


Figura 1.3: Esquema del modelo mosaico de la SEI [28]

Como resultado, se forma continuamente una nueva capa de SEI, lo que conlleva un consumo constante tanto del electrolito como del litio metálico. Por ello, la estabilidad electroquímica y termodinámica de los componentes de la SEI desempeña un papel crucial en la vida útil de la celda. Estudios previos han reportado que, si la SEI inicial en un ánodo de litio es rica en especies inorgánicas, se reduce la reactividad del litio metálico con el electrolito, lo que ayuda a mitigar el crecimiento excesivo de la SEI[30]. En cambio, cuando predominan especies orgánicas en la SEI, su crecimiento ocurre a una tasa más acelerada. Esta expansión de la SEI no solo incrementa la resistencia interna y reduce la capacidad de la celda, sino que también influye directamente en el crecimiento de dendritas de litio en la superficie del ánodo con la posterior pérdida de material activo, generación de litio muerto y baja eficiencia coulombica.

1.4 El Crecimiento Dendrítico

La formación de dendritas representa el principal desafío para la aplicación práctica de las baterías de litio metálico (BLMs). Este fenómeno se debe a la deposición no uniforme del litio durante los ciclos de carga y descarga, lo que da lugar a estructuras ramificadas y filamentosas que se expanden sobre la superficie del ánodo. Hasta la fecha, el mecanismo subyacente al crecimiento de las dendritas de litio sigue siendo objeto de debate, aunque se han propuesto tres teorías principales[21]. La primera teoría sugiere que la distribución heterogénea de carga en la superficie del ánodo genera regiones de alta concentración de campo eléctrico, conocidas como "puntos calientes", donde el litio se nuclea preferentemente. A medida que el litio se deposita y crece, se produce una perturbación en la subsuperficie del ánodo, lo que provoca fracturas en la SEI y provoca un consumo adicional de litio. La segunda teoría plantea que la SEI nativa no es lo suficientemente estable mecánicamente y se agrieta fácilmente durante los ciclos de deposición y extracción de litio. Estas grietas exponen más metal fresco, lo que aumenta el flujo local de iones de litio y fomenta el crecimiento descontrolado de dendritas. La última teoría sugiere que las reacciones no controladas en la superficie del ánodo generan diferencias espaciales en la resistencia interfacial, lo que favorece la formación de dendritas.

Aun así, la estabilidad de la SEI juega un rol fundamental en la supresión del crecimiento dendrítico. Como se ha mencionado anteriormente, la SEI nativa formada sobre el ánodo de litio metálico es relativamente frágil y heterogénea y por ende no puede regular efectivamente el flujo de litio. Esto causa la electrodeposición/extracción desigual de litio sobre la superficie del ánodo lo cual provoca tanto la formación de dendritas como la formación de cavidades. Estas cavidades son electroquímicamente más activas que las superficies planas debido a su mayor relación superficie/volumen[32]. Por ende, cuando una dendrita se encuentra próxima a una cavidad, se puede provocar el desprendimiento de las dendritas del electrodo como se puede observar en la Figura 1.4. Estas dendritas desprendidas se denominan "litio muerto", ya que, al no estar en contacto con el electrodo, no están electroquímicamente disponible para reaccionar[31]. Como consecuencia, se produce un aumento del sobrepotencial y una reducción en la eficiencia

culómbica (CE) de la celda. Por lo tanto, una estrategia clave para minimizar la degradación del ánodo de litio metálico es lograr una SEI estable y robusta capaz de garantizar una distribución uniforme de la densidad de corriente en toda la superficie del ánodo, promoviendo así una deposición de litio más homogénea y reduciendo la formación de dendritas.



Figura 1.4: Esquema de la formación de Litio muerto y la degradación del ánodo de litio durante su funcionamiento[31]

Recientemente, los materiales 2D han sido considerados una solución prometedora para crear una SEI homogénea capaz de abordar el problema de la formación de dendritas en ánodos de litio metálico[33]. Gracias a su gran área superficial, estos materiales pueden proporcionar una mayor cantidad de sitios de nucleación para la deposición de metal, regulando el flujo de iones litios a través de la SEI y reduciendo así la probabilidad de formación de dendritas[34]. Además, se ha descubierto que algunos materiales 2D poseen actividad catalítica en la nucleación y deposición de metales, lo que contribuye a mejorar la uniformidad y estabilidad del depósito metálico en la superficie del ánodo. Asimismo, la flexibilidad mecánica y estabilidad química de los materiales 2D les permite adaptarse a los cambios de volumen durante los ciclos de carga y descarga, reduciendo el estrés mecánico y la fractura del material del ánodo[35].

Por lo tanto, el desarrollo de materiales 2D para baterías metálicas sin dendritas representa un avance significativo hacia la creación de baterías más seguras, eficientes y con alta densidad de energía.

1.5 Estructuras Bidimensionales

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004, los materiales bidimensionales (2D) constituyen una de las familias de materiales más estudiadas en ciencia de materiales, debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas singulares, así como a su enorme potencial para aplicaciones energéticas avanzadas. Estos materiales se caracterizan por presentar una fuerte interacción covalente entre los átomos que conforman el plano bidimensional, combinada con fuerzas de van der Waals relativamente débiles entre capas adyacentes. Como resultado, poseen un espesor reducido a una o pocas capas atómicas en la dirección z , mientras que se extienden lateralmente sobre áreas macroscópicas en el plano x - y [36].

Esta anisotropía estructural confiere a los materiales 2D una serie de propiedades excepcionales que no se observan en sus contrapartes tridimensionales, entre las que se destacan: una elevada relación superficie/volumen, una densidad alta de sitios activos accesibles, propiedades electrónicas ajustables y una notable flexibilidad mecánica [37]. En el contexto de las baterías recargables, estas características resultan particularmente relevantes, ya que permiten maximizar la interacción interfacial electrodo–electrolito, facilitar el transporte de carga y acomodar de manera eficiente las tensiones mecánicas asociadas a los procesos electroquímicos repetidos.

En sistemas basados en litio metálico, donde la estabilidad interfacial y el control de la nucleación del metal son factores críticos, los materiales 2D ofrecen ventajas sustanciales. Su gran área superficial permite distribuir de forma más homogénea la densidad de corriente local, reduciendo la formación de gradientes eléctricos y minimizando la aparición de sitios preferenciales para el crecimiento dendrítico. Asimismo, la presencia de heteroátomos funcionales, defectos estructurales o dominios

electrónicos específicos en muchos materiales 2D favorece interacciones químicas selectivas con los iones Li^+ , lo que contribuye a regular su flujo a través de la interfase y a promover una deposición más uniforme del metal [35].

Desde el punto de vista mecánico, la naturaleza ultradelgada y flexible de los materiales 2D les permite adaptarse mejor a los cambios volumétricos asociados a la deposición y extracción de litio, actuando como capas amortiguadoras que reducen la fractura de la interfase sólida de electrolito (SEI). Esta capacidad de reestructuración mecánica resulta clave para preservar la integridad de la SEI a lo largo del ciclado, limitando la exposición de litio fresco y, en consecuencia, el consumo irreversible de litio y la generación de litio muerto.

Los métodos de producción de materiales 2D se dividen principalmente en dos grandes enfoques: los métodos de exfoliación, conocidos como estrategias *top-down*, y los métodos de síntesis directa, denominados *bottom-up*. En los enfoques *top-down*, materiales laminares preexistentes son exfoliados mecánica o químicamente para obtener láminas delgadas, generalmente de alta calidad cristalina, aunque con limitaciones en cuanto al control del tamaño lateral y la escalabilidad. Por el contrario, los métodos *bottom-up* se basan en el crecimiento controlado de estructuras bidimensionales a partir de precursores moleculares o atómicos, lo que permite ajustar de manera precisa la composición, el espesor, la funcionalización química y la arquitectura del material resultante[36].

La elección de la estrategia de síntesis depende de múltiples factores, incluyendo el tipo de material 2D deseado, los requerimientos de pureza y uniformidad, la compatibilidad con sustratos específicos y las necesidades de escalabilidad industrial. En este sentido, se han desarrollado diversas técnicas avanzadas de fabricación, como la deposición química en fase vapor (CVD), la epitaxia de haz molecular (MBE), la deposición por láser pulsado (PLD) y distintos métodos de exfoliación escalable (SE), entre otros [38]. Estas tecnologías han permitido no solo la obtención de materiales 2D de alta calidad, sino también su integración progresiva en dispositivos electroquímicos complejos.

En particular, el uso de materiales 2D como capas interfaciales artificiales, recubrimientos protectores o matrices funcionales en ánodos de litio metálico se ha consolidado como una estrategia prometedora para superar las limitaciones inherentes de la SEI nativa. Al actuar como interfaces artificiales diseñadas racionalmente, estos materiales pueden combinar propiedades electrónicas adecuadas, estabilidad química frente al electrolito y resistencia mecánica suficiente para suprimir el crecimiento dendrítico, mejorar la eficiencia coulombica y prolongar la vida útil de la celda [37].

Por lo tanto, el estudio y desarrollo de estructuras bidimensionales no solo representa un avance fundamental en la comprensión de materiales de baja dimensionalidad, sino que constituye un pilar estratégico en el diseño de nuevas arquitecturas interfaciales para baterías de litio metálico de próxima generación, más seguras, estables y con densidades de energía superiores.

1.6 Resumen del Contexto y Motivación Científica

El desarrollo sostenible y la transición energética global han impulsado de forma decisiva la búsqueda de tecnologías de almacenamiento de energía más limpias, seguras y eficientes. En este contexto, las baterías recargables de ion-litio y de litio metálico se posicionan como pilares fundamentales para la descarbonización del transporte, la integración de fuentes renovables intermitentes y la electrificación de la vida cotidiana. Sin embargo, los desafíos intrínsecos que acompañan a los ánodos de litio metálico, principalmente la inestabilidad de la interfase sólido-electrolito (SEI) y el crecimiento dendrítico, continúan limitando su aplicación práctica, comprometiendo tanto la seguridad como la durabilidad de los dispositivos.

La presente tesis doctoral abordó estos desafíos desde una perspectiva de química de superficies, explorando estrategias basadas en materiales bidimensionales (2D) para diseñar interfases artificiales estables y funcionales. A partir de una revisión exhaustiva del estado del arte y de una aproximación experimental multifacética, el trabajo se centró en la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de

recubrimientos ultradelgados de nitruro de carbono ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), su versión dopada con fósforo (CNP) y de arreglos covalentes orgánicos (Mel-COF) depositados *in situ* sobre electrodos metálicos.

Estas investigaciones permitieron establecer un marco coherente que vincula la estructura electrónica y química de los materiales 2D con su efecto sobre los procesos interfaciales en ánodos de litio y cobre, ofreciendo así una contribución original al campo de los sistemas de almacenamiento de próxima generación.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivos Generales

La presente tesis doctoral se propuso fabricar y caracterizar estructuras bidimensionales para su utilización como una SEI artificial para proteger ánodos de litio metálico y de cobre del crecimiento dendrítico. Se abordó desde un enfoque *top-down* y *bottom-up* para el diseño y desarrollo experimental de estos electrodos funcionalizados con materiales 2D.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar mediante técnicas fisicoquímicas estructuras bidimensionales de nitruro de carbono y nitruro de carbono dopado con fosforo.
- Utilizar los materiales sintetizados para funcionalizar electrodos de litio y cobre mediante una técnica de *drop-casting* para generar un recubrimiento delgado y homogéneo.
- Caracterizar el desempeño electroquímico de estos electrodos en celdas simétricas Li-Li y asimétricas Li-Cu.
- Utilizar la técnica XPS y SEM para caracterizar la composición química y estructura de la SEI formada en electrodos ciclados.
- Utilizar el ánodo funcionalizado con nitruro de carbono dopado para fabricar una batería de Li-S y caracterizar su desempeño electroquímico.

- Sintetizar *in-situ* arreglos covalentes orgánicos (COF) bidimensionales ricos en grupos piridinicos mediante reacciones con una base de Schiff sobre la superficie de electrodos de cobre.
- Caracterizar esta síntesis mediante la técnica de XPS.
- Caracterizar el desempeño electroquímico de los electrodos modificados con COFs en celdas asimétricas Li-Cu.
- Utilizar la técnica XPS y SEM para caracterizar la composición química y estructura de la SEI formada en electrodos modificado con COFs ciclados.

1.8 Bibliografía

- [1] P. Friedlingstein *et al.*, “Global Carbon Budget 2023,” *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 15, no. 12, pp. 5301–5369, Dec. 2023, doi: 10.5194/essd-15-5301-2023.
- [2] J. Rogelj, O. Fricko, M. Meinshausen, V. Krey, J. J. J. Zilliacus, and K. Riahi, “Understanding the origin of Paris Agreement emission uncertainties,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, p. 15748, June 2017, doi: 10.1038/ncomms15748.
- [3] C. of the P. to the U. N. F. C. on C. C. President, “Adoption of the Paris Agreement :: draft decision -/CP.21 : proposal /: by the President,” Dec. 2015, Accessed: Feb. 17, 2025. [Online]. Available: <https://digitallibrary.un.org/record/831039>
- [4] P. Cosgrove, T. Roulstone, and S. Zachary, “Intermittency and periodicity in net-zero renewable energy systems with storage,” *Renew. Energy*, vol. 212, pp. 299–307, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.renene.2023.04.135.
- [5] A. I. Osman *et al.*, “Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 2, pp. 741–764, Apr. 2023, doi: 10.1007/s10311-022-01532-8.
- [6] K. Schmidt-Rohr, “How Batteries Store and Release Energy: Explaining Basic Electrochemistry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 10, pp. 1801–1810, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00479.

- [7] C. Kumari, K. Upadhyaya, B. Jangir, N. K. Jangid, and N. Kaur, "History and Development of Batteries," in *Advanced Materials for Batteries*, CRC Press, 2024.
- [8] P. Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 14, pp. 4424–4434, July 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.126.
- [9] G. Leclanche, "New Form of Galvanic Battery," *Compt Rend*, vol. 83, pp. 54–56, 1866.
- [10] C. Jeyaseelan, A. Jain, P. Khurana, D. Kumar, and S. Thatai, "Ni-Cd Batteries," in *Rechargeable Batteries*, John Wiley & Sons, Ltd, 2020, pp. 177–194. doi: 10.1002/9781119714774.ch9.
- [11] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoella, and K. Zaghbi, "Brief History of Early Lithium-Battery Development," *Materials*, vol. 13, no. 8, p. 1884, Apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081884.
- [12] B. Scrosati, "History of lithium batteries," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7, pp. 1623–1630, July 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [13] "Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends," in *Lithium-Ion Batteries*, Elsevier, 2014, pp. 1–20. doi: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00001-7.
- [14] J. B. Goodenough and K.-S. Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, Jan. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [15] J. Jyoti, B. P. Singh, and S. K. Tripathi, "Recent advancements in development of different cathode materials for rechargeable lithium ion batteries," *J. Energy Storage*, vol. 43, p. 103112, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103112.
- [16] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10403–10473, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.

- [17] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, “Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 19–29, Jan. 2012, doi: 10.1038/nmat3191.
- [18] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, and Y.-S. Su, “Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 23, pp. 11751–11787, Dec. 2014, doi: 10.1021/cr500062v.
- [19] K. B. Hatzell, “Anode-Less or Anode-Free?,” *ACS Energy Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 4775–4776, Nov. 2023, doi: 10.1021/acsenerylett.3c02163.
- [20] A. Shao, X. Tang, M. Zhang, M. Bai, and Y. Ma, “Challenges, Strategies, and Prospects of the Anode-Free Lithium Metal Batteries,” *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 3, no. 4, p. 2100197, 2022, doi: 10.1002/aesr.202100197.
- [21] J. Li *et al.*, “Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review,” *InfoMat*, vol. 3, no. 12, pp. 1333–1363, 2021, doi: 10.1002/inf2.12189.
- [22] P. Peljo and H. H. Girault, “Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2306–2309, Sept. 2018, doi: 10.1039/C8EE01286E.
- [23] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, “Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, p. L208, Aug. 1997, doi: 10.1149/1.1837858.
- [24] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 8, pp. 1913–1942, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031.
- [25] N. Plebani, C. A. Calderón, M. V. Bracamonte, M. Otero, G. Luque, and F. Cometto, “X-ray photoelectron spectroscopy study of Li, Na, and Mg foils: Composition and oxidation kinetics of pristine materials in batteries,” *Thin Solid Films*, vol. 819, p. 140664, June 2025, doi: 10.1016/j.tsf.2025.140664.

-
- [26] M. Nie and B. L. Lucht, "Role of Lithium Salt on Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation and Structure in Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 6, p. A1001, May 2014, doi: 10.1149/2.054406jes.
- [27] S.-P. Kim, A. C. T. van Duin, and V. B. Shenoy, "Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8590–8597, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061.
- [28] F. T. Krauss, I. Pantenburg, and B. Roling, "Transport of Ions, Molecules, and Electrons across the Solid Electrolyte Interphase: What Is Our Current Level of Understanding?," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 8, p. 2101891, 2022, doi: 10.1002/admi.202101891.
- [29] H. Adenusi, G. A. Chass, S. Passerini, K. V. Tian, and G. Chen, "Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook," *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 10, p. 2203307, 2023, doi: 10.1002/aenm.202203307.
- [30] J.-G. Zhang, W. Xu, J. Xiao, X. Cao, and J. Liu, "Lithium Metal Anodes with Nonaqueous Electrolytes," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 24, pp. 13312–13348, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00275.
- [31] K.-H. Chen *et al.*, "Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11671–11681, June 2017, doi: 10.1039/C7TA00371D.
- [32] F. Shi *et al.*, "Lithium metal stripping beneath the solid electrolyte interphase," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 34, pp. 8529–8534, Aug. 2018, doi: 10.1073/pnas.1806878115.
- [33] R. Rojaee and R. Shahbazian-Yassar, "Two-Dimensional Materials to Address the Lithium Battery Challenges," *ACS Nano*, vol. 14, no. 3, pp. 2628–2658, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsnano.9b08396.
-

- [34] C. Wei *et al.*, “Recent Advances of Emerging 2D MXene for Stable and Dendrite-Free Metal Anodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 45, p. 2004613, 2020, doi: 10.1002/adfm.202004613.
- [35] M. Xu *et al.*, “Emerging application of 2D materials for dendrite-free metal batteries,” *Energy Mater.*, vol. 4, no. 3, p. N/A-N/A, Apr. 2024, doi: 10.20517/energymater.2023.94.
- [36] V. Shanmugam *et al.*, “A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 39, no. 6, p. 2200031, 2022, doi: 10.1002/ppsc.202200031.
- [37] Z. Cao *et al.*, “Harnessing the Unique Features of 2D Materials toward Dendrite-free Metal Anodes,” *ENERGY Environ. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 45–67, 2022, doi: 10.1002/eem2.12165.
- [38] A. Zavabeti, A. Jannat, L. Zhong, A. A. Haidry, Z. Yao, and J. Z. Ou, “Two-Dimensional Materials in Large-Areas: Synthesis, Properties and Applications,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 66, Feb. 2020, doi: 10.1007/s40820-020-0402-x.



Materiales, Métodos y Técnicas Experimentales

Capítulo 2



La presente tesis se centra en el estudio y desarrollo de materiales con potencial aplicación en la protección de ánodos de litio y cobre, tanto en baterías de litio metálico como en baterías de ion-litio sin ánodo. Para analizar estos materiales y los electrodos funcionalizados con ellos, se empleó un conjunto amplio y diverso de métodos experimentales. Estos métodos permitieron obtener una caracterización detallada de las propiedades y de los distintos procesos que tienen lugar en los materiales durante el funcionamiento de la batería. A continuación, se describen los métodos utilizados, presentando una visión general de su principio de funcionamiento y haciendo énfasis en su aplicación específica dentro del contexto de este trabajo.

2.1 Síntesis de Materiales y Estructuras Funcionalizadas

2.1.1 Método Cerámico

El método cerámico o síntesis en el estado sólido es un proceso de síntesis que consiste primero en mezclar polvos cristalinos precursores en forma de óxidos, carbonatos, oxalatos, nitratos, fosfatos u otras sales en proporciones estequiométricas precisas. Posteriormente, esta mezcla se somete a una molienda y luego a un tratamiento térmico a la temperatura adecuada y durante un tiempo determinado. El objetivo principal de este método es obtener muestras policristalinas con la composición química y la estructura cristalina deseada, asegurando la formación de una fase única con la menor cantidad posible de impurezas, tales como precursores sin reaccionar o productos secundarios no deseados[1].

En la etapa inicial, los precursores son sometidos a una etapa de molienda, generalmente manual en un mortero de ágata, con el fin de lograr una distribución homogénea de los componentes y reducir el tamaño de grano. Esto facilita la difusión de los elementos durante el tratamiento térmico[1]. Esta mezcla luego se coloca en un crisol que debe ser químicamente inerte, es decir, no debe reaccionar ni interactuar con los componentes de la síntesis. Entre los materiales comúnmente utilizados como crisoles de reacción se encuentran la cerámica, la alúmina, el platino y el cuarzo. La elección del

crisol adecuado es un aspecto crucial en el diseño del proceso, ya que debe resistir las condiciones de temperatura y atmósfera de reacción. En el presente trabajo, se utilizaron crisoles de cerámica.

Como fuera mencionado, otro factor determinante en la síntesis es la atmósfera de reacción, la cual puede ser oxidante, inerte o reductora, según sea necesario para modificar o conservar el estado de oxidación de los precursores. Las atmósferas oxidantes pueden generarse mediante oxígeno puro o aire, las inertes mediante nitrógeno o argón y las reductoras mediante hidrogeno. Por último, la mezcla es sometida a un tratamiento térmico a altas temperaturas en un horno, denominado calcinación. El tratamiento térmico permite la difusión de los iones en toda la mezcla precursora, favoreciendo la reacción química en estado sólido sin alcanzar la fusión del material. Inicialmente, la reacción es más rápida en las zonas donde los granos están en contacto directo, pero a medida que la difusión se vuelve más lenta, la velocidad de reacción disminuye. Para optimizar este proceso, pueden realizarse moliendas intermedias entre tratamientos térmicos consecutivos. En la síntesis en estado sólido, la separación posterior de fases no suele ser viable, por lo que es fundamental obtener el producto deseado en una única etapa de calcinación y con la mayor pureza posible[2].

2.1.2 Síntesis Solvotérmica con Base de Schiff (Schiff-Base)

La síntesis solvotérmica basada en reacciones con una base de Schiff constituye una de las estrategias más utilizadas y versátiles para la construcción controlada de materiales orgánicos y organometálicos altamente ordenados, tales como redes covalentes orgánicas (COFs), polímeros reticulados y recubrimientos funcionales. La reacción de una base de Schiff se fundamenta en la condensación nucleofílica entre una amina primaria y un compuesto carbonílico, típicamente un aldehído aromático, que conduce a la formación de un enlace imina ($-C=N-$) con liberación de una molécula de agua (Figura 2.1). Este enlace puede exhibir un carácter dinámico bajo determinadas condiciones, permitiendo procesos reversibles durante la síntesis. Esta reversibilidad constituye un factor clave para el autoensamblado molecular y la corrección de defectos

estructurales, particularmente cuando la reacción se lleva a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas [3].

En términos generales, la síntesis solvotérmica se realiza en sistemas cerrados, como autoclaves de acero inoxidable revestidas internamente con teflón, donde los reactivos son sometidos a temperaturas superiores al punto de ebullición del solvente bajo presión autógena. Estas condiciones favorecen una mayor solubilidad de los monómeros, incrementan la movilidad molecular y permiten que la reacción evolucione hacia estados cercanos al equilibrio termodinámico, promoviendo la formación de estructuras más ordenadas y energéticamente favorables[4]. En el contexto de las reacciones *Schiff-Base*, este entorno resulta especialmente beneficioso, ya que maximiza la reversibilidad del enlace imina durante la etapa de crecimiento del material, facilitando así la obtención de cantidades macroscópicas del producto deseado.

Más allá de la síntesis, esta química puede emplearse para la construcción *in situ* de estructuras covalentes directamente sobre superficies sólidas. En este enfoque, el sustrato, habitualmente metales como cobre u oro, o materiales carbonosos como HOPG (grafito pirolítico altamente orientado) o grafeno, se introduce directamente en la solución que contiene como precursores aminas y aldehídos [5]. Posteriormente, el sistema se somete a un calentamiento controlado, ya sea bajo condiciones solvotérmicas o en sistemas sellados. La temperatura elevada favorece simultáneamente la cinética de la reacción de condensación y la adsorción preferencial de los monómeros sobre la superficie, promoviendo un crecimiento interfacial más uniforme [6].

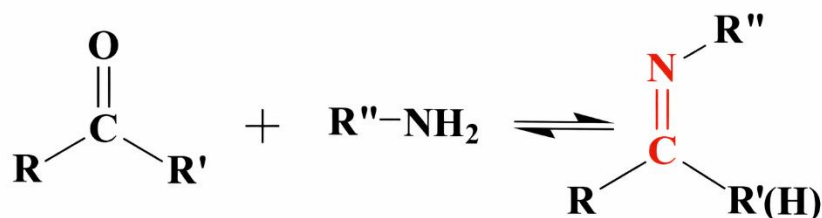


Figura 2.1: Esquema de una reacción con Base de Schiff (*Schiff-Base*)[4]

La superficie calentada no actúa únicamente como un soporte físico, sino que desempeña un rol activo en el proceso de crecimiento del recubrimiento. La presencia de defectos superficiales, estados oxidados o sitios coordinativamente insaturados puede estabilizar intermediarios de reacción mediante interacciones ácido–base de Lewis, favoreciendo la formación de capas continuas y homogéneas [7]. Asimismo, la reversibilidad inherente del enlace imina habilita procesos de autoorganización y corrección de defectos durante el crecimiento interfacial, dando lugar a estructuras más ordenadas que aquellas obtenidas mediante técnicas de deposición *ex situ* [3].

En conjunto, la síntesis solvotérmica realizada *in situ* sobre superficies calentadas representa una metodología versátil y eficaz para el diseño racional de recubrimientos orgánicos funcionales. La combinación de enlaces covalentes dinámicos, activación térmica y efectos interfaciales permite acceder a arquitecturas bien definidas, con fuerte adhesión al sustrato y propiedades ajustables, consolidando este enfoque como una herramienta clave en la química de materiales y el desarrollo de interfaces avanzadas [7].

2.2. Celda Electroquímica y Técnicas Electroquímicas

2.2.1 Armado de la Celda Electroquímica

Para estudiar los distintos materiales sintetizados y comprender su desempeño electroquímico como componentes en baterías de litio metálico, fue necesario ensamblar celdas electroquímicas. El diseño básico de una celda electroquímica para una batería requiere, como mínimo, dos electrodos conductores, un separador que evite el contacto directo entre ellos y un electrolito que actúe como conductor iónico. El principio de funcionamiento de esta celda se basa en reacciones de reducción–oxidación (redox), en las que un componente pierde electrones (oxidación) y el otro los gana (reducción). Este proceso está gobernado por el potencial de la celda E°_{celda} que se determina mediante la diferencia entre los potenciales de los electrodos según la siguiente ecuación:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} \quad [2.1]$$

Durante la descarga galvanostática, los electrones fluyen por el circuito externo desde el ánodo (electrodo negativo) hacia el cátodo (electrodo positivo), generando corriente eléctrica que puede ser aprovechada. De forma simultánea, un número equivalente de iones positivos se desplaza a través del electrolito para mantener la electroneutralidad. El proceso inverso ocurre durante la carga, requiriendo una fuente externa de energía para forzar la reacción contraria y devolver el sistema a su estado inicial.

Para estudiar el desempeño electroquímico de los materiales sintetizados como componentes en baterías de litio, fue necesario ensamblar celdas electroquímicas en condiciones controladas, debido a la alta reactividad de los materiales. Este ensamblaje se realizó en una caja de guantes con atmósfera de argón, herméticamente sellada y con niveles de O₂ y H₂O inferiores a 10 ppm (Figura 2.2). El mismo procedimiento se empleó para la preparación de muestras *ex situ*, es decir, electrodos previamente ciclados. Todas las celdas utilizadas fueron del tipo moneda (*coin cell*) 2032, compuestas por un electrodo de trabajo que contiene el material activo a estudiar y un contraelectrodo, generalmente de litio metálico (sin dopar en celdas asimétricas y dopado en celdas simétricas).

Entre ambos electrodos se colocó un separador Celgard, una membrana polimérica microporosa que permite el paso de iones de litio, pero actúa como aislante eléctrico. Este separador fue impregnado con un electrolito compuesto por un disolvente orgánico y una sal de litio, cuya formulación específica se detalla en los capítulos correspondientes. La celda también incluye componentes mecánicos, como resortes y espaciadores de acero, que aseguran la presión interna y completan el ensamblaje como se detalla en la Figura 2.2.

La fabricación de los electrodos se llevó a cabo siguiendo un protocolo estricto, dado que el procedimiento de preparación influye de manera significativa en el comportamiento electroquímico de las celdas. Los ánodos de litio se obtuvieron a partir de cintas de litio metálico, las cuales fueron prensadas hasta alcanzar un espesor de 0,3 mm y posteriormente troqueladas en discos de 12 mm de diámetro. En el caso de los ánodos de cobre, se emplearon láminas de cobre industrial con un espesor de 0,1 mm,

que fueron igualmente cortadas en discos de 12 mm de diámetro. Como referencia, se ensamblaron celdas control utilizando ánodos de litio o cobre sin ningún tipo de modificación superficial. Los ánodos modificados se prepararon mediante la deposición de una capa protectora del material sintetizado sobre la superficie del electrodo, utilizando la técnica de *drop casting*. Este método consiste en dispersar el material activo en un disolvente orgánico de elevada presión de vapor y depositar de manera controlada alícuotas de dicha dispersión sobre el ánodo. Cada gota se dejó secar completamente, permitiendo la evaporación total del disolvente, antes de proceder con la aplicación de la siguiente, asegurando así una cobertura homogénea de la superficie del electrodo[8].

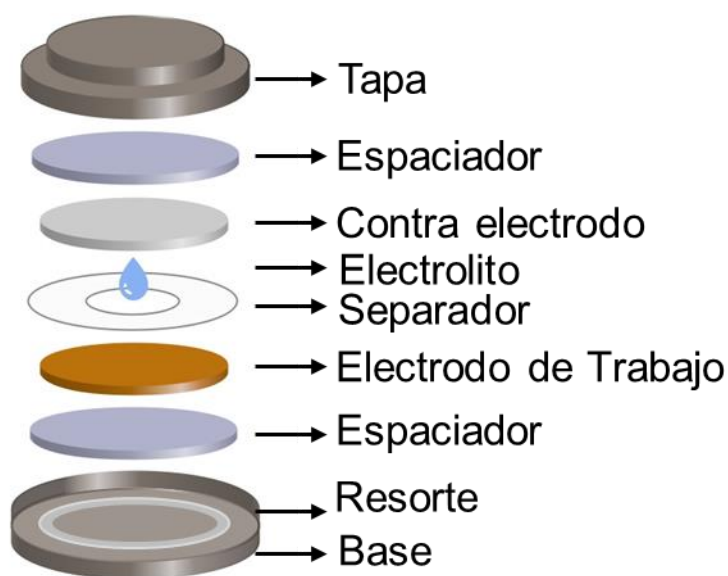


Figura 2.2:(Izquierda) Fotografía de la caja de guantes M-Braun MB10 compact del Laboratorio de Energías Sustentables utilizado para la fabricación de las celdas electroquímicas. (Derecha) Esquema del ensamblado de una celda electroquímica del tipo moneda (*coin cell*) 2032

Para la fabricación de los cátodos de azufre empleados en las celdas Li-S, se preparó una pintura conductora a partir de un material carbonoso comercial impregnado con azufre. En una primera etapa, se llevó a cabo la impregnación del azufre en la matriz

de carbono destinada a conformar el material activo. Para ello, se realizó una mezcla mediante molino de bolas durante 2 minutos a 800 rpm, empleando una proporción en masa de 70% de azufre y 30% de carbono. Posteriormente, la mezcla obtenida se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular bajo flujo constante de argón. La temperatura se incrementó a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, garantizando la fusión del azufre y su adecuada impregnación en la matriz carbonosa, dando lugar al material activo azufre-carbono.

A continuación, la pintura conductora se preparó en un molino de bolas, combinando un 90 % en masa del material activo con un 10 % de aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVDF), utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Esta suspensión fue sometida a dos ciclos de molienda de 10 minutos a 600 rpm, con el fin de obtener una dispersión homogénea.

La pintura resultante se depositó sobre láminas de aluminio previamente lijadas para mejorar la adherencia del recubrimiento. En esta configuración, el aluminio actúa como colector de corriente y soporte mecánico del material activo. El recubrimiento se realizó mediante la técnica de *Doctor Blade*[9], lo que permitió controlar de manera reproducible el espesor y la uniformidad de la capa depositada.

Finalmente, las láminas recubiertas se secaron en un horno a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera de vacío durante 6 horas, con el objetivo de eliminar completamente el disolvente residual. Una vez secas, se troquelaron discos de 12 mm de diámetro, los cuales se utilizaron como cátodos en las baterías Li-S.

2.2.2 Cronopotenciometría

El ciclado galvanostático, también conocido como cronopotenciometría, es una de las técnicas electroquímicas más empleadas para evaluar el rendimiento y la estabilidad de materiales activos en baterías recargables. El principio fundamental consiste en aplicar una corriente constante al electrodo de trabajo y registrar la evolución temporal del potencial. Esta metodología permite analizar el comportamiento del sistema bajo

condiciones de carga y descarga controladas, ofreciendo información sobre los procesos cinéticos, la polarización interna y la degradación de los electrodos.

En la práctica, se aplican corrientes alternadas de signo opuesto dentro de una ventana de potencial predefinida (Figura 2.3), ejecutando ciclos sucesivos de carga y descarga. Durante la carga, el material activo experimenta procesos de oxidación o reducción según su función en la celda, mientras que en la descarga ocurre la reacción opuesta. En una celda simétrica Li–Li (dos electrodos idénticos de litio metálico en el mismo electrolito), la aplicación de una corriente constante provoca que uno de los electrodos actúe como ánodo, donde tiene lugar la reacción de oxidación:



Simultáneamente, el segundo electrodo funciona como cátodo, en el que ocurre la reacción de reducción:



Al invertir el sentido de la corriente, los roles de los electrodos se intercambian de forma instantánea. Debido a que ambos electrodos son idénticos, la diferencia de potencial termodinámica teórica entre ellos es cero; por lo tanto, la señal medida corresponde exclusivamente al sobrepotencial de la celda.

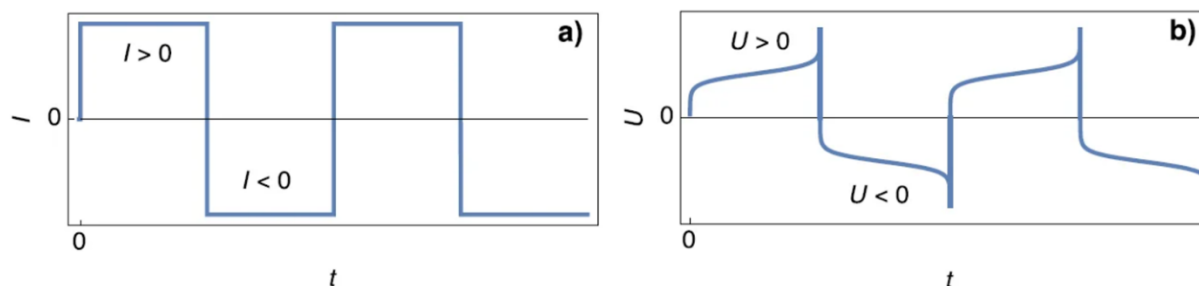


Figura 2.3: Señal de perturbación de corriente (a) y respuesta de potencial obtenida (b) en función del tiempo para un experimento de ciclado galvanostático correspondiente a un ciclo de carga/descarga para una celda simétrica Li-Li[10]

El sobrepotencial (η) se define como:

$$\eta = E_{\text{celda}} - E^{\circ}_{\text{celda}} \quad [2.4]$$

donde E_{celda} es el potencial real medido de la celda, y E°_{celda} es el potencial termodinámico en condiciones de equilibrio. Físicamente, el sobrepotencial refleja la energía adicional requerida para vencer las resistencias y limitaciones cinéticas presentes en el sistema, incluyendo[11]:

- Polarización óhmica: pérdida de potencial asociada a la resistencia interna (electrolito, contactos eléctricos, colectores de corriente).
- Polarización de activación: energía necesaria para superar la barrera de energía de la reacción de transferencia de carga en el interfaz electrodo–electrolito.
- Polarización por concentración: caída de potencial debida a gradientes de concentración de especies activas en la interfase o el electrolito.

En el caso del litio metálico, las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar durante el ciclado electroquímico inducen transformaciones morfológicas significativas en la superficie del electrodo. Una deposición no homogénea del litio favorece la formación de dendritas, estructuras metálicas filamentosas que no solo degradan el rendimiento electroquímico de la celda, sino que también pueden atravesar el separador y provocar cortocircuitos internos. De manera simultánea, la formación y ruptura continua de la interfase sólido–electrolito (SEI) conlleva un consumo sostenido de electrolito y un incremento progresivo de la resistencia interna, lo que se traduce en un aumento acumulativo del sobrepotencial de la celda. El empleo de celdas simétricas permite evaluar empíricamente estos fenómenos y aislar su contribución al comportamiento electroquímico del sistema[12].

En la Figura 2.4a se presenta el caso de un sistema Li-Li electroquímicamente estable, en el cual las amplitudes de potencial se mantienen prácticamente constantes a lo largo del tiempo, lo que indica una degradación mínima del electrodo y una buena reversibilidad del proceso. Por el contrario, la Figura 2.4b corresponde a una celda

inestable, donde las amplitudes de potencial aumentan progresivamente con el número de ciclos, evidenciando un incremento de la resistencia interna y un deterioro gradual del electrodo[10].

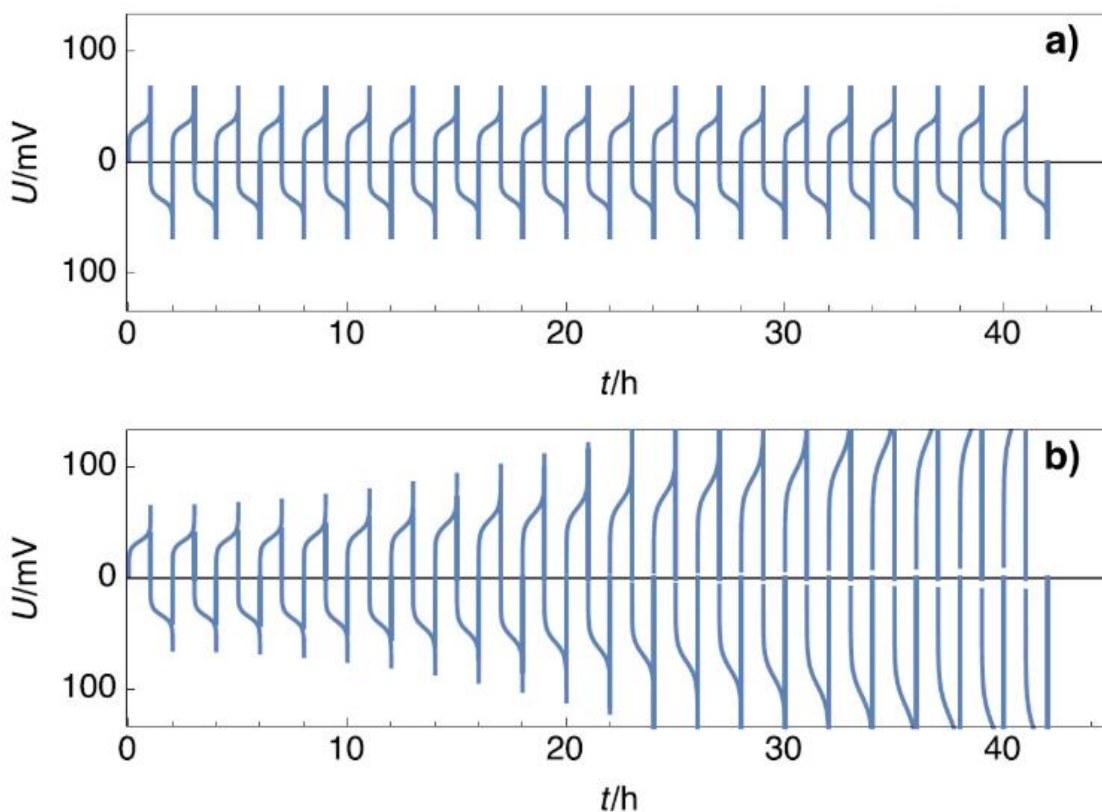


Figura 2.4: Esquema de perfiles de potencial para el ciclado galvanostático de una celda simétrica Li-Li a) estable y b) inestable[10]

A partir del análisis de los perfiles obtenidos durante el ciclado galvanostático, también es posible extraer información detallada sobre los procesos de nucleación y crecimiento del litio durante las etapas de deposición y extracción. A modo de ejemplo, la Figura 2.5a muestra el perfil de voltaje de una celda simétrica Li-Li ciclada a una densidad de corriente de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una capacidad de $0,25 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. La presencia de picos dobles en los perfiles de voltaje durante los ciclos iniciales (Figura 2.5b) puede

asociarse a la coexistencia de distintos mecanismos de deposición y a la evolución dinámica de la interfase electrodo–electrolito[13]. En esta etapa, como se observa en la Figura 2.5d, si bien la nucleación de litio da lugar a la formación de dendritas y a la generación de litio inactivo, la superficie del electrodo aún conserva una elevada densidad de sitios de nucleación prístinos.

