



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Posgrado en Ciencias Químicas**

**Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de  $\beta$ -ciclodextrinas autoensambladas.**

Tesis que para obtener el grado de:

**Doctorado en Ciencias Químicas**

Presenta:

**Méndez Rivera Gloria Alejandra**

Directora de Tesis:

**Dra. Luz María Torres Rodríguez**

Codirector de Tesis:

**Dr. Antonio Montes Rojas**

---

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

AGOSTO DE 2025



## **UASLP-Sistema de Bibliotecas**

### **Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso**

#### **DERECHOS RESERVADOS**

#### **PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por beta-ciclodextrinas autoensambladas ©

2025 por Mendez Rivera, Gloria Alejandra se distribuye bajo una licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives

4.0 International

Este proyecto se realizó en *El Laboratorio de Electroquímica* adscrito al *Centro de Investigación y Estudios de Posgrado* adscrito a la *Facultad de Ciencias Químicas*, en el periodo comprendido entre *agosto de 2017 a agosto de 2025*, bajo la dirección de la *Dra. Luz María Torres Rodríguez* como asesora y el *Dr. Antonio Montes Rojas* como coasesor del trabajo y fue apoyado por *Nombre del fondo, convenio, proyecto, etc. de donde se obtuvieron recursos para la realización del trabajo.*

El programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000520. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 285939. Número de CVU 506910.

Los datos del trabajo titulado “Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de  $\beta$ -ciclodextrinas autoensambladas” se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de SanLuis Potosí.



POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICAS  
Tel: 826-23-00 ext. 6540 y 6597

15 de agosto de 2025

UASLP

**Dra. Luz María Torres Rodríguez**  
**Profesor Investigador**  
**Presente:**

En base a su solicitud emitida a esta coordinación donde solicita la autorización para cambiar el título de tesis actual del trabajo de investigación realizado por el estudiante de doctorado **MC. Gloria Alejandra Méndez Rivera** cuyo título original cuyo título era: "Estudio del efecto de la hidrofobicidad de un electrodo modificado en la cuantificación electroquímica de capsaicinoides en mezclas".

Esta coordinación a mi cargo, y en común acuerdo con el Comité Académico del Posgrado (CAP), le comunica lo siguiente:

Ha sido **APROBADO** el cambio de título de tesis al trabajo de investigación del estudiante de doctorado **MC. Gloria Alejandra Méndez Rivera**, el cual fue avalado previamente por su correspondiente Comité Tutorial, quedando registrado de la siguiente manera: "Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de beta-ciclodextrinas autoensambladas".

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

"SIEMPRE AUTÓNOMA, POR MI PATRIA EDUCARÉ"



**DR. FIDEL MARTÍNEZ GUTIÉRREZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**CIENCIAS QUIMICAS**  
**FCQ/UASLP.**

[www.uaslp.mx](http://www.uaslp.mx)

Av. Dr. Manuel Nava Núm. 6  
Zona Universitaria • CP 78210  
San Luis Potosí, S.L.P.  
tel. (444) 826 24 40 al 46  
fax (444) 826 2377



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Posgrado en Ciencias Químicas**

**Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de  $\beta$ -ciclodextrinas autoensambladas**

Tesis que para obtener el grado de:

**Doctorado en Ciencias Químicas**

Presenta:

**Méndez Rivera Gloria Alejandra**

**SINODALES:**

**Presidente:**

**Dra. Daniela Edith Salado Leza**

**Secretario:**

**Dra. Luz María Torres Rodríguez**

**Vocal:**

**Dra. Carolina Martínez Sánchez**

**Vocal:**

**Dra. Sarai Vega Rodríguez**

**Vocal:**

**Dr. Antonio Montes Rojas**

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

AGOSTO 2025

## **INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO**

Dra. Luz María Torres Rodríguez: Directora de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Antonio Montes Rojas: Codirector de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Carolina Martínez Sánchez: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Electroquímica del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Santiago de Querétaro. Qro.

## **Carta Cesión de Derechos**

San Luis Potosí SLP a 29 de agosto de 2025

En la ciudad de San Luis Potosí el día 29 del mes de agosto del año 2025 La que suscribe Gloria Alejandra Méndez Rivera Alumna del programa de posgrado en Ciencias Químicas adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: la Dra. Luz María Torres Rodríguez y el Dr. Antonio Montes Rojas y cede los derechos del trabajo titulado “Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de  $\beta$ -ciclodextrinas autoensambladas” a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo sin el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección [alejandra.mendez@uaslp.mx](mailto:alejandra.mendez@uaslp.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Gloria Alejandra Méndez Rivera



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Posgrado en Ciencias Químicas  
Programa de Doctorado

Formato D28

### Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 28 de agosto del 2025

L.B. Reyna Nayeli Ortiz Quintero  
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Evaluación del proceso de intercalación y exfoliación electroquímica de grafito natural asistido por aglomerados de  $\beta$ -ciclodextrinas autoensambladas presentada por la autora M.C. Méndez Rivera Gloria Alejandra. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias Químicas. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 17% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**

---

Dr. Fidel Martínez Gutiérrez  
Coordinador Académico del Posgrado  
en Ciencias Químicas

*A mi mamá Gloria, cuyo amor y fortaleza  
siguen guiando cada paso que doy.*

*A mis primos Bety y Toño, que con su  
alegría y cariño dejaron huellas imborrables  
en mi vida.*

*Su amor trasciende el tiempo y el  
espacio, y esta meta alcanzada es también  
suya.*

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Luz María Torres Rodríguez por haberme guiado a lo largo de este trayecto doctoral. Su paciencia, enseñanza y acompañamiento fueron fundamentales para alcanzar esta meta.

Al Dr. Antonio Montes Rojas, codirector de este trabajo, y a mis sinodales, la Dra. Sarai Vega Rodríguez, la Dra. Daniela Salado y la Dra. Carolina Martínez Sánchez, por su dedicación al revisar y evaluar mi investigación. Gracias por su tiempo y valiosas observaciones.

A mis compañeros del Laboratorio de Electroquímica: Berenice, Luis, Carlos Hdz, Israel, Carlos Llamas, Irene y Gerardo. Gracias por su apoyo y por hacer más ameno este viaje. Fue un placer coincidir con ustedes.

A mis compañeras del Laboratorio de Físicoquímica: Mireya, Aide Sandra, Ana Erika, Marisol, Sarai, Alma y Rosario. Gracias por acogerme y acompañarme en la recta final de este trabajo. Es un privilegio trabajar con ustedes.

A mis amigos Miriam, Aleida, Marco, Itzel, Tere y Azucena. Aunque la distancia nos haya separado en algunos momentos, siempre los llevo presentes. Que sigan los años de amistad. Gracias por estar en las buenas y en las malas.

A Adolfo, gracias por siempre creer en mí. Tu apoyo, dedicación y paciencia han sido pilares en este proceso. Tú y Miriam han estado conmigo en todo momento, y eso es un regalo invaluable.

A mi mamá, que, aunque ya no se encuentra físicamente, siempre me apoyó en cada proyecto que emprendí. No tengo duda de que serías la más orgullosa. Espero con amor el reencuentro.

A mi familia, Daniel, América y mis sobrinos, gracias por su constante apoyo y cariño. Y finalmente, a mis gatitas Luna, Kira y Sammy, por su compañía silenciosa pero reconfortante. Su presencia ha sido un bálsamo en los momentos difíciles.

# Resumen

El grafeno es uno de los materiales que ha cobrado mayor relevancia gracias a sus diversas propiedades, como la óptica, mecánica, térmicas y eléctricas. Un método para su síntesis es la exfoliación electroquímica anódica, ya que presenta diferentes ventajas, como llevarse a cabo en medios acuosos, tiene altas eficiencias y produce partículas de mayor tamaño.

Por otra parte, las  $\beta$ -ciclodextrinas ( $\beta$ CD) son oligosacáridos compuestos de siete unidades de glucosa, que tienen forma de cono con un interior hidrofóbico y un exterior hidrofílico, estas cualidades les permiten formar complejos de inclusión. Además, se ha observado que las  $\beta$ CD pueden formar agregados supramoleculares que tienen propiedades surfactantes. Esto permitiría un intercalante de mayor tamaño que facilitaría el proceso de exfoliación del grafito.

El objetivo de este estudio es demostrar la formación de grafeno de algunas capas a partir de grafito natural por medio de la intercalación electroquímica de agregados de  $\beta$ CD en  $\text{HClO}_4$ .

En los procesos voltamperométricos se presentó una importante evolución de la intensidad de corriente, así como la presencia de picos asociados a la intercalación de grafito.