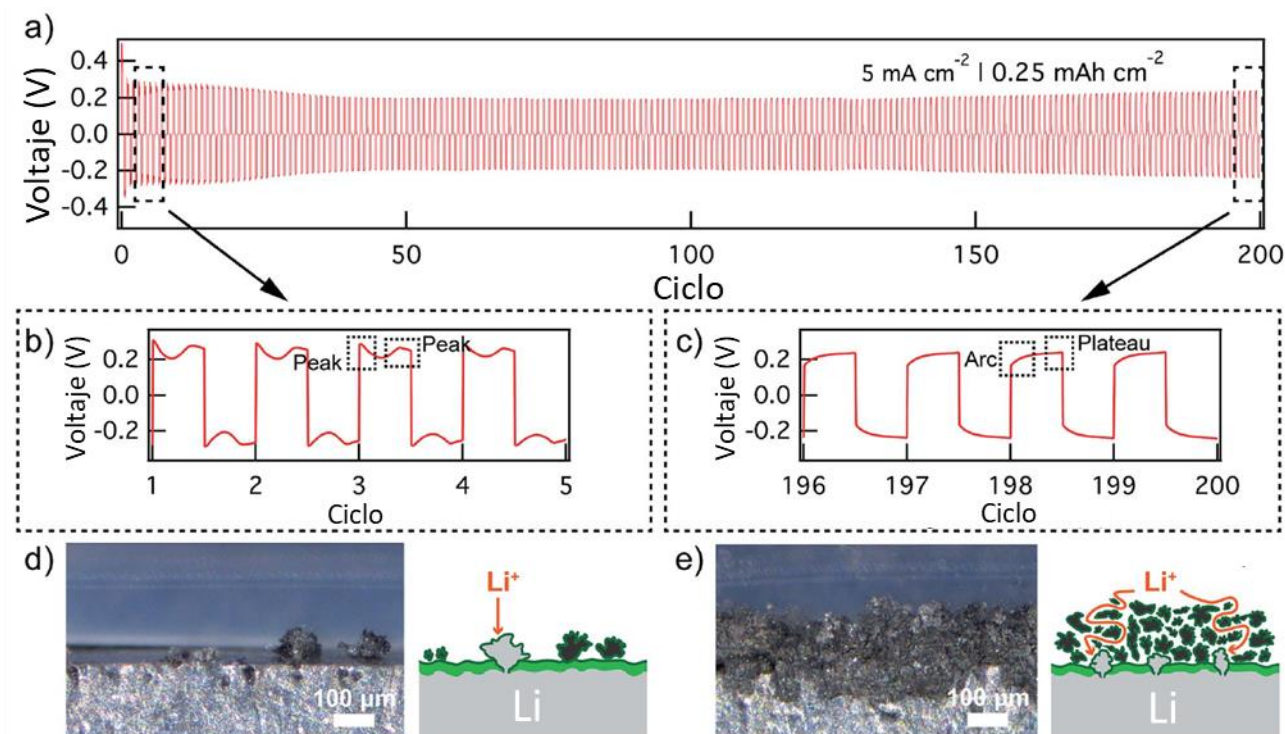


Figura 2.5: (a) Perfiles de voltaje durante el ciclado galvanostático de una celda tipo moneda simétrica Li–Li, ciclada a $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($0,25 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$) durante 200 ciclos. (b) Área ampliada de los ciclos 1–5 iniciales del ciclado. (c) Área ampliada de los ciclos 196–200. Las imágenes de microscopía *operando* en sección transversal de la interfase y su representación esquemática correspondiente de la difusión de iones Li^+ en (d) ciclos iniciales y (e) ciclos avanzados[14].

Sin embargo, tras un ciclado prolongado (Figura 2.5c), se observa la desaparición progresiva de estos picos característicos y la aparición de perfiles de voltaje con una

morfología arqueada, lo que refleja la transición hacia un régimen dominado por limitaciones de transporte de masa. Este comportamiento se atribuye a la acumulación de litio muerto, que da lugar a la formación de una capa interfacial compacta que obstaculiza la difusión libre de los iones Li^+ hacia la superficie activa del electrodo, tal como se esquematiza en la Figura 2.5e. En este contexto, la observación de menores sobrepotenciales y perfiles de nucleación estables constituye un indicador de una interfase más favorable, con menor resistencia interfacial y mayor reversibilidad. Por el contrario, sobrepotenciales crecientes y perfiles irregulares evidencian la acumulación de litio inactivo, el engrosamiento de las capas interfaciales y una mayor propensión a depósitos no uniformes, acelerando la degradación electroquímica del sistema[14].

A cambio cuando se trabaja con una batería, esta tiene un potencial marcado predominantemente por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo utilizado. Cuando se somete esta celda electroquímica a un ciclado galvanostático, es indispensable establecer límites de potencial que definan el inicio y la finalización de cada ciclo. Dichos límites son cruciales, ya que dentro de ese rango debe producirse la reacción electroquímica de interés sin inducir procesos secundarios que degraden el material activo o el electrolito. Una vez que todo el material activo disponible ha sido cargado o descargado, el potencial del electrodo comienza a variar abruptamente, lo cual señala el punto en el que debe detenerse el experimento para evitar sobrecarga o reacciones parásitas.

De este procedimiento se obtiene una de las magnitudes más relevantes en el estudio de materiales para baterías, la capacidad específica (C_e), definida como la cantidad de carga eléctrica almacenada o liberada por unidad de masa del material activo. Su cálculo se expresa de la siguiente forma:

$$C_e = \frac{i \times t}{m} \quad [2.5]$$

donde i es la corriente aplicada, t el tiempo de carga o descarga, y m la masa del material activo. La capacidad experimental obtenida puede compararse con el valor teórico (por ejemplo, 1675 mAh/g para el azufre elemental), lo que permite estimar la eficiencia real

del material. En las baterías de litio–azufre (Li–S), los resultados del ciclado galvanostático suelen representarse en una curva de voltaje en función de la capacidad específica, la cual revela un perfil característico, como se ilustra en la Figura 2.6. Durante cada ciclo, el potencial desciende o asciende gradualmente hasta alcanzar regiones de estabilidad denominadas *plateaus*, que corresponden a transiciones de fase bien definidas asociadas a reacciones redox. Entre ellas se destacan la reducción secuencial de S_8 a polisulfuros de cadena larga (Li_2S_x , con $4 \leq x \leq 8$) y, posteriormente, la conversión a polisulfuros de cadena corta (Li_2S_2 y Li_2S). La posición, extensión y reproducibilidad de estos *plateaus* a lo largo de múltiples ciclos constituyen indicadores directos de la estabilidad estructural, química, y reversibilidad del sistema [15].

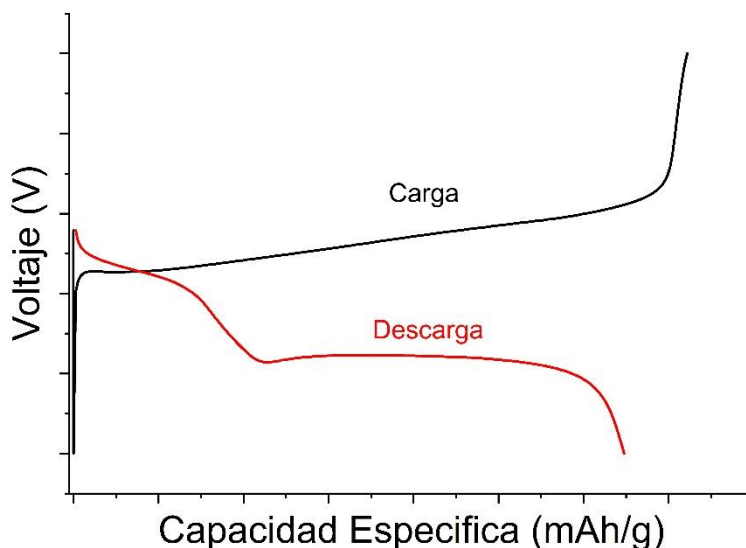


Figura 2.6: Gráfico de voltaje (V) en función de la capacidad específica (mAh/g) de un proceso de carga (línea negra) y descarga (línea roja) para un experimento de ciclado galvanostático de una celda Li-S correspondiente a un ciclo de carga/descarga

Además, a partir de los ciclos de carga y descarga se puede calcular la eficiencia coulombica (EC), definida como la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga en un mismo ciclo.

$$EC = \frac{C_{descarga}}{C_{carga}} * 100 \quad [2.6]$$

Esta magnitud refleja el grado de reversibilidad del proceso electroquímico ya que valores próximos al 100% indican que la mayor parte de los iones insertados durante la carga pueden ser extraídos en la descarga, mientras que valores menores evidencian la presencia de reacciones laterales, degradación del material activo o inestabilidad de la interfase electrodo–electrolito[16].

De este modo, el ciclado galvanostático no solo permite cuantificar el rendimiento en términos de capacidad y eficiencia, sino que también es una herramienta diagnóstica para identificar mecanismos de degradación, evaluar la estabilidad interfacial y optimizar las condiciones operativas de sistemas basados en litio metálico y litio–azufre.

2.3 Técnicas de Caracterización Físicoquímica

2.3.1 FTIR: Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier

La espectroscopia FTIR es una técnica analítica utilizada para estudiar la región del infrarrojo (IR) del espectro electromagnético. Su principio se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, lo que provoca vibraciones en los átomos de una molécula a frecuencias características. Estas vibraciones dependen de factores como la geometría molecular, la masa atómica y la naturaleza de los enlaces químicos. Debido a que muchos grupos funcionales presentan espectros de absorción específicos, la espectroscopia infrarroja es ampliamente utilizada para la identificación y caracterización de compuestos.

El núcleo de esta técnica es un interferómetro, que divide un haz de luz infrarroja en dos caminos: uno que atraviesa la muestra y otro de referencia. Al recombinarse, los haces generan un interferograma, el cual es registrado por un detector. Este interferograma es transformado matemáticamente mediante la Transformada de Fourier para obtener el espectro de la muestra en función del número de onda o longitud de

onda. Dicho espectro muestra picos y bandas características, que corresponden a los modos vibracionales de los enlaces químicos dentro de la muestra[17].

Para que una vibración molecular sea activa en el infrarrojo, debe producir un cambio en el momento dipolar de la molécula. Por esta razón, las vibraciones asimétricas suelen detectarse con mayor facilidad que las simétricas. Además, los enlaces polares, como el del grupo carbonilo, presentan fuertes absorciones en el espectro infrarrojo. La frecuencia de vibración de un enlace depende de su fuerza, siendo mayor en los enlaces triples o dobles en comparación con los simples. Asimismo, la frecuencia de absorción es influenciada por factores como la electronegatividad de los átomos vecinos y las interacciones por puente de hidrógeno[18].

El análisis del espectro FTIR permite no solo la identificación de grupos funcionales mediante comparación con bases de datos, sino también la obtención de información cuantitativa. Técnicas avanzadas, como la integración del área de los picos y la sustracción espectral, pueden emplearse para cuantificar componentes específicos o estudiar variaciones en la estructura molecular a lo largo del tiempo. Durante el desarrollo de esta tesis, se utilizó un microscopio IR Nicolet™ iN10 en modo de reflectancia perteneciente al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas. Los espectros se registraron en un rango de 4000 a 650 cm^{-1} y 64 escaneos por lectura. Todos los espectros se analizaron manualmente con el software Omnic.

2.3.2 DRX: Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta, comparable a los espacios interatómicos de los sólidos. Debido a esta característica, al interactuar con una estructura cristalina, los rayos X pueden dispersarse y producir interferencia, fenómeno que permite analizar la disposición atómica interna de un material. Cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido, los átomos dispersan elásticamente la radiación en todas direcciones, un fenómeno explicado por el principio

de Huygens-Fresnel donde se considera que los átomos actúan como focos emisores secundarios de la radiación. Esta dispersión puede ser constructiva o destructiva, dependiendo del ordenamiento periódico de los átomos en la red cristalina. La condición para que ocurra interferencia constructiva se establece a través de la ley de Bragg[19]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [2.7]$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre planos cristalinos, θ el ángulo de difracción y n un número entero que indica el orden de difracción (Figura 2.7).

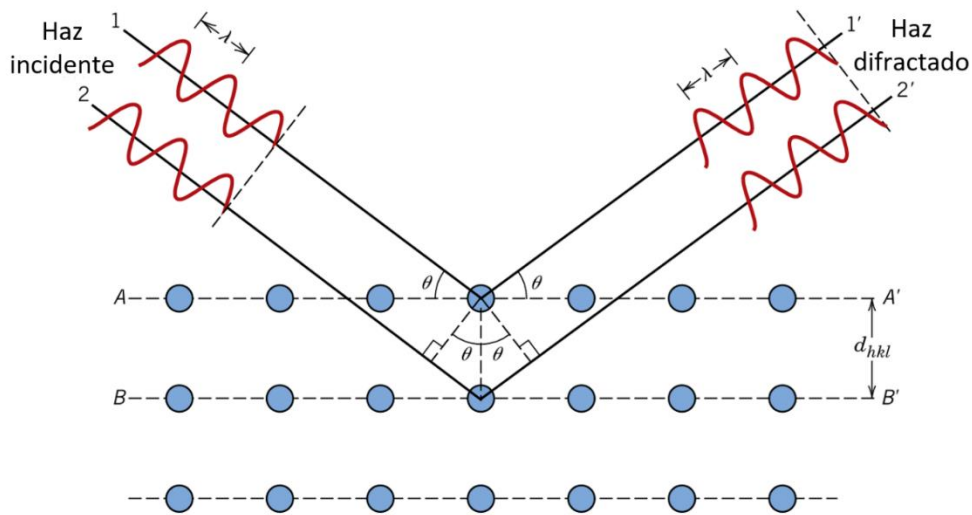


Figura 2.7: Esquema de la dispersión elástica de rayos X en un sólido cristalino

Dado que cada material cristalino tiene un patrón de difracción característico, esta técnica es ampliamente utilizada para determinar la estructura cristalina de los sólidos. La difracción de rayos X en polvos permite identificar la presencia de distintas fases cristalinas en un material, ya que cada compuesto presenta un conjunto único de picos de difracción en ángulos específicos (2θ), con intensidades particulares[20].

Comparando los patrones obtenidos con bases de datos estandarizadas o con aquellos publicados por otros autores, es posible determinar los parámetros de red y el sistema cristalino del material analizado. El análisis de difracción de rayos X es una herramienta fundamental en la caracterización de materiales, ya que permite no solo identificar compuestos, sino también seguir el proceso de síntesis de nuevas fases cristalinas. Mediante el estudio de patrones de difracción tras sucesivas modificaciones del material (como tratamientos térmicos o cambios en la composición química), se pueden identificar intermediarios de reacción, fases metaestables y compuestos finales, optimizando así los procesos de fabricación y diseño de nuevos materiales[21].

El equipo utilizado para estos estudios, denominado difractómetro de rayos X, consta de varios componentes clave: una fuente de rayos X (generalmente un ánodo rotatorio), un monocromador que selecciona la longitud de onda deseada, un colimador que alinea el haz, un goniómetro que controla la posición relativa entre la muestra, la fuente y el detector, y finalmente, el detector, encargado de registrar el patrón de difracción. En este trabajo las medidas de difracción de rayos X de todos los materiales sintetizados se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de polvos Philips X'Pert PRO perteneciente al Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC-CONICET) y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, con lámpara de Cu que opera a 40 kV y 40 mA ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron entre 10° y 60° (2θ) con pasos de $0,02$ (2θ).

2.3.3 SEM: Microscopia De Barrido Electrónico

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis utilizada para estudiar la morfología superficial y la composición de materiales sólidos mediante la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra. A diferencia de los microscopios ópticos, cuya resolución está limitada por la longitud de onda de la luz visible, el uso de electrones acelerados permite obtener imágenes con un poder de resolución mucho mayor, revelando estructuras a escalas nanométricas.

El funcionamiento del SEM se basa en dirigir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, realizando un barrido en una trayectoria de líneas paralelas. Este haz, originado en un cañón de electrones y enfocado mediante lentes electromagnéticas, interactúa con los átomos de la muestra, generando diversas señales, como electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. Estas señales son detectadas y amplificadas, transformándose en información digital que permite la formación de imágenes con aumentos que van desde 10X hasta 1,000,000X y una resolución de hasta 3 nm en condiciones de presión variable[22]. Para garantizar un desempeño óptimo, el SEM requiere operar en un entorno de alto vacío, típicamente entre 10^{-3} y 10^{-5} Pa. Este nivel de vacío es fundamental para minimizar las colisiones del haz de electrones con moléculas de gas residuales, ya que tales interacciones causarían la dispersión del haz, el desenfoque de la imagen y, en consecuencia, una disminución en la resolución alcanzable.

Los electrones secundarios, generados por interacciones inelásticas entre el haz incidente y los electrones de las capas más externas de la muestra, poseen baja energía (menor a 50 eV) y son responsables de proporcionar información detallada sobre la topografía de la superficie. Por otro lado, los electrones retrodispersados, que resultan de colisiones elásticas con los átomos de la muestra, poseen energías cercanas a las del haz incidente (10-30 keV) y aportan datos sobre la composición del material[23]. Durante esta tesis se utilizó un microscopio de barrido electrónico FE-SEM, Sigma Zeiss operando a 5 kV perteneciente al Laboratorio de Microscopia Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (FAMAF-UNC).

2.3.4 XPS: Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica cuantitativa y altamente sensible a la superficie, que permite estudiar los primeros 5 a 10 nanómetros de un material, es decir, las capas superficiales equivalentes a unos 50 o 60 átomos. XPS pertenece a la familia de

espectroscopías de fotoemisión y se basa en el efecto fotoeléctrico, un fenómeno descubierto por Heinrich Hertz en 1887. Este efecto fue descrito teóricamente por Albert Einstein en 1905, por lo cual recibió el Premio Nobel de Física en 1921. La técnica consiste en irradiar una muestra con rayos X, típicamente con energías menores a 6 keV, y medir la energía cinética y la cantidad de electrones que se emiten como resultado. La emisión de fotoelectrones en XPS es el resultado de la transferencia completa de la energía del rayo X a un electrón de un nivel profundo (*core-level*) como se puede observar en la Figura 2.8. Esta relación se expresa con la ecuación 2.3:

$$h\nu = BE + KE + \phi \quad [2.3]$$

donde $h\nu$ representa la energía del rayo X incidente, BE es la energía de enlace del electrón, KE es la energía cinética medida del fotoelectrón emitido, y ϕ es la función de trabajo que representa la diferencia de energía entre el nivel de energía del vacío (E_V) y el nivel de Fermi (E_F) de un sólido[24], [25]. En base a esta información, el XPS nos permite identificar los elementos presentes en la superficie de un material, determinar sus estados químicos y obtener información sobre su estructura electrónica y la densidad de estados electrónicos.

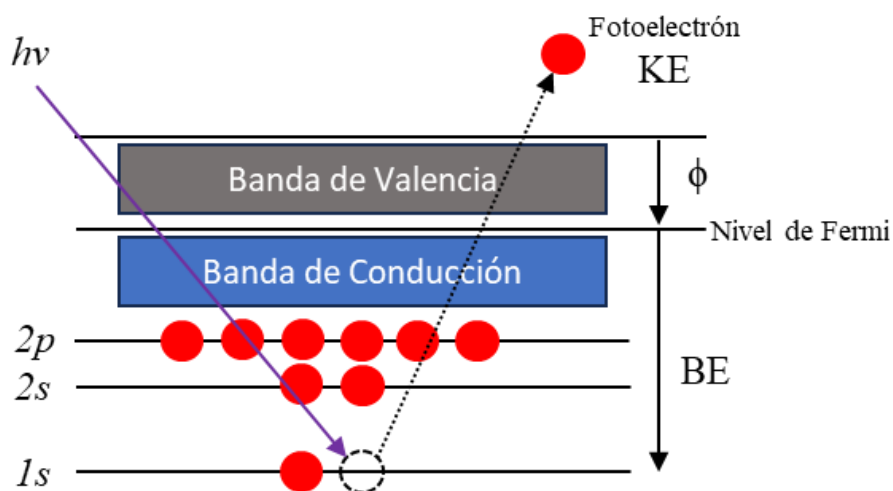


Figura 2.8: Esquema del proceso de fotoemisión de un electrón de la capa interna 1s al ser irradiada por un haz de rayos X.

Una de las principales fortalezas de XPS es su capacidad para revelar no solo qué elementos están presentes, sino también con qué otros elementos están químicamente enlazados. Esto la convierte en una herramienta invaluable para entender procesos superficiales como corrosión, adhesión, transferencia de carga, catálisis o humectabilidad[26]. La técnica es extremadamente versátil y se utiliza de forma rutinaria para analizar compuestos inorgánicos, aleaciones metálicas, polímeros, catalizadores, vidrios, cerámicas, pinturas, recubrimientos, biomateriales, implantes médicos, muestras vegetales y adhesivos, entre muchos otros. Durante el desarrollo de esta tesis, se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific™ K-Alpha™+ (Figura 2.9) perteneciente al Laboratorio de Microscopia Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (FAMAF-UNC).



Figura 2.9: Fotografía del espectrofotómetro de rayos X Thermo Scientific™ K-Alpha™+

2.3.4.1 XPS: Espectros y Metodología de Procesamiento de Datos

Un espectro típico de XPS consiste en una gráfica que representa el número de fotoelectrones detectados en el eje Y en función a la energía de enlace (*Binding Energy*, en eV) en el eje X. Cada elemento químico genera un conjunto característico de picos XPS que reflejan su configuración electrónica, como 1s, 2s, 2p, 3s, entre otros. Los datos XPS se obtienen generalmente en dos modos:

1. Modo de inspección general (*Survey*): permite identificar todos los elementos presentes en la superficie del material.
2. Escaneos de alta resolución: enfocados en los picos específicos para analizar el entorno químico de los elementos detectados.

La intensidad de los picos está directamente relacionada con la cantidad del elemento presente dentro del volumen de muestreo. Para calcular los porcentajes atómicos, las señales crudas se corrigen dividiendo su intensidad por un factor de sensibilidad relativa (RSF) y se normalizan en función del total de elementos detectados. Cabe destacar que el hidrógeno y el helio no se detectan mediante XPS, por lo que los porcentajes calculados no los incluye.

Las energías de enlace de los fotoelectrones emitidos actúan como una "huella digital" que permite identificar los elementos presentes en la muestra. Además, los desplazamientos químicos observados en los espectros indican cambios en el estado de enlace de un elemento, lo que se traduce en variaciones en la energía de enlace de los electrones con el núcleo. En general, un mayor estado de oxidación aumenta la energía de enlace, mientras que un menor estado de oxidación tiende a reducirla. En el caso de electrones ubicados en orbitales p, d o f, se observan dos picos debido al fenómeno de desdoblamiento espín-órbita, el cual resulta de la interacción entre el momento angular orbital y el espín del electrón. La diferencia de energía entre estos picos y la relación entre sus áreas se utilizan para confirmar la identidad del elemento. La nomenclatura empleada para identificar estos picos sigue el formato nlj , donde n es el número cuántico principal, l indica el tipo de orbital ($l = 0$ para s, $l = 1$ para p, $l = 2$ para d, y $l = 3$ para f), y j representa el momento angular total ($j = l \pm 1/2$). Las proporciones características de

intensidad entre los picos divididos por espín son de 1:2 para orbitales p, 2:3 para d y 3:4 para f [27].

El ajuste de picos (*peak-fitting*) en espectros de XPS de alta resolución es un proceso que requiere la combinación de conocimientos científicos y experiencia práctica en análisis espectral. La señal registrada por el equipo representa la suma de todas las contribuciones atómicas presentes, pero la correcta asignación de los picos está sujeta a diversos factores, como el diseño y los componentes del instrumento, las condiciones experimentales y las propiedades intrínsecas de la muestra. Antes de iniciar cualquier ajuste, es fundamental determinar si los ~15 nm superficiales de la muestra corresponden a un material homogéneo o a una mezcla de materiales. Si se trata de un material homogéneo, con cantidades mínimas de carbono adventicio y gases adsorbidos, pueden emplearse relaciones teóricas de áreas de pico para optimizar el ajuste. Asimismo, es importante evaluar la conductividad de la muestra. En materiales conductores, los picos en XPS suelen definirse con claridad, ya que la muestra puede reponer rápidamente los electrones emitidos durante la medición. En cambio, las muestras no conductoras carecen de esta capacidad, lo que genera acumulación de carga superficial y distorsiones en los picos. En tales casos, es necesario utilizar un compensador de cargas (*flood gun*), que suministre electrones para neutralizar la superficie y garantizar mediciones precisas[28].

Un ajuste preciso de los picos está determinado por diversos factores, entre ellos el ancho total a media altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM), los posibles desplazamientos químicos (*chemical shifts*), la forma de los picos, el diseño del instrumento, las condiciones experimentales y las propiedades intrínsecas de la muestra. A continuación, se analizarán los parámetros más relevantes y las consideraciones esenciales para lograr un ajuste óptimo[29].

- **FWHM:** Este parámetro es clave para evaluar variaciones en el estado químico y detectar influencias físicas sobre la muestra. Un incremento en su valor puede estar relacionado con cambios en el número de enlaces químicos, daños inducidos por la exposición a rayos X o efectos de carga diferencial en la superficie

(variaciones localizadas en el estado de carga). Este parámetro también está condicionado por las características del detector y puede verse incrementado por la acumulación de carga en la muestra. Un FWHM elevado puede comprometer la precisión del ajuste, ya que el modelo empleado podría representar un único pico ancho en lugar de resolver dos picos correspondientes a señales químicas distintas. En mediciones de XPS con fuente monocromática de rayos X Al K- α , los valores típicos de FWHM para picos principales se sitúan entre 0,3 eV y 1,7 eV. No obstante, en muestras de baja conductividad el ancho de los picos puede ser mayor, incluso aplicando un compensador de cargas (*flood gun*).

- **Desplazamiento Químico:** La composición de picos obtenidos del ajuste pueden asociarse a distintos estados químicos presentes en el volumen de muestreo, cuya identidad y posición están determinadas principalmente por el desplazamiento químico. Este desplazamiento depende del grado de polarización de los enlaces electrónicos entre átomos vecinos y se define como la diferencia en energía de enlace entre un estado químico específico y el elemento puro, o bien con respecto a un estado de referencia previamente establecido. La correcta identificación del desplazamiento químico de un pico es fundamental para que este sea representativo del grupo funcional o enlace que se pretende asignar en el modelo de ajuste.
- **Forma del pico:** La forma de los picos utilizada para el ajuste refleja una combinación de factores intrínsecos y extrínsecos. El proceso fundamental de fotoemisión, determinado por la vida media finita del hueco en la capa interna, produce inherentemente una señal del tipo lorentziana, caracterizada por un máximo agudo con colas largas y decrecientes. Sin embargo, la resolución instrumental y las variaciones en el entorno de enlace local introducen un ensanchamiento de tipo gaussiano, que genera un perfil con forma de campana y una caída más rápida en los bordes. Debido a que los espectros reales presentan

ambas contribuciones, los picos en XPS suelen modelarse mediante la función de Voigt, una convolución de componentes gaussianos y lorentzianos, o aproximaciones pseudo-Voigt. La proporción lorentziana-gaussiana (L/G mix) depende de factores como la energía de paso (*pass energy*), el tipo de fuente de rayos X y las propiedades de la muestra, incluyendo el entorno químico, los efectos de carga y la heterogeneidad. En algunos casos, particularmente en materiales conductores, los picos pueden mostrar asimetría, originada por procesos como *shake-up* o *shake-off*. Estos se describen habitualmente mediante modelos como la función de Doniach–Šunjić o lorentzianas asimétricas, que incorporan una cola hacia energías de enlace más altas, característica de sistemas metálicos. La determinación precisa de la forma de los picos y de la proporción L/G es fundamental para un ajuste confiable y un análisis correcto del estado químico en XPS.

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó el paquete de software Avantage para realizar los ajustes de picos para todos los espectros XPS medidos como se presenta en la Figura 2.10.

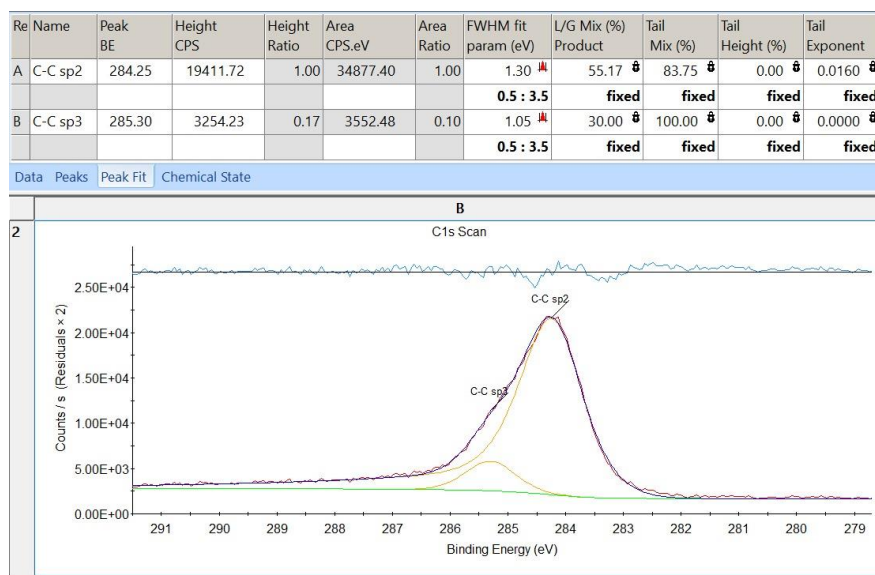


Figura 2.10: Ajuste de picos para el espectro C1s de una muestra de carbón grafitico utilizando el programa Avantage. En este ajuste se identifican 2 picos que corresponden a los enlaces C-C sp3 y C-C sp2

2.3.4.2 XPS: Buenas Prácticas en el Procesamiento de Datos y Errores Comunes

En la práctica del análisis químico mediante XPS, gran parte de los desafíos experimentales e interpretativos se origina en la compleja interacción entre la instrumentación, la naturaleza electrónica intrínseca del material y los efectos inducidos por el propio proceso de medición. Aunque XPS permite obtener información extremadamente detallada sobre composición y estados químicos, la calidad del resultado depende críticamente de la adecuada preparación de la muestra, la identificación precisa de los efectos de carga, la correcta selección de parámetros instrumentales y la elección de modelos espectrales que respeten el comportamiento físico real de los materiales. La consecuencia directa es la proliferación de interpretaciones químicas incorrectas, asignaciones erróneas de estados de oxidación y cuantificaciones no reproducibles[30].

Uno de los factores más determinantes en este tipo de análisis es la conductividad eléctrica de la muestra. Cuando los fotoelectrones son expulsados de un material durante la medición, la superficie queda transitoriamente cargada positivamente. En materiales conductores o con movilidad electrónica suficiente, esta carga se compensa rápidamente y los picos XPS mantienen posiciones y anchuras definidas. Sin embargo, en materiales aislantes o semiconductores de baja conductividad, la acumulación de carga genera desplazamientos hacia mayores energías de enlace, ensanchamiento artificial del FWHM, pérdida de resolución y, en casos severos, el fenómeno de carga diferencial, donde regiones distintas del mismo material se cargan a ritmos desiguales. Este problema hace que picos distintos, o incluso componentes de un mismo pico, aparezcan desplazados entre sí, pudiendo simular erróneamente la presencia de múltiples estados químicos como se muestra en la Figura 2.11. Los estudios experimentales sobre carga en XPS describen que estos efectos pueden depender tanto del espesor dieléctrico como del ángulo de incidencia del haz, de la rugosidad superficial, del grado de hidratación o de la historia térmica de la muestra. La consecuencia es que dos zonas superficiales químicamente idénticas pueden presentar energías de enlace distintas si la carga no se compensa de manera adecuada[31].

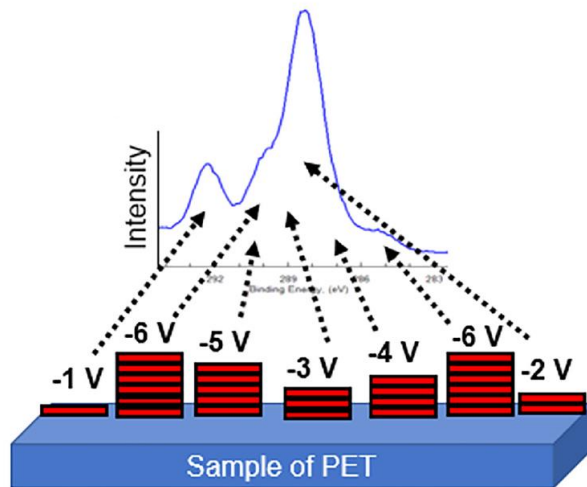


Figura 2.11: Ejemplo de carga diferencial no controlada debido a una distribución no uniforme de voltajes electrónicos negativos. Los efectos potenciales de la carga diferencial incluyen la aparición de hombros, colas y un ensanchamiento del FWHM[31].

Para corregir estos fenómenos, los espectrómetros modernos emplean distintos sistemas de neutralización de carga, que pueden incluir haces de electrones de baja energía, haces iónicos de Ar^+ muy atenuados y configuraciones híbridas que combinan electrones e iones con control de corriente, energía y polarización. La efectividad de este mecanismo depende de parámetros como la energía de impacto, el flujo de partículas, el bias aplicado entre muestra y cañón, y la geometría exacta del haz. La energía utilizada es clave ya que valores demasiado altos pueden introducir electrones secundarios o crear sobrecompensación, mientras que valores demasiado bajos dejan remanentes positivos que distorsionan la posición de los picos. En la práctica, se verifica la calidad de la neutralización a partir del ancho y simetría del pico C1s alifático, que en condiciones ideales aparece alrededor de 284.8–285.0 eV. Un FWHM anormalmente grande, la aparición de “colas” asimétricas o la coexistencia de dos componentes desplazadas indica neutralización ineficiente. Dado que cada fabricante implementa sistemas diferentes, es imprescindible documentar explícitamente los parámetros de

neutralización en cualquier reporte experimental, incluyendo energía, corriente, distancia y tipo de haz, ya que su omisión imposibilita la reproducibilidad del análisis[31].

Otro aspecto clave para la interpretación correcta de un espectro XPS es la forma de los picos. La fotoemisión genera inicialmente un perfil lorentziano debido a la vida media finita del hueco electrónico en la capa interna. Sin embargo, el efecto combinado de las variaciones locales en el entorno químico y resolución instrumental, incluyendo el ancho de la fuente de rayos X, la energía de paso del analizador hemisférico y la dispersión angular, genera un componente gaussiano adicional. Por esta razón, la mayoría de los picos reales exhiben formas intermedias que se modelan mediante funciones Voigt o pseudo-Voigt. La proporción entre los componentes gaussiano y lorentziano refleja la mezcla entre limitaciones instrumentales y propiedades intrínsecas del material. No obstante, en materiales metálicos, esta descripción simétrica es solo un punto de partida, porque los metales presentan una característica adicional esencial: la asimetría hacia bajas energías de enlace.

La asimetría en picos metálicos tiene un origen electrónico bien comprendido. Durante la fotoemisión, la presencia de estados vacantes en el nivel de Fermi permite procesos adicionales, como *shake-up*, *shake-off* y creación de pares electrón-hueco que absorben parte de la energía del fotoelectrón[32]. Este fenómeno genera una cola hacia el lado de menor energía de enlace (mayor energía cinética), resultando en un perfil inherentemente asimétrico que no debe confundirse con múltiples estados de oxidación. Tal como se describe en estudios sobre asimetría de picos en metales, es común que análisis incorrectos atribuyan esta cola a la presencia de especies oxidadas o contaminantes, cuando en realidad se trata del comportamiento natural de un metal o especie conductora cuya densidad de estados cerca del nivel de Fermi permite excitaciones electrónicas adicionales. La magnitud de la asimetría depende del número de estados disponibles para estas excitaciones; por ello, existe una correlación sistemática entre la intensidad de la asimetría y la densidad de estados en la serie de metales de transición. Estudios experimentales demuestran, por ejemplo, que metales

como Co presentan picos más asimétricos que Cu, y que materiales con capas electrónicas completas, como Zn, tienden a exhibir perfiles más simétricos.

La asimetría no es exclusiva de metales. Algunos óxidos de metales de transición RuO_2 , IrO_2 , MoO_2 , OsO_2 y PbO_2 presentan picos asimétricos debido a que son eléctricamente conductores, permitiendo mecanismos de relajación similares a los de los metales[33]. En estos casos, incluso niveles típicamente simétricos, como el O 1s, pueden mostrar asimetría atribuida a estados parcialmente apantallados y no apantallados, lo que da lugar a perfiles que, sin una comprensión adecuada, podrían confundirse con múltiples ambientes químicos. Análogamente, materiales grafiticos y carbonosos pueden mostrar asimetrías relacionadas con la delocalización electrónica y con vibraciones moleculares como se puede observar en la Figura 2.12. En hidrocarburos y polímeros, la excitación vibracional también puede generar colas que deben distinguirse cuidadosamente de estados químicos reales.

Otro elemento crítico que hay que tener en cuenta para un buen ajuste es la elección del fondo (*background*), ya que es uno de los puntos donde se cometen más errores. El fondo representa la contribución de electrones inelásticamente dispersados y debe modelarse con una función consistente con el tipo de material analizado. Para materiales con picos relativamente estrechos y simétricos, como polímeros o óxidos dieléctricos, un fondo Shirley suele describir adecuadamente la contribución inelástica, ya que asume que el fondo es proporcional al área acumulada del pico hacia menores energías de enlace. Sin embargo, en sistemas metálicos o materiales con estructuras plasmónicas complejas, el fondo Shirley resulta insuficiente. En estos casos, el fondo Tougaard ofrece una descripción más realista basada en funciones derivadas de modelos de pérdida inelástica de electrones en sólidos. El empleo de un fondo incorrecto puede alterar drásticamente las áreas relativas de los componentes, cambiar la posición de la línea de base, exagerar hombros o colas, y generar estados químicos ficticios. Por ello, la selección del fondo no debe ser arbitraria ni basada únicamente en criterios matemáticos, sino fundamentada en la física del material y en la naturaleza del proceso inelástico[29].