El material exfoliado se evaluó con IR-ATR no se encontraron bandas correspondientes a grupos funcionales. En micro Raman, se observó evidencia de la presencia de láminas de grafeno. Las micrografías de SEM y TEM mostraron láminas grafeno de gran calidad.

En este estudio se demuestra que se pueden obtener partículas de algunas láminas de grafeno de excelente calidad por medio de la síntesis electroquímica con ayuda de agregados de  $\beta$ CD en  $\text{HClO}_4$ .

**Palabras clave:** Grafeno, Exfoliación electroquímica, Intercalación supramolecular,  $\beta$ -ciclodextrinas, Agregados.

# Abstract

Graphene has emerged as one of the most prominent materials due to its diverse properties, including optical, mechanical, thermal, and electrical characteristics. One method for its synthesis is anodic electrochemical exfoliation, which offers several advantages: it can be performed in aqueous media, exhibits high efficiency, and yields larger particles.

$\beta$ -Cyclodextrins ( $\beta$ CD) are oligosaccharides composed of seven glucose units arranged in a cone-shaped structure with a hydrophobic interior and a hydrophilic exterior. These features enable them to form inclusion complexes. Furthermore,  $\beta$ CDs have been observed to form supramolecular aggregates with surfactant-like properties. This behavior suggests that they may act as larger intercalating agents, thereby facilitating the exfoliation of graphite.

The objective of this study is to demonstrate the formation of few-layer graphene from natural graphite through the electrochemical intercalation of  $\beta$ CD aggregates in perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ).

Voltammetric processes revealed a significant evolution in current intensity, along with the appearance of peaks associated with graphite intercalation. The exfoliated material was analyzed using IR-ATR spectroscopy, which showed no bands corresponding to functional groups. Micro-Raman spectroscopy provided evidence of graphene sheet formation. SEM and TEM micrographs confirmed the presence of high-quality graphene layers.

This study demonstrates that few-layer graphene particles of excellent quality can be obtained through electrochemical synthesis assisted by  $\beta$ CD aggregates in  $\text{HClO}_4$ .

**Keywords:** Graphene, Electrochemical exfoliation,  $\beta$ -cyclodextrins, Supramolecular intercalation, Aggregates

# Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN .....	1
1 ANTECEDENTES .....	4
1.1 GRAFENO .....	5
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO .....	6
1.3 COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE GRAFITO.....	9
1.4 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	12
1.5 AGREGADOS DE CICLODEXTRINAS.....	14
1.6 MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON CICLODEXTRINAS.....	17
2 JUSTIFICACIÓN .....	19
3 HIPÓTESIS.....	20
4 OBJETIVO GENERAL .....	21
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
5 RESUMEN DE ARTÍCULO PUBLICADO.....	22
6 CONCLUSIONES .....	28
7 ANEXO PUBLICACIÓN DERIVADA .....	29
8 REFERENCIAS.....	30

# INTRODUCCIÓN

---

El grafeno es uno de los materiales bidimensionales que ha cobrado mayor relevancia en los últimos años gracias a sus múltiples propiedades que permiten que sea usado en el campo de baterías, celdas solares, sensores y biosensores, así como recubrimientos (Mbayachi et al., 2021). Debido a la amplia gama de aplicaciones, la síntesis de estos materiales es de gran importancia, por lo que se requiere encontrar métodos de síntesis que produzcan grafeno de alta calidad, con buenos rendimientos, que sean de bajo costo y, además, sean amigables con el medio ambiente (Urade et al., 2023).

Dentro de los métodos de síntesis de grafeno más importantes, se encuentra la exfoliación electroquímica (Liu et al., 2019). En este caso la síntesis se realiza en dos pasos, primero una intercalación electroquímica la cual es seguida de una exfoliación. La producción electroquímica de grafeno se clasifica en anódica y catódica. En el primer caso el grafito se oxida electroquímicamente, lo cual induce que el carbón del grafito se cargue positivamente para contrarrestar las cargas, iones positivos se introducen en el espacio interlaminar del grafito. Cuando el proceso es catódico, el grafito se carga negativamente y se intercalan cationes. La introducción de estas especies induce un debilitamiento de las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas las láminas de grafeno, induciendo su separación. El método electroquímico da altos rendimientos y es de bajo costo, además de utilizar reactivos de menor toxicidad que otros métodos de síntesis. Sin embargo, aún presenta algunos inconvenientes, en el caso de la exfoliación electroquímica anódica se suele oxidar el grafeno e introducir defectos en su estructura (Prekodravac et al., 2021). En tanto que en la exfoliación catódica se requiere en su mayoría medios no acuosos (Prekodravac et al., 2021).

Con el fin de paliar los inconvenientes de los métodos electroquímicos, se ha introducido el uso de surfactantes (Alanyalıoğlu et al., 2012; Danial et al., 2021; Joo et

al., 2013; Munuera et al., 2016). Estos cumplen diferentes funciones: (a) En el caso de que tengan cargas actúan como agentes intercalantes, (b) permiten la dispersión del grafeno producido, (c) pueden servir como ánodo de sacrificio, ya que pueden prevenir la oxidación del grafeno, (d) En algunos casos pueden funcionalizar al grafeno cambiando sus propiedades. No obstante, uno de los problemas que presenta su uso radica en que en la mayoría de los casos el surfactante queda unido a las unidades de grafeno, lo que no siempre es deseado (Joo et al., 2013).

En este sentido, una especie que no se ha empleado como surfactante son los aglomerados de ciclodextrinas (ACD). Éstas últimas son macromoléculas cíclicas formadas por unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -1,4. El tamaño del anillo depende de las unidades de glucosa, las CDs más conocidas son las formadas por seis ( $\alpha$ -CD), siete ( $\beta$ -CD) y ocho ( $\gamma$ -CD) unidades. Las CD tienen la forma de un cono truncado, cuyo exterior es hidrofílico, mientras su interior es hidrofóbico. Esta característica les permite actuar como agentes encapsulantes, alojando en su interior moléculas hidrofóbicas, dando lugar así a la formación de complejos de inclusión, permitiendo así la solubilización de compuestos no polares (Kali et al., 2024). A concentraciones por encima de  $3 \text{ mmolL}^{-1}$  (Loftsson, 2014) las CD tienden a autoensamblarse por efecto de fuerzas de atracción electrostáticas formando aglomerados de CD (ACD). Los ACD tienen longitudes del orden de nm, los cuales son capaces de solubilizar compuestos no polares como distintos fármacos sin formar compuestos de inclusión con ellos (Messner et al., 2010), ya que se ha encontrado que tienen propiedades similares a las de un surfactante (Loftsson et al., 2019). Adicionalmente, se ha observado que los ACD se pueden formar con unidades de CD aún intercaladas por algunas sustancias (Messner et al., 2011).

Las CD forman complejos de inclusión con diferentes aniones como:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (Buvári & Barcza, 1979; Buvári & Barcza, 1989). En consecuencia, una solución formada por una concentración adecuada de CD y aniones pudiera dar lugar a ACD complejados por estos aniones y por lo tanto portadores de cargas negativas. Dichos ACD, pudieran ser utilizados en la exfoliación electroquímica del grafito, ya que

su carga permitiría que actúe como un intercalante, dado el tamaño de éste se facilitaría la exfoliación aunado a las propiedades surfactantes y mucoadhesivas de los ACD (Loftsson, 2014). Esta hipótesis se refuerza por el hecho que el tratamiento electroquímico de grafito natural en una solución formada por  $\text{HClO}_4$  y  $\beta\text{CD}$  conduce a cambios importantes del material, aunque en el trabajo original este comportamiento no se asocia en lo absoluto con la exfoliación electroquímica (Roa Morales et al., 2003).

Por lo que en este trabajo se propone que el tratamiento de un electrodo de grafito en presencia de la  $\beta\text{CD}$  conduce a la exfoliación electroquímica del grafito y a la producción de derivados de grafeno, lo cual tendría varias ventajas con respecto a la exfoliación electroquímica asistida por surfactantes como es: (1) la eliminación de los agregados por simple dilución o cambio de pH; (2) La biodegradabilidad de los ACD, (3) El uso de condiciones más amigables con el medio ambiente, ya que se requerirían concentraciones más diluidas y la aplicación de potenciales más pequeños.

# CAPÍTULO 1

## 1 ANTECEDENTES

---

En esta parte del trabajo se presenta la descripción de los materiales gráficos y sus características. Así mismo se describe de manera breve en qué consiste el proceso de intercalación del grafito y su aplicación en la síntesis de grafeno. Posteriormente se abordan las ciclodextrinas y su autoensamblado como agregados y capacidad surfactante.