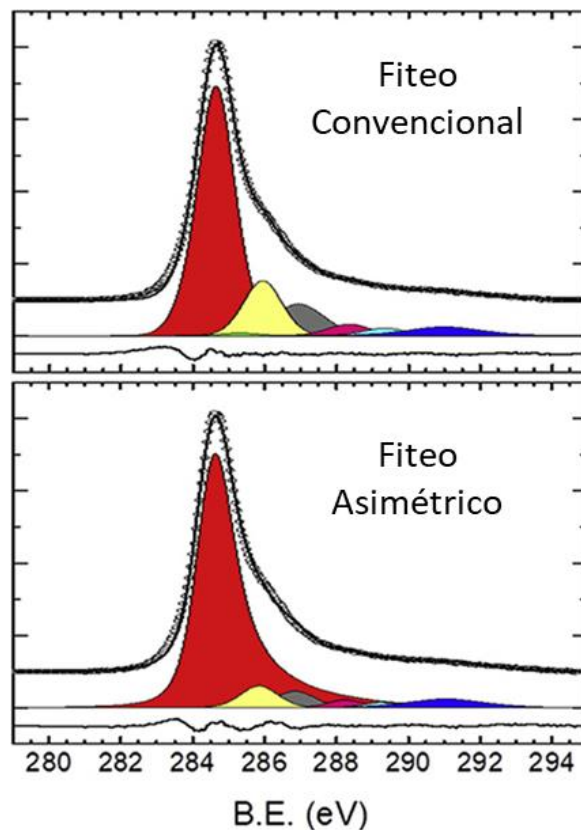


Figura 2.12: Espectro C1s de una muestra de grafeno oxidado fiteado con un modelo de picos simétricos (superior) y asimétricos (inferior). Aquí podemos observar que el modelo simétrico del pico C-C sp² del grafeno no modela correctamente la muestra y por ende presenta incorrectamente mayor cantidad de especies oxidadas para compensar la cola del pico[33].

La correcta interpretación de un espectro depende también del control del ruido estadístico y de la selección adecuada de parámetros instrumentales. Una energía de paso demasiado alta ensancha los picos y dificulta la separación de componentes, mientras que energías de paso excesivamente bajas reducen la tasa de conteo y agravan el ruido. En estudios cuantitativos o en aquellos orientados a distinguir desplazamientos químicos pequeños, es importante asegurar que el FWHM observado esté dominado por los efectos intrínsecos del material y no por limitaciones instrumentales. Un paso energético muy grande (*step size*) puede hacer que un pico estrecho se represente de

forma inadecuada, afectando la precisión del ajuste. Asimismo, el rango de energía debe incluir un margen suficiente para capturar satélites, pérdidas plasmónicas y características del fondo, ya que un escaneo recortado puede conducir a modelos de fondo inválidos y cuantificaciones sesgadas[29].

En síntesis, la combinación de todos estos elementos, neutralización correcta de carga, selección rigurosa del rango y energía de paso, elección física de la función de línea, análisis crítico del FWHM y comprensión profunda de los mecanismos que generan asimetrías, constituye la base para un análisis XPS confiable. La literatura actual enfatiza la necesidad de reportar de manera exhaustiva todos estos parámetros, así como de justificar cada paso del ajuste de picos. De este modo, se fortalece la reproducibilidad entre laboratorios y se evita la proliferación de interpretaciones erróneas, particularmente en sistemas donde pequeñas variaciones en energía de enlace pueden tener implicancias químicas significativas. Comprender plenamente estos fenómenos y aplicarlos de manera consistente es esencial para garantizar que XPS constituya una herramienta cuantitativa robusta y una fuente confiable de evidencia en el estudio de materiales.

2.3.4.2 XPS: Decapados y Análisis del Perfil de Profundidad

La técnica de perfilado en profundidad mediante decapado iónico (*depth profiling*) combina la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X con el *sputtering* producido por iones de argón (Ar^+), lo que permite determinar tanto la composición elemental como los estados químicos de un material en función de la profundidad. El procedimiento consiste en alternar ciclos de análisis XPS con etapas de decapado, eliminando progresivamente capas superficiales del material y registrando los cambios en los picos característicos. Previo al perfilado, suele realizarse un decapado suave con el fin de eliminar contaminantes atmosféricos, como el carbono adventicio. Este método es de carácter semi-cuantitativo y permite diferenciar distintos estados químicos (óxidos, nitruros, etc.), con una resolución en profundidad que depende de la energía de los iones incidentes y de la naturaleza del material analizado. Entre sus principales aplicaciones se incluyen el

estudio de películas delgadas, interfaces, perfiles de dopaje, procesos de corrosión y caracterización de nanomateriales[34]. Sin embargo, la calidad del perfil obtenido puede verse comprometida por diversos factores, tales como el daño inducido por el *sputtering*, la formación de cráteres, la rugosidad superficial, la redeposición de especies, las tasas diferenciales de *sputtering*, los efectos de matriz y la presencia de defectos cristalinos.

La correlación entre el tiempo de *sputtering* y la profundidad real se establece mediante la calibración con patrones de espesor conocido (por ejemplo, Si/SiO₂ o Ta₂O₅). Sin embargo, para que dicha calibración sea confiable, la muestra de interés debe ser relativamente homogénea, ya que en materiales heterogéneos la variabilidad en la dureza produce tasas de *sputtering* desiguales, lo que dificulta la estimación precisa de la profundidad[35].

Los resultados de este tipo de análisis suelen representarse como una serie de espectros alineados en función de la energía de enlace, lo que facilita la identificación de cambios en los componentes químicos tras cada etapa de decapado. Un ejemplo se muestra en la Figura 2.13, correspondiente a un sistema de tres capas: una capa superficial de silicio, seguida por una de carbono y, finalmente, una de cobre. En este caso, se observa cómo la composición elemental del material evoluciona con el tiempo de *sputtering*, evidenciándose la aparición de la señal del carbono recién después de 60 segundos de decapado. La representación de los componentes asociados al silicio y al carbono permite identificar claramente qué picos predominan en cada etapa.

No obstante, al no estar normalizados, estos espectros dificultan la apreciación de la disminución cuantitativa de cada especie a medida que avanza el decapado. Por esta razón, en la Figura 2.14 se presenta el perfil de profundidad normalizado para la misma muestra, lo que permite seguir con mayor claridad la evolución de la señal correspondiente a cada elemento. En este gráfico puede observarse, por ejemplo, cómo la contribución del carbono aumenta progresivamente con el decapado, mientras que la señal del silicio decrece de manera correlativa.

Durante el desarrollo de esta tesis se utilizó esta técnica para obtener el perfil de profundidad de distintos electrodos después del ciclado potencioestático. De esta manera se logra caracterizar los distintos componentes de la SEI en función de su profundidad.

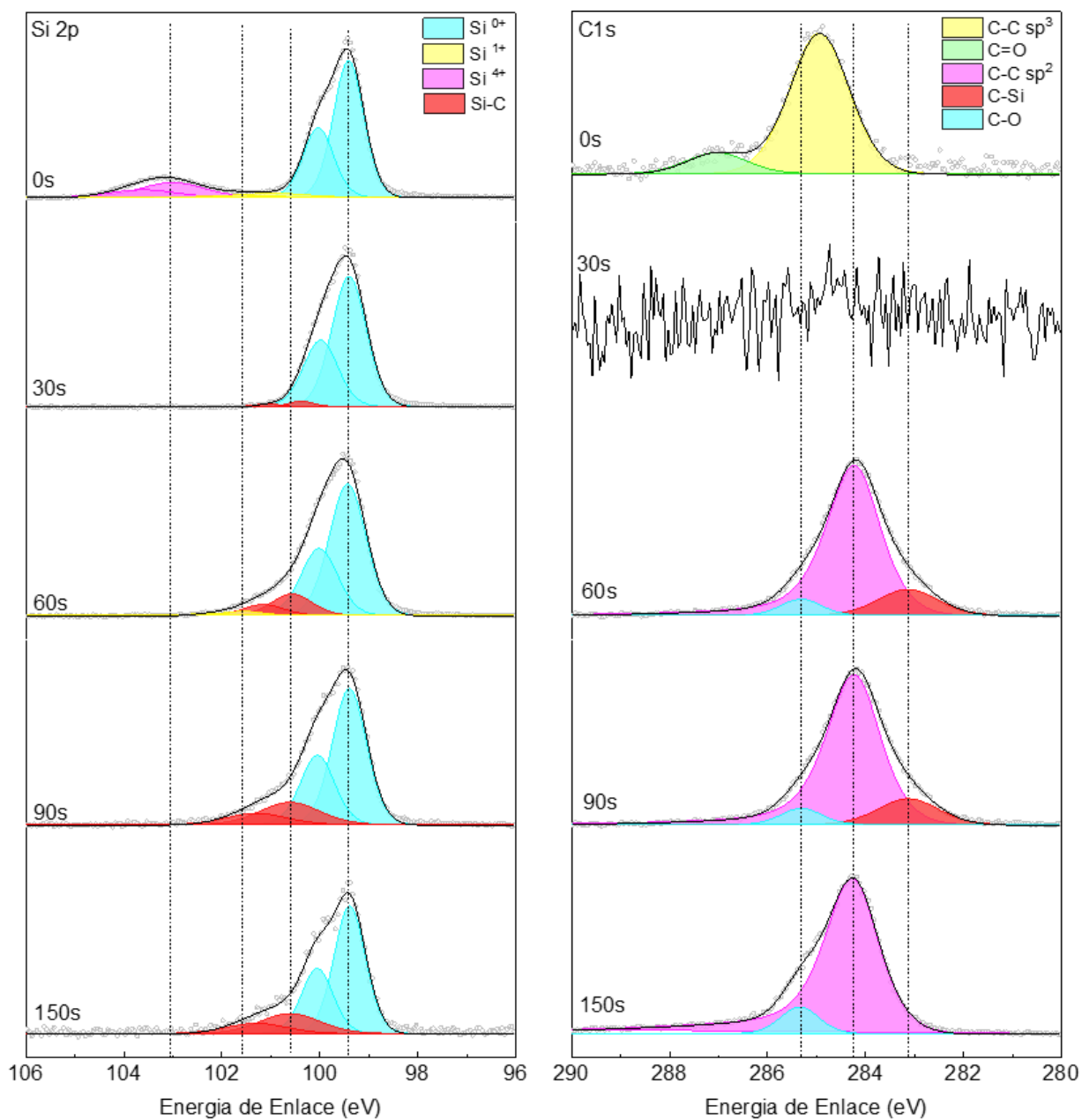


Figura 2.13: Espectros Si2p y C1s del perfil de profundidad de una muestra de 3 capas (Silicio, Carbón, Cobre)

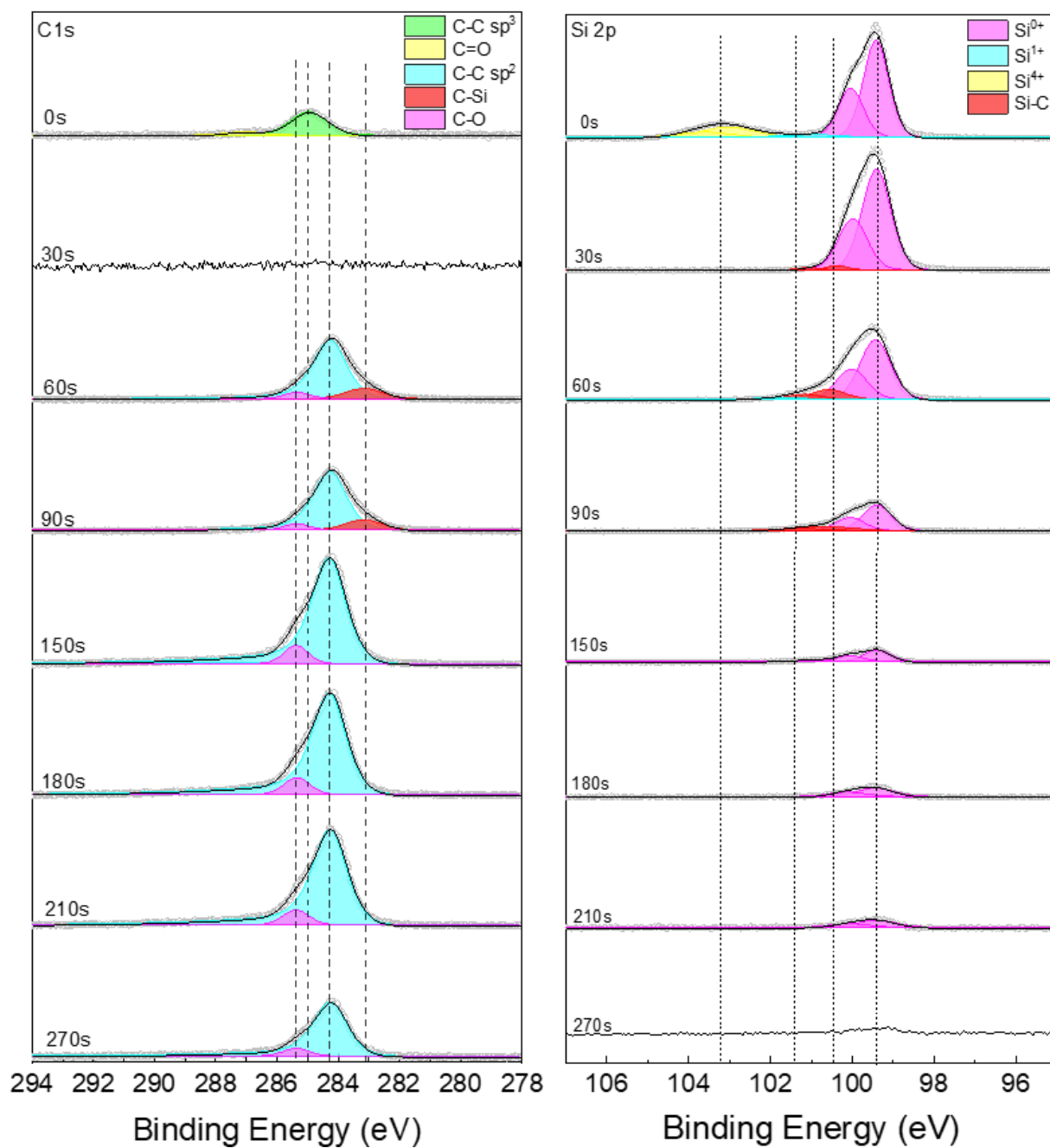


Figura 2.14: Espectros C1s y Si2p del perfil de profundidad de una muestra de 3 capas (Silicio, Carbón, Cobre) normalizadas

2.4 Bibliografía

- [1] A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd Edition. Wiley, 2014.
- [2] D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition. Wiley, 1976.
- [3] S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, and J. F. Stoddart, “Dynamic Covalent Chemistry,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 6, pp. 898–952, 2002, doi: 10.1002/1521-3773(20020315)41:6%3C898::AID-ANIE898%3E3.0.CO;2-E.
- [4] Y. Jia and J. Li, “Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 3, pp. 1597–1621, Feb. 2015, doi: 10.1021/cr400559g.
- [5] “Surface-Confined Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks via on-Surface Schiff-Base Coupling | ACS Nano.” Accessed: Dec. 18, 2025. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn403328h>
- [6] R. Dong, T. Zhang, and X. Feng, “Interface-Assisted Synthesis of 2D Materials: Trend and Challenges,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 13, pp. 6189–6235, Jul. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00056.
- [7] S. Clair and D. G. de Oteyza, “Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4717–4776, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00601.
- [8] V. Singh, S. Kuthe, and N. V. Skorodumova, “Electrode Fabrication Techniques for Li Ion Based Energy Storage System: A Review,” *Batteries*, vol. 9, no. 3, p. 184, Mar. 2023, doi: 10.3390/batteries9030184.
- [9] G. C. Patil, “Doctor Blade: A Promising Technique for Thin Film Coating,” in *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*, B. R. Sankapal, A. Ennaoui, R. B. Gupta, and C. D. Lokhande, Eds., Singapore: Springer Nature, 2023, pp. 509–530. doi: 10.1007/978-981-99-0961-2_12.
- [10] “Introducing Symmetric Cells - BioLogic Learning Center,” BioLogic. Accessed: Dec. 18, 2025. [Online]. Available: <https://www.biologic.net/topics/introducing-symmetric-cells/>
-

-
- [11] C. Hamman, *Electrochemistry*, 2nd, Completely Revised and Updated Edition ed. Wiley, 2007.
- [12] C. H. Chen, J. Liu, and K. Amine, “Symmetric cell approach towards simplified study of cathode and anode behavior in lithium ion batteries,” *Electrochem. Commun.*, vol. 3, no. 1, pp. 44–47, Jan. 2001, doi: 10.1016/S1388-2481(00)00145-4.
- [13] K. N. Wood *et al.*, “Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 2, no. 11, pp. 790–801, Nov. 2016, doi: 10.1021/acscentsci.6b00260.
- [14] K.-H. Chen *et al.*, “Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11671–11681, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7TA00371D.
- [15] X. Ji and L. F. Nazar, “Advances in Li–S batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 44, pp. 9821–9826, Nov. 2010, doi: 10.1039/B925751A.
- [16] J. Xiao *et al.*, “Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries,” *Nat. Energy*, vol. 5, no. 8, pp. 561–568, Aug. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0648-z.
- [17] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2, pp. 157–170, Sep. 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [18] P. Griffiths, “Introduction to Vibrational Spectroscopy,” in *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1–18. doi: 10.1002/9780470106310.ch1.
- [19] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of X-rays by crystals,” *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, Jan. 1997, doi: 10.1098/rspa.1913.0040.
- [20] J. Epp, “4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, and H.-G. Herrmann, Eds., Woodhead Publishing, 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
-

-
- [21] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials," *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7359–7365, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05157.
- [22] D. Stokes, "Principles of SEM," in *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, pp. 17–62. doi: 10.1002/9780470758731.ch2.
- [23] K. D. Vernon-Parry, "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X.
- [24] D. Briggs, "Surface Analysis," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004. doi: 10.1002/0471440264.pst357.
- [25] J. Matthew, "Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp," *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, no. 13, 2004, doi: 10.1002/sia.2005.
- [26] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [27] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063204, Sep. 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [28] G. H. Major *et al.*, "Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 061203, Oct. 2020, doi: 10.1116/6.0000377.
- [29] J. W. Pinder *et al.*, "Avoiding common errors in X-ray photoelectron spectroscopy data collection and analysis, and properly reporting instrument parameters," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 19, p. 100534, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100534.
- [30] N. Fairley *et al.*, "Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy," *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 5, p. 100112, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100112.
- [31] B. Vincent Crist, "XPS guide for insulators: Electron flood gun operation and optimization, surface charging, controlled charging, differential charging, useful
-

- FWHMs, problems and solutions, and advice,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 42, no. 3, p. 032803, Apr. 2024, doi: 10.1116/6.0003439.
- [32] D. J. Morgan, “XPS insights: Asymmetric peak shapes in XPS,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 55, no. 8, pp. 567–571, 2023, doi: 10.1002/sia.7215.
- [33] A. Kovtun, D. Jones, S. Dell’Elce, E. Treossi, A. Liscio, and V. Palermo, “Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy,” *Carbon*, vol. 143, pp. 268–275, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.11.012.
- [34] D. Li *et al.*, “XPS depth profiling of functional materials: applications of ion beam etching techniques,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 8, no. 3, pp. 715–731, Jan. 2024, doi: 10.1039/D3QM01036H.
- [35] A. S. Racz and M. Menyhard, “Evaluation methods for XPS depth profiling; A review,” *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 30, p. 100872, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.apsadv.2025.100872.



Protección de Ánodos de Litio con Nitruro de Carbono Dopado con Fósforo

Capítulo 3



3.1 Introducción

Una estrategia clave para mitigar el crecimiento dendrítico en baterías de litio metálico consiste en diseñar una SEI delgada, estable y robusta[1], [2], [3]. En condiciones normales, la SEI se forma a partir de la descomposición irreversible del solvente y del electrolito sobre la superficie del litio, lo que da lugar a estructuras químicas heterogéneas[4], [5]. Esta falta de homogeneidad provoca un depósito desigual de iones de litio, ya que se generan múltiples focos de nucleación. Con base en esta problemática, el desarrollo de ánodos de próxima generación se ha orientado hacia la construcción de SEIs artificiales homogéneas y bien definidas, capaces de regular de manera efectiva el flujo de Li^+ e inducir un proceso de electrodeposición más uniforme y controlado sobre la superficie del litio metálico [5]. En este marco, se han propuesto diversas arquitecturas basadas en materiales bidimensionales (2D), aplicadas en forma de películas ultradelgadas o recubrimientos protectores, cuya función es guiar la formación de una SEI artificial estable y duradera [6], [7], [8].

Entre los materiales 2D evaluados, el nitruro de carbono grafitico $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN) ha captado una atención significativa debido a la combinación de sus propiedades mecánicas y electrónicas. El CN presenta un elevado módulo de corte ($\sim 21,6$ GPa), lo que le confiere resistencia frente a fracturas inducidas por el crecimiento dendrítico. Asimismo, su alta densidad de átomos de nitrógeno piridínico contribuye a la modulación del transporte iónico, inhibiendo la formación de dendritas y favoreciendo un proceso de depósito/extracción de litio más ordenado y reversible [9]. Esto se debe a que los pares de electrones libres presentes en los átomos de N en la red de CN actúan como sitios de base de Lewis, interactuando fuertemente con las especies de Li^+ , que se comportan como ácidos de Lewis en el electrolito. Esta interacción ácido–base permite controlar de manera más precisa la concentración y el flujo de iones en la interfaz electrodo/electrolito [10].

En este contexto, Zhuang *et al.*[11] emplearon nanoláminas de CN como recubrimiento ultradelgado sobre ánodos de litio metálico, logrando mejorar notablemente el desempeño electroquímico. Los ánodos modificados presentaron una

alta ciclabilidad (350 ciclos) con bajos sobrepotenciales (~50 mV) bajo condiciones de alta densidad de corriente (5 mA/cm²) en celdas simétricas, además de mostrar una buena retención de capacidad al acoplarse con cátodos basados en óxidos de níquel-manganeso-cobalto (NMC). De manera análoga, Xiong et al.[12] exploraron el uso de ánodos recubiertos con CN en celdas Li-S, obteniendo alta capacidad específica y adecuada retención. Sin embargo, dichos sistemas no lograron suprimir el fenómeno de “*shuttle*” asociado a los polisulfuros solubles, lo que restringió su desempeño a bajas tasas de operación (0,1 C), limitando así su potencial aplicación práctica.

En un trabajo más reciente, Do et al.[13] avanzaron en la modificación del CN mediante dopaje con fósforo, sintetizando nanoláminas de CNP (*P-doped* CN) y evaluándolas tanto como material de recubrimiento de separadores en baterías Li-S como material activo catódico. En sus resultados, se demostró que los átomos de P introducidos en la red eran capaces de interactuar químicamente con los polisulfuros de litio, suprimiendo su migración hacia el ánodo y mejorando significativamente la retención de capacidad de las celdas. No obstante, este material no fue investigado previamente en el contexto de la protección directa de ánodos de litio metálico en celdas Li-S. La inclusión de fósforo resulta particularmente prometedora, ya que los aditivos basados en este elemento tienden a descomponerse durante el ciclo electroquímico formando compuestos inorgánicos ricos en P, O y F, tales como Li₃PO₄ y Li_xPF_y. Estas especies poseen una elevada conductividad iónica y contribuyen a generar SEIs más estables y mecánicamente reforzadas [14].

En el presente capítulo, se propone la síntesis de nanoláminas de CNP inspiradas en el trabajo de Do et al.[13], utilizando un método *top-down* sencillo basado en *drop-casting*, con el propósito de obtener recubrimientos protectores artificiales sobre ánodos de litio metálico. Dichos ánodos modificados fueron evaluados mediante ensayos electroquímicos en celdas simétricas Li/Li, bajo regímenes controlados de depósito/extracción, a fin de determinar su estabilidad y eficiencia en la supresión de dendritas. Paralelamente, la composición química y la naturaleza de las especies presentes en la SEI fueron caracterizadas mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Finalmente, se ensamblaron celdas Li-S empleando estos ánodos

modificados, cuya respuesta electroquímica fue evaluada mediante ensayos de ciclabilidad y ciclos potenciostáticos, con el fin de establecer el impacto integral del dopaje con P en el desempeño de las baterías de litio metálico.

3.2 Formación y Caracterización de Redes Supramoleculares con Estructuras Bidimensionales de Nitruro de Carbono

3.2.1 Síntesis y Purificación

El polvo de CN y CNP se sintetizó mediante la calcinación térmica de urea, promoviendo el mecanismo de reacción ilustrado en la Figura 3.1. Para ello, el precursor se colocó en un crisol de cerámica cubierto con papel de aluminio y se sometió a tratamiento térmico en un horno bajo atmósfera de aire, a 550 °C durante 2 h, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C /min. Para la obtención del CNP, la urea se mezcló previamente con polvo de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3$, empleado como fuente de fósforo dopante, en una proporción urea/fosfato de 22:11.8. Esta relación corresponde a un contenido de dopado del 22,5 % en cantidad de P, valor previamente optimizado por Do et al.[13] para maximizar el rendimiento electroquímico en celdas Li-S. Tras la calcinación, el producto obtenido presentó un color amarillo en el caso del CN y blanco en el del CNP, conformando aglomerados que fueron posteriormente pulverizados en un mortero de ágata.

Los polvos resultantes se sometieron a sonicación y a un procedimiento de lavado sucesivo (10 ciclos con agua desionizada seguidos de lavados con etanol), con el fin de eliminar reactivos residuales. Posteriormente, se secaron en una estufa de vacío a 80 °C durante 24 h. Una vez secos, los polvos se redispersaron en tubos Falcon con 10 mL de isopropanol y se sonicaron nuevamente durante 30 min. A continuación, las suspensiones fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 30 min, lo que permitió la exfoliación de las partículas. Finalmente, se retiró el sobrenadante y los sólidos obtenidos se secaron, produciéndose los polvos exfoliados empleados en la caracterización fisicoquímica.

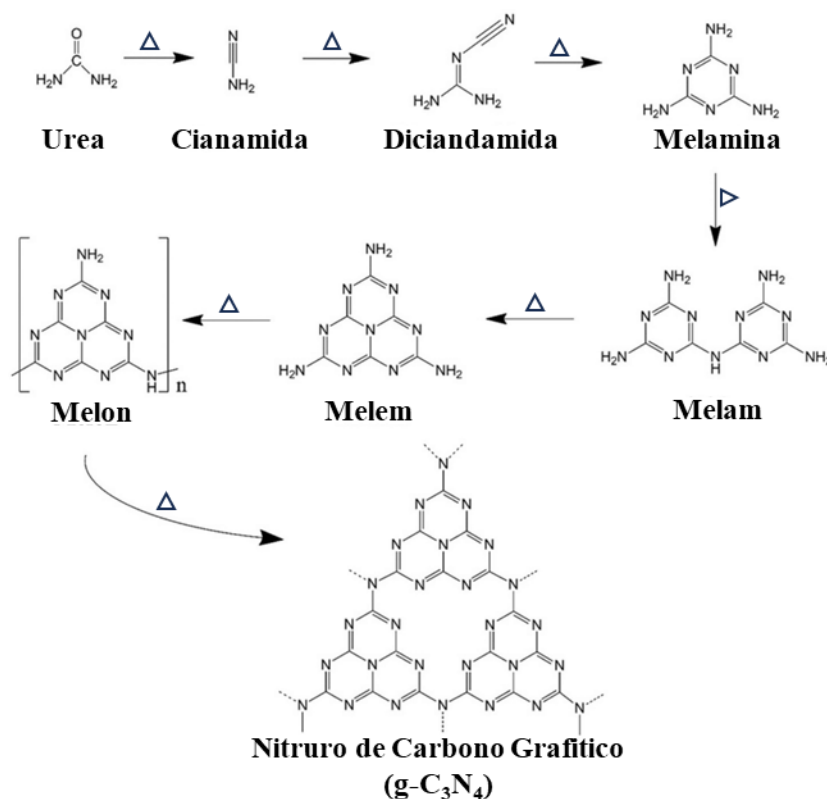


Figura 3.1: Mecanismo de reacción para la formación de g-C₃N₄ (CN) a partir de urea[15]

3.2.2 Caracterización Fisicoquímica de las Estructuras Bidimensionales

3.2.2.1 XPS

La composición elemental y el entorno químico de los polvos exfoliados de CN y CNP se evaluaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), con el objetivo de determinar la composición química de las muestras sintetizadas y verificar la efectividad del método de síntesis. Para las mediciones, ambos polvos se dispersaron en tetrahidrofurano (THF) y se depositaron por *drop-casting* sobre obleas de silicio cristalino, que actuaron como sustratos conductores y de soporte. Los espectros de alta resolución correspondientes a C1s, N1s y P2p, junto con sus ajustes deconvolucionados,

se presentan en la Figura 3.2, mientras que la Tabla 3.1 resume las composiciones relativas de las diferentes especies químicas. En los ajustes se estableció un límite superior de 2,5 eV para el ancho completo a media altura (FWHM), debido a que la baja conductividad de los polvos provocó un ensanchamiento anómalo de los picos, incluso utilizando un compensador de carga.

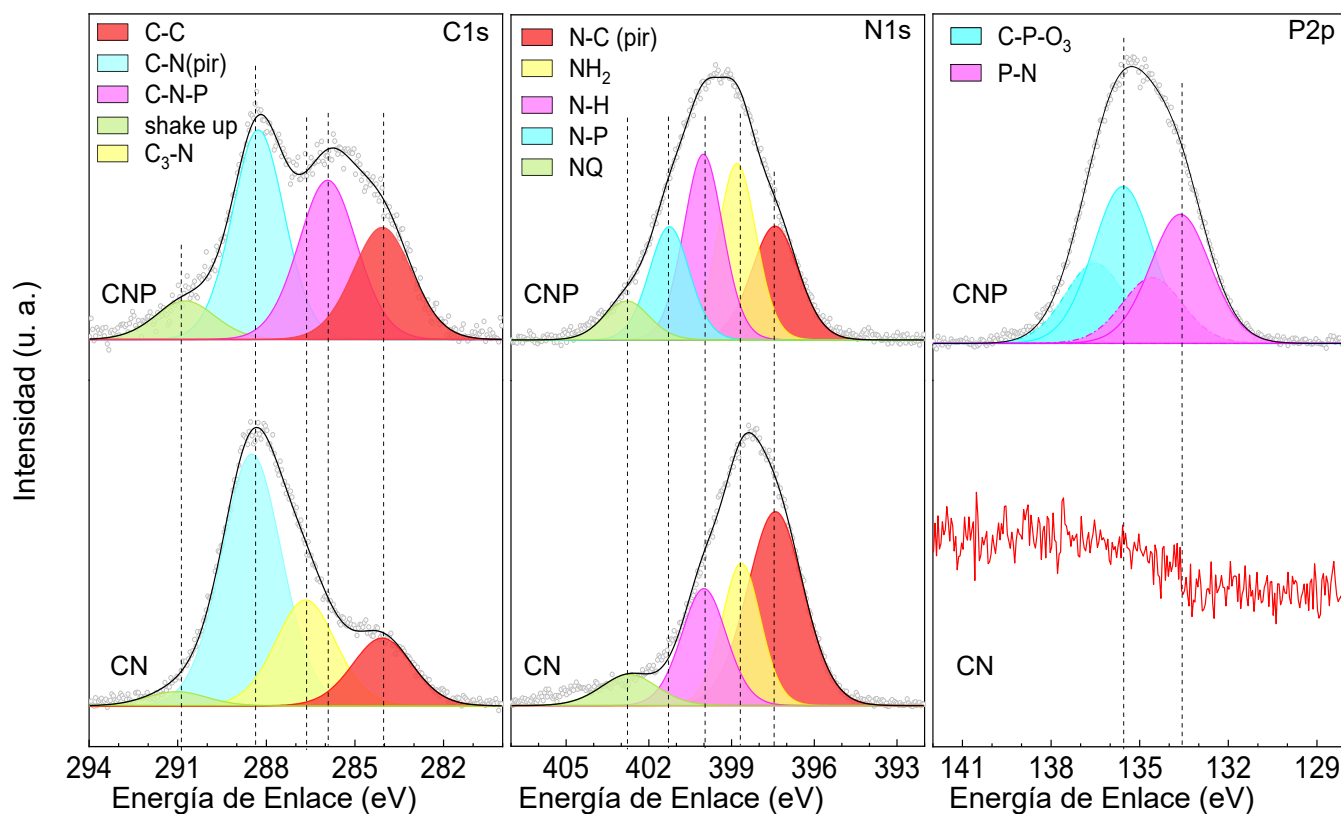


Figura 3.2: Espectros XPS de C1s, N1s y P2p de los polvos de CN y CNP sintetizados

En el espectro de N1s del CNP se identificaron cinco contribuciones diferenciadas, mientras que en el CN se observaron únicamente cuatro. El pico a 397,1 eV, presente en ambas muestras, corresponde al nitrógeno piridínico en anillos de triazina hexagonal, confirmando la presencia de la estructura bidimensional basada en unidades de melem. Los picos comunes en 398,5 eV, 399,7 eV y 402,5 eV se asignan a especies C₂-N-H,

C–N–H₂ y nitrógeno cuaternario, respectivamente, los cuales suelen asociarse a defectos estructurales generados durante la condensación incompleta del melem y a regiones de borde en las láminas de g-C₃N₄ [16], [17]. En el caso del CNP, aparece un pico adicional en 400,9 eV, atribuido al enlace N–P, lo que confirma la incorporación de fósforo en la red, sustituyendo parcialmente a los átomos de carbono.

El análisis de los espectros C 1s mostró en ambas muestras señales a 284,0 eV y 288,4 eV, correspondientes a enlaces C–C (carbono grafitico o adventicio) y C–N piridínico, respectivamente. No obstante, en el CNP se observa una atenuación relativa del pico de C–N piridínico (288,4 eV) en comparación con el CN, fenómeno esperado dado que la inserción de fósforo interrumpe la aromaticidad y modifica la densidad electrónica de la red. Esta alteración estructural se refleja además en la aparición de un nuevo pico a 285,9 eV, asociado a un enlace C–N–P no piridínico, característico de la interacción entre carbono, nitrógeno y fósforo en entornos no aromáticos.

Tabla 3.1: Energía de enlace y composición química de los polvos de CNP y CN.

Elemento	Pico	BE (eV)	CNP		CN	
			% Atómico	FWMH	% Atómico	FWMH
C1s	C-C	284	9,2	2,5	7,6	2,5
	C-N-P	285,9	12,9	2,4		
	C ₃ -N	286,7			11,8	2,5
	C-N (pir)	288,4	15,2	2,1	28,1	2,5
	Shake-up	290,9		2,5		2,5
	% Total		37,3		47,5	
N1s	N-C (pir)	397,4	7,7	2	24,4	2,5
	C-NH ₂	398,5	10,1	1,7	12,5	1,7
	C ₂ -NH	399,7	8,4	1,6	11,7	2
	N-P	400,8	8,4	1,9		
	NQ	402,5	2,4	2	3,9	2,5
	% Total		37		52,5	
P2p	P-N	133,5	11,5	2,5		
	P-O ₃	135,5	14,2	2,5		
	% Total		25,7			

En cuanto al espectro P2p del CNP, se identificaron dos pares de dobletes centrados en 133,3 eV y 135,3 eV, asignados a enlaces P–N y C–O–PO₃, respectivamente. La detección de enlaces P–N, junto con la ausencia de señales atribuibles a enlaces P–C, refuerza la conclusión de que el fósforo se incorpora principalmente sustituyendo átomos de carbono en la red de melem, en lugar de ocupar posiciones intersticiales o formar enlaces directos con carbono.

El análisis cuantitativo de las composiciones atómicas obtenidas a partir de los ajustes de XPS constituye una herramienta crítica para evaluar la calidad de la síntesis. En el caso del g-C₃N₄ ideal, la relación estequiométrica N/C teórica es 4:3, equivalente a un 57,1 % de N y un 42,9 % de C. Para el CN sintetizado en este trabajo, se obtuvo una composición de 52,5 % de N y 47,5 % de C, valores que concuerdan razonablemente con los teóricos, lo cual confirma la fidelidad del proceso de síntesis. En el caso del CNP, el contenido total de fósforo alcanzó un 25,7 %, cercano al valor teórico de 22,5 % reportado previamente por Do et al.[13].

Sin embargo, es importante destacar que este valor global no refleja de manera directa el nivel de dopado efectivo en la red bidimensional, ya que únicamente el 11,5 % corresponde a fósforo enlazado como P–N, mientras que el 14,2 % restante se encuentra asociado a especies de fosfatos residuales. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Do et al.[13], quienes observaron en sus espectros XPS contribuciones similares, aunque sin descontar explícitamente la fracción asociada a fosfatos, lo que conduce a una sobreestimación del nivel de dopado efectivo. Para corregir este efecto, en el presente trabajo se descontó el 14,2 % correspondiente a fosfatos residuales y se normalizó la composición con respecto al 85,8 % restante de la señal. A partir de este tratamiento, se obtuvo un contenido de 9,79 % (a partir de N 1s) y 13,40 % (a partir de P 2p) de nitrógeno enlazado con fósforo. El promedio de ambos valores permite estimar un dopaje efectivo de aproximadamente 11,5 % de fósforo en la red bidimensional de melem, cifra que refleja de manera más realista la eficacia del proceso de incorporación de fósforo en g-C₃N₄.

3.2.2.2 FTIR, SEM, y DRX

Con el fin de corroborar los productos de la síntesis, la caracterización por XPS de los materiales obtenidos se complementó con análisis adicionales mediante FTIR, SEM y XRD que se presentan en la Figura 3.3.

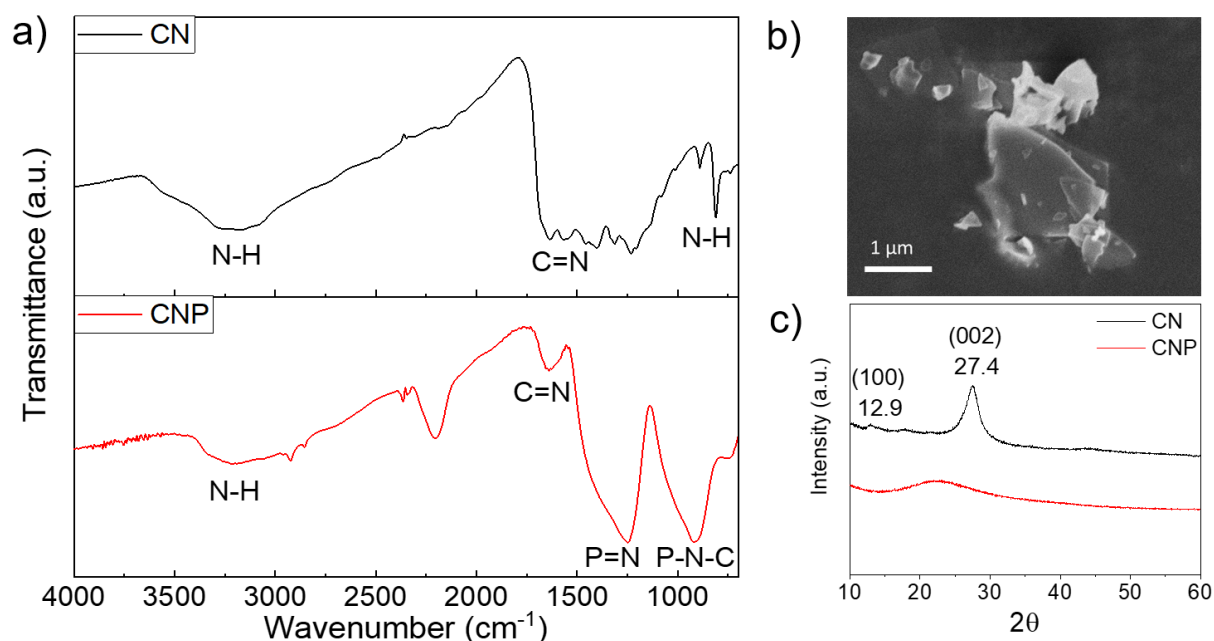


Figura 3.3: a) Espectros FTIR de los polvos sintetizados de CN (línea negra) y CNP (línea roja). b) Imagen SEM de una lámina de CNP. c) Patrón de difracción de rayos X (XRD) de CN (línea negra) y CNP (línea roja).

En los espectros FTIR de CN y CNP (Figura 3.2a) se observa que la muestra de CN presenta bandas características en las regiones 3100–3500 cm⁻¹, 1200–1700 cm⁻¹ y a 813 cm⁻¹, las cuales se asignan, respectivamente, a los modos de estiramiento N–H asociados a la condensación incompleta de grupos amino, al estiramiento de enlaces C=N de carácter piridínico y al modo de deformación fuera del plano de N–H. En el caso del CNP, se mantienen las bandas de N–H (3100–3500 cm⁻¹) y C=N (1200–1700 cm⁻¹); sin embargo, la banda de C=N aparece atenuada, lo que sugiere una disminución de los

grupos aromáticos C=N debido a la incorporación de P en la red bidimensional. Adicionalmente, se observan nuevas señales en las regiones $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ y $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los modos de estiramiento de los enlaces P=N y C–N–P, confirmando la formación de enlaces P–N en la estructura[18].