## 1.1 GRAFENO

El carbono es un material polimórfico que puede encontrarse en diferentes formas, las cuales son diamante, grafito y fulerenos. El grafito tiene una hibridación trigonal  $sp^2$ , por lo que se compone de láminas de carbono que se disponen en un acomodo tipo AB. En este tipo de apilamiento, los átomos de carbono de la segunda capa (B) se posicionan de manera que no coinciden directamente con los de la primera capa (A), sino que se encuentran desplazados respecto a ellos. La tercera capa retoma la posición de la primera, repitiendo el patrón de forma periódica como ABABAB. Estas capas se unen entre sí con enlaces tipo Van der Waals gracias a sus orbitales  $\pi$  deslocalizados. En el grafito los carbonos se unen entre sí en un arreglo hexagonal con un enlace con longitud de 1.42 Å y una distancia intersticial de 3.35 Å. (Figura 1). Cuando se tiene una sola lámina de este material, se denomina grafeno. (Chung, 2002)

Por lo tanto, el grafeno es un material bidimensional que gracias a su disposición se le atribuyen diferentes propiedades como son; una gran área superficial (aproximadamente  $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), alta movilidad electrónica ( $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), buena conductividad térmica ( $3000 - 5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), gran transparencia óptica (97.4 %), una excepcional fuerza mecánica (con un módulo de Young de 1 TPa) y también es un semiconductor con una banda prohibida cero (Urade et al., 2023). Las propiedades del grafeno dependerán de la calidad y tamaño de las láminas, además si estas son formadas por una sola capa de grafeno (SLG), por dos capas (BLG), de algunas capas de grafeno (FLG) o grafeno multicapa (MLG) (>10 capas) (Prekodravac et al., 2021).

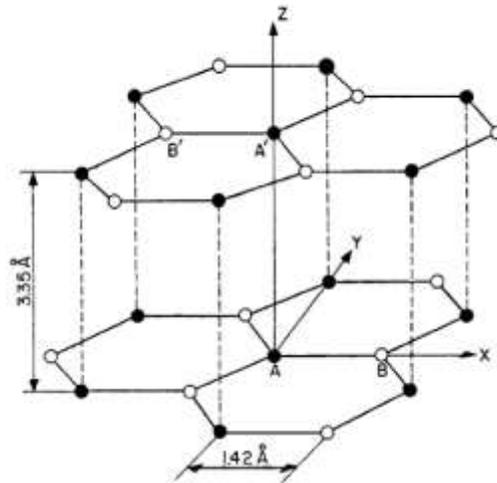


Figura 1. Estructura cristalina del grafito. (Chung, 2002)

En 2004, Novoselov y Geim aislaron, por primera vez, una sola lámina de grafeno al usar a técnica de la cinta Scotch, que es un método mecánico que permite separar una sola capa de grafeno. Posteriormente, en el 2010 ganaron el premio Nobel por su investigación con el grafeno. (Mbayachi et al., 2021) Debido a sus múltiples propiedades, el grafeno tiene diferentes aplicaciones como pueden ser: el almacenamiento de energía dentro de baterías y supercapacitores; tecnología de purificación de agua, gracias a su porosidad; transistores por su alta movilidad electrónica; celdas solares; en sensores y biosensores; así como en sistemas de transporte de medicamentos. (Mbayachi et al., 2021; Urade et al., 2023)

## 1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GRAFENO

Existen diversos métodos de síntesis para la obtención del grafeno, las cuales se dividen en dos categorías “Top-down” o ascendentes y “bottom-up” o descendentes (Figura 2). Esta clasificación es dada por la cantidad y calidad de las láminas de grafito obtenidas, también influye su tamaño y grosor. En las técnicas ascendentes podemos encontrar métodos de síntesis que involucran la exfoliación del grafito, así como tener

de precursor el óxido de grafeno. Dentro de sus ventajas se encuentran altos rendimientos y tamaños de partículas grandes (Mbayachi et al., 2021). Dentro de estas técnicas tenemos: la síntesis química, la exfoliación electroquímica, y la exfoliación mecánica (Prekodravac et al., 2021).

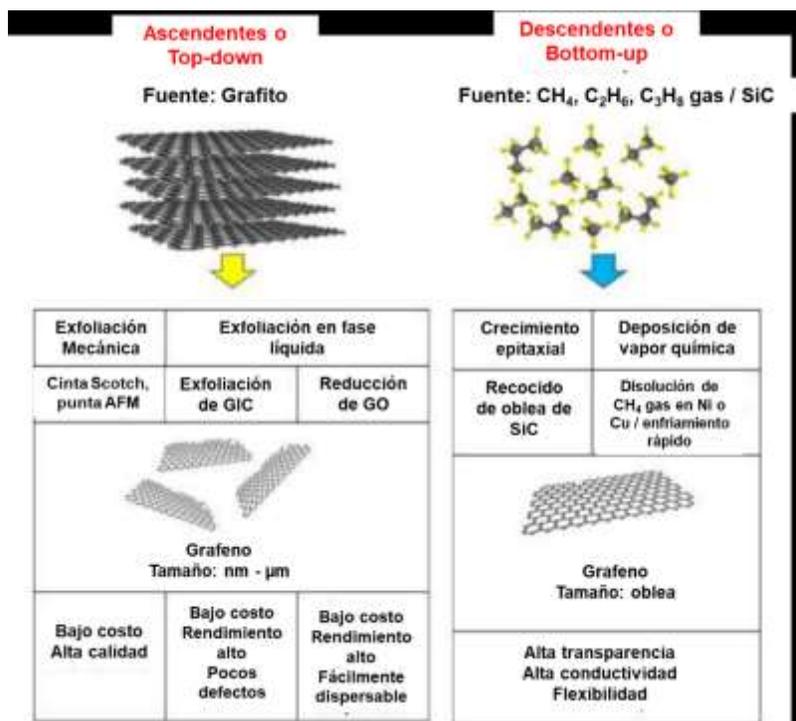


Figura 2. Síntesis química por técnicas ascendentes o “Top down” y descendentes o “bottom up” (Mahmoudi et al., 2018).

Por otra parte, los métodos “bottom-up” consisten en la formación de las láminas de grafeno de una en una a partir de moléculas de carbono más pequeñas. La ventaja de estas técnicas es que se puede controlar el número de láminas y el tamaño; además, suelen ser costosas y de bajo rendimiento [5, 6]. Dentro de las principales metodologías se tiene la deposición de vapor química, el crecimiento epitaxial, el recocido térmico rápido, la fragmentación longitudinal de nanotubos de carbono y la pirolisis de biomasa (Prekodravac et al., 2021). En la tabla 1 se resumen algunas de las metodologías ascendentes y descendentes para la síntesis del grafeno.

Tabla 1. Metodologías ascendentes y descendentes para la síntesis del grafeno (Mbayachi et al., 2021).

Método	Grosor	Longitud	Ventaja	Desventaja
<b>Exfoliación Micromecánica</b>	Algunas capas	$\mu\text{m}$ a cm	Grafeno sin grupos funcionales y grandes láminas de grafeno	Producción a muy pequeña escala
<b>Exfoliación electroquímica</b>	Monocapa a algunas capas	500 – 700 nm	Alta conductividad eléctrica de grafeno con grupos funcionales	Altos costos en líquidos iónicos
<b>Sonicación directa del grafeno</b>	Desde monocapas a multicapas	$\mu\text{m}$	Grafeno sin funcionalizar. Método económico.	Bajos rendimientos
<b>Reducción de monóxido de carbono</b>	Multicapas	Debajo de $\mu\text{m}$	Grafeno sin oxidar	Contaminación con $\alpha\text{-Al}_2\text{S}$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
<b>Crecimiento epitaxial en SiC</b>	Algunas capas	Hasta el tamaño de cm	Grandes áreas	Producción a muy baja escala
<b>Fragmentación longitudinal de nanotubos de carbono</b>	Multicapas	De $\mu\text{m}$ a largas partículas de nm	Dependiente del tamaño de los nanotubos de carbono	Se obtiene grafeno oxidado a altos costos
<b>Deposición de vapor química</b>	Algunas capas	Grandes hasta cm	Partículas grandes de alta calidad	Producción a baja escala

Dentro de estas técnicas, la exfoliación electroquímica ha tomado gran relevancia por sus buenos rendimientos y bajos costos de producción de grafeno. Para entender mejor la exfoliación electroquímica es importante entender los compuestos de intercalación de grafito.

### **1.3 COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN DE GRAFITO**

La importancia de los compuestos de intercalación de grafito (GIC por sus siglas en inglés: graphite intercalation compounds) radica en que anteceden algunas técnicas de síntesis del grafeno. Gracias a la estructura laminar del grafito, éste tiene la capacidad de formar GIC. En donde diferentes moléculas pueden entrar en los espacios intersticiales de las placas de grafito, en consecuencia, el espacio entre las láminas aumenta (Chung, 2002; Dresselhaus & Dresselhaus, 2002).