La síntesis y exfoliación de los materiales requirió múltiples etapas de sonicación, las cuales permitieron una dispersión efectiva de las láminas de CN y CNP, aunque con una reducción del tamaño de partícula. Este hecho concuerda con las observaciones realizadas por XPS, donde se detectó una alta proporción de estructuras de borde, lo que sugiere partículas de menor tamaño o una condensación incompleta de la red. Para verificarlo, se empleó microscopía SEM. La Figura 3.3b muestra una imagen SEM de una nanolámina exfoliada de CNP depositada sobre una superficie de grafeno, donde se aprecia una cobertura homogénea con mínima aglomeración y tamaños de partícula comprendidos entre 100 y 1000 nm de diámetro. Estos resultados confirman que los picos detectados en XPS corresponden a bordes estructurales y, a la vez, evidencian una síntesis satisfactoria del material.

Finalmente, la incorporación de P a la red bidimensional se corroboró mediante DRX. El CN presenta una cristalinidad característica, cuyos picos principales aparecen en $2\theta = 27,4^\circ$ y $12,7^\circ$ [15]. La incorporación de P en la red de melem induce una disrupción de la cristalinidad, por lo que una síntesis defectuosa de CNP mostraría la superposición de los picos de CN con los de los precursores. El patrón de difracción de la muestra de CNP (línea roja en la Figura 3.3c) muestra la ausencia de los picos característicos del CN, lo que confirma que la inserción de fósforo distorsiona la red cristalina, generando un material predominantemente amorfo, consistente con lo esperado para el nitruro de carbono dopado con fósforo.

3.3 Modificación de Ánodos de Litio y Cobre con CN y CNP y Armado de la Celda Electroquímica.

3.3.1 Modificación de Ánodos mediante Drop-Casting

El polvo exfoliado de CN o CNP se redispersó en tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 1 mg/mL dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón, con el fin de evitar la contaminación de los electrodos por oxígeno o humedad. La dispersión obtenida se transfirió a un tubo Eppendorf, el cual se selló con teflón para retirarlo de la caja y se ultrasonizó durante 15 min para obtener una dispersión homogénea como se muestra en la Figura 3.4. Posteriormente, el tubo se reintrodujo en la caja de guantes.

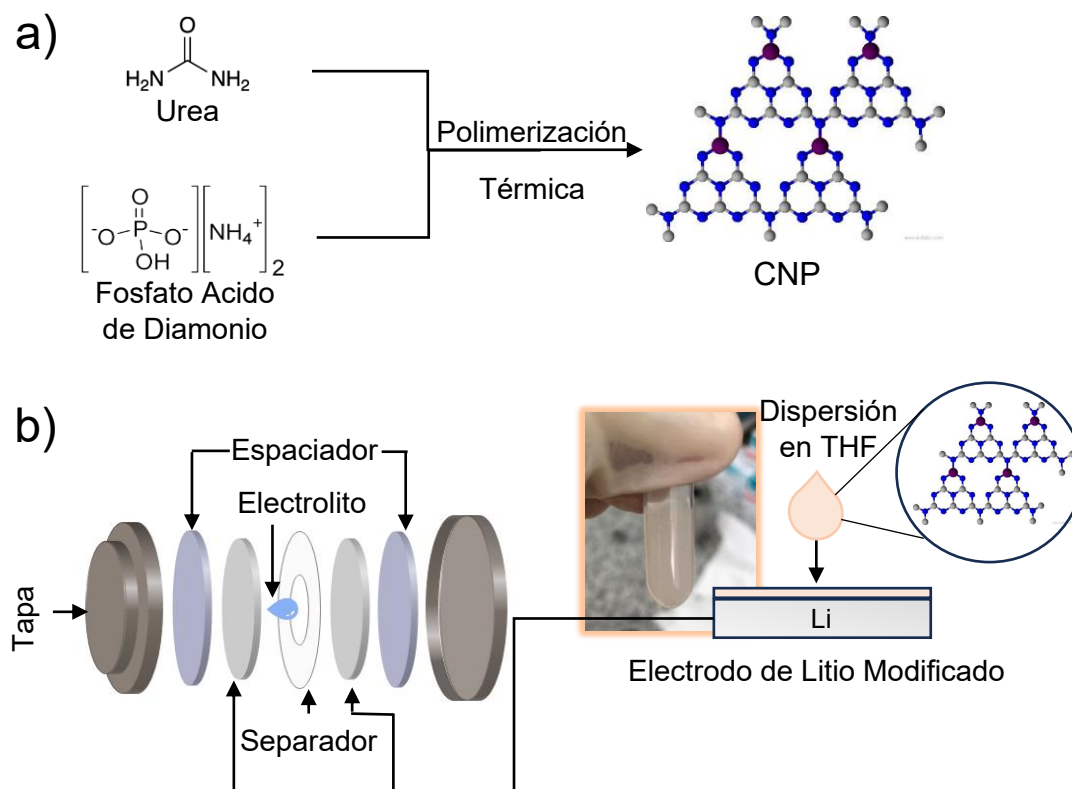


Figura 3.4: a) Esquema de la síntesis de CNP (donde átomos de C, N y P se denotan en gris, azul, y rojo respectivamente) y b) fabricación de las celdas tipo moneda simétricas Li/Li modificadas.

Con ayuda de una micropipeta, se depositaron gotas de la dispersión sobre electrodos circulares de 12 mm de diámetro (ya fueran de litio o de cobre, según la aplicación). El solvente se dejó evaporar dentro de la atmósfera inerte de argón, obteniéndose una película delgada de CN o CNP firmemente adherida a la superficie de los electrodos, como se muestra en la Figura 3.4.

3.3.2 Fabricación de Celdas Moneda Li/Li Simétricas, Li-Cu, y Li-S

Todas las celdas se ensamblaron en configuración tipo moneda CR2032, utilizando como electrolito una disolución de 1 M LiTFSI (bis[trifluorometano]sulfonimida de litio) en DOL/DME (dimetil éter/dioxolano) 1:1 v/v, un separador Celgard 2320 y electrodos circulares de 12 mm de diámetro (Figura 3.4).

En las celdas simétricas con litio metálico o litio recubierto con CN/CNP se emplearon 40 μL de electrolito y un separador prensado de 8 mm de diámetro, con el objetivo de minimizar posibles efectos de borde e inhomogeneidades en las superficies modificadas durante el ciclado potencioestático. En las configuraciones Li–Li con electrodos modificados, tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo correspondieron a electrodos recubiertos. Por otro lado, las celdas Li–Cu se ensamblaron con 90 μL de electrolito, empleando únicamente el electrodo de cobre modificado frente a un contraelectrodo de litio metálico puro.

Los cátodos para celdas Li–S se prepararon mezclando 90 % en peso de un compuesto azufre/Super P® (7:3) con 10 % en peso de PVDF en NMP, hasta obtener una suspensión homogénea. Esta mezcla se recubrió sobre láminas de aluminio mediante la técnica de *doctor blade* y se secó durante la noche a 80 °C. Posteriormente, se cortaron discos de 12 mm de diámetro, con una carga másica de azufre de 1 mg/cm^2 . En las celdas Li–S, se utilizó un volumen de 20 μL de electrolito por cada mg de azufre activo en el cátodo, manteniendo como separador Celgard 2320 y como ánodo litio metálico o litio modificado con CNP.

3.4 Estudios Electroquímicos de Ánodos Modificados con CN y CNP

3.4.1 Ciclos de Carga/Descarga de Celdas Li/Li Simétricas

Con el objetivo de caracterizar de manera integral los efectos del recubrimiento de electrodos con CNP sobre la formación, evolución y estabilidad de la SEI, se llevó a cabo en primera instancia una etapa de optimización de los parámetros tanto de la celda electroquímica como de los propios electrodos. Este paso resultó esencial para

establecer condiciones de operación reproducibles y representativas, evitando así que las limitaciones experimentales externas enmascaren los fenómenos asociados a la modificación superficial.

Entre los factores de mayor relevancia se identificó la cantidad de material depositado sobre la superficie de litio metálico como un parámetro crítico en la modulación del comportamiento interfacial[19]. Una carga excesiva de recubrimiento da lugar a una película demasiado gruesa, lo que genera un incremento sustancial en la resistencia interfacial y la impedancia de transferencia de carga, dificultando el transporte de iones Li^+ a través de la capa protectora. En consecuencia, se observaría una ralentización de la cinética de deposición/extracción, así como pérdidas de eficiencia energética asociadas a la polarización adicional. En el extremo opuesto, una deposición insuficiente provocaría la formación de recubrimientos discontinuos y demasiado delgados, incapaces de garantizar una cobertura efectiva. Esta situación dejaría expuestas áreas significativas de litio metálico desprotegido, lo que facilita procesos de nucleación heterogénea y promueve el crecimiento dendrítico, comprometiendo la estabilidad de la celda.

Con el propósito de evaluar de manera sistemática la influencia de la concentración superficial de CNP, se ensayaron tres volúmenes de deposición controlada (10 μL , 20 μL y 40 μL) de una dispersión coloidal de CNP en tetrahidrofurano (THF, 1 mg/mL). Estas condiciones dieron lugar a electrodos designados como CNP 0,5X, CNP 1X y CNP 2X, respectivamente. Posteriormente, cada una de estas configuraciones fue contrastada con un electrodo de referencia de litio metálico sin modificar, utilizando una celda simétrica Li/Li. Este diseño experimental permitió comparar el desempeño electroquímico y determinar la cantidad óptima de recubrimiento que asegure un balance adecuado entre conductividad iónica, integridad mecánica del recubrimiento y estabilidad de la SEI.

La Figura 3.5 muestra los perfiles de voltaje-tiempo registrados durante el ciclado potencioestático de deposición/extracción de litio a una densidad de corriente de 1 mA/cm² y una capacidad específica de 1 mAh/cm². En los primeros ciclos, todos los electrodos

modificados con CNP presentaron sobrepotenciales ligeramente superiores respecto a la celda control, lo cual se atribuye a la presencia de una resistencia inicial adicional asociada al transporte iónico a través del recubrimiento. Entre estos, el electrodo CNP 1X exhibió los valores más bajos, lo que indica una mayor uniformidad en la interfaz de contacto y una menor impedancia de transferencia de carga. Con el avance del ciclado, la celda control experimentó un incremento significativo del sobrepotencial, reflejo de la formación de litio muerto y de una SEI inestable, mientras que las celdas modificadas mantuvieron un comportamiento más estable.

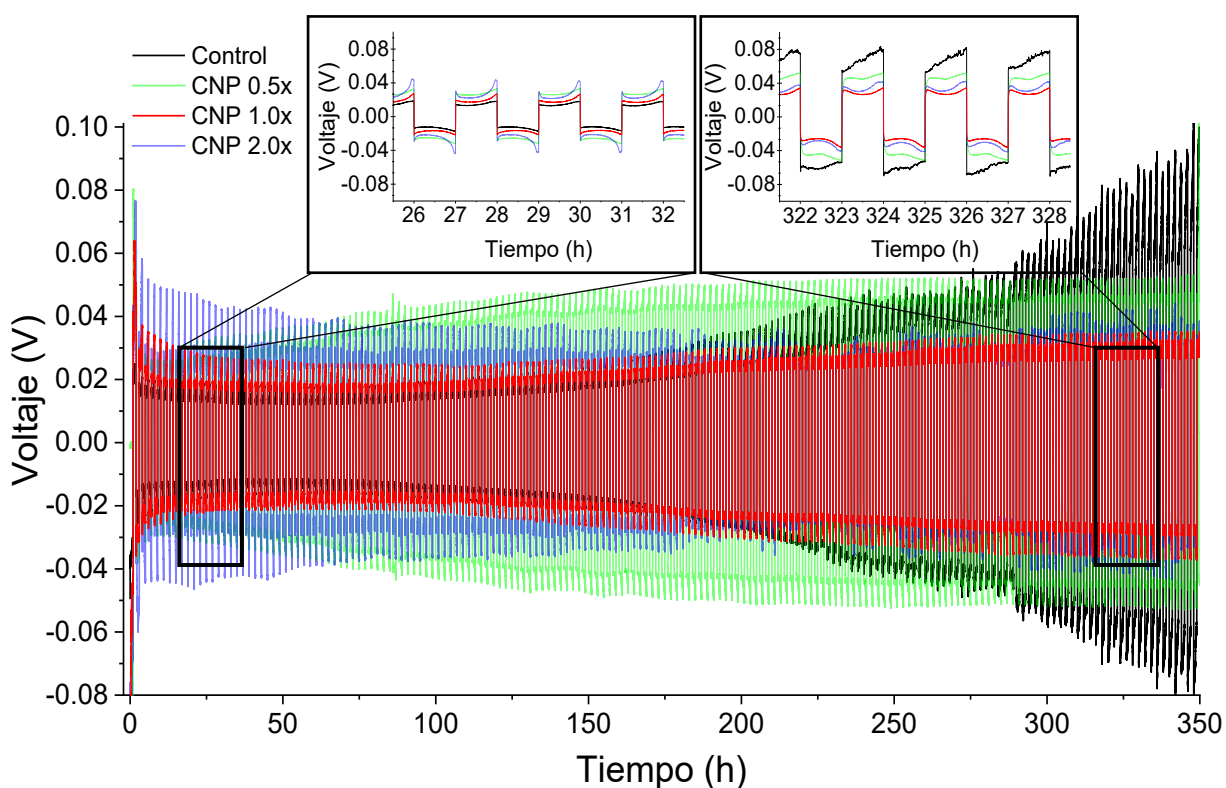


Figura 3.5: Perfiles de voltaje vs tiempo del proceso de litación/delitación de litio en ánodos de litio no modificados (control) y modificados con 10 (0.5X), 20 (1.0X) y 40 (2.0X) μL de una dispersión de CNP a 1 mg/mL, a una densidad de corriente de 1 mA/cm² y una capacidad de 1 mAh/cm² (1M LiTFSI en DOL/DME 1:1 v/v).

Cabe destacar que, después de 325 ciclos, los perfiles de potencial de los electrodos recubiertos con CNP mostraron un doble pico característico del depósito de litio sobre una superficie fresca. En contraste, el perfil de la celda control adoptó una forma de arco, típica de la formación de una capa de litio muerto en la superficie del electrodo. Durante los ciclos iniciales, se alcanza rápidamente un perfil de concentración cuasi-estacionario con diferencias mínimas a lo largo de la celda, por lo que el comportamiento de los picos de voltaje está gobernado principalmente por la cinética de reacción asociada a la morfología en evolución. Sin embargo, en etapas posteriores, la acumulación de litio muerto genera gradientes de concentración pronunciados, limitando el proceso por transporte de masa. Esto se manifiesta en trazas de voltaje arqueadas que, a medida que la capa de litio muerto crece, evolucionan hacia arcos y colas más marcados junto con un sobrepotencial cada vez mayor[20]. La mejora observada en los electrodos modificados se atribuye a la distribución homogénea de átomos de nitrógeno piridínico en la red de CNP, los cuales actúan como centros activos reguladores de la nucleación y crecimiento del litio metálico, suprimen la formación dendrítica y estabilizan la SEI[11].

Asimismo, el electrodo CNP 1X mostró un mejor desempeño global que CNP 0.5X y CNP 2X, reflejado en menores sobrepotenciales y una mayor estabilidad de ciclado. Este comportamiento puede explicarse por un compromiso óptimo entre espesor de recubrimiento y cobertura superficial: en CNP 2X, la formación de una SEI más gruesa incrementa la resistencia difusiva de Li^+ , mientras que en CNP 0.5X la sobredilución del recubrimiento da lugar a zonas descubiertas de litio expuesto. En cambio, CNP 1X mantuvo un sobrepotencial bajo y estable en torno a ~ 40 mV durante el ciclado prolongado, confirmando que esta concentración resulta la más adecuada para garantizar una protección eficaz. En consecuencia, esta concentración se adoptó como condición estándar para la modificación superficial de los electrodos en los experimentos posteriores.

Con la concentración de CNP optimizada, se evaluó el impacto de la densidad de corriente y la capacidad superficial de la celda en su estabilidad electroquímica. Para ello, se sometieron electrodos CNP 1X a ciclado potencioestático de 3 y 6 mA/cm^2 ,

manteniendo una capacidad de 1 mAh/cm² (Figuras 3.6a y 3.6b, respectivamente). A 3 mA/cm², la celda recubierta mostró un perfil de ciclado altamente estable, con bajos sobrepotenciales y sin evidencia de fluctuaciones abruptas ni cortocircuitos. En cambio,

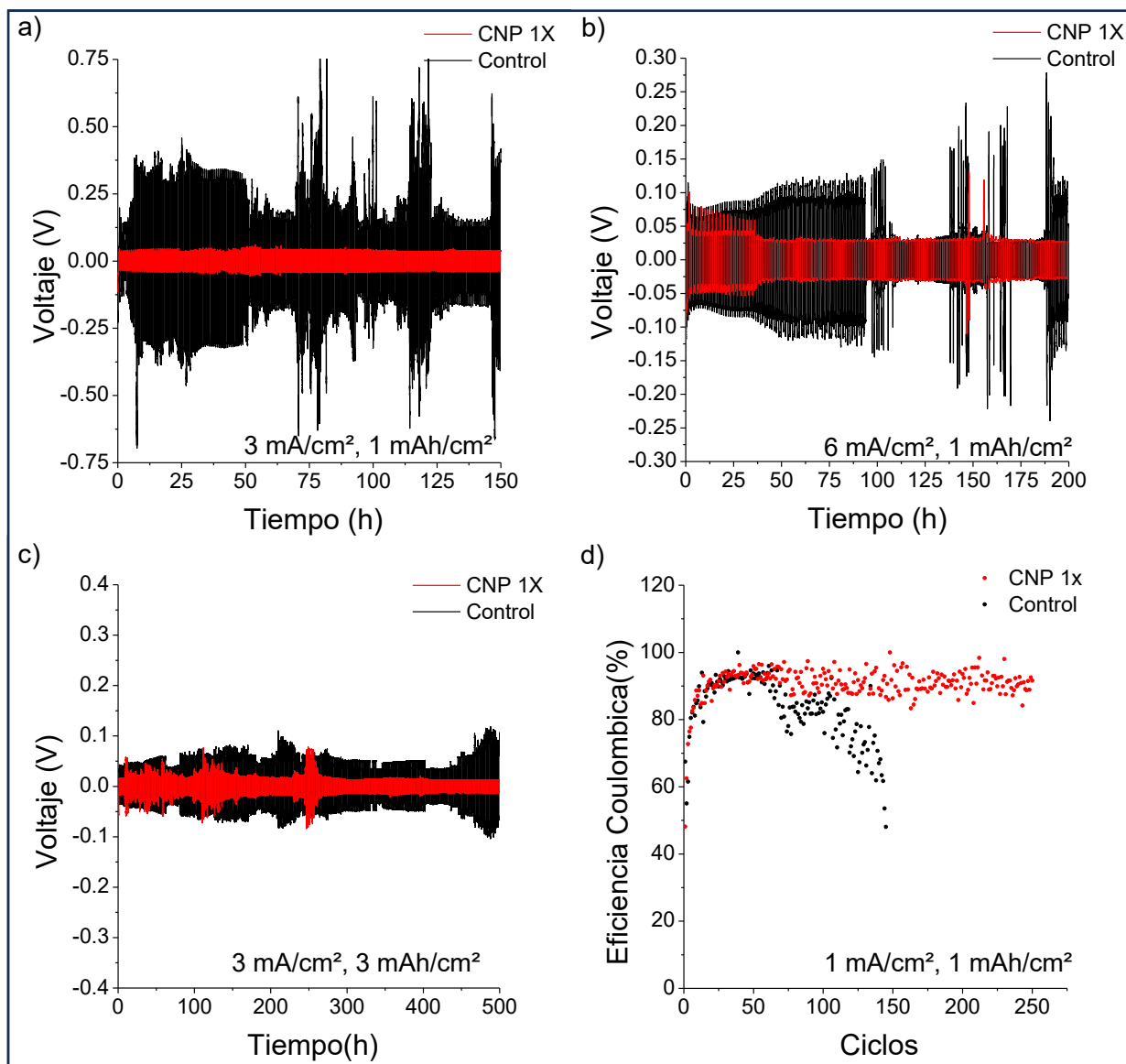


Figura 3.6: Perfiles de voltaje vs tiempo del proceso de carga/descarga de celdas simétricas Li/Li con y sin ánodos CNP1X ciclados a a) 3 mA/cm², 1 mAh/cm², b) 6 mA/cm², 1 mAh/cm² y c) 3 mA/cm², 3 mAh/cm². d) Eficiencia coulombica de celdas asimétricas Li/Cu con y sin ánodos CNP1X ciclados a 1 mA/cm², 1 mAh/cm²

a 6 mA/cm^2 , si bien los sobrepotenciales se mantuvieron relativamente bajos, se registraron picos bruscos de voltaje atribuibles a reacciones parasitarias secundarias, que deterioraron la ciclabilidad de la celda. De este modo, se estableció que la densidad de corriente óptima para este sistema es de 3 mA/cm^2 . Posteriormente, se intentó incrementar la capacidad de trabajo a 3 mAh/cm^2 manteniendo dicha densidad de corriente (Figura 3.6c). Sin embargo, también en este caso se detectaron picos irregulares de voltaje, lo que indicó que la capacidad óptima para este sistema corresponde a 1 mAh/cm^2 .

Adicionalmente, se construyó una celda asimétrica Li–Cu para determinar la eficiencia coulombica del proceso de deposición/extracción en ánodos protegidos con CNP. Para ello, un electrodo de cobre modificado con CNP 1X se sometió a ciclado galvanostático a 1 mA/cm^2 y 1 mAh/cm^2 . Los resultados (Figura 3.6d) muestran que, durante los primeros ciclos, tanto el electrodo control como el Cu–CNP 1X presentaron eficiencias coulombicas iniciales bajas, en torno al 60%, asociadas a la pérdida de especies de litio consumidas en la formación inicial de la SEI. No obstante, en el ánodo modificado la eficiencia se incrementó gradualmente hasta estabilizarse alrededor del 90%, lo que refleja una elevada reversibilidad de los procesos de deposición/extracción de litio. En contraste, el ánodo sin recubrimiento mostró una rápida disminución de la eficiencia, alcanzando cortocircuito tras aproximadamente 150 ciclos, lo que evidencia la ocurrencia de procesos irreversibles y la acumulación de litio muerto.

Con el fin de evaluar específicamente el impacto del dopaje con fósforo en la red de CN sobre el rendimiento de las celdas, se realizaron ensayos comparativos de carga y descarga a corriente constante entre un electrodo CNP 1X y un electrodo CN 1X sin dopar. Asimismo, se incluyó un tercer sistema, constituido por un electrodo CN 1X combinado con un electrolito modificado mediante la adición de fosfato ácido de diamonio (10% P/P). De esta manera, se buscó discernir si la mejora en el desempeño electroquímico era atribuible a la incorporación estructural de fósforo en la red bidimensional o si bastaba un simple aporte exógeno de especies fosforadas en el electrolito.

La Figura 3.7 presenta los perfiles de voltaje-tiempo correspondientes al ciclado de deposición/extracción de litio a 3 mA/cm^2 y 1 mAh/cm^2 . Durante los ciclos a 10–13h de ciclado (recuadro superior de la Figura 3.7), todos los electrodos modificados mostraron comportamientos similares, con bajos sobrepotenciales y buena estabilidad. En contraste, el litio sin recubrimiento presentó desde los primeros ciclos una histéresis de $\sim 250 \text{ mV}$, muy superior a la observada en los electrodos modificados: CNP 1X ($\sim 40 \text{ mV}$), CN 1x ($\sim 50 \text{ mV}$) y CN+P ($\sim 55 \text{ mV}$). Estos resultados demuestran que la SEI generada en presencia del recubrimiento CNP 1X promueve un transporte más eficiente de Li^+ y una cinética interfacial más favorable.

Tras un ciclado prolongado de 85–88 h (recuadro inferior de la Figura 3.7), el sobrepotencial del CN 1X aumentó significativamente, mientras que el CNP 1X se mantuvo estable en torno a 40 mV . Después de 95 h, la histéresis de voltaje se incrementó hasta $0,2 \text{ V}$ en el CN 1X y $0,3 \text{ V}$ en el litio sin modificar, como consecuencia del depósito heterogéneo de litio, que favorece la formación de dendritas y litio muerto, junto con una SEI inestable que se rompe y regenera continuamente, elevando el sobrepotencial y acelerando el consumo de electrolito. En el caso del CN+P, el electrodo logró mantener un sobrepotencial estable durante todo el ciclado, lo que indica que las especies inorgánicas de fósforo formadas en los primeros ciclos contribuyeron efectivamente a la estabilidad de la SEI. No obstante, sus valores de sobrepotencial fueron superiores a los de CNP 1X, lo que demuestra que la incorporación de P en la red bidimensional no solo promueve la formación de especies fosforadas en la SEI, sino que también otorga una mayor capacidad para regular el transporte de Li^+ y suprime con mayor eficacia el crecimiento dendrítico. En consecuencia, la inclusión de P en la estructura de CN mejoró de manera notable la estabilidad de ciclado frente al CN 1X, especialmente bajo condiciones de alta densidad de corriente y durante más de 500 ciclos. Esto indica que el dopaje con fósforo en la red de CN constituye una estrategia más robusta y duradera frente a la simple aditivación del electrolito.

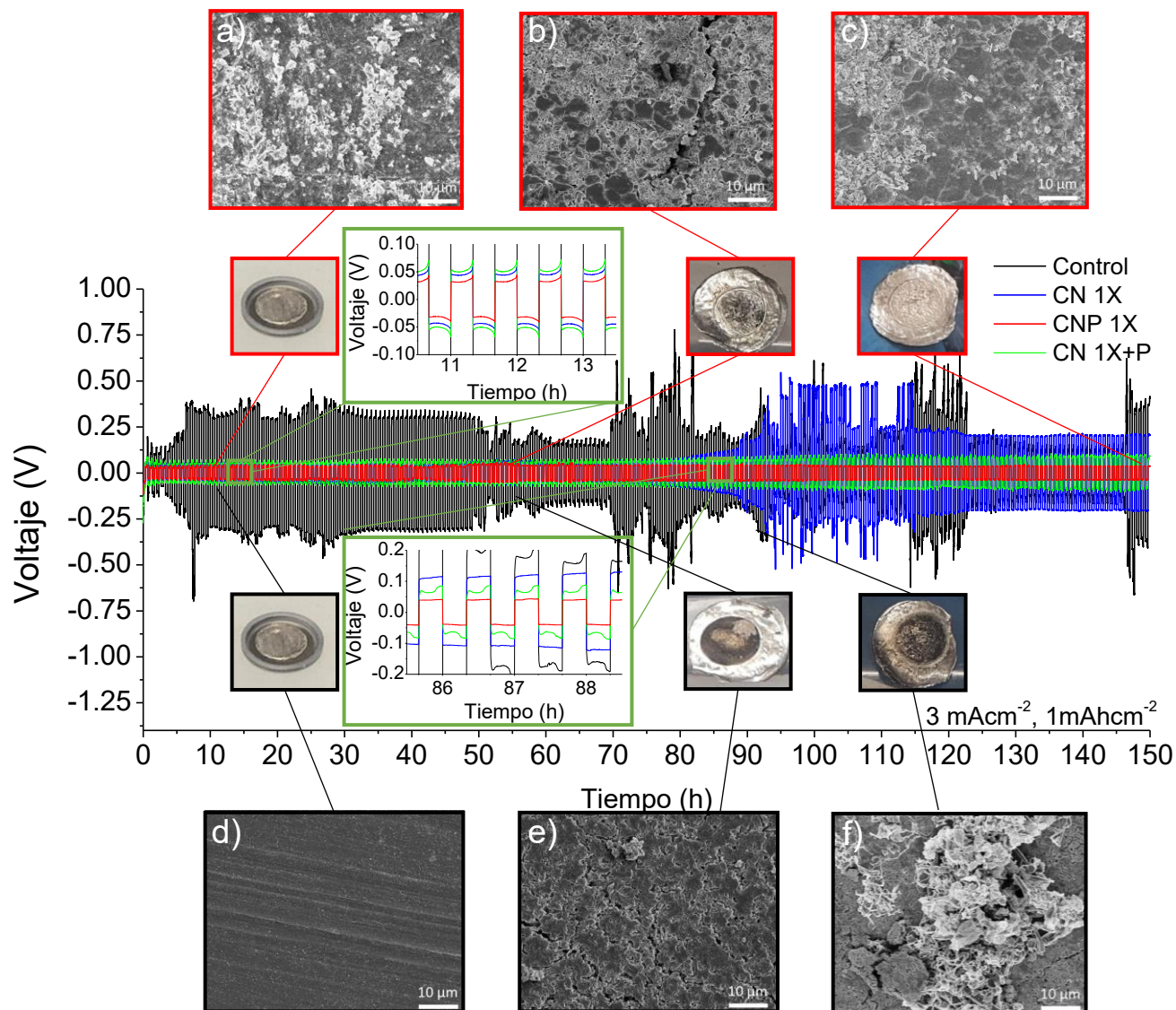


Figura 3.7: Perfiles de voltaje contra tiempo del proceso de depósito/extracción de litio en ánodos de litio no modificados (control – línea negra) y modificados con CNP 1X (línea roja), CN1X+P 10% P/P (línea verde) y CN 1X (línea azul), a 3 mA/cm^2 y 1 mAh/cm^2 .

Recuadros: Parte superior: Imágenes SEM de ánodos CNP 1X después de a) 0, b) 150 y c) 500 ciclos de depósito/extracción de litio a 3 mA/cm^2 y 1 mAh/cm^2 . Parte inferior: Imágenes SEM de ánodos de litio no modificados después de d) 0, e) 150 y f) 290 ciclos de depósito/extracción de litio a 3 mA/cm^2 y 1 mAh/cm^2 .

Las imágenes SEM (Fig. 3.7a–e) ilustran las diferencias morfológicas entre ánodos de litio sin modificar y recubiertos con CNP, antes y después del ciclado (0, 150 y 500 ciclos; hasta 290 ciclos en el caso del litio sin recubrimiento). Inicialmente (Fig. 3.7 a y d), el ánodo de litio metálico sin recubrimiento mostró una superficie lisa y uniforme, mientras que el recubierto con CNP exhibió una textura más rugosa, atribuible a la capa depositada. Tras 150 ciclos (Fig. 3.7b y e), ambos electrodos exhibieron grietas atribuibles al daño por ciclado, aunque en el ánodo sin modificar fueron más pronunciadas y acompañadas de la formación incipiente de dendritas. Además, el ánodo sin recubrimiento presentó una evidente coloración oscura y un relieve superficial erosionado, mientras que el recubierto con CNP 1X conservó un aspecto brillante característico y un relieve superficial mucho más tenue.

A medida que avanzó el ciclado, la degradación del litio sin recubrimiento se intensificó, con la aparición de grietas profundas y dendritas de gran tamaño (Figura 3.7f), lo que condujo a un cortocircuito prematuro después de 290 ciclos. En cambio, el ánodo CNP 1X mantuvo una superficie homogénea, con un grado de daño considerablemente menor, y completó exitosamente 500 ciclos. A simple vista, el litio sin protección mostró un deterioro severo, con pérdida sustancial de material hasta la base, mientras que el recubierto permaneció prácticamente intacto. La Figura 3.7f confirma la acumulación de dendritas y la morfología irregular asociada a la generación de litio muerto en el ánodo sin recubrimiento, lo que promueve la formación de nuevas capas de SEI inestables. En contraste, tras 500 ciclos, el ánodo CNP 1X conservó una superficie lisa y uniforme, sin signos evidentes de degradación (Figura 3.7c). Este resultado confirma que la SEI artificial inducida por el recubrimiento CNP no solo regula de manera eficiente el transporte de Li^+ , sino que también exhibe propiedades de autorreparación durante el ciclado, prolongando de manera significativa la vida útil de la celda.

3.5 XPS de la SEI de Celdas Simétricas Cicladas.

Para profundizar en el análisis de la SEI formada en estas celdas simétricas Li/Li después del ciclado galvanostático, se llevó a cabo una caracterización sistemática de la

composición química de los ánodos mediante XPS. Las Figuras 3.8–3.13 presentan los espectros de alta resolución correspondientes a las regiones C1s, O1s, F1s, N1s, Li1s, S2p y P2p, adquiridos para los ánodos CNP1X modificados y Li metálicos sin modificar (control) después de 150 y 500 ciclos (3 mA/cm^2 , 1 mAh/cm^2), antes y después de las etapas de decapado (*sputtering*). Dado que el ánodo control de Li no logró completar los 500 ciclos sin entrar en cortocircuito, los espectros para este tipo corresponden a 290 ciclos. El decapado se realizó usando un cañón de iones de argón, capaz de penetrar la muestra sin alterar su entorno químico. La tasa de decapado fue calibrada a aproximadamente 1 nm por segundo y se aplicaron dos etapas de decapado, una a 10s y otra a 30s sobre el mismo punto.

Los valores de energías de enlace y las composiciones atómicas relativas (%) de todos los picos obtenidos se resumen en la Tabla 3.2. Al analizar los espectros de C1s, O1s, F1s y S2p de ambos ánodos, se observa una composición elemental similar, con las mismas especies presentes en los cuatro electrodos. Esto sugiere que la SEI, tanto en el electrodo control como en el modificado, se forma mayoritariamente a partir de la descomposición reductiva del disolvente (DOL/DME) y de la sal LiTFSI.

En los espectros de C 1s (Figura 3.8) se identificaron seis señales principales a 282,6 eV, 284,4 eV, 286,2 eV, 288,4 eV, 289,4 eV y 292,5 eV, asignadas a los enlaces C–Li, C–C, C–O, C–O₃, C–SO_x y C–F₃, respectivamente[21]. Estos picos reflejan tanto la presencia del disolvente en estado original como los productos de su degradación. En particular, los picos a 284,4 eV y 286,2 eV corresponden a los enlaces C–C del tetrahidrofurano y C–O del dimetil éter, mientras que las señales a 292,5 eV (C–F₃) y 289,4 eV (C–SO_x) se atribuyen a productos de descomposición del LiTFSI en la interfase.

Estos resultados se corroboran con los espectros de O1s y F1s (Figuras 3.9 y 3.10), donde la señal a 533,1 eV confirma la presencia de enlaces C–O (provenientes del DME), mientras que en F1s se detectan dos componentes: uno a 688,8 eV asociado a especies orgánicas fluoradas y otro a 685,3 eV correspondiente a LiF, lo que confirma la formación de fluoruro de litio como producto principal de la degradación del LiTFSI. En el espectro de S2p se observa el pico a 167,2 eV, asignado a especies tipo sulfito del

LiTFSI, junto con señales de azufre reducido que evidencian la formación de sulfuros de litio (Li_2S , Li_2S_x) (Figura 3.11). De manera análoga, en N1s se detecta un pico a 400,0 eV correspondiente al nitrógeno del LiTFSI intacto, así como una señal a 398,1 eV atribuida a Li_3N , confirmando la reducción del nitrógeno (Figura 3.12). La descomposición del disolvente también origina la formación de carbonatos: el pico a 288,4 eV en C1s y la señal a 531,8 eV en O1s se asignan a carbonatos de litio (Li_2CO_3 , ROCO_2Li), típicamente asociados a la degradación de solventes en presencia de litio metálico.

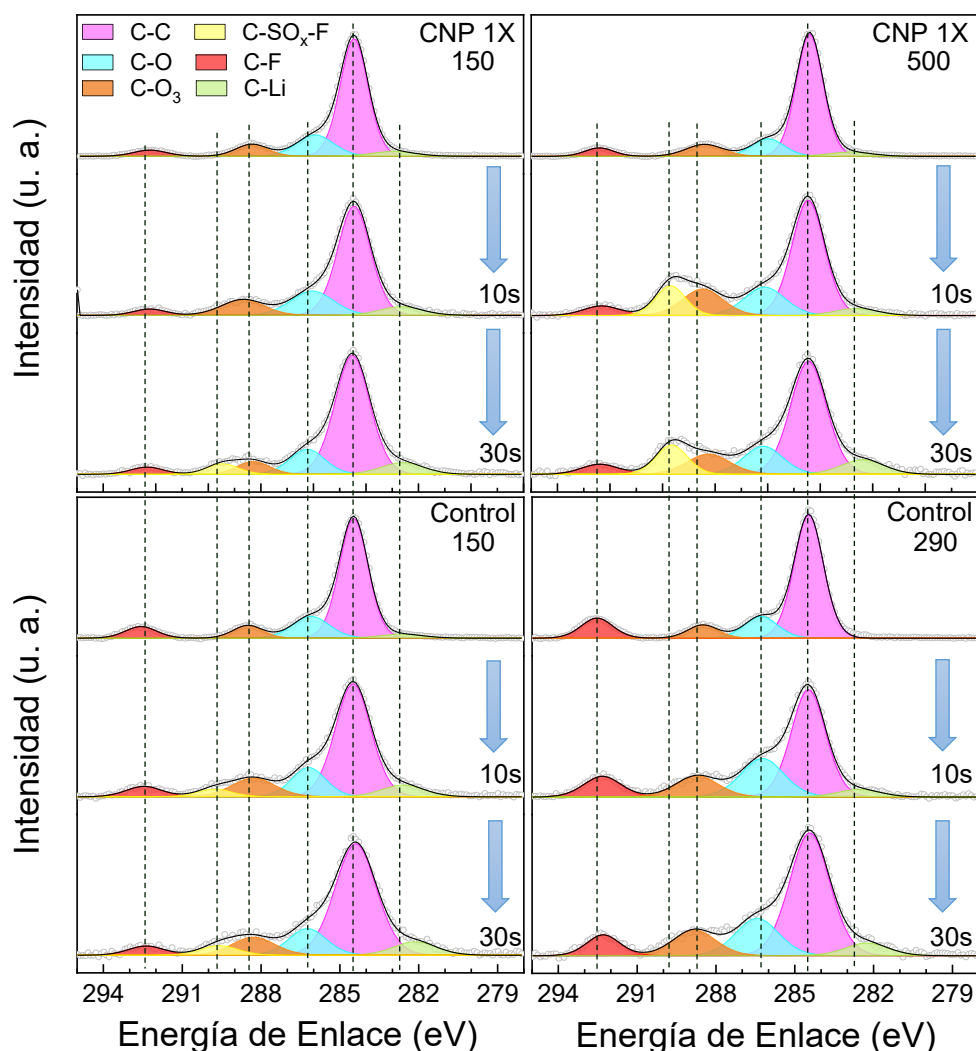


Figura 3.8: Espectros C1s del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150 (izquierda) y 500/290 (derecha) ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 3 mA/cm² y una capacidad de 1 mAh/cm².