La intercalación tiene una dependencia con la concentración, entre mayor sea la concentración tendremos un mayor grado de intercalación. En 1938 Rüdorff y Hoffman (Hofmann & Rüdorff, 1938) propusieron un mecanismo por etapas (Stages). Cada “n” etapa representa la cantidad de láminas de grafito que alternan entre intercalante. Para una etapa 4 hay 4 láminas de grafito entre 2 capas de intercalante. En la etapa 1 (que es la etapa de máxima intercalación) habrá una lámina de grafito y una de intercalante como se muestra en la Figura 3 (Asenbauer et al., 2020).

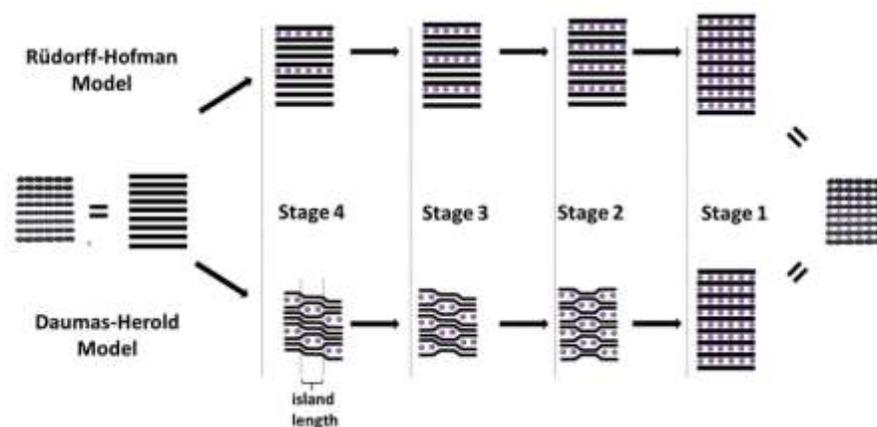
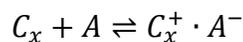


Figura 3. Esquema de los modelos de intercalación de grafito propuestos por Rüdorff y Hofman, y Daumas y Herold (Asenbauer et al., 2020).

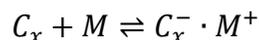
Sin embargo, el modelo de Rüdorff- Hofman presenta el inconveniente de que al pasar de la etapa 3 a la 2, debería de existir una desintercalación total y la posterior intercalación del compuesto. Por lo que, Daumas y Herold propusieron una variante del primer modelo donde para las etapas  $n > 1$  las láminas de grafito son flexibles y se deforman alrededor de la especie intercalada formando “islas”, las cuales son más pequeñas a comparación de las capas de intercalante del modelo inicial. De tal modo, la intercalación conserva el ordenamiento por etapas, pero, por ejemplo, si se desea pasar de una etapa 3 a la 2, la especie intercalante solo se difundiría a través de las láminas del grafito (Asenbauer et al., 2020).

Se pueden formar diferentes compuestos de intercalación dependiendo del tipo de enlace formado. Los que tienen un enlace covalente como fluoruros de grafito y óxido de grafito. El segundo grupo son aquellos que tienen un enlace de tipo iónico o polar y son aquellos como las sales de grafito, compuestos de metales alcalinos, halógenos y cloruros metálicos (Chung, 2002). Dentro de este segundo grupo, podemos dividir a los compuestos de tipo aceptor de electrones (aniónicos) o del tipo donador de electrones (catiónicos) (Noel & Santhanam, 1998). En el primer caso, el carbono se

carga positivamente, para contrarrestar las cargas, aniones del medio se intercalan entre las láminas de grafito de acuerdo con la siguiente reacción:



Mientras que, en el segundo caso, el carbono se carga negativamente y cationes se incorporan al espacio interlaminar del grafito, lo que se puede representar por la reacción:



Existen diferentes métodos para llevar a cabo la intercalación en el grafito, algunos de ellos son: la técnica de transporte de vapor de dos zonas, el método de intercalación líquida (Chung, 2002), métodos fotoquímicos (Schlögl & Boehm, 1984) y métodos electroquímicos (Abdelkader et al., 2015).