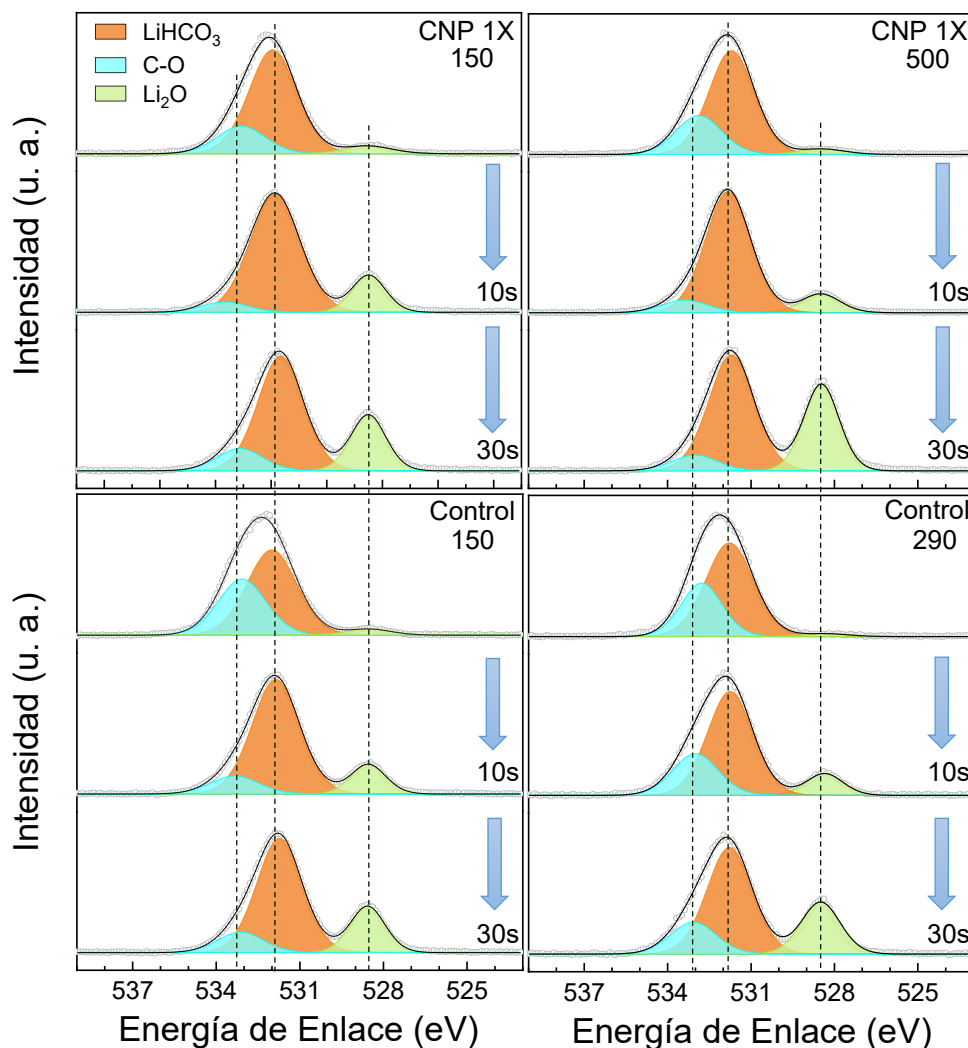


Figura 3.9: Espectros O1s del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150 (izquierda) y 500/290 (derecha) ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

Tras los perfiles de profundidad (10 s y 30 s de decapado), las especies químicas identificadas se mantuvieron constantes, aunque se observó una variación en las composiciones relativas. Concretamente, tras 10 s de decapado, el contenido relativo de especies derivadas del LiTFSI y del disolvente (DOL/DME) disminuyó de manera considerable, lo que sugiere la eliminación de residuos superficiales y solvente atrapado en la SEI.

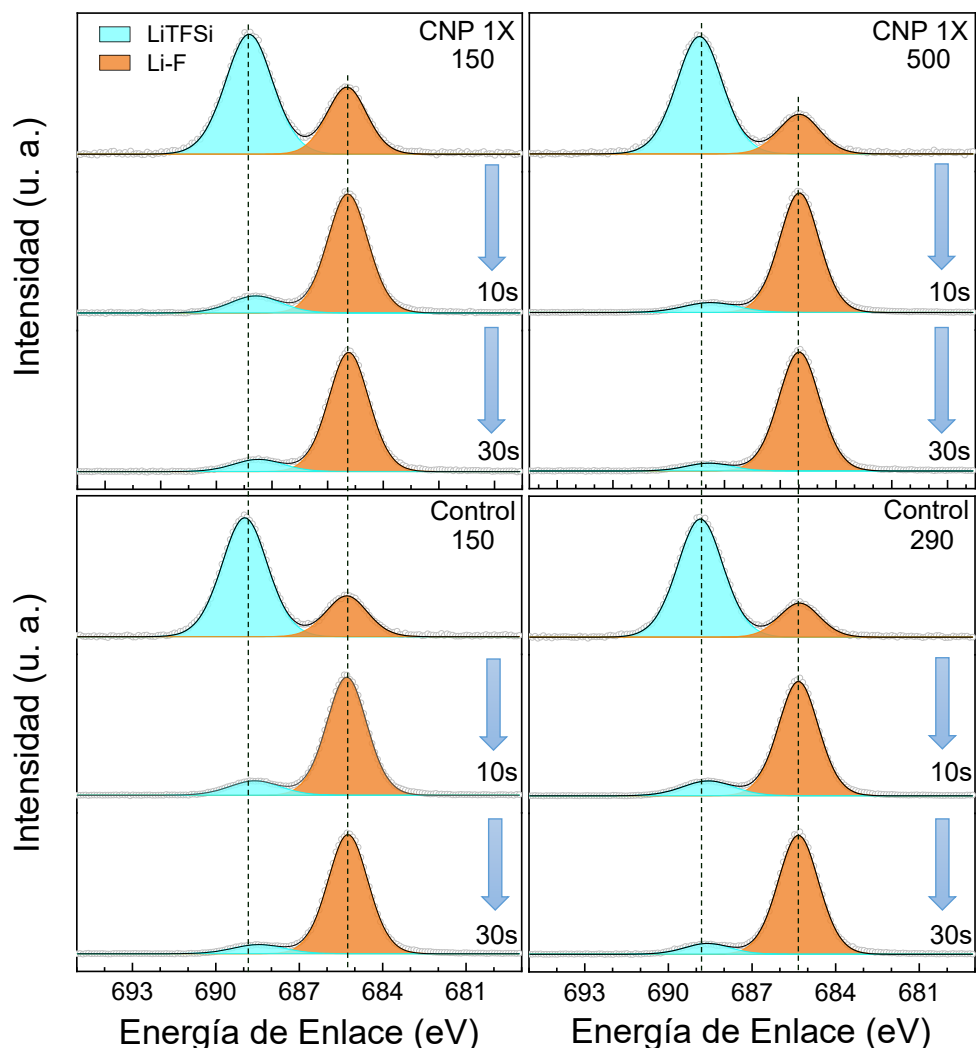


Figura 3.10: Espectros F1s del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150 (izquierda) y 500/290 (derecha) ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

Después de 150 ciclos, la evolución composicional difirió entre ambos electrodos: mientras que el contenido de C, O y S disminuyó progresivamente en todos los casos, el comportamiento del F fue dependiente de la modificación. En el electrodo CNP, el porcentaje relativo de F disminuyó al pasar de 10 s a 30 s de decapado, mientras que en el electrodo control se incrementó. Considerando que la mayor parte del F corresponde a LiF, este resultado indica que la SEI del electrodo control contiene un exceso de litio

atrapado en forma de LiF, en comparación con la SEI más regulada del electrodo modificado.

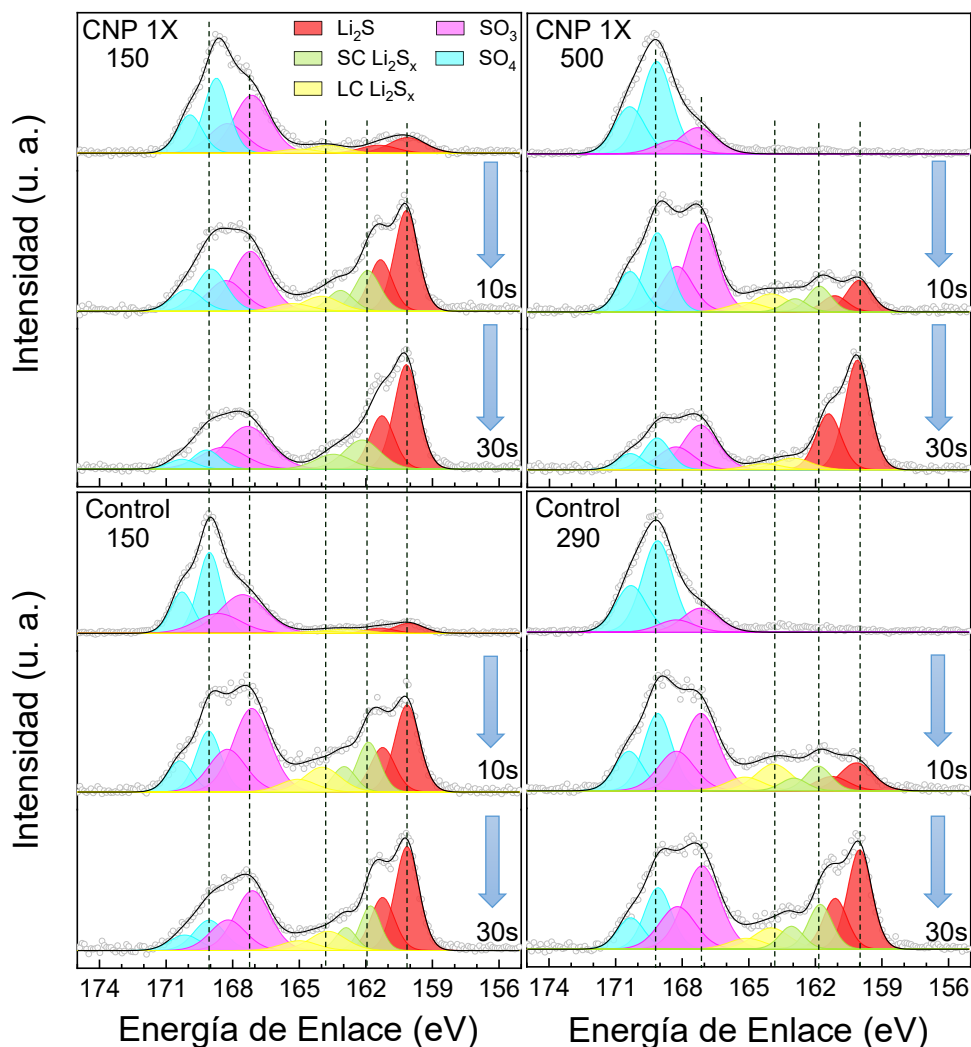


Figura 3.11: Espectros S2p del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150 (izquierda) y 500/290 (derecha) ciclos de litación/delitimación a una densidad de corriente de 3 mA/cm² y una capacidad de 1 mAh/cm².

El análisis de los espectros Li 1s (Figura 3.13) reveló que el mayor contenido de litio en la SEI del electrodo CNP 1X se debe a la presencia significativa de Li₂O (55,4 eV) y a la detección temprana de litio metálico (54 eV) en la superficie. En contraste, en el electrodo control el litio metálico subyacente solo se detectó después de 30 s de

decapado, lo cual indica que la SEI formada en el electrodo CNP 1X es más delgada. Esta conclusión se ve reforzada por el incremento del componente Li_2O en el espectro de O1s tras 30 s de decapado en el ánodo CNP (Figura 3.9), señal inequívoca de la proximidad al sustrato metálico. Una SEI más delgada se traduce en una menor resistencia interfacial y una mayor eficiencia en la conducción iónica, lo que explica el mejor desempeño electroquímico observado en el electrodo CNP 1X.

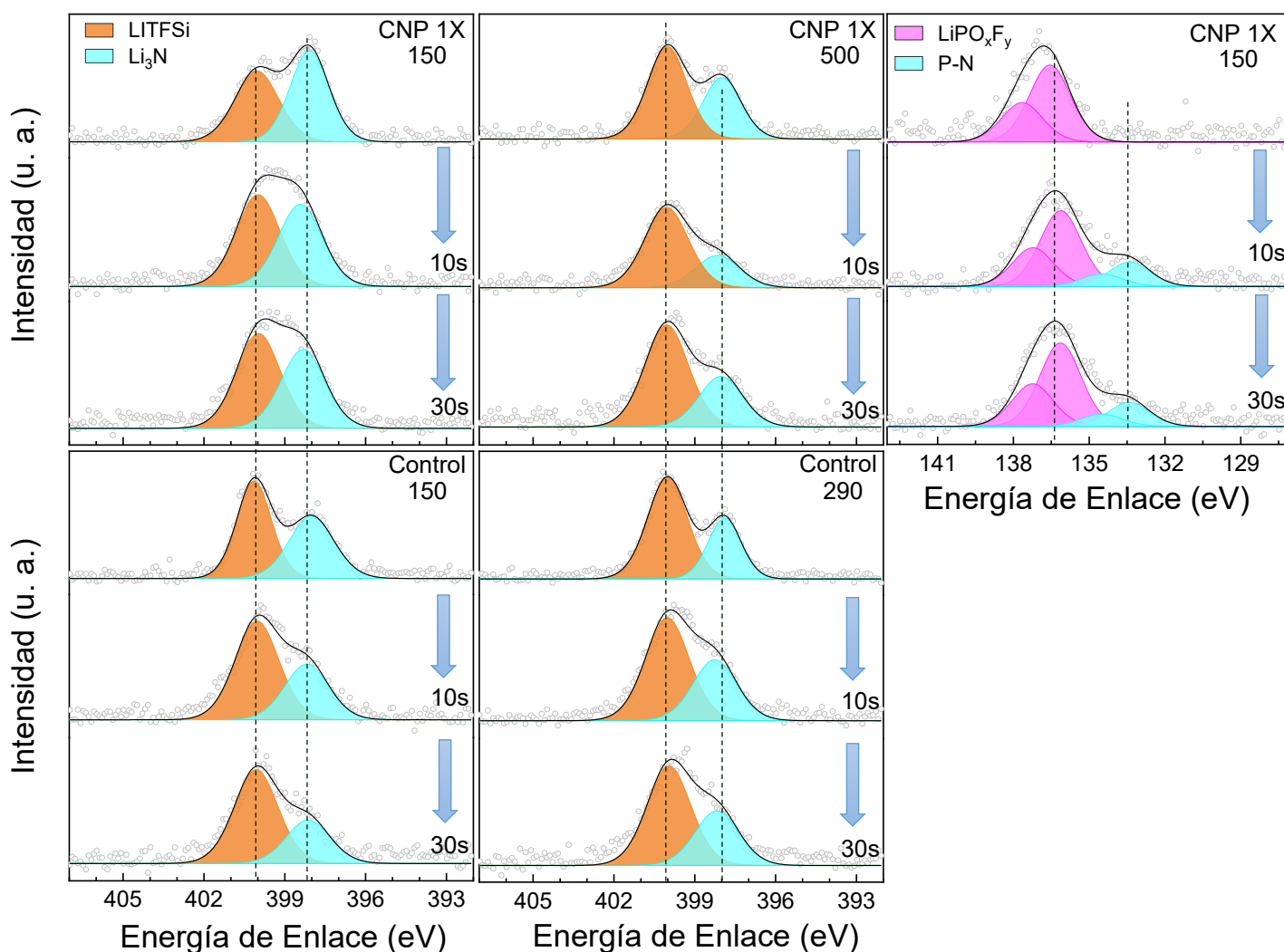


Figura 3.12: Espectros N1s y P2p del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150 (izquierda) y 500/290 (centro) ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

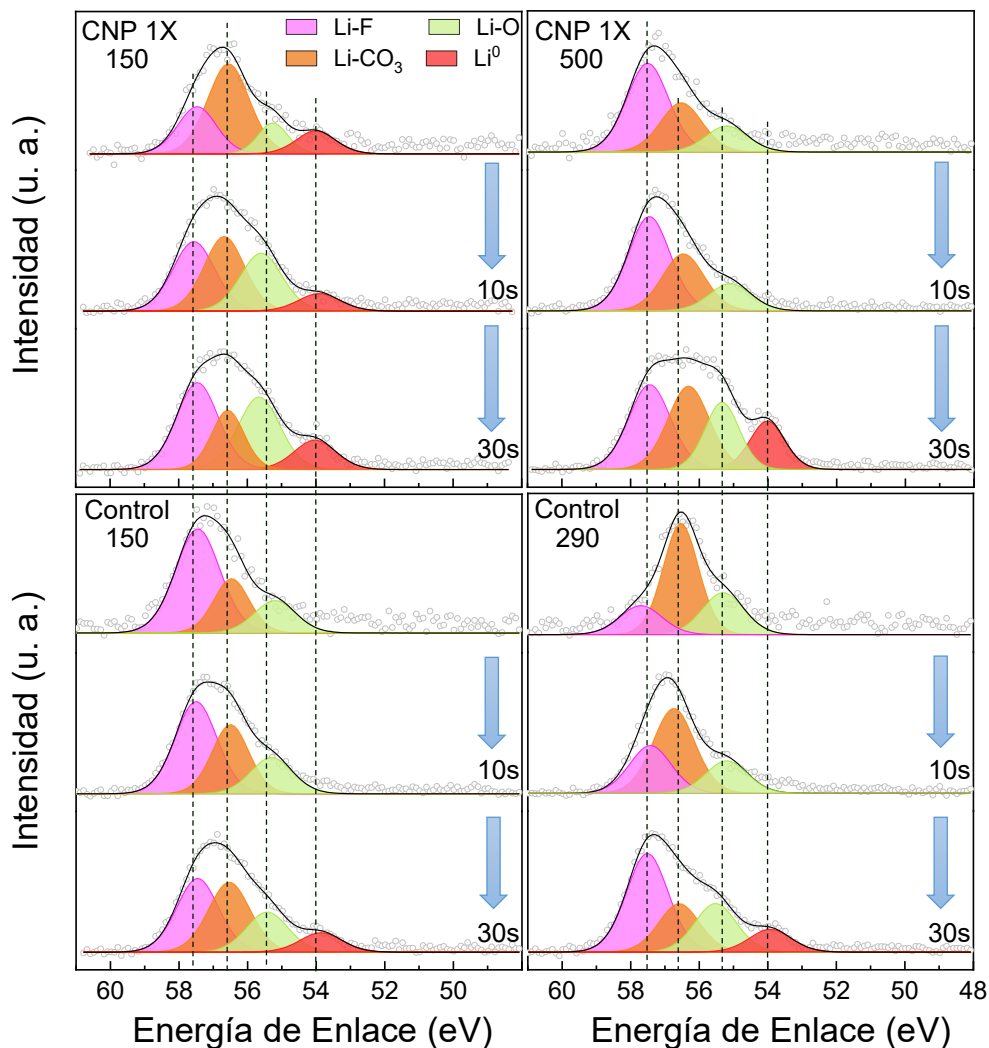


Figura 3.13: Espectros Li1s del perfil de profundidad de ánodos de CNP 1X y litio metálico después de 150(izquierda) y 500/290 (derecha) ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

El estudio del espectro P 2p aportó evidencia directa de la participación del CNP en la estructura de la SEI. Antes del decapado, se detectó un pico a $136,1 \text{ eV}$, asignado a LiPO_xF_y , indicando la interacción entre iones Li^+ y los grupos fosfato presentes en el CNP. Tras aplicar los perfiles de profundidad, emergió un segundo pico a $133,4 \text{ eV}$ correspondiente al enlace P–N, lo que confirma que la estructura química del CNP se

preserva parcialmente dentro de la SEI y continúa regulando el transporte de iones Li^+ incluso después de 150 ciclos.

Tabla 3.2: Energía de enlace y composición química de los electrodos modificados con CNP y de control ciclado a 3 mA/cm² durante 150 ciclos y 500 ciclos (290 ciclos Li control)

		Perfil de Profundidad (% Atómico)												
		CNP 1X						Control						
Elemento	Pico	BE (eV)	0s		10s		30s		0s		10s		30s	
			150 ciclos	500 ciclos	150 ciclos	500 ciclos	150 ciclos	500 ciclos	150 ciclos	290 ciclos	150 ciclos	290 ciclos	150 ciclos	290 ciclos
C1s	C-Li	282,6	1,7	1,8	1,1	0,4	1,1	0,8	1,2		1	0,6	0,9	0,6
	C-C	284,4	28,5	29,2	11,3	5,9	8,8	5,1	25	22	8,5	7	7,8	5,8
	C-O	286,2	6,8	5	3,3	1,8	1,9	1,4	5,8	4,4	2,1	3,2	1,7	1,9
	CO ₃	288,4	3,4	3,8	2,1	1,8	0,9	1,1	2,8	2,4	1,7	1,7	1,3	1,3
	C-SO _x	289,4				1,4	0,7	1,1			0,6		0,6	
	C-F	292,5	1,6	2	0,7	0,4	0,5	0,3	2,8	4	0,8	1,5	0,6	0,8
	% Total		42,1	41,8	18,5	11,7	13,9	9,8	37,6	32,8	14,7	14	12,9	10,5
O1s	Li ₂ O	528,5	1,2	0,9	3,1	2,2	4,2	6,8	0,8	0,4	2,6	1,8	3,6	4,1
	Li-CO ₃	531,8	15	17,3	14,7	17,2	11,3	11,7	12,8	13,8	13,6	10,4	11,8	9,8
	C=O	533,1	6,2	6,5	1,1	1,8	2,2	1,7	8,1	6,7	2,2	4,2	2,1	2,9
	% Total		22,4	24,7	18,9	21,2	17,7	20,2	21,7	20,9	18,3	16,4	17,5	16,8
S2s	Li ₂ S	160,2	0,6		1	0,4	1,1	1,5	0,4		0,9	0,7	1,4	1,4
	Li ₂ S _x C	161,9			0,4	0,3	0,5				0,5	0,5	0,5	0,6
	Li ₂ S _x L	164	0,3		0,2	0,2		0,3	0,3		0,4	0,7	0,4	0,5
	SO ₃	167,2	2	1,1	0,9	1,5	0,9	0,8	2,4	1,6	1,2	2,1	1,2	1,8
	SO ₄	168,9	1,8	3,3	0,5	1,1	0,2	0,4	2,5	5	0,6	1,7	0,5	1
	% Total		4,7	4,4	3	3,6	2,7	3,0	5,6	6,6	3,6	5,7	4	5,3
F1s	LiF	685,3	3,9	2	16,9	22,3	17,3	20,7	12,4	4	23,4	22,8	26	25,4
	LiTFSi	688,8	8,4	10,1	3,1	1,4	2,1	1,4	3,8	15,8	3,5	3,7	2,6	2,5
	% Total		12,3	13,1	20	24,7	19,4	22,1	16,2	19,8	26,9	26,5	28,6	27,9
N1s	Li ₃ N	398,1	1,8	1,1	1,3	0,3	0,9	0,2	1,4	1,2	0,8	0,8	0,4	0,7
	LiTFSi	400	1,5	1,6	1,4	0,8	1	0,5	1,6	2,3	1,4	1,4	1	1,3
	% Total		3,3	2,7	2,7	1,1	1,9	0,7	3	3,5	2,2	2,2	1,4	2
P2p	P-N	133,4			0,2		0,3							
	LiPO _x F	136,1	0,7		0,6		1							
	% Total		0,7		0,8		1,3							
L1s	Li ⁰	54	1,7		3,7		5,4	6,7					3,4	3,9
	Li ₂ O	55,4	1,8	2,1	8,6	5,7	13,4	9,3	2,7	4,2	6,5	6,9	7	8,4
	Li-CO ₃	56,5	7,4	4	14,6	12	8,4	13,9	3,9	9,3	11,1	18,1	12,3	8,2
	Li-F	57,5	3,6	7,2	9,2	20	15,9	14,3	9,3	2,9	16,7	10,2	12,9	17
	% Total		14,5	13,3	36,1	37,7	43,1	44,2	15,9	16,4	34,3	35,2	35,6	37,5

Por otro lado, en los espectros de N 1s no se identificaron señales atribuibles de forma inequívoca al CNP. Esto puede deberse a la superposición espectral: el Li₃N presenta energías de enlace similares al C–N piridínico, mientras que el N–S del LiTFSI se solapa con el P–N. Además, dado que la cantidad de CNP es baja en relación con la gran cantidad de especies formadas por la descomposición del electrolito, la señal asociada al CNP puede quedar enmascarada.

Tras 500 ciclos de ciclado (290 en el control), la composición general de la SEI mostró tendencias similares a las observadas a 150 ciclos. Sin embargo, en el electrodo control se detectó una mayor proporción de carbonatos de litio, reflejando una degradación más intensa del solvente, mientras que el electrodo CNP 1X presentó un enriquecimiento relativo en especies inorgánicas estables (LiF y Li₂O), que confieren mayor robustez a la SEI y mejor capacidad para regular el transporte iónico[22]. Cabe destacar que el litio metálico en ambos ánodos se detectó después de 30s de decapado, lo que indica que, a pesar de las diferencias en estabilidad, ambos electrodos desarrollan una SEI de espesor comparable. Esto es un logro remarcable ya que el ánodo CNP 1X mantuvo un espesor de SEI similar al control, pero logró ciclar 200 ciclos adicionales (500 vs. 290), evidenciando una degradación mucho menor del electrolito y una mayor estabilidad interfacial. No obstante, después de 500 ciclos no se detectaron especies fosforadas, lo que podría indicar un límite en la permanencia activa del CNP en la SEI y, por ende, en su capacidad de seguir regulando el flujo de iones de litio en etapas muy avanzadas del ciclado.

En resumen, el análisis comparativo mediante XPS demuestra que, aunque la SEI formada en electrodos control y modificados comparte composiciones químicas similares en superficie, la estructura resultante sobre el CNP es más delgada, más estable e iónicamente más conductiva. Además, la incorporación de especies derivadas del CNP a lo largo de toda la SEI contribuye a mejorar el transporte de Li⁺ y la robustez de la interfase, lo que se traduce en una mayor estabilidad y vida útil de las celdas.

3.6 Comparación de Resultados con Modelo Teórico-Computacional de CNP sobre Litio

Con el fin de dilucidar el efecto del dopaje con fósforo en el CN sobre la interacción con el litio, la formación de la SEI y la difusión superficial, se compararon los resultados experimentales con un modelo teórico-computacional de primeros principios que compara CN prístino y CNP. Este estudio fue llevado a cabo por el Dr. Martin Zoloff Michoff y la Lic. Celeste Villagran Lopez en colaboración con el desarrollo experimental presentado en esta tesis[23]. El análisis se centró en la adsorción y difusión de un átomo de Li sobre ambas superficies, como paso inicial de los procesos de nucleación y crecimiento del litio metálico.

La Figura 3.14 presenta la densidad de estados proyectada (pDOS) y mapas de potencial electrostático para CN y CNP. Aquí se observó que el dopaje con fósforo induce modificaciones sustanciales en la estructura electrónica del material. En CN, los átomos de nitrógeno bicoordinados de las unidades tris-s-triazina generan regiones de potencial electrostático negativo que actúan como sitios preferenciales para la adsorción de especies cargadas positivamente. En CNP, la sustitución parcial de carbono por fósforo incrementa notablemente la polarización de los enlaces P–N respecto de los C–N, generando una mayor densidad electrónica localizada sobre los átomos de nitrógeno enlazados a fósforo, en concordancia con la menor electronegatividad del P. Este enriquecimiento electrónico se refleja en un desplazamiento de la banda de valencia hacia el nivel de Fermi, indicando una superficie más rica en electrones y consistente con la mejora del desempeño electroquímico observado experimentalmente para CN dopado con P.

Desde el punto de vista estructural, CN conserva una elevada planaridad y una hibridación sp^2 bien definida, mientras que CNP presenta una combinación de enlaces P–N con carácter sp^2 y sp^3 . Esta coexistencia introduce una mayor flexibilidad geométrica en la lámina dopada, permitiendo acomodar los átomos de fósforo, de mayor tamaño, con un incremento marginal del área superficial. Esta flexibilidad resulta clave para la interacción dinámica del litio con la superficie.

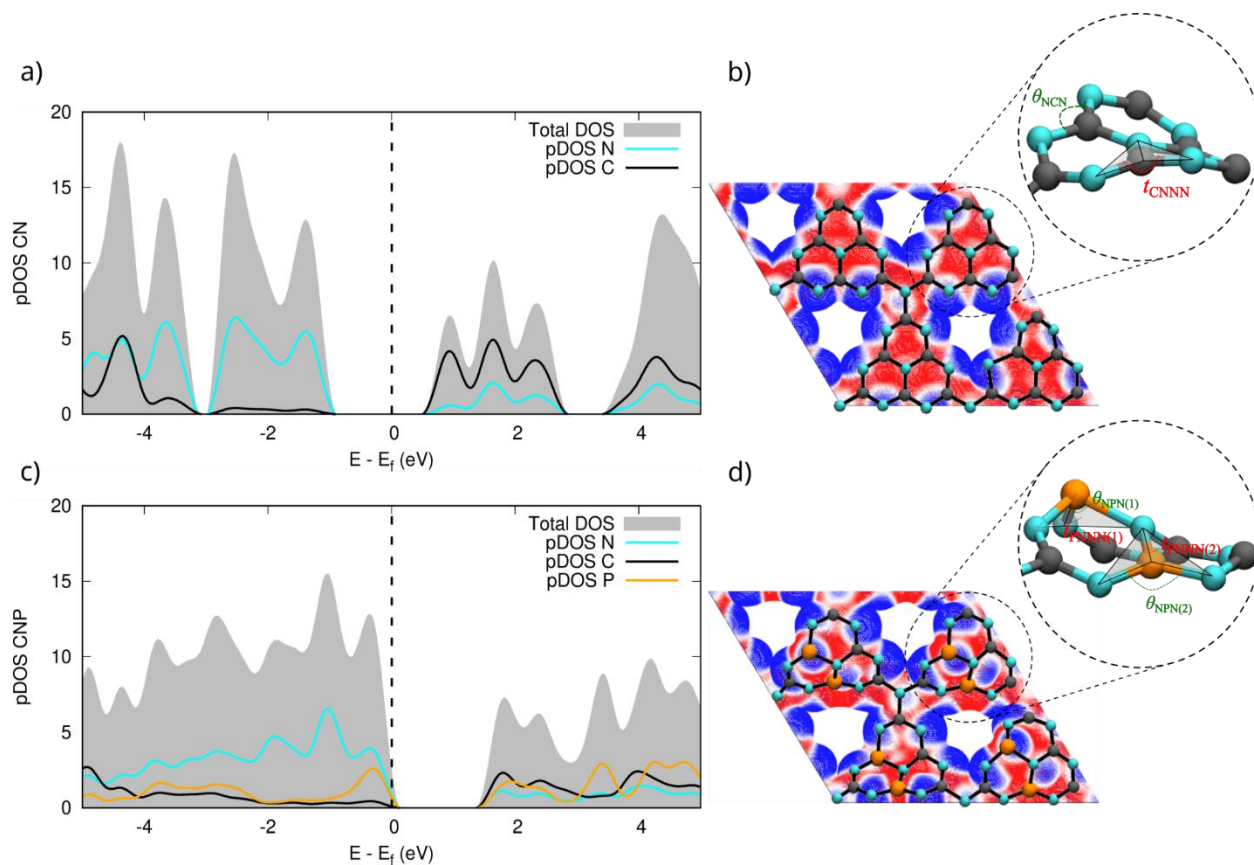


Figura 3.14: a) pDOS para CN: se muestra la densidad de estados total (área gris) y las contribuciones de N (línea cian) y C (línea negra). b) Mapa de potencial electrostático para CN: isosuperficie de densidad electrónica (isovalor $0.02 e / \text{Bohr}^3$) coloreada según el potencial electrostático, desde -0.10 eV (azul) hasta $+0.10 \text{ eV}$ (rojo). c) pDOS para CNP: se muestra la densidad de estados total (área gris) y las contribuciones de N (línea cian), C (línea negra) y P (línea naranja). d) Mapa de potencial electrostático para CNP: isosuperficie de densidad electrónica (isovalor $0.02 e / \text{Bohr}^3$) coloreada según el potencial electrostático, desde -0.10 eV (azul) hasta $+0.10 \text{ eV}$ (rojo). En los paneles c) y d) se muestra una vista superior de las estructuras optimizadas de CN y CNP, respectivamente, representadas con el modelo de bolas y varillas, donde las bolas grises representan átomos de C, las bolas cian representan átomos de N, y las bolas naranjas representan átomos de P. Los recuadros muestran una vista lateral de una de las unidades tris-s-triazina destacando parámetros geométricos relevantes[23]

Las energías de adsorción del litio en CN y CNP son similares, lo que indica que el dopaje no modifica de forma significativa la estabilidad del Li adsorbido. No obstante, las diferencias más relevantes aparecen al analizar la difusión superficial. Los cálculos muestran una reducción superior a un factor dos en la barrera de difusión del litio sobre CNP respecto a CN (Figura 3.15). El análisis de los estados de transición revela que, en CNP, el litio interactúa de manera más equilibrada con múltiples átomos de nitrógeno, favorecido por la redistribución electrónica y la mayor flexibilidad estructural inducidas por el fósforo.

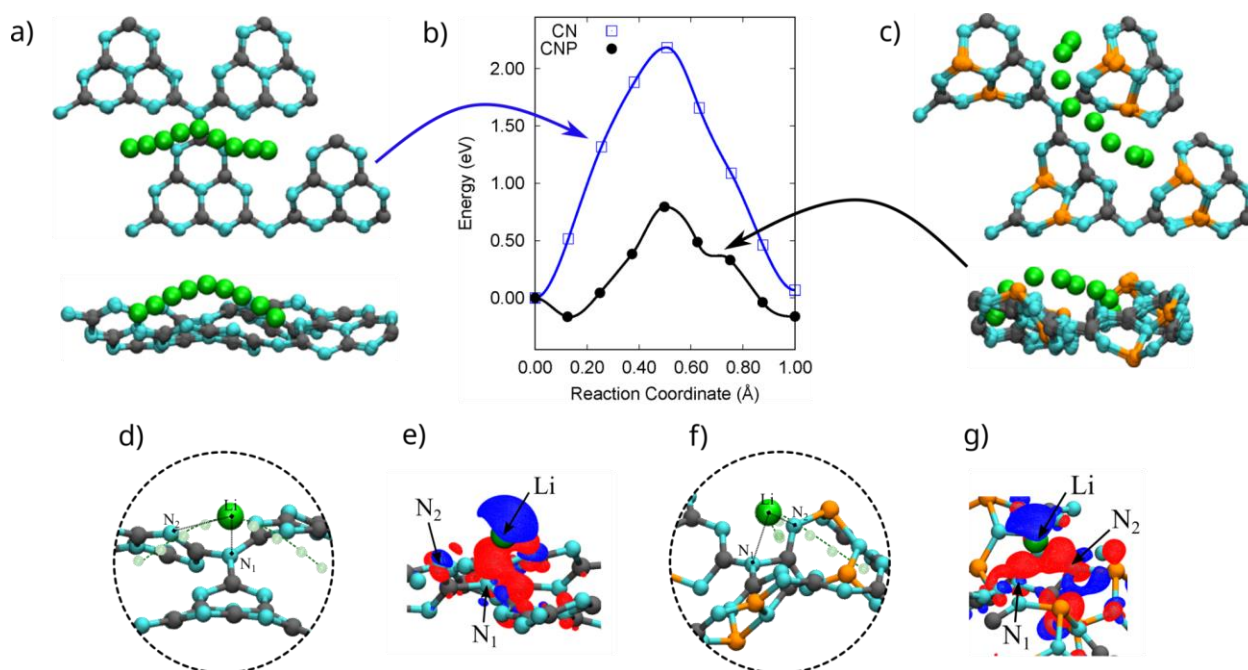


Figura 3.15: Vistas superior y lateral de las imágenes superpuestas del método CI-NEB para el camino de energía mínima correspondiente a la difusión de un átomo de litio entre dos sitios de adsorción contiguos en a) CN y c) CNP. b) Perfiles de energía de los caminos de energía mínima para la difusión lateral de litio sobre CN (cuadrados azules vacíos) y CNP (círculos negros rellenos). Vista detallada del estado de transición para la difusión del litio en d) CN y f) CNP, donde se destacan algunos átomos relevantes y distancias de enlace (ver texto). Superficies de isovalores de densidad de carga diferencial para las geometrías del estado de transición en la difusión del litio sobre e) CN y g) CNP, donde las superficies azul y roja indican la disminución y acumulación de densidad electrónica en $\pm 0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$, respectivamente[23].

La estimación de los tiempos característicos de difusión mediante teoría del estado de transición confirma que el dopaje con fósforo facilita de manera drástica la movilidad superficial del litio. En conjunto, estos resultados indican que la combinación de efectos electrónicos y geométricos en CNP promueve una difusión más rápida y homogénea del litio, reduciendo la probabilidad de nucleación inhomogénea y formación de dendritas, en concordancia con los resultados experimentales obtenidos.

3.7 Caracterización Electroquímica de Baterías de Li-S Modificadas con CNP

Dado que el electrodo recubierto con CNP 1X demostró un elevado potencial para la protección anódica del litio en configuraciones previas, se decidió evaluar su desempeño en un sistema de mayor complejidad, específicamente en una batería de litio-azufre (Li-S). Estas celdas se ensamblaron en configuración tipo moneda (coin cell), utilizando un cátodo compuesto por una mezcla de azufre y carbono conductor Super P en una proporción másica de 7:3, siguiendo un procedimiento análogo al empleado en las celdas simétricas (Figura 3.16 a). La carga másica del cátodo se fijó en 1 mg de azufre por centímetro cuadrado de electrodo.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo dentro de un rango de potencial entre 1.80 y 2.60 V vs. Li/Li⁺, aplicando una densidad de corriente constante de 1,67 A/g. Este valor corresponde, de acuerdo con la capacidad teórica del azufre (1670 mAh/g), a una tasa de operación de 1C, es decir, la corriente necesaria para completar un ciclo de carga y descarga en una hora. Cabe señalar que tanto las capacidades específicas (expresadas en mAh/g) como las densidades de corriente se normalizaron en función de la masa activa de azufre en el cátodo, lo cual constituye el criterio estándar para este tipo de sistemas.

Se compararon dos configuraciones: una celda Li-S convencional con ánodo de litio metálico sin modificación superficial, y otra en la cual el ánodo estaba protegido con la capa de CNP 1X. Ambas fueron sometidas a ciclado galvanostático a 1C durante 250 ciclos consecutivos. Los resultados, presentados en la Figura 3.16b, muestran que la

eficiencia coulombica se mantuvo cercana al 90% en ambos casos, lo cual indica un grado de reversibilidad electroquímica aceptable. No obstante, se observaron diferencias notables en términos de capacidad específica: la celda con ánodo protegido alcanzó un valor inicial de 800 mAh/g y retuvo aproximadamente 580 mAh/g tras 250 ciclos, mientras que la celda con litio sin modificar partió de 670 mAh/g y disminuyó hasta alrededor de 500 mAh/g en el mismo intervalo. Esta diferencia pone de manifiesto el efecto beneficioso del recubrimiento CNP 1X en la estabilización del ánodo y en la mitigación de procesos de degradación.

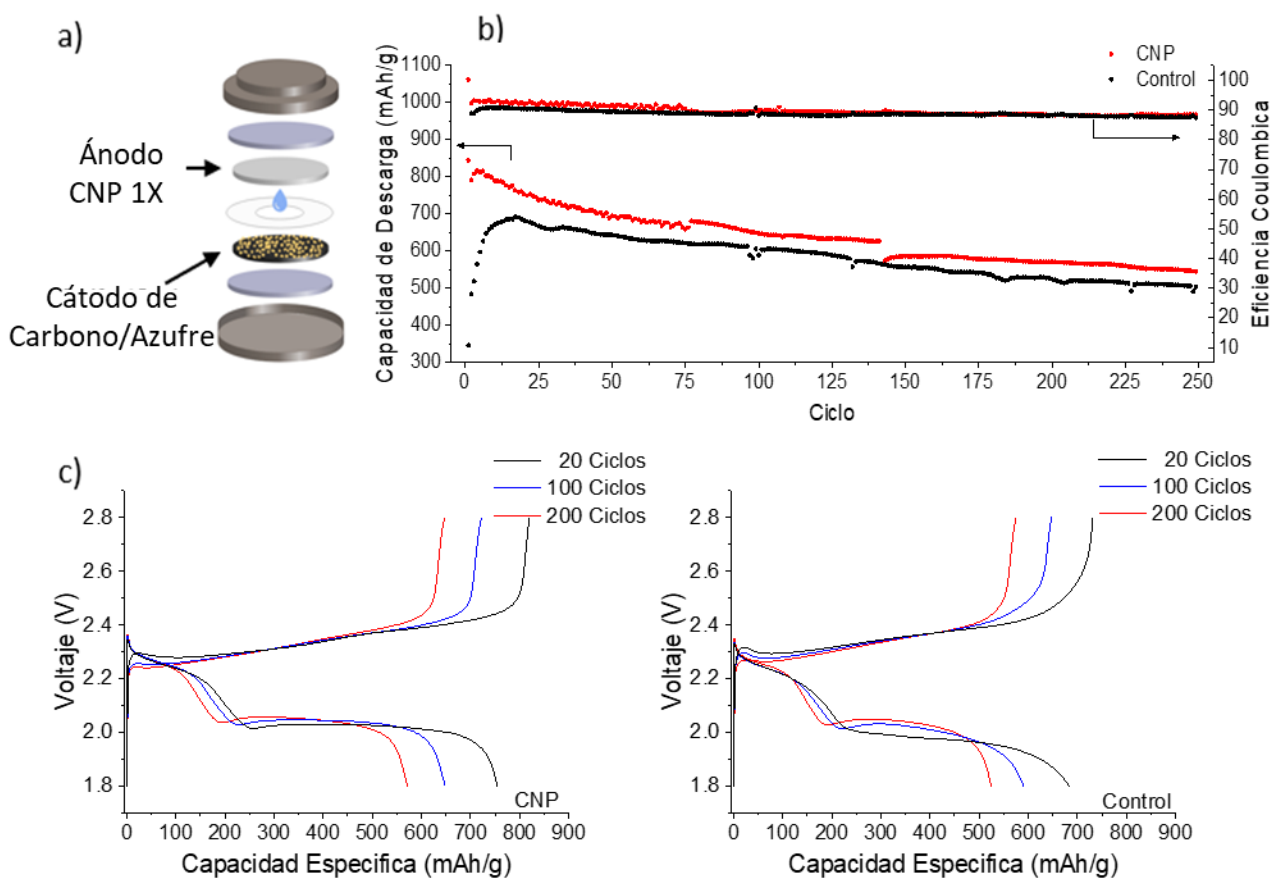


Figura 3.16: a) Esquema de celda tipo moneda de Li-S, b) Desempeño de ciclados de la batería Li-S modificada con CNP 1X frente a la batería Li-S no modificada a 1C durante 250 ciclos, c) Curvas de carga y descarga para las celdas Li-S modificadas con CNP 1X y no modificadas (control) a 1C.

Las Figuras 3.16c y 3.16d ilustran los perfiles de carga y descarga de ambas celdas (CNP 1X y control) en los ciclos 20, 100 y 200. En dichos perfiles, la línea superior representa la etapa de carga, mientras que la línea inferior refleja la descarga. En ambos sistemas se identificaron dos mesetas características durante la descarga y una meseta bien definida durante la carga. La primera meseta de descarga, localizada en el rango de 2,35–2,20 V, corresponde a la reducción del azufre octatómico (S_8) hacia polisulfuros solubles de cadena larga (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$). Posteriormente, una segunda meseta, más prolongada y situada en torno a 2,10 V, se asocia a la transformación sucesiva de dichos polisulfuros en especies de cadena corta, culminando en la formación de los productos finales insolubles Li_2S_2 y Li_2S .

En el caso de la celda con ánodo recubierto de CNP 1X, los valores de potencial asociados a estas mesetas se mantuvieron prácticamente invariantes a lo largo del ciclado, lo cual sugiere una baja polarización y una elevada estabilidad interfacial. Un comportamiento de este tipo resulta altamente favorable en baterías de litio-azufre, ya que refleja procesos electroquímicos bien controlados y una menor incidencia de reacciones parásitas. Esto se traduce en una mayor eficiencia energética global, al reducirse las pérdidas por disipación y calentamiento resistivo (efecto Joule). En contraste, la celda control, sin recubrimiento protector, exhibió fluctuaciones más marcadas en el potencial durante las mesetas de descarga, evidenciando una mayor polarización, mayor inestabilidad interfacial y un desempeño electroquímico globalmente inferior, atribuible a la degradación progresiva tanto del ánodo de litio como de los productos intermedios generados en el cátodo.

3.8 Conclusiones Parciales

El estudio desarrollado en este capítulo permitió demostrar, de manera sistemática y con un abordaje integral, el efecto de la modificación de ánodos de litio metálico mediante recubrimientos de CNP, evaluando tanto los aspectos relacionados con la síntesis y caracterización estructural del material, como su impacto en la formación y estabilidad de la SEI, el desempeño electroquímico en celdas simétricas Li/Li y Li/Cu, y

la validación experimental en sistemas completos de baterías Li–S. Los resultados obtenidos confirman que la incorporación de fósforo en la red de g-C₃N₄ constituye una estrategia altamente efectiva para mejorar la estabilidad, reversibilidad y vida útil de los ánodos de litio metálico, ofreciendo un camino viable hacia el desarrollo de baterías de próxima generación con mayor seguridad y durabilidad.

Desde el punto de vista electroquímico, los ensayos realizados en celdas simétricas Li/Li permitieron establecer que la cantidad de material depositado sobre la superficie de litio resulta un factor crítico en la determinación del desempeño. El análisis comparativo entre electrodos recubiertos con diferentes concentraciones de CNP (0,5X, 1X y 2X) evidenció que una carga intermedia, correspondiente al electrodo CNP 1X, constituye la condición óptima de recubrimiento, ya que logra un equilibrio favorable entre la reducción del sobrepotencial, la estabilidad a lo largo del ciclado y la preservación de la cinética de transporte iónico. El exceso de recubrimiento (CNP 2X) genera una barrera difusiva significativa y un aumento en la resistencia interfacial, y la cobertura insuficiente (CNP 0,5X) expone zonas de litio desnudo propensas a nucleación heterogénea y formación dendrítica, mientras que el recubrimiento uniforme y controlado de CNP 1X resultó en perfiles de voltaje estables, sobrepotenciales reducidos en torno a ~40 mV y una ciclabilidad prolongada superior a 500 ciclos sin cortocircuitos. Estos resultados marcan una diferencia notable respecto al litio sin modificar, que experimentó un crecimiento dendrítico acelerado, acumulación de litio muerto y fallas prematuras por cortocircuito tras menos de 300 ciclos.

El análisis comparativo entre CN sin dopar, CN combinado con un aditivo fosforado exógeno en el electrolito y CNP dopado estructuralmente permitió discernir el rol específico del fósforo en la mejora del desempeño. Si bien la aditivación con especies fosforadas en el electrolito (CN+P) permitió cierta estabilización de la SEI y redujo el sobrepotencial respecto a CN puro, su efecto fue limitado en comparación con el observado en CNP 1X. Este último demostró que la incorporación directa de fósforo en la red bidimensional de g-C₃N₄ no solo induce la formación de especies inorgánicas fosforadas en la SEI, sino que además confiere propiedades intrínsecas de regulación

electrónica e iónica a la matriz recubridora, mejorando de manera más duradera la estabilidad del ánodo frente a procesos de ciclado prolongado. La evidencia experimental muestra que, tras 500 ciclos, los ánodos CNP 1X mantuvieron sobrepotenciales bajos y estables, mientras que los electrodos CN 1X y CN+P experimentaron degradación progresiva, aumento de la histéresis y fallas prematuras.

Los estudios morfológicos mediante SEM confirmaron estas tendencias, mostrando que los ánodos de litio sin recubrimiento sufrieron una degradación severa caracterizada por grietas profundas, acumulación de dendritas y superficies erosionadas tras menos de 300 ciclos. En contraste, los ánodos recubiertos con CNP conservaron superficies lisas y homogéneas incluso tras 500 ciclos, con mínima evidencia de formación dendrítica y manteniendo un aspecto brillante y uniforme. Este hallazgo confirma que el CNP actúa no solo como barrera física sino también como mediador químico en la nucleación y crecimiento de litio, promoviendo un depósito homogéneo y evitando la acumulación de litio muerto.

La caracterización de la SEI mediante XPS aportó evidencia adicional de la superioridad de los ánodos modificados con CNP. En todos los casos, la SEI se compuso mayoritariamente por productos de descomposición reductiva del electrolito (LiTFSI en DOL/DME), incluyendo carbonatos de litio, LiF, Li₂O y sulfuros. Sin embargo, en los ánodos recubiertos con CNP se observó una mayor proporción relativa de especies inorgánicas estables como LiF y Li₂O, responsables de conferir mayor robustez mecánica y conductividad iónica a la SEI, en detrimento de los carbonatos orgánicos inestables predominantes en el litio sin recubrimiento. Además, se detectaron especies derivadas directamente del CNP, como LiPO_xF_y y enlaces P–N, confirmando que la estructura dopada participa activamente en la composición de la SEI y contribuye a su estabilización. El análisis de perfiles de profundidad mostró que la SEI formada sobre el litio modificado con CNP era más delgada que la del litio sin recubrimiento, lo que redundaba en una menor resistencia interfacial y una conducción más eficiente de iones Li⁺. En conjunto, estas características explican el mejor desempeño electroquímico y la mayor vida útil observada en los ánodos recubiertos con CNP.

Finalmente, la validación práctica en celdas Li–S evidenció que los ánodos modificados con CNP ofrecen una plataforma robusta y confiable para aplicaciones reales. Las celdas ensambladas con estos ánodos demostraron una retención de capacidad significativamente superior y una mejor eficiencia coulombica en comparación con las celdas basadas en litio sin modificar, lo que confirma la eficacia del recubrimiento protector en condiciones de operación complejas donde la migración de polisulfuros representa un desafío adicional. Aunque los resultados evidenciaron que la supresión completa del efecto “shuttle” no se alcanzó, la notable mejora observada en el desempeño global de las celdas constituye una prueba concluyente del potencial del CNP como material protector en sistemas de litio-azufre y, por extensión, en otras configuraciones de baterías de litio metálico.

En síntesis, los resultados obtenidos en este capítulo permiten establecer de manera clara y contundente que la modificación de ánodos de litio metálico con recubrimientos de nitruro de carbono dopado con fósforo constituye una estrategia efectiva para controlar el crecimiento dendrítico, estabilizar la SEI y prolongar la vida útil de las celdas. El dopaje con fósforo en la red bidimensional de g-C₃N₄ no solo mejora la composición y estabilidad de la interfase, sino que también actúa sobre los mecanismos fundamentales de nucleación y transporte iónico, confiriendo al sistema propiedades únicas que superan las limitaciones de los enfoques basados únicamente en aditivos exógenos. La confirmación experimental de una ciclabilidad extendida hasta 500 ciclos sin fallas catastróficas, junto con la reducción sostenida de los sobrepotenciales y la preservación de la morfología superficial de los electrodos, representan hitos relevantes en la búsqueda de ánodos de litio más seguros, eficientes y duraderos. Por lo tanto, el desarrollo y aplicación de CNP como recubrimiento protector artificial constituye un avance significativo en el diseño de interfaces estables en baterías de litio metálico, consolidándose como una alternativa promisoriosa en el camino hacia la implementación práctica de esta tecnología de almacenamiento energético.

3.9 Bibliografía

- [1] W. Liu, P. Liu, and D. Mitlin, “Review of Emerging Concepts in SEI Analysis and Artificial SEI Membranes for Lithium, Sodium, and Potassium Metal Battery Anodes,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 43, p. 2002297, 2020, doi: 10.1002/aenm.202002297.
- [2] H. Adenusi, G. A. Chass, S. Passerini, K. V. Tian, and G. Chen, “Lithium Batteries and the Solid Electrolyte Interphase (SEI)—Progress and Outlook,” *Advanced Energy Materials*, vol. 13, no. 10, p. 2203307, 2023, doi: 10.1002/aenm.202203307.
- [3] C. Chen, Q. Liang, G. Wang, D. Liu, and X. Xiong, “Grain-Boundary-Rich Artificial SEI Layer for High-Rate Lithium Metal Anodes,” *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 4, p. 2107249, 2022, doi: 10.1002/adfm.202107249.
- [4] E. Peled and S. Menkin, “Review—SEI: Past, Present and Future,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, p. A1703, Jun. 2017, doi: 10.1149/2.1441707jes.
- [5] S. K. Heiskanen, J. Kim, and B. L. Lucht, “Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries,” *Joule*, vol. 3, no. 10, pp. 2322–2333, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.08.018.
- [6] X. Feng, H.-H. Wu, B. Gao, M. Świątosławski, X. He, and Q. Zhang, “Lithiophilic N-doped carbon bowls induced Li deposition in layered graphene film for advanced lithium metal batteries,” *Nano Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 352–360, Jan. 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3482-0.
- [7] J.-S. Kim, D. W. Kim, H. T. Jung, and J. W. Choi, “Controlled Lithium Dendrite Growth by a Synergistic Effect of Multilayered Graphene Coating and an Electrolyte Additive,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 2780–2787, Apr. 2015, doi: 10.1021/cm503447u.
- [8] R. Zhang *et al.*, “Lithiophilic Sites in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 27, pp. 7764–7768, 2017, doi: 10.1002/anie.201702099.

-
- [9] M. Bai *et al.*, “A Scalable Approach to Dendrite-Free Lithium Anodes via Spontaneous Reduction of Spray-Coated Graphene Oxide Layers,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 29, p. 1801213, 2018, doi: 10.1002/adma.201801213.
- [10] E. Cha *et al.*, “2D MoS₂ as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li–S batteries,” *Nature Nanotech*, vol. 13, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41565-018-0061-y.
- [11] Z. Zhuang, B. Ju, P. Ma, L. Yang, and F. Tu, “Ultrathin graphitic C₃N₄ lithiophilic nanosheets regulating Li⁺ flux for lithium metal batteries,” *Ionics*, vol. 27, no. 3, pp. 1069–1079, Mar. 2021, doi: 10.1007/s11581-020-03897-8.
- [12] C. Xiong, Y. X. Ren, H. R. Jiang, M. C. Wu, and T. S. Zhao, “Artificial Bifunctional Protective layer Composed of Carbon Nitride Nanosheets for High Performance Lithium–Sulfur Batteries,” *Journal of Energy Storage*, vol. 26, p. 101006, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.101006.
- [13] V. Do, Deepika, M. S. Kim, M. S. Kim, K. R. Lee, and W. I. Cho, “Carbon Nitride Phosphorus as an Effective Lithium Polysulfide Adsorbent for Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 12, pp. 11431–11441, Mar. 2019, doi: 10.1021/acsami.8b22249.
- [14] N. von Aspern *et al.*, “Phosphorus additives for improving high voltage stability and safety of lithium ion batteries,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 198, pp. 24–33, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jfluchem.2017.02.005.
- [15] P. Sharma, P. P. Sarngan, A. Lakshmanan, and D. Sarkar, “One-step synthesis of highly reactive g-C₃N₄,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 33, no. 12, pp. 9116–9125, Apr. 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07142-4.
- [16] Y. Guo *et al.*, “An Autotransferable g-C₃N₄ Li⁺ -Modulating Layer toward Stable Lithium Anodes,” *Adv Mater*, vol. 31, no. 27, p. e1900342, Jul. 2019, doi: 10.1002/adma.201900342.
- [17] Z. Sun *et al.*, “g-C₃N₄ nanosheets enhanced solid polymer electrolytes with excellent electrochemical performance, mechanical properties, and thermal stability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 18, pp. 11069–11076, May 2019, doi: 10.1039/C9TA00634F.
-

-
- [18] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-62439-5.
- [19] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, “Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10403–10473, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- [20] K.-H. Chen *et al.*, “Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 23, pp. 11671–11681, Jun. 2017, doi: 10.1039/C7TA00371D.
- [21] S. Jiao *et al.*, “Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 9, pp. 739–746, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0199-8.
- [22] Q. Zhang *et al.*, “Synergetic Effects of Inorganic Components in Solid Electrolyte Interphase on High Cycle Efficiency of Lithium Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 2011–2016, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05283.
- [23] F. Eroles, Y. C. V. López, M. B. López, M. E. Z. Michoff, G. Luque, and F. Cometto, “2D P-doped carbon nitride as an effective artificial solid electrolyte interphase for the protection of Li anodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 2631–2643, Jan. 2025, doi: 10.1039/D4CP04183F.



Estudio de Arreglos Covalentes Orgánicos (COFs) y su Aplicación para Ánodos en Baterías de Ion-Litio Anode-Less

Capítulo 4



4.1 Introducción

En el último capítulo examinamos cómo las redes bidimensionales representan una estrategia viable para mejorar las propiedades de los ánodos de litio, aportando soluciones que pueden acelerar la transición de las baterías de litio metálico (LMBs) hacia su comercialización a gran escala. Sin embargo, estas mejoras se ven contrarrestadas todavía por la elevada reactividad del litio metálico, especialmente en el marco de baterías de alta densidad energética. Esta reactividad plantea obstáculos técnicos y de seguridad considerables, que en última instancia dificultan su implementación comercial. Entre los problemas más críticos se destacan la formación de dendritas, la inestabilidad de la interfase sólido-electrolito y la elevada susceptibilidad a reacciones secundarias no deseadas. Además, el litio metálico es extremadamente sensible a las condiciones ambientales y a parámetros operativos externos, como temperatura, presión, cantidad de electrolito y densidad de corriente aplicada. Estos factores ejercen un impacto directo en la nucleación y crecimiento del litio durante los procesos de deposición/extracción, afectando la uniformidad morfológica del ánodo y comprometiendo su desempeño global. A nivel de ingeniería de celdas, estas limitaciones se traducen en un bajo rendimiento ciclo a ciclo, pérdida rápida de capacidad y mayores riesgos de fuga térmica o cortocircuito interno. Por ende, una estrategia recurrente y directa para optimizar tanto la densidad energética como la seguridad del sistema se enfoca en reducir la cantidad de litio metálico dentro de la configuración de la celda[1].

En este marco, las baterías de litio metálico sin ánodo (AL-LMBs, *anode-less lithium metal batteries*) han emergido como una alternativa de gran proyección. Desde su introducción, estas baterías han captado un amplio interés a nivel global por combinar un diseño simplificado con un potencial de densidad energética extremadamente alto. Su arquitectura básica puede describirse como Cu/separador/cátodo/Al, en la cual el cobre y el aluminio cumplen la función de colectores de corriente. El principio de funcionamiento difiere del de las LMBs convencionales en que, en el primer ciclo de carga, los iones de litio almacenados en el cátodo migran a través del electrolito, se reducen en la superficie del cobre y se depositan formando, *in situ*, el ánodo activo[2]. Esta característica elimina la necesidad de incluir láminas de litio prefabricadas, lo que permite disminuir tanto la

cantidad de material activo de litio como los materiales huéspedes inactivos. Como consecuencia, se optimiza la relación de capacidad electrodo negativo/positivo (N/P), aspecto fundamental para alcanzar altos valores de densidad energética[3].

Entre las ventajas de este diseño, se destacan un par de gran relevancia. Por un lado, las AL-LMBs ofrecen un incremento de aproximadamente 0,1 V en el voltaje de salida respecto a las baterías de ion-litio convencionales con ánodo de grafito. Este aumento, aunque aparentemente modesto, puede traducirse en densidades energéticas del orden de 500 Wh/kg o incluso superiores, superando ampliamente a los sistemas comerciales actuales[4]. Por otro lado, se evita la fabricación de láminas ultradelgadas de litio metálico, un proceso complejo que exige condiciones rigurosas de atmósfera inerte y que conlleva altos costos de producción y limitaciones de seguridad. El hecho de prescindir de estas láminas no solo reduce costos, sino que también disminuye riesgos durante la manipulación y ensamblaje[5].

Además, las AL-LMBs presentan una gran compatibilidad con las líneas de producción ya establecidas para las baterías de ion-litio (LIBs), lo cual constituye una ventaja crucial para su potencial adopción industrial. Este diseño requiere únicamente modificaciones menores en los procesos de manufactura. En particular, se eliminan etapas costosas y ambientalmente problemáticas como la preparación de *slurries* para el ánodo, el recubrimiento, el secado y el uso del disolvente tóxico y caro N-metil-2-pirrolidona (NMP). Estos cambios simplifican notablemente el ensamblaje, acortan tiempos de producción y reducen el costo global de las celdas. Otra característica distintiva es que las AL-LMBs se ensamblan en un estado completamente descargado, lo que incrementa su seguridad intrínseca durante el transporte y almacenamiento y minimiza la autodescarga, haciéndolas más estables y atractivas como sistemas de almacenamiento de energía de próxima generación[6].

Sin embargo, estas ventajas van acompañadas de desafíos significativos. El primero es que toda la reserva de litio disponible proviene exclusivamente del cátodo. Por este motivo, las reacciones irreversibles durante el primer ciclo, como la formación de la SEI, la descomposición parcial del electrolito o la generación de litio inactivo,

consumen parte del litio inicial. Este fenómeno conlleva a una baja eficiencia coulombica en los primeros ciclos y limita la vida útil global de la celda. Además, en ausencia de un reservorio de litio adicional, cualquier pérdida acumulativa, ya sea por el crecimiento continuo de la SEI, la formación de dendritas o la generación de litio muerto, se traduce en una disminución directa e irreversible de la capacidad, acelerando la degradación y comprometiendo la ciclabilidad a largo plazo[6].

Otro desafío crucial es lograr un depósito homogéneo de litio sobre el colector de corriente de cobre. La nucleación heterogénea promueve la aparición de dendritas y defectos estructurales que alteran la morfología del ánodo, incrementan la resistencia interna y elevan el riesgo de cortocircuitos internos. Aunque se han explorado alternativas basadas en colectores tridimensionales o modificados para mejorar la distribución de corriente, el control del crecimiento uniforme del litio sigue siendo más complejo que en las LMBs convencionales, ya que, en estas, la lámina de litio funciona como un reservorio adicional que amortigua las pérdidas y confiere mayor estabilidad durante los ciclos de depósito/extracción[7].

Ante este panorama, una de las estrategias más prometedoras para superar estas limitaciones consiste en modificar la superficie del colector de corriente, con el objetivo de inducir una nucleación más uniforme y controlada de los iones de litio[7], [8]. Entre las alternativas estudiadas, las redes covalentes orgánicas (COFs) han captado gran interés debido a su arquitectura bidimensional altamente ordenada y porosa, que combina un transporte eficiente de portadores de carga, similar al observado en materiales como el grafeno, con la posibilidad de ajustar tanto el tamaño de los poros como la funcionalidad de los grupos activos incorporados en la estructura[9], [10].

Las redes covalentes orgánicas (COFs) constituyen una clase de materiales cristalinos formados mediante la conexión de unidades orgánicas predefinidas (monómeros) a través de enlaces covalentes fuertes, lo que da lugar a redes periódicas con elevada estabilidad química y térmica (Figura 4.1). En particular, los COFs bidimensionales (2D COFs) se caracterizan por la formación de capas planas extendidas en dos dimensiones, unidas entre sí mediante interacciones π - π o fuerzas de van der

Waals, que originan estructuras laminadas con una alta superficie específica y porosidad uniforme. Esta disposición ordenada favorece el transporte anisotrópico de electrones e iones a lo largo del plano, una propiedad especialmente ventajosa para aplicaciones electroquímicas, como las baterías de litio[11].

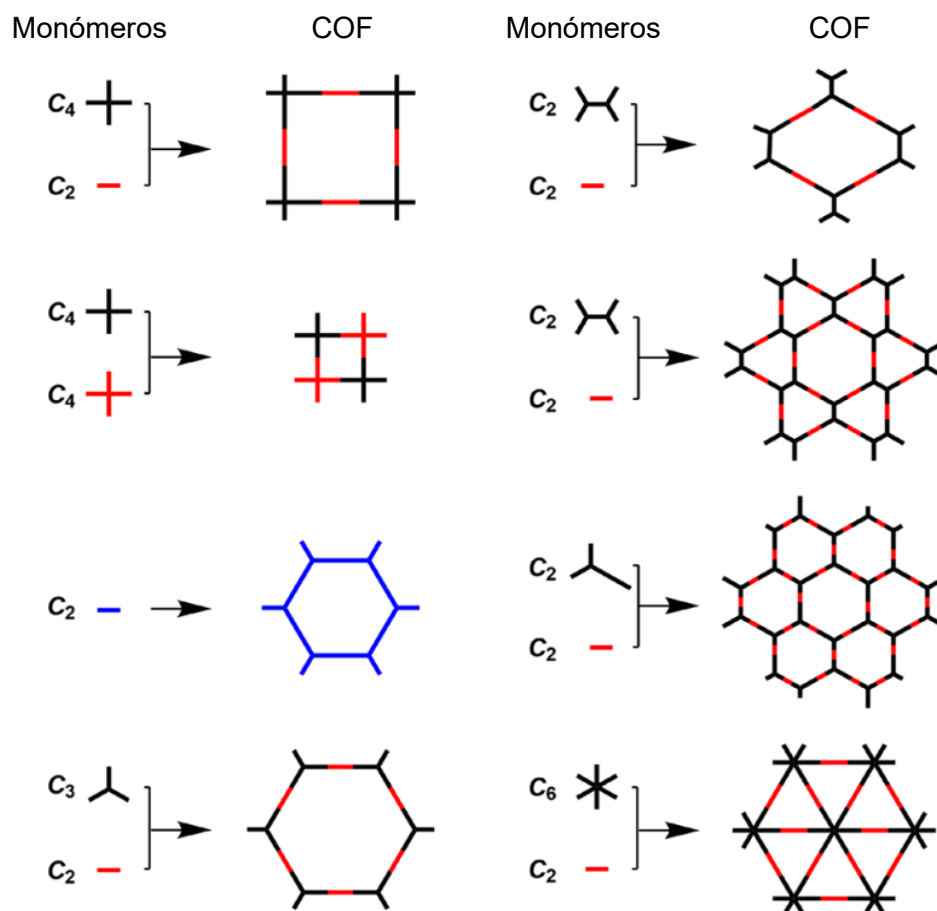


Figura 4.1: Esquemas topológicos básicos para el diseño de COFs Bidimensionales[12]

La síntesis de estos materiales se basa en un enfoque *bottom-up*, donde monómeros orgánicos funcionalizados, generalmente aldehídos, aminas, boratos o cianuros, se ensamblan de manera controlada mediante reacciones de condensación

para formar iminas, éster de borato o triazina. Dependiendo de la elección de los monómeros, es posible modular la topología, la polaridad y la funcionalidad química de los COFs, lo que habilita la incorporación de grupos activos heteroatómicos (N, O, B, P, S, etc.) o la creación de canales porosos específicos para favorecer procesos de adsorción o transporte iónico [12]. En el contexto de la protección de ánodos de litio, esta versatilidad estructural permite diseñar COFs con sitios de coordinación específicos para Li^+ , favoreciendo una deposición más homogénea y reduciendo la formación de dendritas[13].

En el presente capítulo se propone un colector de corriente de cobre modificado con una red covalente orgánica basada en melamina y teraftaldehído (Mel-COF)[14], sintetizada *in situ*, como una estrategia eficaz para el desarrollo de baterías de litio sin ánodo. El enfoque consiste en aprovechar un método solvotérmico que, si bien no puede aplicarse directamente al litio metálico, sí resulta adecuado para el cobre, permitiendo generar un recubrimiento superficial rico en nitrógenos piridínicos capaces de modular el flujo de iones Li^+ , tal como se discutió previamente en el Capítulo 3. El procedimiento experimental se basó en el empleo de una solución diluida de monómeros (melamina y tereftaldehído) en etanol, la cual fue depositada sobre un electrodo de cobre previamente calentado mediante la técnica de *drop casting*[15], [16]. La posterior reacción de condensación para formar una base de Schiff entre los monómeros dio lugar a la formación de una red covalente orgánica bidimensional, porosa y firmemente anclada a la superficie del cobre[15].

Las superficies modificadas fueron caracterizadas y optimizadas mediante técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM), que aportaron información sobre la composición química y la morfología superficial. Finalmente, se evaluaron la ciclabilidad y la vida útil de los electrodos a través de ensayos de carga y descarga electroquímica en celdas tipo moneda con configuración asimétrica (Li–Cu), con el fin de determinar la efectividad de esta modificación superficial en la estabilización del depósito de litio y en la mejora de la eficiencia coulombica.

4.2 Formación de Arreglos Orgánicos Covalentes (COFs) Bidimensionales Confinados en la Superficie

4.2.1 Síntesis y Caracterización de Mel-COF sobre HOPG

Antes de llevar a cabo la síntesis del Mel-COF sobre los colectores de corriente, se realizó un estudio preliminar orientado a optimizar las condiciones de reacción mediante su formación sobre un sustrato modelo de grafito altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés). Este enfoque resulta particularmente útil, ya que la síntesis solvotérmica por co-condensación de monómeros para la obtención de COFs ha sido ampliamente explorada sobre superficies altamente ordenadas y uniformes, tales como monocristales o materiales con una estructura superficial bien definida[16]. Dichos sustratos permiten guiar el crecimiento de la red covalente hacia una morfología bidimensional controlada, facilitando la formación de estructuras porosas con alta cristalinidad y regularidad topológica[17].

En este contexto, el HOPG actúa como una matriz ideal de referencia, ya que su superficie plana, químicamente inerte y con un orden atómico bien definido favorece la autoorganización de los monómeros y permite estudiar de manera más controlada los parámetros que influyen en la condensación. Esto posibilita optimizar las condiciones de síntesis antes de transferir el procedimiento al colector de corriente de cobre, donde el entorno químico y topográfico es más complejo.

Para la síntesis, se preparó una solución 1 mM conteniendo tereftalaldehído y melamina en una relación molar 1:1, utilizando etanol (99%) como disolvente. A partir de esta solución, se depositaron 200 μ L sobre la superficie del HOPG mediante la técnica de *drop casting*, manteniendo el sustrato a una temperatura de 80 °C en un baño María, tal como se muestra en la Figura 4.2. La temperatura aplicada cumple un doble propósito: por un lado, favorece la evaporación controlada del solvente, y por otro, actúa como catalizador térmico para promover la reacción de condensación para formar una base de Schiff, en la cual el grupo aldehído del tereftalaldehído reacciona con un grupo amino ($-NH_2$) de la melamina, dando lugar a la formación de enlaces imina ($-C=N-$)[18]. Este proceso de polimerización conduce a la generación de una red covalente bidimensional

altamente ordenada, característica de los COFs, en la que los monómeros se ensamblan de manera periódica para originar una estructura porosa estable y extendida sobre la superficie del sustrato.

Una vez obtenido HOPG modificado, se verificó la efectividad del método de síntesis y determino la composición química del material obtenido, mediante el análisis de espectros de XPS. En la Figura 4.3 se presentan los espectros de alta resolución correspondientes a la región N1s del Mel-COF sintetizado sobre HOPG, junto con el espectro de la melamina empleada como precursor, utilizado aquí como referencia comparativa. Dado que el Mel-COF se forma como una capa delgada sobre el sustrato de grafito, el análisis se centró en la señal de nitrógeno (N1s), ya que el espectro C 1s se encuentra dominado por la contribución del carbono grafitico del HOPG, lo que impide una interpretación confiable de las especies de carbono propias del COF.

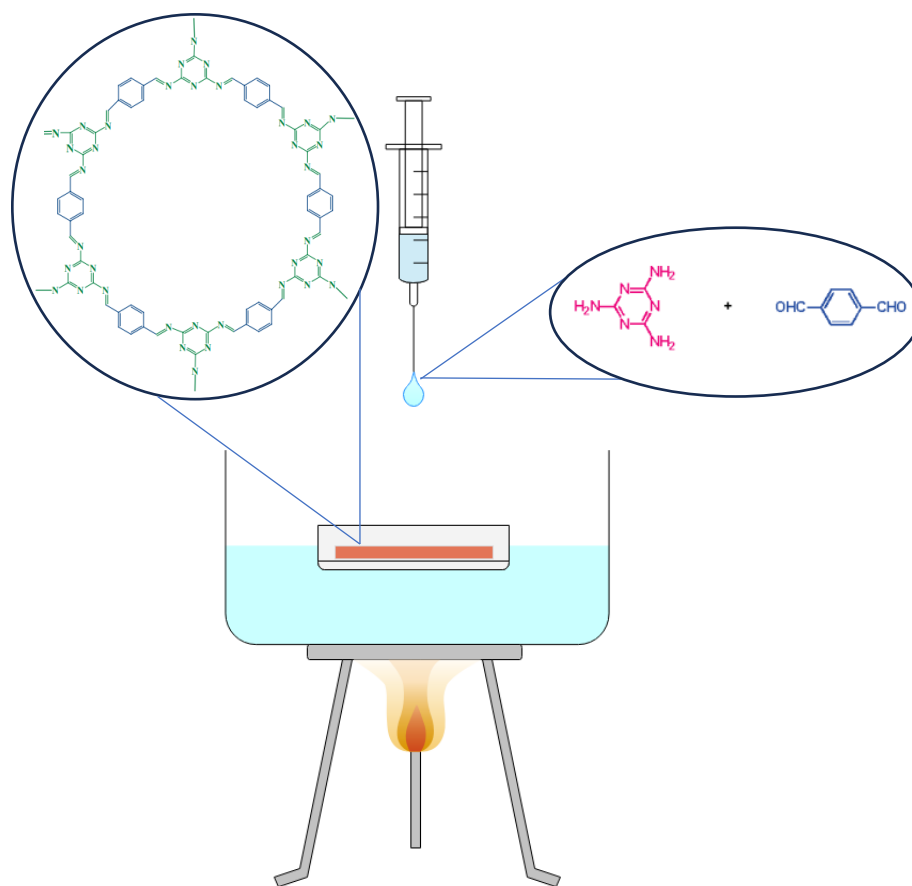


Figura 4.2: Esquema de la síntesis de Mel-COF sobre la superficie de cobre/HOPG.

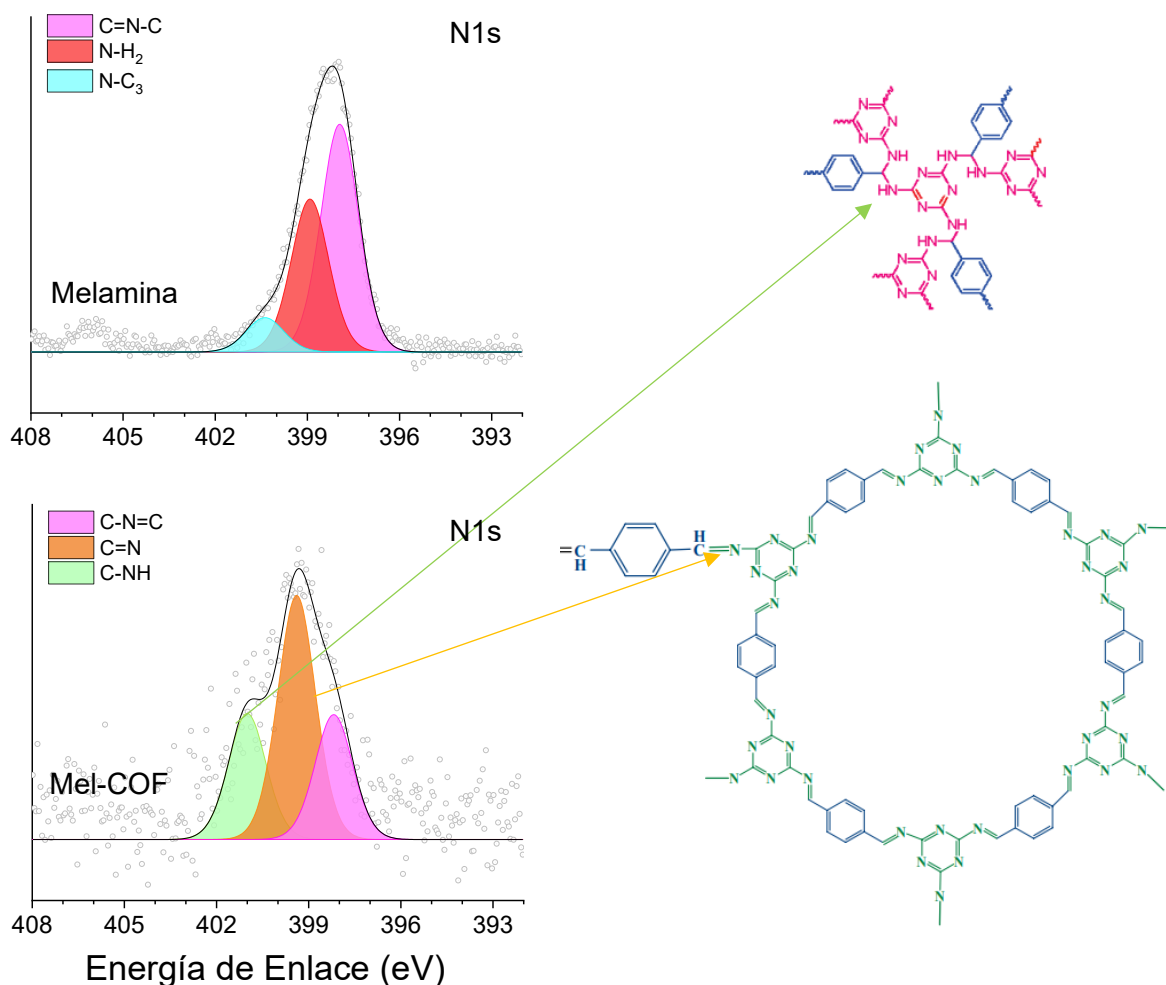


Figura 4.3: Espectros XPS de N1s de Melamina (arriba) y Mel-COF (abajo) sobre HOPG

En el caso de la melamina, el espectro N1s exhibe tres contribuciones principales localizadas aproximadamente en 397,8 eV, 398,8 eV y 400,5 eV, atribuidas respectivamente a nitrógeno piridínico (C=N–C), a grupos amino terminales (–NH₂) y a nitrógeno tipo N–C₃. Cabe señalar que los dos primeros picos corresponden a los entornos químicos característicos de la melamina pura, mientras que la tercera señal

(400,5 eV) se asocia a la interacción entre la melamina y el carbono grafitico del sustrato, fenómeno común en materiales depositados sobre superficies de HOPG.

Por su parte, el espectro del Mel-COF presenta una distribución distinta, donde se mantiene la contribución a 397,8 eV, correspondiente al nitrógeno piridínico remanente del anillo triazínico de la melamina, pero aparecen dos nuevas señales a 399,1 eV y 400,3 eV, evidencia de la transformación química sufrida durante la condensación. El pico en 399,1 eV se asigna a los enlaces imina ($-C=N-$) formados a través de la reacción de condensación entre el grupo aldehído del tereftalaldehído y los grupos amino de la melamina[19]. La presencia de esta señal comprueba la formación de la red covalente bidimensional característica del COF, confirmando así el éxito de la síntesis del Mel-COF sobre la superficie del HOPG.

Sin embargo, también se observa una contribución a 400,3 eV, atribuida a especies del tipo $HN-C_2$, que se asocian con procesos de polimerización entrecruzada entre los monómeros. Este tipo de señal es típica de la condensación lateral descontrolada que conduce a la formación de estructuras amorfas o polímeros reticulados, los cuales compiten con la formación del COF poroso y ordenado de interés, tal como se esquematiza en la Figura 4.3. La presencia simultánea de ambos tipos de señales sugiere que, bajo las condiciones experimentales empleadas, coexisten dominios de red bidimensional ordenada y regiones poliméricas entrecruzadas. En este contexto, resulta de gran interés minimizar la cantidad de polímero entrecruzado, ya que su estructura cerrada y sus pequeños tamaños de poro obstaculizan la conducción efectiva de iones Li^+ a través del material[20].

4.2.2 Síntesis y Caracterización de Mel-COF sobre Láminas de Cobre

Con el fin de modificar los colectores de corriente de cobre mediante la formación de una capa funcional de Mel-COF, se procedió inicialmente a cortar una lámina de cobre industrial en forma de discos con 12 mm de diámetro, que fueron posteriormente utilizados como electrodos. La transferencia del método de síntesis, previamente

utilizado sobre HOPG, requirió considerar diversas cuestiones derivadas de las diferencias morfológicas y químicas entre ambos sustratos. A diferencia del HOPG, cuya superficie es altamente ordenada y cristalina, el cobre policristalino presenta una topografía irregular y heterogénea, con una distribución variable de granos, rugosidad superficial y defectos estructurales. Estas características pueden influenciar de manera significativa la nucleación y el crecimiento del COF, favoreciendo en muchos casos la formación de fases poliméricas amorfas en lugar de la red bidimensional porosa deseada. En efecto, la falta de planicidad y homogeneidad del cobre puede alterar el equilibrio entre la condensación ordenada y los procesos de entrecruzamiento lateral, dificultando el ensamblaje periódico característico de los COFs[16]. Cabe destacar que, hasta el momento, no existen reportes previos que describan la formación directa de un COF sobre cobre policristalino con el propósito de generar una superficie funcional activa, lo que otorga a este estudio un carácter exploratorio e innovador.

Durante la etapa de síntesis sobre HOPG, se observó que la señal N 1s asociada al COF era extremadamente débil, apenas superando el límite de detección instrumental del equipo XPS. Este resultado sugiere que el espesor o la cobertura superficial del material formado era limitado, posiblemente debido a una baja concentración de monómeros en la solución inicial. Por esta razón, para la síntesis sobre los colectores de cobre se decidió incrementar la concentración de los precursores con el fin de favorecer una mayor tasa de condensación y lograr una capa más homogénea y continua del Mel-COF.

Así, se preparó una solución 3,5 mM conteniendo tereftalaldehído y melamina en una relación molar 1:1, utilizando etanol (99%) como disolvente. Este valor representa el límite de solubilidad del tereftalaldehído en etanol, y se seleccionó para maximizar la disponibilidad de monómeros reactivos durante el proceso de condensación. A partir de esta solución, se depositaron volúmenes de 100, 200, 400 y 600 μL sobre la superficie del cobre mediante la técnica de *drop casting*, manteniendo los electrodos a una temperatura constante de 80 °C en un baño María, siguiendo un procedimiento análogo al utilizado para HOPG (Figura 4.2). Este procedimiento buscó optimizar la síntesis, incrementando el rendimiento superficial del COF y minimizando la formación de

estructuras poliméricas entrecruzadas no deseadas, con el objetivo final de obtener una capa funcional estable y homogénea sobre el cobre capaz de actuar como interfase protectora y conductora.

Una vez finalizada la síntesis, se realizó nuevamente la caracterización por XPS sobre todos los electrodos de cobre modificados, con el objetivo de evaluar la formación del Mel-COF y determinar la composición química superficial. En la Figura 4.4 se presentan los espectros de alta resolución correspondientes a las regiones C1s y N1s para los distintos electrodos tratados con diferentes volúmenes de la solución precursora (100, 200, 400 y 600 μL).

En todos los casos, los espectros C1s exhiben tres contribuciones principales localizadas en 284,4 eV, 286,0 eV y 288,2 eV, asociadas respectivamente a los enlaces C–C sp^2 , C=N (enlace imina) y C=N piridínico.

- La señal a 284,4 eV corresponde a los carbonos aromáticos sp^2 del anillo bencénico proveniente del tereftalaldehído, confirmando la incorporación del fragmento aromático en la red.
- El pico centrado en 286,0 eV se asigna a los enlaces imina (C=N) formados por reacción entre los grupos aldehído y amino de los monómeros, lo cual constituye una evidencia directa de la formación efectiva de la red covalente orgánica.
- Finalmente, la contribución a 288,2 eV se atribuye a carbonos C=N piridínicos, asociados a las unidades triazínicas derivadas de la melamina, indicando la presencia estructural de los anillos heterocíclicos dentro del entramado del COF.

De manera análoga, los espectros N 1s presentan tres picos característicos, localizados en 397,8 eV, 399,1 eV y 400,3 eV, que corresponden respectivamente a nitrógeno piridínico (C=N–C), nitrógeno imínico (C=N) y nitrógeno tipo $\text{C}_2\text{–NH}$. Estos valores son consistentes con los observados en la síntesis sobre HOPG, lo que confirma que los mismos entornos químicos de nitrógeno se conservan en los recubrimientos formados sobre cobre, aunque con intensidades relativas variables según las condiciones de síntesis.

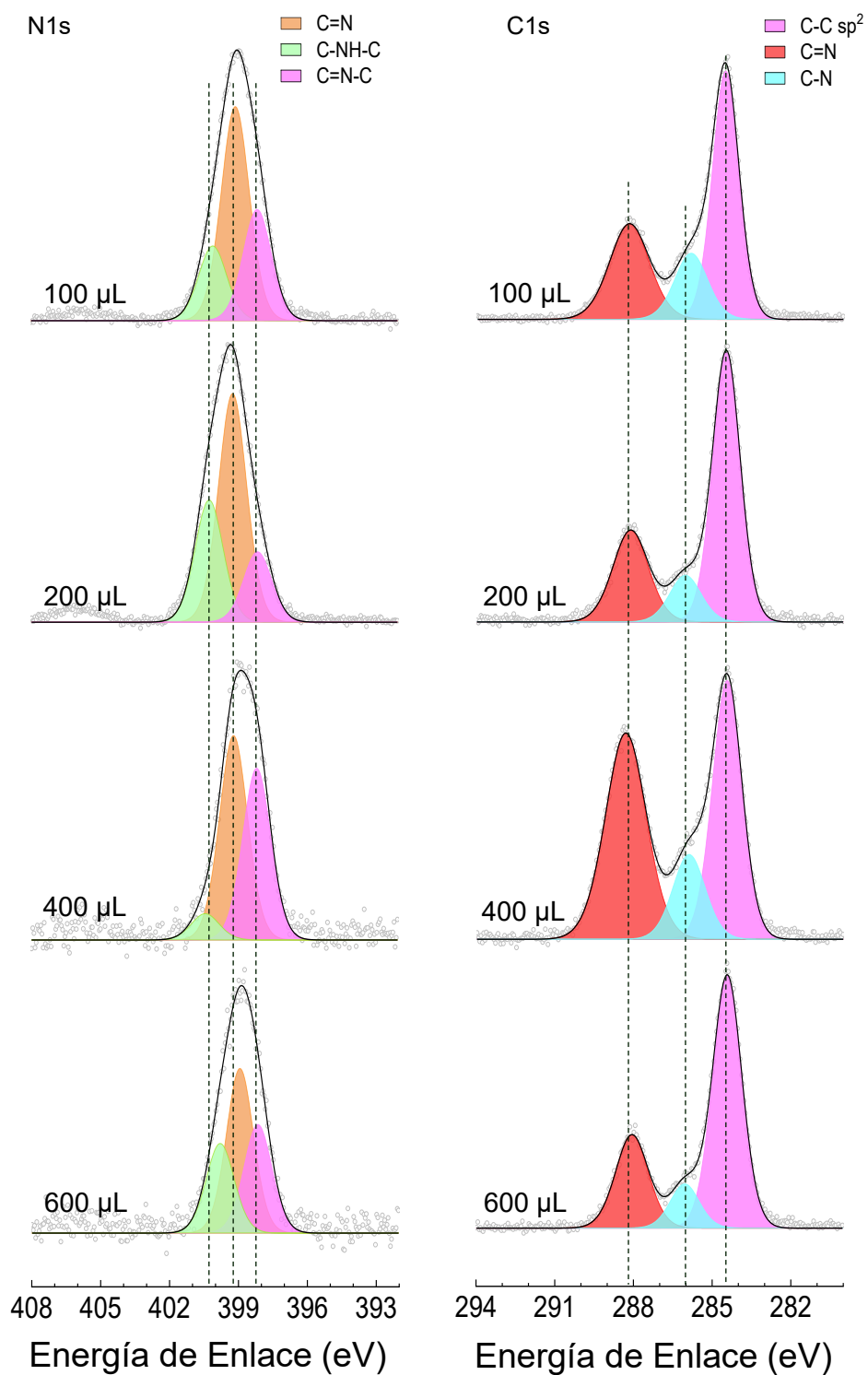


Figura 4.4: Espectros C1s y N1s de electrodos de cobre modificados con 100, 200, 400 y 600 μL de una solución 3,5 mM de teraftalaldehido y melamina en etanol.

Al comparar los espectros de las distintas muestras, se evidencia un comportamiento claramente dependiente del volumen de solución empleado durante el proceso de deposición. En los electrodos modificados con 100 μL , 200 μL y 600 μL , los espectros N 1s presentan una señal intensa centrada en 399,1 eV, atribuida al enlace imina ($-\text{C}=\text{N}-$), lo que confirma que la reacción de condensación tipo Schiff ocurre en todos los casos. No obstante, estas muestras exhiben una baja intensidad del pico asociado al nitrógeno piridínico (397,8 eV) y una contribución significativa de la señal a 400,3 eV, correspondiente a especies $\text{C}_2\text{-NH}$, habitualmente vinculadas a estructuras poliméricas entrecruzadas o fases amorfas. Este patrón espectral sugiere que, si bien se produce material condensado, la organización bidimensional característica de los COFs no se desarrolla plenamente, dando lugar a películas parcialmente polimerizadas, con una menor integración de unidades triazínicas en una red covalente extendida.

En contraste, el electrodo modificado con 400 μL presenta una distribución espectral marcadamente diferente, caracterizada por una disminución notable de la contribución a 400,3 eV, acompañada de un incremento simultáneo de las señales a 397,8 eV y 399,1 eV. Esta evolución refleja una mayor proporción relativa de nitrógeno piridínico e imínico, lo cual constituye una evidencia directa de una formación más completa y ordenada del entramado covalente bidimensional. La presencia equilibrada de ambas especies confirma que, a este volumen de deposición, se alcanza una reacción más controlada y orientada, favoreciendo la obtención de una película superficial homogénea, estructuralmente robusta y enriquecida en la fase COF de interés.

Este comportamiento puede atribuirse a la elevada sensibilidad de la co-condensación superficial frente a la temperatura del sustrato y al tiempo efectivo de reacción, parámetros que influyen de manera determinante en la extensión y el grado de ordenamiento de la red formada. [21]. Mientras que la temperatura regula la reversibilidad del enlace imina y la difusión superficial de los precursores, el tiempo de reacción gobierna los procesos de autoensamblado y corrección de defectos estructurales. En este sistema, el tiempo de reacción está estrechamente vinculado al volumen de solución depositado, dado que la técnica de *drop-casting* se encuentra limitada por el tiempo de evaporación del solvente sobre la superficie[22]. En consecuencia, tiempos de síntesis

insuficientes, asociados a volúmenes reducidos, conducen a reacciones incompletas y a la formación de aglomerados amorfos, al no disponer del tiempo necesario para que el autoensamblado ocurra de manera eficiente. Por el contrario, un exceso de volumen y, por ende, de monómeros, puede favorecer reacciones secundarias y procesos de polimerización no dirigida, lo que resulta en una disminución del recubrimiento bidimensional ordenado deseado[16].

En consecuencia, los resultados de XPS permiten concluir que el volumen de 400 μL representa la condición óptima de síntesis para promover la formación de una capa de Mel-COF bien desarrollada sobre el cobre policristalino. Bajo estas condiciones, se obtiene un recubrimiento químicamente estable, con una alta proporción de enlaces imina y unidades triazínicas, lo cual sugiere un alto grado de condensación y orden estructural. Este recubrimiento constituye, por tanto, una interfase funcional adecuada para aplicaciones electroquímicas, al combinar estabilidad química, uniformidad y potencial afinidad iónica con el ion litio.

4.2.3 Fabricación de Celdas Moneda Li/Cu

Todas las celdas se ensamblaron en configuración tipo moneda (CR2032), utilizando como electrolito una disolución 1 M de LiTFSI en una mezcla DOL/DME con una relación volumétrica 1:1. Se empleó un separador Celgard 2320 y electrodos circulares de 12 mm de diámetro. Además, se incorporó LiNO_3 como aditivo en una concentración de 0,25 M, con el fin de mejorar la estabilidad electroquímica de la celda.

Las celdas Li–Cu se ensamblaron utilizando 75 μL de electrolito y un separador prensado en los bordes de 8 mm de diámetro, con el propósito de minimizar posibles efectos de borde e inhomogeneidades en las superficies modificadas durante el ciclado galvanostático. En este caso, se empleó exclusivamente el electrodo de cobre modificado frente a un contraelectrodo de litio metálico puro. Todos los electrodos de cobre modificados con Mel-COF fueron preparados utilizando 400 μL de la solución de

monómeros, tal como se optimizó en la sección anterior. Estos electrodos se designan en adelante como Mel-COF 400.

4.3 Estudios Electroquímicos de Ánodos Modificados con Mel-COF

4.3.1 Ciclos de Carga/Descarga de Celdas Li/Cu Asimétricos

Una vez optimizado el recubrimiento superficial y confirmada la formación del Mel-COF con un volumen de deposición de 400 μL , los electrodos resultantes, denominados Mel-COF-400, fueron sometidos a ensayos electroquímicos de carga y descarga en configuración Li/Cu, con el objetivo de evaluar su desempeño interfacial frente al depósito y extracción de litio (*plating/stripping*). Esta configuración resulta especialmente adecuada para estudiar la eficiencia coulombica, la estabilidad del potencial y la morfología del depósito de Li, ya que permite analizar de manera directa la interacción entre el ánodo y la superficie del colector[23].

La Figura 4.5a muestra los perfiles de voltaje en función del tiempo obtenidos durante el proceso de deposición y extracción de litio para los electrodos de cobre sin modificar y aquellos recubiertos con Mel-COF-400, operando a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una capacidad de $1,0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Estas condiciones se seleccionaron tras ensayos preliminares, ya que no fue posible alcanzar un ciclado estable a mayores densidades de corriente o capacidades. Por lo tanto, los valores elegidos representan el régimen operativo más adecuado para evaluar de manera reproducible la estabilidad y la cinética interfacial de los electrodos.

En ambos casos se observa el comportamiento típico de las celdas Li/Cu, con un incremento abrupto del potencial al final de cada ciclo de extracción (*stripping*), correspondiente al potencial de equilibrio entre el cobre y el litio metálico. Sin embargo, al comparar los electrodos, se evidencian diferencias marcadas en su respuesta electroquímica. El electrodo de cobre sin modificar exhibe un buen desempeño inicial durante las primeras 40–80 h de ciclado, con una histéresis cercana a 40 mV, aunque todavía mayor que la del electrodo recubierto. No obstante, con el avance del ensayo se

observa un deterioro progresivo de la estabilidad electroquímica: a partir de las 600 h, el perfil de voltaje muestra fluctuaciones pronunciadas y un incremento sostenido del sobrepotencial, alcanzando valores de hasta 200 mV. Estas variaciones son indicativas de la formación de estructuras dendríticas y depósitos inhomogéneos de litio, que incrementan la resistencia interfacial y pueden causar la ruptura de la SEI nativa y la pérdida de contacto eléctrico.

A cambio, el electrodo modificado con Mel-COF presenta menores sobrepotenciales a lo largo del ensayo, con una histéresis promedio de aproximadamente 20 mV, lo que refleja una cinética interfacial más rápida y una resistencia reducida. Además, mantiene una ciclabilidad estable y reproducible durante toda la prueba, sin signos de degradación ni fluctuaciones abruptas del potencial. Este comportamiento indica que la capa de Mel-COF actúa como una SEI artificial que favorece el transporte homogéneo de Li^+ , distribuye de forma uniforme el flujo de corriente y suprime la nucleación localizada de litio metálico.

En conjunto, los resultados demuestran que el recubrimiento con Mel-COF mejora de forma notable la estabilidad electroquímica del sistema Li/Cu, al reducir los sobrepotenciales de nucleación, estabilizar la interfase metal/electrolito y favorecer una deposición de litio más uniforme y reversible.

La Figura 4.5b muestra la evolución de la eficiencia coulombica (CE) de las celdas Li/Cu correspondientes a los electrodos sin modificar y a los recubiertos con Mel-COF-400. La CE constituye un parámetro clave para evaluar la reversibilidad del proceso *plating/stripping*, al expresar la relación entre la cantidad de litio extraído y el depositado en cada ciclo. Valores próximos al 100 % reflejan un proceso altamente reversible y una interfase estable, mientras que fluctuaciones o descensos suelen asociarse a formación de litio inactivo, crecimiento dendrítico o degradación de la SEI.

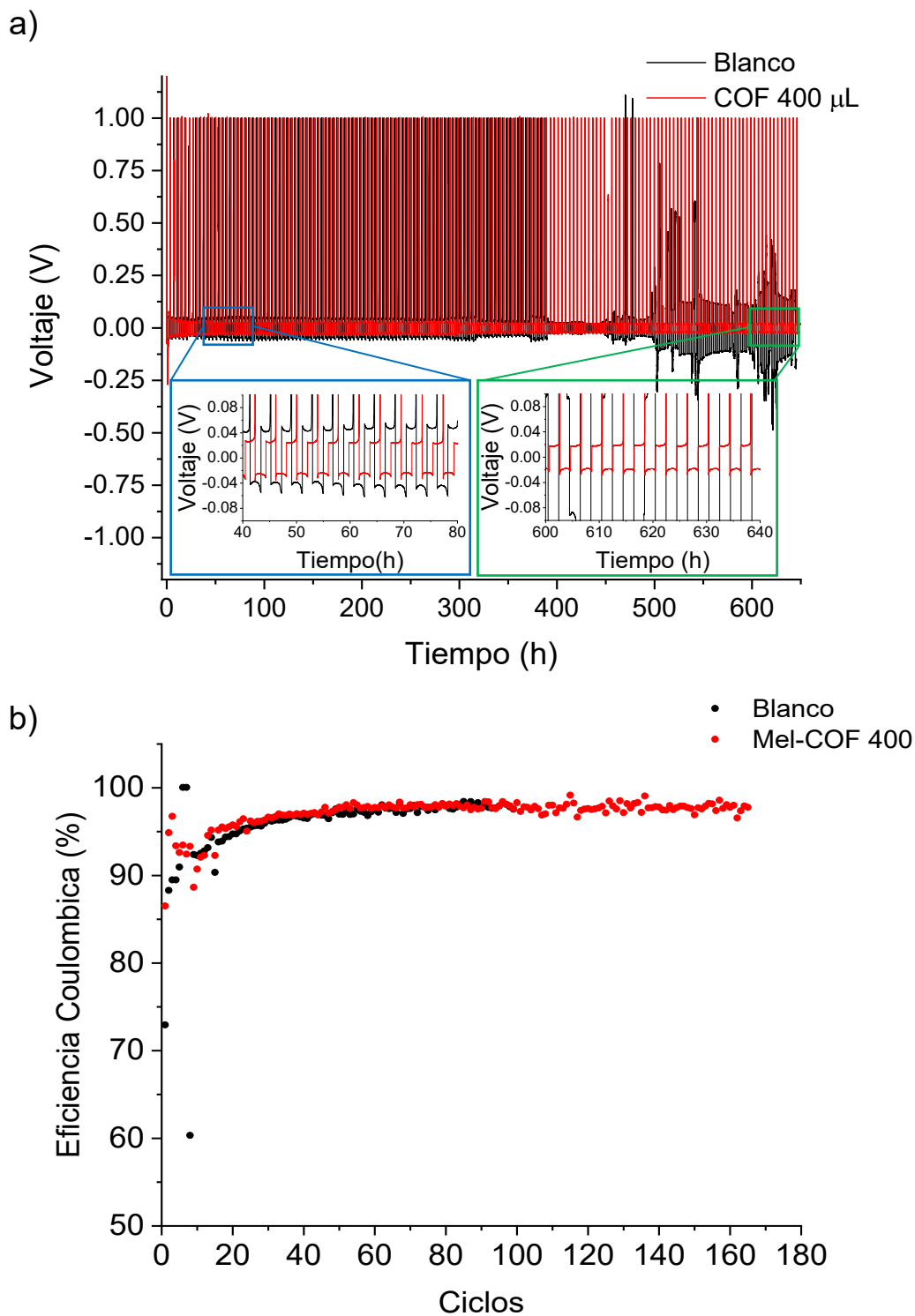


Figura 4.5: a) Perfiles de voltaje en función del tiempo y b) eficiencia coulombica para los electrodos de cobre sin modificar y modificados con Mel-COF 400, a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de $1,0 \text{ mAh/cm}^2$.

Durante todo el ensayo, ambas celdas mantienen una eficiencia coulombica constante y estable, cercana al 97,5%, lo que indica una alta reversibilidad electroquímica y mínima pérdida de litio activo bajo las condiciones de operación seleccionadas. No obstante, una diferencia crítica se manifiesta en su estabilidad global: la celda con el electrodo sin modificar sufre un cortocircuito repentino tras 99 ciclos, sin evidencias previas de degradación progresiva. Este fallo súbito se atribuye al crecimiento de dendritas metálicas que atraviesan el separador y generan un contacto directo entre el litio depositado y el cobre, provocando la falla irreversible del sistema.

Por el contrario, la celda con el electrodo recubierto con Mel-COF-400 mantiene su eficiencia coulombica invariable (~97,5%) hasta aproximadamente el ciclo 165, sin mostrar signos de inestabilidad o cortocircuito. Este comportamiento evidencia que la capa de Mel-COF actúa como una barrera protectora efectiva, capaz de regular la nucleación del litio, distribuir homogéneamente el flujo iónico y prevenir el crecimiento dendrítico, garantizando una interfase más uniforme, reversible y duradera. En resumen, aunque ambos sistemas presentan eficiencias coulombicas comparables hasta el ciclo 99, la presencia del recubrimiento de Mel-COF resulta decisiva para preservar la integridad estructural y la estabilidad electroquímica del conjunto Li/Cu, evitando fallas prematuras asociadas al crecimiento dendrítico o la ruptura de la SEI. La SEI generada en presencia del Mel-COF no sólo presenta una mayor integridad estructural, sino que también promueve un transporte iónico más eficiente, contribuyendo así a mitigar los fenómenos de crecimiento dendrítico y la pérdida de litio activo durante los ciclos sucesivos de deposición/extracción.

4.4 Caracterización de Electrodo Ciclado

4.4.1 Caracterización de la SEI mediante XPS

Con el propósito de profundizar en la comprensión de la SEI formada durante el ciclado galvanostático de las celdas asimétricas Li/Cu, se llevó a cabo una caracterización sistemática de la composición química superficial de los ánodos ciclados

mediante XPS. Para lo cual se dividieron los electrodos ciclados en mitades y se guardó una mitad para una posterior caracterización morfológica. Este estudio permitió identificar las especies químicas presentes tanto en la superficie externa como en capas subsuperficiales de los electrodos, ofreciendo información clave sobre la naturaleza y el origen de los productos de descomposición del electrolito y la estabilidad interfacial inducida por el recubrimiento de Mel-COF.

Las Figuras 4.6–4.11 presentan los espectros de alta resolución correspondientes a las regiones C1s, O1s, F1s, N1s, Li1s y S2p, obtenidos para los electrodos modificados con Mel-COF y para los electrodos de cobre sin recubrimiento (control), ambos analizados después de 165 ciclos a $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $1,0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para evaluar la evolución composicional con la profundidad, se realizaron mediciones antes y después de sucesivas etapas de decapado (*sputtering*). Este procedimiento se llevó a cabo empleando un cañón de iones de argón, cuidadosamente calibrado para remover la capa superficial sin alterar significativamente el entorno químico de los elementos. La tasa de decapado se estableció en aproximadamente $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, aplicando cuatro etapas consecutivas de 10, 30, 60 y 90 segundos sobre el mismo punto de análisis.

Los valores de energía de enlace y las composiciones atómicas relativas (%) determinadas para cada especie se resumen en la Tabla 4.1. Al comparar los espectros de C1s, O1s, F1s y S2p de ambos ánodos, se observa una composición elemental cualitativamente similar, con la presencia de las mismas especies químicas principales. Este resultado sugiere que la formación de la SEI ocurre, en ambos casos, predominantemente por la descomposición reductiva del disolvente orgánico (DOL/DME) y de la sal LiTFSI, componentes mayoritarios del electrolito como lo que veíamos en el capítulo 3.

En el espectro de C1s (Figura 4.6) se identificaron seis señales principales localizadas en 282,6 eV, 284,4 eV, 286,2 eV, 288,4 eV, 289,4 eV y 292,5 eV, asignadas a las especies C–Li, C–C, C–O, C–SO_x, C–O₃ y C–F₃, respectivamente[24]. Estas contribuciones reflejan tanto la presencia de residuos de solvente no degradado como de productos orgánicos e inorgánicos formados durante el ciclado. En particular, los picos

a 284,4 eV (C–C) y 286,2 eV (C–O) corresponden a las estructuras del tetrahidrofurano y dimetil éter, componentes del disolvente original. Por otro lado, las señales a 292,5 eV (C–F₃) y 289,4 eV (C–SO_x) se atribuyen a productos de descomposición del LiTFSI, indicando una participación activa de la sal en la formación de la SEI.

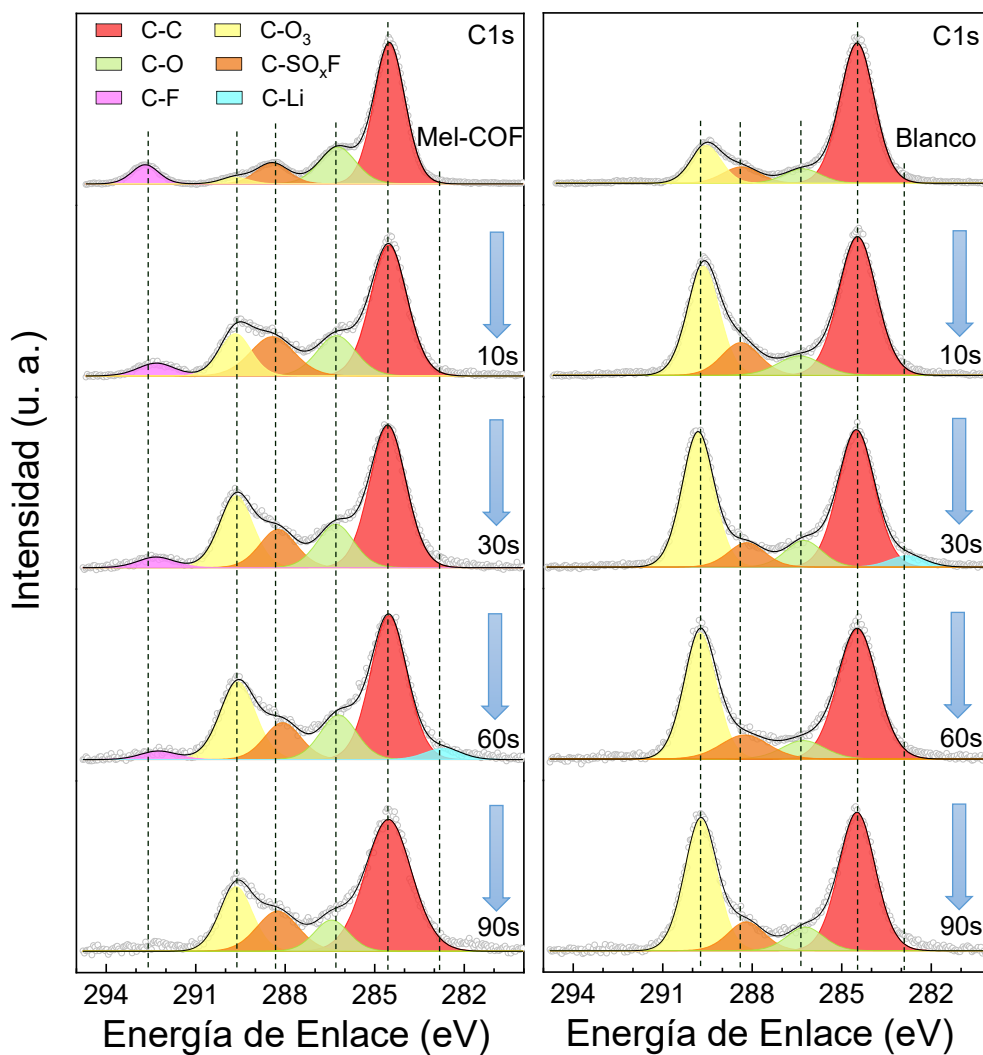


Figura 4.6: Espectros C1s del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de 0,5 mA/cm² y una capacidad de 1 mAh/cm².

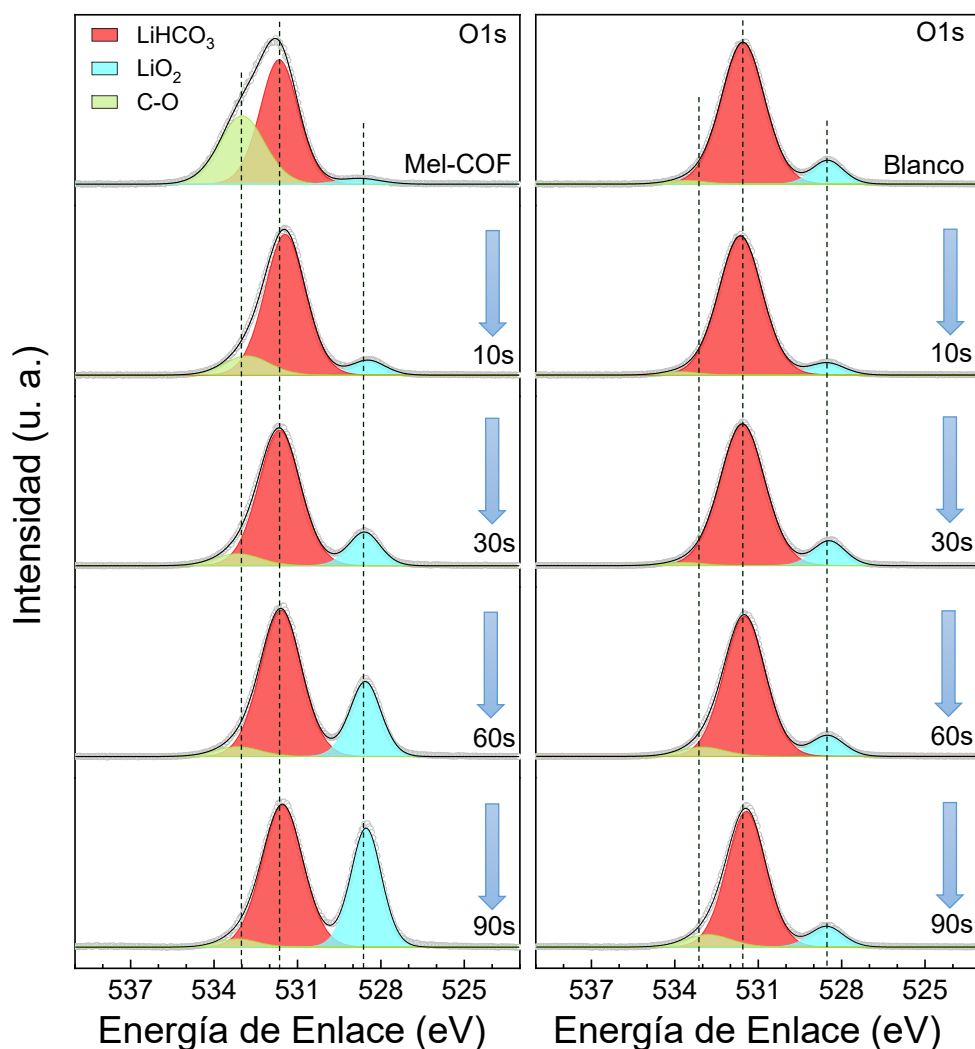


Figura 4.7: Espectros O1s del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

Estos hallazgos se corroboran con los espectros O1s y F1s (Figuras 4.7 y 4.8). En O1s, la señal a 533,1 eV confirma la presencia de enlaces C–O derivados del DME, mientras que en F 1s se distinguen dos componentes bien definidas: una a 688,8 eV, correspondiente a especies orgánicas fluoradas ($-\text{CF}_x$), y otra a 685,3 eV, asignada a fluoruro de litio (LiF). La detección de LiF, principal producto de descomposición del

LiTFSI, indica que la SEI está dominada por especies inorgánicas estables y eléctricamente aislantes, lo cual es característico de celdas basadas en electrolitos con aniones fluorados.

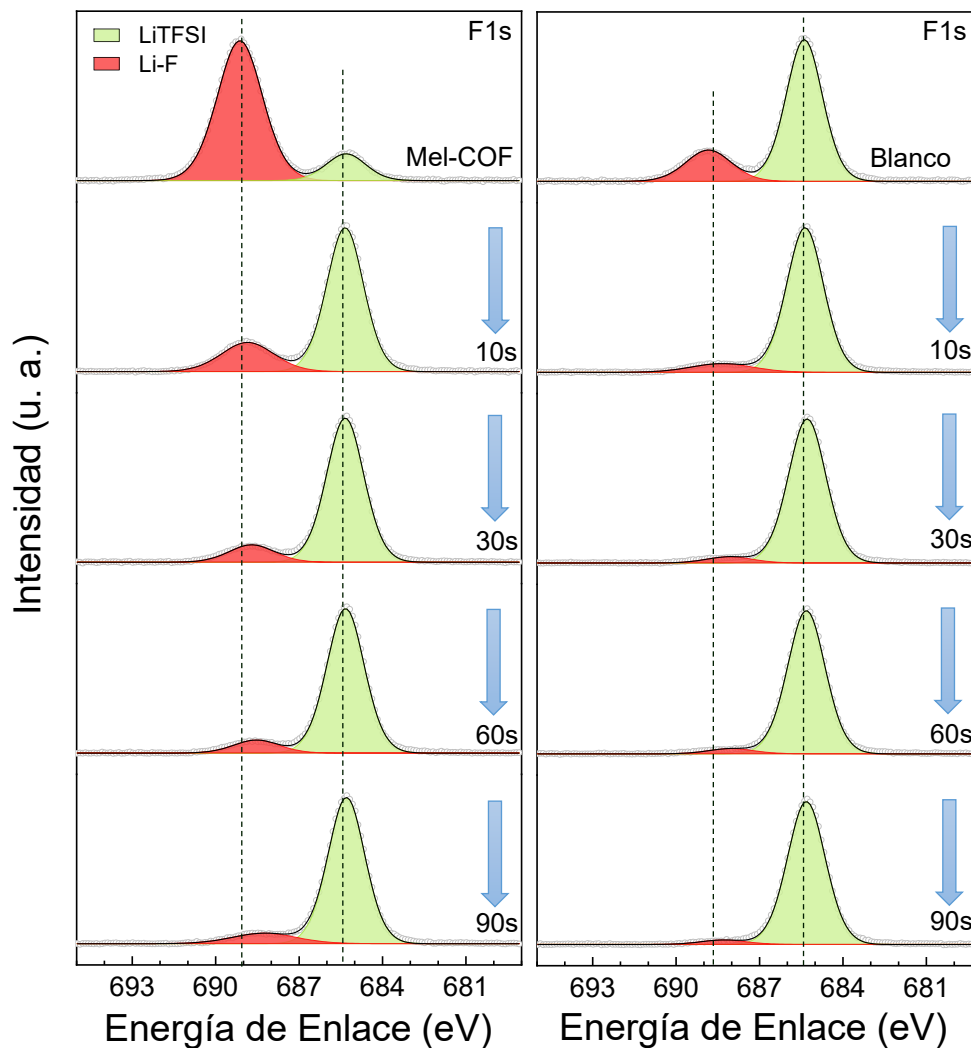


Figura 4.8: Espectros F1s del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitiación a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de 1 mAh/cm^2

En el espectro S2p (Figura 4.9), se observa una señal centrada en $167,2 \text{ eV}$, correspondiente a especies tipo sulfato (SO_3) provenientes del LiTFSI, junto con

componentes de menor energía atribuibles a sulfuros de litio (Li_2S , Li_2S_x). La coexistencia de ambos tipos de especies indica una reducción parcial de los grupos sulfonimida del LiTFSI, contribuyendo a la formación de una capa compuesta por productos orgánicos e inorgánicos entremezclados.

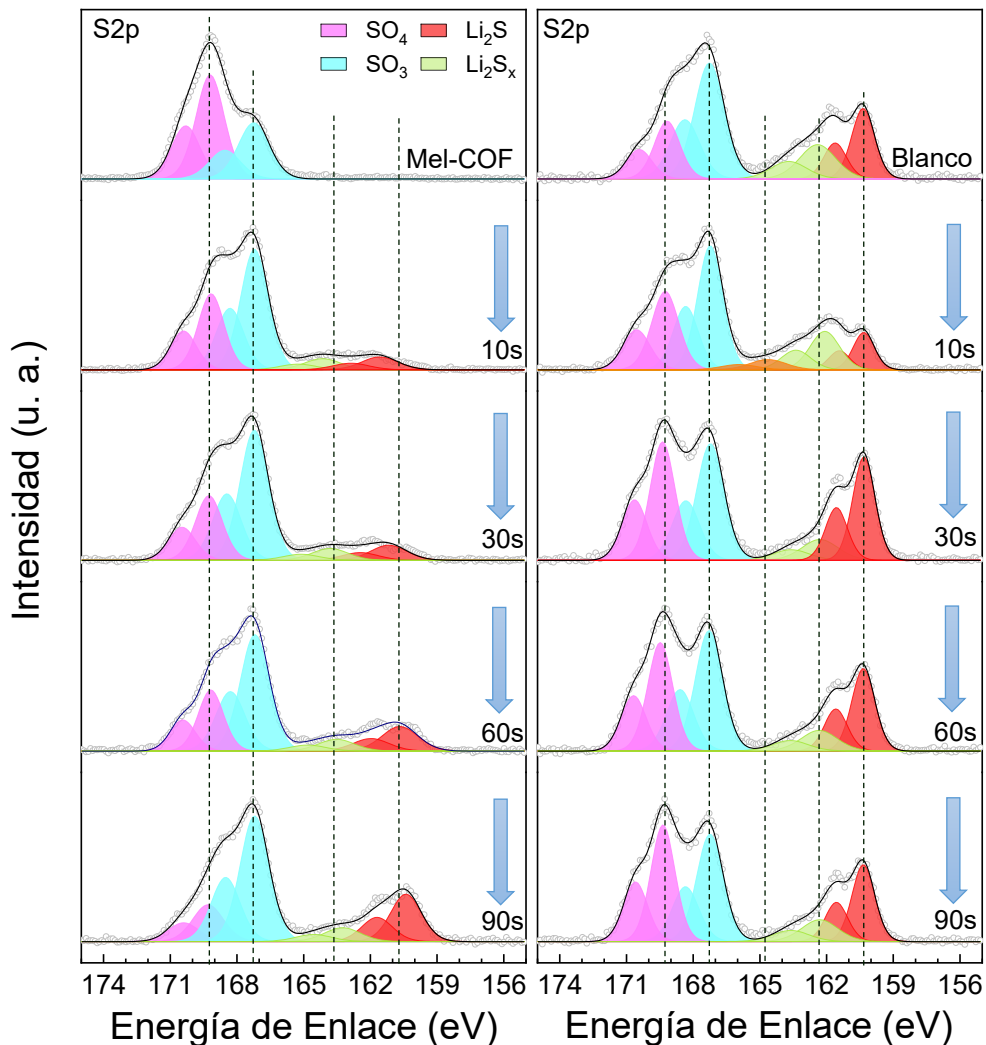


Figura 4.9: Espectros S2p del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

De manera análoga, el espectro N1s (Figura 4.10) exhibe una señal a 400,0 eV, atribuida al nitrógeno del LiTFSI intacto, junto con una contribución a 398,1 eV correspondiente a Li_3N , producto típico de la reducción electroquímica de especies nitrogenadas. Adicionalmente, se detectan picos a 401,2 eV y 405,1 eV, asociados al aditivo nitrato de litio (LiNO_3) empleado en el electrolito, confirmando su participación en la composición final de la SEI.

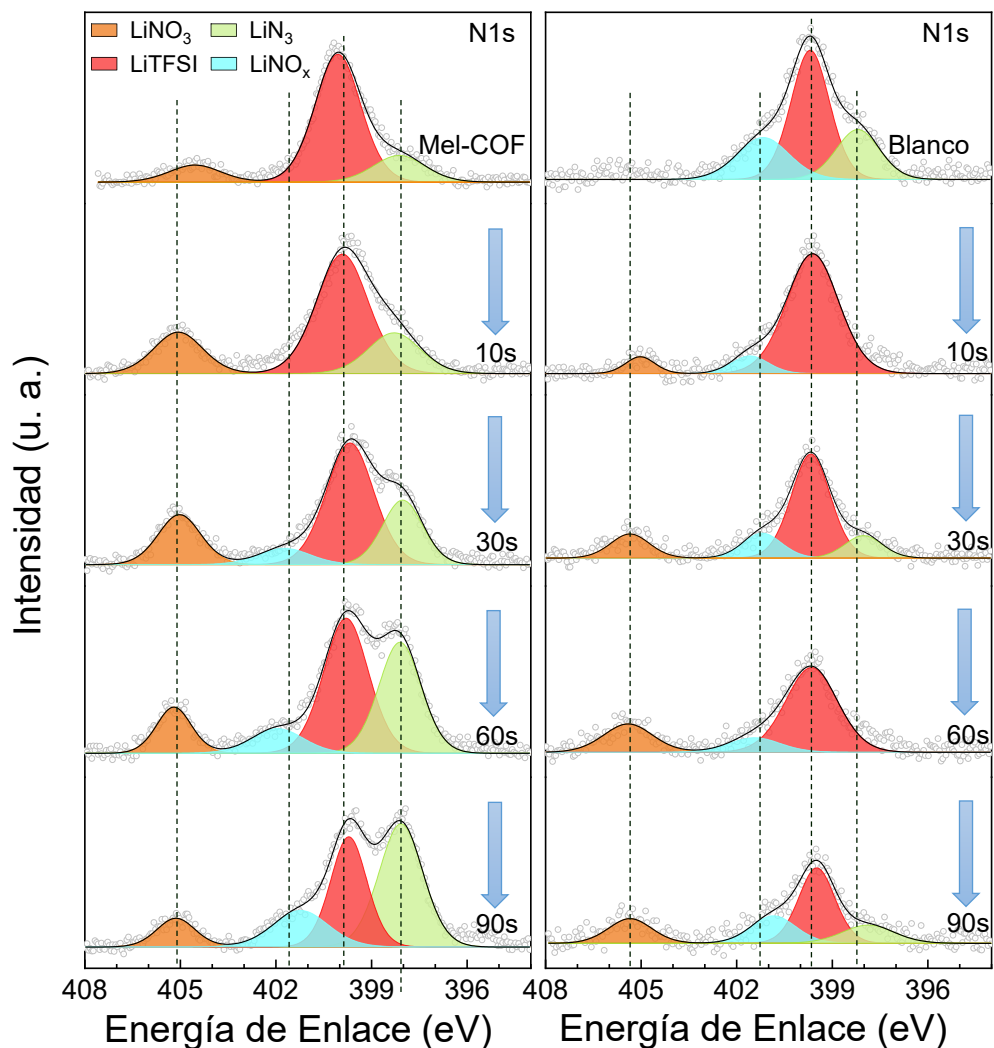


Figura 4.10: Espectros N1s del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

Por último, la presencia de carbonatos de litio se evidencia tanto en el C1s (288,4 eV) como en el O1s (531,8 eV), asignados a Li_2CO_3 y ROCO_2Li , especies comúnmente asociadas a la descomposición de los solventes orgánicos en contacto con litio metálico. La abundancia de estos productos sugiere que la SEI formada está compuesta por una matriz híbrida de componentes orgánicos e inorgánicos, en la cual el LiF, Li_2CO_3 y Li_2S constituyen los principales componentes inorgánicos estables, mientras que los restos de DME/DOL y sus derivados oxigenados conforman la fracción orgánica superficial.

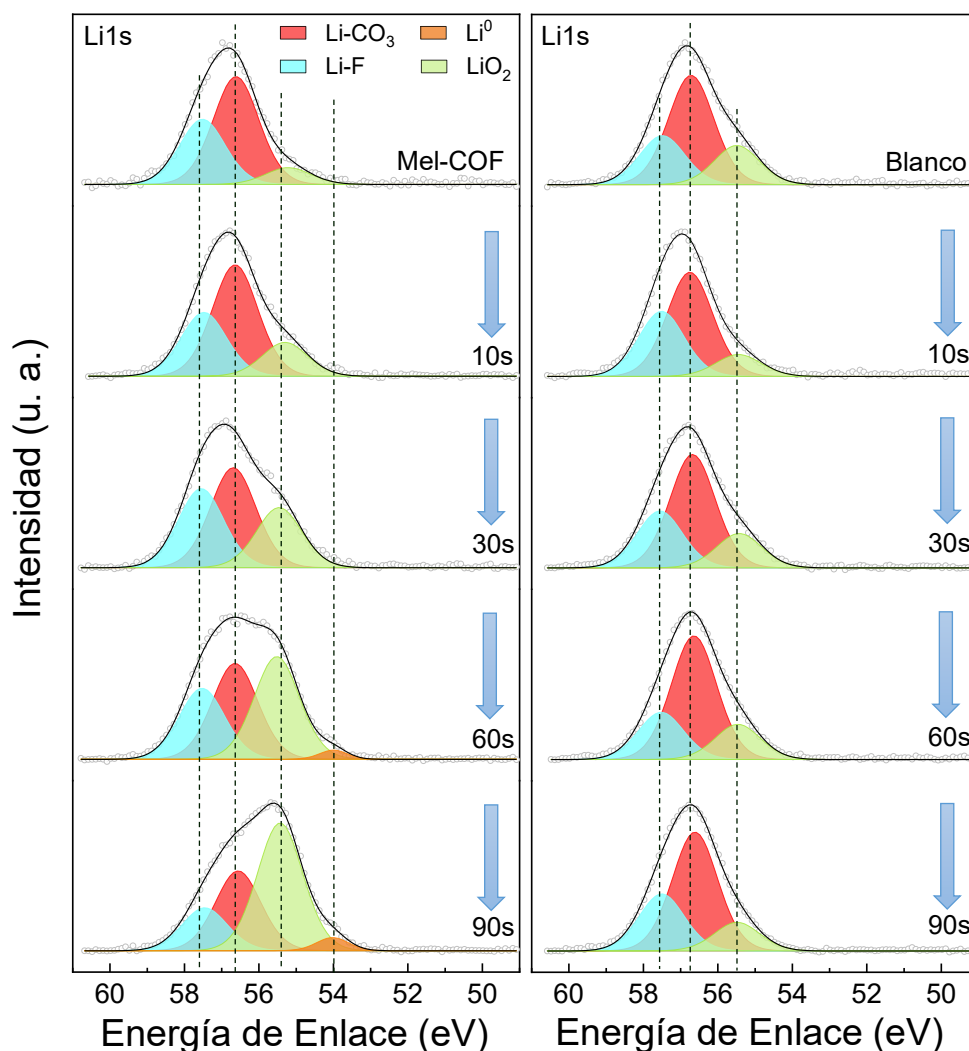


Figura 4.11: Espectros Li1s del perfil de profundidad de ánodos de Mel-COF 400 y cobre metálico después de 165 ciclos de litación/delitación a una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ y una capacidad de 1 mAh/cm^2 .

Tabla 4.1: Energía de enlace y composición química de los electrodos modificados con Mel-COF y de control ciclado a 0,5 mA/cm² durante 165 ciclos

		Perfil de Profundidad (% Atómico)											
		Mel-COF 400					Control						
Elemento	Pico	BE (eV)	0s	10s	30s	60	90s	0s	10s	30s	60	90s	
C1s	C-Li	282,6				0,3				0,5			
	C-C	284,4	20,3	6,5	4,6	3,8	4,1	16,7	8,2	5,6	4,9	4,3	
	C-O	286,2	6,3	2,2	1,4	1,2	0,7	1,8	1,3	1,1	0,7	0,7	
	C-SO _x	288,4	3,3	1,8	1,2	0,9	1,1	2	2	1	1,1	0,9	
	CO ₃	289,4	0,8	2,3	2,1	2	1,4	4	5,5	4,8	3,8	3,6	
	C-F	292,5	2,4	0,7	0,4	0,2							
	% Total			33,1	13,5	9,7	8,4	7,3	24,5	17,0	13	10,5	9,5
O1s	Li ₂ O	528,5	0,8	2,4	4,9	8,4	10,9	3,6	2,4	3,8	3,8	4	
	Li-CO ₃	531,8	16,8	26,6	26	21,6	17,5	29,6	34,5	31,6	31,7	31	
	C=O	533,1	10,9	4	2,6	1,6	1	0,6	0,7	0,6	2,2	3,4	
	% Total			28,5	33	33,5	31,6	29,4	33,8	37,6	36	37,7	38,4
S2p	Li ₂ S	160,2		0,2	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,7	0,5	0,4	
	Li ₂ SC	161,9		0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,5	0,2	0,2	0,2	
	Li ₂ SL	164							0,2				
	SO ₃	167,2	1,3	1,7	2,4	1,3	1	1,1	1,2	0,9	0,9	0,7	
	SO ₄	168,9	2,3	1	1,1	0,6	0,3	0,4	0,8	0,8	0,8	0,7	
	% Total			3,6	3,1	4,1	2,4	1,9	2,4	3,0	2,6	2,4	2
F1s	LiF	685,3	1,6	8,6	9,6	8,6	6,7	4,5	8	9,1	10,7	10,4	
	LiTFSi	688,8	9,6	2,5	1,4	1	0,8	1,2	0,8	0,5	0,4	0,4	
	% Total			11,2	11,1	11	9,6	7,5	5,7	8,8	9,6	11,1	10,8
Li1s	Li ⁰	54				0,9	1,8						
	Li ₂ O	55,4	1,9	6	10,1	17,5	25,7	6,3	3,6	6,3	6,4	5,4	
	Li-CO ₃	56,5	11,9	20,3	16,8	16,2	15,9	17,7	17,6	21,1	22,7	22,5	
	Li-F	57,5	7,1	11,6	13,3	12	8,7	8	11,1	10,6	8,6	10,8	
	% Total			20,9	37,9	40,2	46,6	52,1	32,0	32,3	38	37,7	38,7
N1s	Li ₃ N	398,1	0,5	0,3	0,4	0,6	0,8	0,4		0,1		0,1	
	LiTFSi	400	2	0,8	0,8	0,7	0,6	0,8	1	0,6	0,5	0,3	
	LiNO _x	401,2			0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	
	LiNO ₃	405,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1		0,1	0,1	0,2	0,1	
	% Total			2,8	1,4	1,6	1,6	1,8	1,6	1,2	1	0,8	0,6

El análisis comparativo mediante XPS en profundidad permitió revelar con mayor detalle las diferencias estructurales entre las interfases formadas sobre los electrodos de cobre sin modificar y aquellas modificadas con el recubrimiento Mel-COF-400. Si bien los espectros superficiales iniciales mostraban una composición química global similar,

las etapas de decapado progresivo evidenciaron cambios significativos en la distribución y evolución de los componentes con la profundidad de la SEI, lo cual ofrece una visión más completa de su estructura estratificada.

Durante las etapas de *sputtering*, aunque no se observaron variaciones notorias en la composición elemental relativa de carbono, flúor, azufre y nitrógeno, sí se detectaron modificaciones marcadas en la señal correspondiente al Li1s (Figura 4.11), particularmente en su intensidad y naturaleza química. En el electrodo sin recubrimiento, los espectros revelaron que incluso después de 90 segundos de decapado, la composición sigue dominada por carbonato de litio (Li_2CO_3), acompañado de pequeñas contribuciones de óxidos y compuestos organolitio. Esta persistencia del carbonato de litio en las capas internas sugiere una SEI gruesa, rica en productos de degradación del disolvente, indicativa de una reacción reductiva descontrolada del DOL/DME sobre la superficie del cobre desnudo. Tal comportamiento está directamente relacionado con la menor eficiencia electroquímica observada en estas celdas y con la formación continua de una SEI inestable durante el ciclado.

Por el contrario, en el electrodo modificado con Mel-COF-400, la evolución del espectro Li1s con el decapado muestra una tendencia opuesta. A medida que se remueven las capas superficiales (especialmente tras 60 segundos de decapado), se observa un aumento progresivo en la intensidad total del litio y una transición de las señales de Li_2CO_3 hacia especies metálicas, evidenciada por la aparición de un componente característico de litio metálico (Li^0). Este hallazgo es de particular relevancia, ya que indica que el depósito de litio en los electrodos recubiertos ocurre de forma más uniforme y controlada, y que la SEI formada es más delgada y menos resistiva, permitiendo alcanzar las capas metálicas activas a menor profundidad.

La presencia temprana de litio metálico detectable en el electrodo Mel-COF-400 tras 60 s de decapado confirma que el recubrimiento facilita una deposición más eficiente de Li^+ , reduciendo las barreras de transporte iónico y limitando la acumulación de subproductos aislantes. En contraste, la SEI espesa y rica en carbonatos observada sobre el cobre sin modificar actúa como una barrera difusiva, obstaculizando la

reversibilidad del proceso de *plating/stripping* y promoviendo una degradación acelerada del electrolito.

En resumen, el análisis XPS en profundidad demuestra que, aunque la composición química superficial de la SEI es comparable en ambos sistemas, la estructura interna difiere de manera sustancial. En los electrodos modificados con Mel-COF, la SEI resultante es más delgada, homogénea y estable, con un contenido mayor de especies inorgánicas que son conductores iónicos (LiF, Li₂S) y una menor fracción de productos carbonatados. Además, la incorporación de especies derivadas del Mel-COF en toda la interfase contribuye a reforzar su integridad estructural y a mejorar el transporte de iones Li⁺, lo que se traduce en una mayor estabilidad interfacial y prolongación de la vida útil de las celdas.

4.4.2 Caracterización de los Electrodos mediante SEM

Para analizar los cambios morfológicos posteriores al ciclado electroquímico, se recuperaron los electrodos de cobre de ambas celdas y se los caracterizó mediante SEM. Este análisis permitió evaluar la integridad de la superficie y la homogeneidad del depósito de litio luego de 165 ciclos de carga y descarga.

En la Figura 4.12 se muestran las imágenes correspondientes a los electrodos antes y después del ciclado. Antes del ensayo, el electrodo recubierto con Mel-COF-400 (Figura 4.12a) presenta una película continua de apariencia amorfa, con textura no uniforme que cubre completamente el sustrato, semejante a una capa delgada. En cambio, el cobre prístino (Figura 4.12b) muestra una superficie regular y policristalina, con pocos defectos visibles y rugosidad típica del metal sin modificar.

Tras el ciclado, las diferencias entre ambas muestras son evidentes. El electrodo sin recubrimiento (Figura 4.12d) exhibe un fuerte deterioro superficial, con formación de dendritas y zonas porosas, signos de depósito heterogéneo y crecimiento descontrolado de litio metálico. Estas estructuras filamentosas confirman una deposición no uniforme,

responsable del aumento de sobrepotenciales y del posterior cortocircuito observado durante los ensayos electroquímicos.

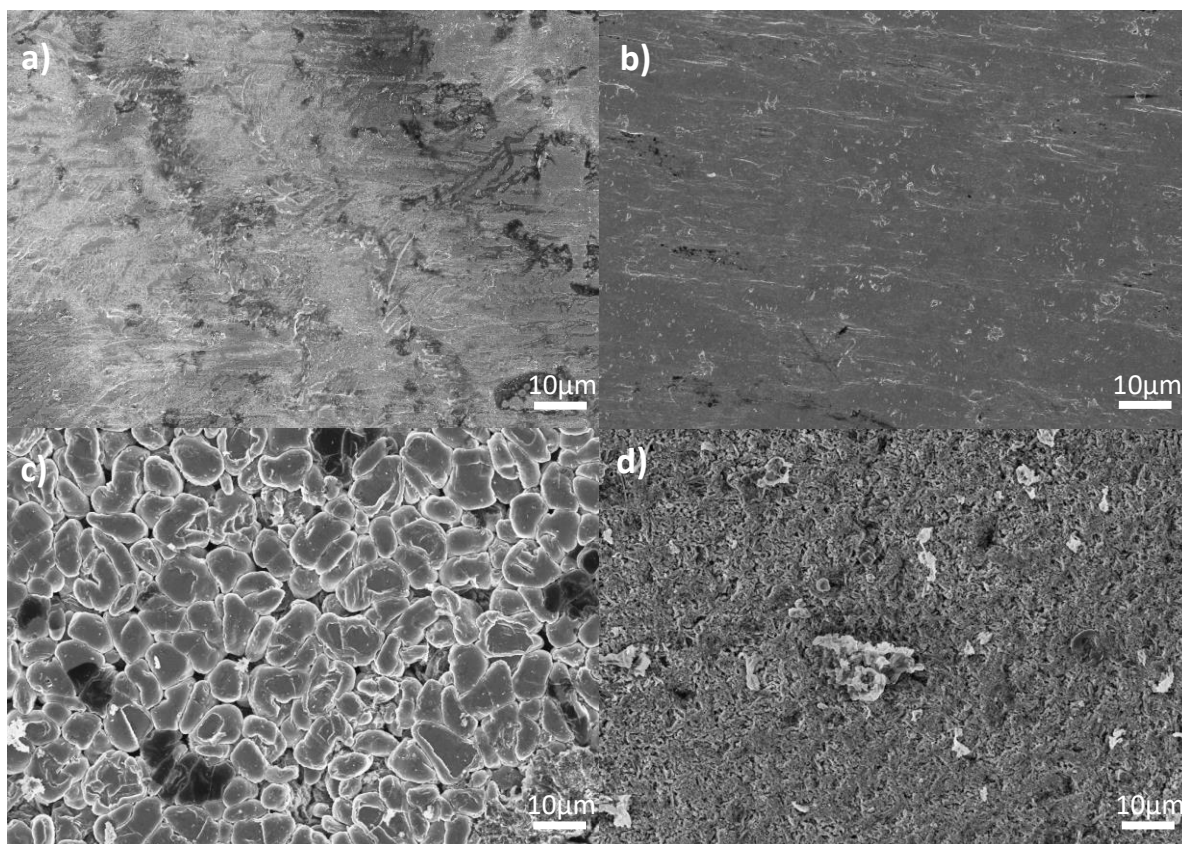


Figura 4.12: Imágenes SEM de los electrodos de cobre antes y después del ciclado galvanostático (165 ciclos, $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, 1 mAh cm^{-2}). (a) Superficie del electrodo recubierto con Mel-COF-400 antes del ciclado (b) Superficie de cobre pristino antes del ciclado (c) Electrodo Mel-COF-400 después del ciclado (d) Electrodo de cobre sin modificar después del ciclado

Por el contrario, el electrodo modificado con Mel-COF-400 (Figura 4.12c) conserva una superficie compacta y homogénea, sin evidencias de fractura ni delaminación. El depósito de litio es más uniforme y denso, con ausencia de dendritas visibles, lo que indica una nucleación controlada y estable. En resumen, las imágenes confirman que el

recubrimiento Mel-COF-400 mejora significativamente la estabilidad estructural y morfológica del electrodo, promoviendo un depósito de litio más regular y evitando la degradación superficial asociada al ciclado. Estos resultados, en concordancia con los análisis XPS y electroquímicos, demuestran que el Mel-COF contribuye de manera efectiva a mantener una interfase estable, conductora e integrada, prolongando la vida útil y la seguridad de las celdas Li/Cu.

4.5 Conclusiones Parciales

Los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo permiten establecer, de manera integral, que la modificación superficial del cobre mediante la formación *in situ* de una red Mel-COF constituye una estrategia efectiva para estabilizar la interfase en sistemas Li/Cu y modular los procesos de nucleación y crecimiento del litio metálico. Más allá de los valores individuales de sobrepotencial, eficiencia coulombica o composición química, el conjunto de evidencias experimentales converge hacia una interpretación coherente: la presencia del recubrimiento induce una reorganización favorable de los fenómenos interfaciales que gobiernan el ciclado electroquímico.

La optimización de las condiciones de síntesis mediante el análisis de datos de XPS permitió identificar un espesor y una composición química capaces de equilibrar adecuadamente estabilidad estructural y funcionalidad electroquímica. En particular, la formación de una red covalente rica en sitios nitrogenados activos favorece la interacción con las especies de litio y contribuye a regular el flujo iónico en la vecindad inmediata del colector. Este efecto no solo impacta en la etapa inicial de nucleación, sino que condiciona la evolución posterior de la interfase sólida durante los ciclos sucesivos de deposición y extracción.

Desde el punto de vista electroquímico, la mejora observada no debe interpretarse únicamente como una reducción de la polarización, sino como la manifestación macroscópica de una interfase más homogénea y cinéticamente estable. La mayor uniformidad en el transporte de Li^+ y en la distribución de corriente superficial limita la

aparición de gradientes locales responsables de la nucleación preferencial y del crecimiento dendrítico. En consecuencia, el sistema modificado exhibe una mayor resiliencia frente a los mecanismos de degradación típicos asociados al litio metálico. El análisis químico posterior al ciclado refuerza esta interpretación al evidenciar que la naturaleza del recubrimiento influye directamente en la formación y evolución de la SEI. La interfase desarrollada sobre el Mel-COF se caracteriza por una capa de menor espesor y funcionalmente conductora, con menor acumulación de productos aislantes derivados de la descomposición electrolítica. Esto sugiere que el recubrimiento no actúa simplemente como barrera física, sino como un modulador químico que condiciona las reacciones interfaciales y favorece una dinámica más controlada del sistema.

En términos morfológicos, la preservación de la integridad superficial tras el ciclado prolongado constituye una validación visual del efecto estabilizador del Mel-COF en el electrodo Mel-COF-400. La ausencia de estructuras filamentosas extensivas y el mantenimiento de una topografía más uniforme indican que el recubrimiento cumple simultáneamente una función mecánica y química, amortiguando las fluctuaciones volumétricas asociadas al *plating/stripping* y reduciendo la probabilidad de fallas prematuras.

En conjunto, los resultados demuestran que la ingeniería interfacial basada en redes covalentes orgánicas representa una vía prometedora para el control de la deposición de litio en colectores metálicos convencionales. La capa Mel-COF-400 optimizada no solo mejora la reversibilidad del sistema, sino que redefine la dinámica de formación de la SEI y la distribución del flujo iónico, contribuyendo a una mayor estabilidad operativa. Por lo tanto, puede concluirse que la implementación de Mel-COF sobre cobre policristalino constituye una interfase artificial eficaz, capaz de mitigar los procesos de degradación característicos de los electrodos Li/Cu y de extender su vida útil bajo condiciones de ciclado exigentes. Este enfoque consolida el potencial de los COFs como plataformas versátiles para la estabilización de ánodos basados en litio metálico y abre perspectivas para su integración en arquitecturas de mayor densidad energética.

4.6 Bibliografía

- [1] M. Qi, L. Xie, Q. Han, L. Zhu, L. Chen, and X. Cao, “An overview of the key challenges and strategies for lithium metal anodes,” *J. Energy Storage*, vol. 47, p. 103641, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103641.
- [2] R. Weber *et al.*, “Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte,” *Nat. Energy*, vol. 4, no. 8, pp. 683–689, Aug. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0428-9.
- [3] K. B. Hatzell, “Anode-Less or Anode-Free?,” *ACS Energy Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 4775–4776, Nov. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.3c02163.
- [4] J. Zhang *et al.*, “Research Progress of Anode-Free Lithium Metal Batteries,” *Crystals*, vol. 12, no. 9, p. 1241, Sep. 2022, doi: 10.3390/cryst12091241.
- [5] K. Tang, L. Tian, Y. Zhang, and Z. J. Xu, “Anode-free lithium metal batteries: a promising flexible energy storage system,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 12, no. 27, pp. 16268–16292, 2024, doi: 10.1039/D4TA02003K.
- [6] A. Shao, X. Tang, M. Zhang, M. Bai, and Y. Ma, “Challenges, Strategies, and Prospects of the Anode-Free Lithium Metal Batteries,” *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 3, no. 4, p. 2100197, 2022, doi: 10.1002/aesr.202100197.
- [7] J. Wang *et al.*, “The challenges and strategies towards high-performance anode-free post-lithium metal batteries,” *Chem. Sci.*, vol. 16, no. 2, pp. 552–574, 2025, doi: 10.1039/D4SC06630H.
- [8] S. H. Park, D. Jun, G. H. Lee, S. G. Lee, and Y. J. Lee, “Toward high-performance anodeless batteries based on controlled lithium metal deposition: a review,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 26, pp. 14656–14681, Jul. 2021, doi: 10.1039/D1TA02657G.
- [9] C. Zhang *et al.*, “Covalent organic frameworks for high-performance rechargeable lithium metal batteries: Strategy, mechanism, and application,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 152, p. 101455, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.pmatsci.2025.101455.
- [10] M. Lee, N. Lee, G. Kwon, J.-M. Oh, J. K. Park, and S.-M. Paek, “Covalent Organic Nanosheets with a Tunable Electronic Structure to Achieve Unprecedented Stability and High-Performance in Sodium-Ion Batteries,” *Small*, vol. n/a, no. n/a, p. 2502368, doi: 10.1002/smll.202502368.
-

-
- [11] D. N. Ampong *et al.*, “Advances and challenges in covalent organic frameworks as an emerging class of materials for energy and environmental concerns,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 519, p. 216121, Nov. 2024, doi: 10.1016/j.ccr.2024.216121.
- [12] K. Geng *et al.*, “Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 16, pp. 8814–8933, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00550.
- [13] O. G. Shovon, F. E. Y. Wong, and J. Niu, “Designing Lithiophilic Lithium Metal Surface by a Hybrid Covalent Organic Framework and MXene Coating,” *Small*, vol. n/a, no. n/a, p. 2501769, doi: 10.1002/sml.202501769.
- [14] E. Rahmati and Z. Rafiee, “Synthesis of Co-MOF/COF nanocomposite: application as a powerful and recoverable catalyst in the Knoevenagel reaction,” *J. Porous Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 19–27, Feb. 2021, doi: 10.1007/s10934-020-00965-2.
- [15] L. Xu, X. Zhou, Y. Yu, W. Q. Tian, J. Ma, and S. Lei, “Surface-Confined Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks via on-Surface Schiff-Base Coupling,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 8066–8073, Sep. 2013, doi: 10.1021/nn403328h.
- [16] S. Clair and D. G. de Oteyza, “Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4717–4776, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00601.
- [17] J. L. Segura, M. J. Mancheño, and F. Zamora, “Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 20, pp. 5635–5671, Oct. 2016, doi: 10.1039/C5CS00878F.
- [18] Y. Jia and J. Li, “Molecular Assembly of Schiff Base Interactions: Construction and Application,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 3, pp. 1597–1621, Feb. 2015, doi: 10.1021/cr400559g.
- [19] F. Qu, H. Yan, K. Li, J. You, and W. Han, “A covalent organic framework–MnO₂ nanosheet system for determination of glutathione,” *J. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 23, pp. 10022–10034, Aug. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04754-9.
-

- [20] X. Gao, X. Zou, H. Ma, S. Meng, and G. Zhu, “Highly Selective and Permeable Porous Organic Framework Membrane for CO₂ Capture,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 3644–3648, 2014, doi: 10.1002/adma.201400020.
- [21] J. Fan, Z. Wang, H. Cheng, D. Wang, and A. T. S. Wee, “On-Surface Synthesis and Applications of 2D Covalent Organic Framework Nanosheets,” *Electron. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 49–61, Jun. 2023, doi: 10.3390/electronicmat4020005.
- [22] T. Huang, W. Zhang, S. Yang, L. Wang, and G. Yu, “Imine-linked covalent organic frameworks: Recent advances in design, synthesis, and application,” *SmartMat*, vol. 5, no. 6, p. e1309, 2024, doi: 10.1002/smm2.1309.
- [23] A. A. Assegie, C.-C. Chung, M.-C. Tsai, W.-N. Su, C.-W. Chen, and B.-J. Hwang, “Multilayer-graphene-stabilized lithium deposition for anode-free lithium-metal batteries,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 6, pp. 2710–2720, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8NR06980H.
- [24] S. Jiao *et al.*, “Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes,” *Nat. Energy*, vol. 3, no. 9, pp. 739–746, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0199-8.



Conclusiones

Capítulo 5



5.1 Desarrollo Conceptual y Fundamentos del Enfoque

El punto de partida de la tesis fue el reconocimiento de la importancia de la SEI como elemento determinante en la estabilidad de las baterías de litio. Su naturaleza dinámica y su composición heterogénea condicionan el transporte iónico, la pasivación del ánodo y la eficiencia coulombica de la celda. La revisión teórica incluyó la evolución de los modelos clásicos, desde la capa bicapa hasta la concepción mosaico, y permitió identificar que el control químico de la interfase constituye un camino viable para evitar la continua degradación del electrolito y el crecimiento de dendritas.

A partir de ello, se planteó la hipótesis central de este trabajo: la introducción controlada de materiales 2D funcionales sobre la superficie del ánodo puede inducir una SEI artificial, homogénea y estable, capaz de regular el flujo de iones Li^+ y distribuir uniformemente la densidad de corriente, suprimiendo la nucleación preferencial y el crecimiento dendrítico. En ese sentido, el nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) emergió como un candidato ideal por su estructura laminar, su alta densidad de sitios nitrogenados y su capacidad de modulación electrónica mediante dopaje heteroatómico. La tesis avanzó sobre esta base, proponiendo una doble aproximación: por un lado, el diseño de recubrimientos basados en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopado con fósforo (CNP), y por otro, la síntesis directa de arreglos covalentes orgánicos (Mel-COF) sobre superficies metálicas, ambos con el propósito de emular o reemplazar a la SEI natural.

La síntesis y caracterización del nitruro de carbono dopado con fósforo permitió establecer una relación directa entre la incorporación del dopante y la modificación electrónica de la red. Los análisis XPS y FTIR evidenciaron la presencia de enlaces P–N y P–C, confirmando la inserción exitosa del fósforo en la matriz conjugada. Este dopaje generó un aumento en la densidad de carga negativa sobre los átomos de nitrógeno, potenciando la interacción con los iones Li^+ y promoviendo una nucleación más homogénea durante el proceso de deposición metálica.

Desde el punto de vista electroquímico, los electrodos recubiertos con CNP exhibieron una marcada reducción en el sobrepotencial durante el ciclado galvanostático,

así como una mejora sustancial en la eficiencia coulombica y estabilidad del potencial respecto a los electrodos sin modificar. La morfología posterior al ciclado, observada por microscopía electrónica de barrido (SEM), reveló una superficie lisa y compacta, sin evidencia de crecimiento dendrítico ni formación de litio muerto.

Finalmente, las pruebas en celdas Li–S confirmaron que el uso de CNP como recubrimiento del ánodo de litio metálico conduce a una notable mejora en la retención de capacidad y en la mitigación del efecto “*shuttle*” de los polisulfuros. Aunque la supresión total de este fenómeno no se alcanzó, la reducción de la autodescarga y la estabilidad del voltaje durante más de 500 ciclos evidenciaron el impacto positivo de la interfase artificial.

En conjunto, estos resultados demuestran que el dopaje con fósforo transforma al g-C₃N₄ en un material multifuncional capaz de estabilizar la SEI, regular la distribución de carga y prolongar la vida útil de las celdas, constituyendo una de las principales contribuciones originales de esta tesis.

En paralelo, se exploró la formación de arreglos covalentes orgánicos (COFs) directamente sobre la superficie de cobre mediante una reacción de condensación con una base de Schiff entre melamina y tereftalaldehído. Esta metodología *bottom-up* permitió obtener una red bidimensional rica en grupos piridínicos y enlaces imina, con una elevada densidad de sitios nitrogenados coordinantes.

Los espectros XPS de alta resolución de las regiones C 1s y N 1s confirmaron la aparición de picos característicos de los enlaces C=N y C=N–C, junto con la desaparición parcial de las señales asociadas a grupos amino terminales, lo que evidenció la condensación química y la formación de la red covalente. Se observó, además, la coexistencia de dominios ordenados de red 2D con regiones poliméricas entrecruzadas, fenómeno atribuido a la competencia entre la polimerización lateral y la formación del COF poroso.

Posteriormente, la síntesis fue optimizada variando el volumen de la solución precursora, logrando un recubrimiento homogéneo a 400 μ L, condición que proporcionó

el equilibrio ideal entre continuidad superficial y porosidad controlada. Los análisis XPS de los electrodos modificados mostraron contribuciones consistentes con los enlaces imina y con los anillos aromáticos derivados del tereftalaldehído, confirmando la formación efectiva del COF sobre el sustrato de cobre.

La evaluación electroquímica en celdas Li/Cu reveló que los electrodos Mel-COF-400 presentaron una mejor estabilidad de potencial, menor resistencia interfacial y una eficiencia coulombica superior en comparación con el cobre prístino. Las imágenes SEM post-ciclado mostraron que el recubrimiento actuó como una barrera física y química eficaz, preservando la integridad superficial del colector y evitando la deposición irregular del litio. En contraste, el cobre sin modificar exhibió una capa amorfa y heterogénea, indicativa de un crecimiento descontrolado de litio y formación de compuestos inactivos.

Estos resultados consolidan al Mel-COF como una interfase artificial orgánica-inorgánica de alta estabilidad, capaz de promover una deposición homogénea y reversible, y constituyen un aporte valioso al diseño de recubrimientos funcionales para baterías metálicas.

El conocimiento generado a lo largo de la tesis permite delinear un panorama integral del rol de los materiales 2D en la protección y estabilización de ánodos de litio. La comparación entre las estrategias empleadas, recubrimientos inorgánicos (CNP) y orgánicos covalentes (Mel-COF), demuestra que ambos enfoques convergen en principios interfaciales comunes:

1. **Regulación del flujo iónico:** ambos materiales crean canales energéticamente favorables para el transporte de Li^+ , reduciendo la concentración local de corriente y promoviendo una deposición uniforme.
2. **Estabilización química:** los grupos nitrogenados y fosforados actúan como centros de coordinación que inhiben reacciones parasitarias con el electrolito.
3. **Amortiguamiento mecánico:** la estructura flexible y laminar de los recubrimientos 2D acomoda los cambios de volumen del ánodo durante el ciclado, evitando la fractura de la SEI.

4. **Compatibilidad electrónica:** la continuidad de los sistemas conjugados favorece la conducción superficial de electrones sin generar cortocircuitos locales.

Estas propiedades sinérgicas explican la notable mejora en la eficiencia coulombica, la reducción del sobrepotencial y la estabilidad morfológica observada en las celdas modificadas. Desde un punto de vista científico, el trabajo demuestra que el control racional de la interfase sólido-electrolito puede lograrse mediante ingeniería de materiales 2D, sin recurrir a aditivos exógenos o electrolitos complejos, lo que simplifica la arquitectura de la celda y mejora su reproducibilidad.

Asimismo, el uso combinado de técnicas avanzadas de caracterización (XPS, SEM, XRD, FTIR) y estudios computacionales permitió correlacionar la estructura electrónica con el desempeño electroquímico, aportando un entendimiento mecanístico profundo sobre los procesos de nucleación y transporte iónico en sistemas recubiertos.

El análisis comparativo entre los sistemas de modificación con CNP y Mel-COF revela aspectos complementarios que sustentan la validez de la estrategia general. El CNP actúa predominantemente a través de modificaciones electrónicas y electrostáticas: el dopaje con fósforo introduce sitios ricos en carga negativa que reducen la barrera de difusión superficial de los iones Li^+ y facilitan una nucleación homogénea. Su naturaleza inorgánica y su elevada rigidez estructural le confieren una excelente estabilidad térmica y química, haciéndolo especialmente adecuado para entornos de alta densidad energética, como las baterías Li-S o Li-O_2 .

Por su parte, el Mel-COF ejerce su función principalmente mediante mecanismos de anclaje químico y control morfológico. La presencia de grupos imínicos y triazínicos facilita la interacción coordinada con el litio, mientras que la flexibilidad de su red covalente le permite adaptarse a las expansiones volumétricas durante el ciclado. A diferencia del CNP, su composición orgánica y su porosidad regulable favorecen la permeabilidad iónica, lo que resulta ventajoso para aplicaciones en celdas de configuración asimétrica Li/Cu .

Desde un punto de vista electroquímico, ambos materiales demostraron una reducción notable del sobrepotencial, mejora de la eficiencia coulombica y estabilidad morfológica respecto a los electrodos sin modificar. Sin embargo, el CNP mostró una mayor resistencia a la degradación prolongada, mientras que el Mel-COF ofreció una mejor respuesta en los primeros ciclos, evidenciando un equilibrio entre rigidez química y flexibilidad mecánica.

Esta complementariedad sugiere que la combinación híbrida de ambos enfoques, por ejemplo, un recubrimiento bicapa CNP/COF o la funcionalización del COF con heteroátomos, podría potenciar aún más las propiedades protectoras de la interfase, integrando la alta estabilidad del CNP con la elasticidad del COF. Esta idea constituye una línea de desarrollo prometedora que podría conducir a materiales interfaciales con rendimiento superior y adaptabilidad transversal a distintas arquitecturas de batería.

5.2 Impacto Tecnológico y Relevancia de los Hallazgos

Los avances alcanzados en esta tesis tienen implicancias directas en el desarrollo de baterías de litio metálico más seguras, duraderas y eficientes. El CNP se consolida como un recubrimiento versátil que puede aplicarse tanto en ánodos de litio como en colectores de cobre, mientras que el Mel-COF ofrece una alternativa modular y funcionalizable para interfases orgánicas. Ambos materiales son compatibles con métodos de fabricación escalables, como *drop-casting* o deposición *in situ*, lo que abre la posibilidad de su integración en procesos industriales de producción de electrodos.

Además, los resultados obtenidos en celdas Li-S demuestran que los recubrimientos no solo mejoran la estabilidad del ánodo, sino que también mitigan problemas propios del cátodo, como la migración de polisulfuros. Esta multifuncionalidad posiciona a los materiales 2D estudiados como componentes estratégicos para baterías de nueva generación, capaces de equilibrar densidad energética, seguridad y sostenibilidad ambiental.

Desde una perspectiva más amplia, la metodología de investigación adoptada, basada en la integración de química de superficies, caracterización estructural y evaluación electroquímica, constituye un modelo reproducible para el desarrollo de nuevos materiales interfaciales en sistemas electroquímicos avanzados.

5.3 Limitaciones del Estudio

Si bien las modificaciones introducidas mejoraron significativamente el desempeño de las celdas, la investigación también evidenció ciertas limitaciones inherentes. La primera radica en la complejidad de controlar con precisión el espesor y la uniformidad de los recubrimientos 2D a escala nanométrica, lo cual influye directamente en la reproducibilidad de los resultados. En segundo lugar, la caracterización *in situ* de la SEI durante el ciclado sigue siendo un desafío experimental, lo que limita la observación directa de los procesos dinámicos que ocurren en la interfase. Finalmente, aunque las pruebas en celdas tipo moneda demostraron una excelente estabilidad, la extrapolación a celdas de gran formato requerirá optimización adicional en cuanto a la adherencia y compatibilidad de los recubrimientos con electrolitos comerciales.

Estas limitaciones abren el camino a nuevas líneas de investigación orientadas a perfeccionar la síntesis controlada de materiales 2D y a implementar técnicas operando bajo condiciones realistas, tales como microscopía electrónica criogénica o espectroscopía operando en tiempo real.

5.4 Proyecciones Futuras

En función de los resultados obtenidos y de las perspectivas tecnológicas del campo, se delinean varias proyecciones que podrían ampliar y consolidar las contribuciones de este trabajo:

1. **Optimización estructural de los materiales 2D:** profundizar en el control de defectos, dopajes y funcionalizaciones superficiales que permitan modular selectivamente la afinidad por Li^+ y la estabilidad química.
2. **Integración con electrolitos sólidos y poliméricos:** explorar la compatibilidad de los recubrimientos desarrollados con electrolitos sólidos, buscando extender su aplicabilidad a baterías de estado sólido, donde las tensiones mecánicas son aún más críticas.
3. **Estudios operando in situ:** implementar técnicas de caracterización en condiciones operativas (XPS y TEM in situ) para observar la evolución real de la SEI y validar los modelos propuestos.
4. **Escalado y transferencia tecnológica:** adaptar los métodos de deposición a procesos continuos o por spray-coating, evaluando su factibilidad industrial.
5. **Exploración de nuevos sistemas electroquímicos:** aplicar los principios desarrollados aquí a otros metales alcalinos (Na, K) o a sistemas híbridos metal-azufre y metal-aire, ampliando el impacto del conocimiento generado.

En conjunto, estas líneas de trabajo representan el siguiente paso lógico en la consolidación de materiales 2D como interfases activas para baterías del futuro, donde la sinergia entre estabilidad, densidad energética y sostenibilidad será determinante para la transición energética global.

5.5 Apreciaciones Finales

Esta tesis demuestra de manera concluyente que la ingeniería de interfases mediante materiales bidimensionales constituye una estrategia eficaz para abordar los problemas estructurales y químicos que limitan el uso de ánodos de litio metálico. Los sistemas desarrollados, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado con fósforo y Mel-COF, ofrecen soluciones complementarias basadas en el control atómico de la superficie, la modulación electrónica y la estabilización de la SEI.

El trabajo integra con éxito enfoques teóricos, experimentales y aplicados, aportando conocimiento original al entendimiento de las relaciones entre estructura, composición y desempeño electroquímico. El aporte fundamental de esta tesis reside en haber demostrado que la manipulación racional de la interfase a escala nanométrica es una vía concreta y realista hacia baterías más seguras, duraderas y de mayor densidad energética, contribuyendo así al desarrollo de tecnologías electroquímicas sostenibles para un futuro energético limpio.