Una forma de estudiar la intercalación del grafito es por voltamperometría cíclica, en la Figura 4 se muestran los voltamperogramas obtenidos de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) a diferentes potenciales y en presencia de  $\text{HClO}_4$ , a medida que el potencial aumenta, va aumentando los picos anódicos asociados a las diferentes etapas de intercalación, primero aparece el pico de la etapa IV hasta llegar a la etapa I que es la de máxima intercalación (Alliata et al., 1999).

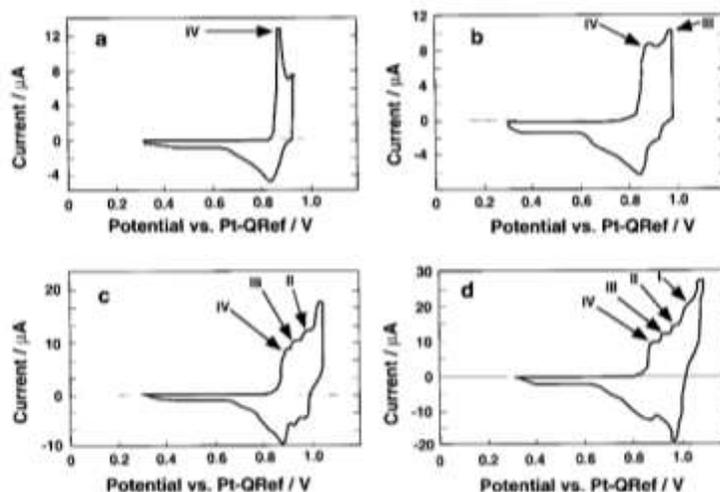


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de grafito altamente orientado obtenidos empleando una solución de  $\text{HClO}_4$  ( $2 \text{ molL}^{-1}$ ), empleando diferentes potenciales límites de inversión: (a) 950 mV, (b) 1000 mV, (c) 1050 mV, (d) 1100 mV. La velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Curvas tomadas de la referencia (Alliata et al., 1999).

## 1.4 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA

La formación de GIC por electroquímica fue estudiada inicialmente por Rüdorff y Hoffman en 1938 (Hofmann & Rüdorff, 1938). Consiste en la aplicación de un potencial al electrodo de trabajo para su producción. Los GIC tienen diferentes aplicaciones, como la intercalación del Li en el área de baterías o la exfoliación del grafito para la formación de grafeno, ya que al aumentarse la separación intersticial del grafito se favorece la delaminación del grafito (Abdelkader et al., 2015).

Para ello se necesita un electrodo de trabajo, que puede ser grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG por sus siglas en inglés), placas, polvos o mallas de grafito; un contraelectrodo que puede ser un alambre de Pt o grafito; un electrolito y una fuente de poder. Al electrodo de trabajo se aplica un potencial que puede ser positivo o negativo. Si el grafito es cargado positivamente, se llevará a cabo la intercalación aniónica; entre los aniones más usados destacan:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ , entre otros [1].

La intercalación aniónica se lleva a cabo principalmente en medios acuosos. Por otra parte, si se aplica un potencial negativo al grafito, la intercalación será catiónica, donde se pueden intercalar iones metálicos como  $\text{Li}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$  (Ikram et al., 2021). Además, se tiene la exfoliación de doble electrodo, donde se aplican potenciales altamente positivos como negativos. Posterior a la intercalación, se puede sonicar el grafito intercalado para favorecer la exfoliación y obtener láminas de grafeno. En la Figura 6 se muestra un diagrama esquemático del proceso aniónico y catiónico de exfoliación electroquímica (Li et al., 2020) .

Por lo tanto, la exfoliación aniónica consiste en la imposición de un potencial altamente positivo, de modo que el grafito se carga positivamente y atrae los iones negativos hacia su estructura, lo que lleva a la intercalación de estas especies y expansión de grafito, para concluir con su delaminación. Al someter al grafito a altos potenciales, el grafito se suele oxidar, favoreciendo la aparición de grupos funcionales con oxígeno, por lo que se produce óxido de grafeno (GO). También, por estos mismos potenciales se suele alcanzar la electrólisis del agua, lo que produce otras especies intercalantes como  $\text{O}_2$  o  $\text{CO}$  lo que ayuda a la expansión del grafito. En la Figura 5 se muestra un esquema de la intercalación anódica realizada por Parvez et al. (Li et al., 2020) , donde usaron sales de  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y un potencial de +10 V. Las especies gaseosas co-intercalantes ayudaron en su expansión, pero el ataque de los radicales hidroxilos generados por la electrólisis del agua provocó que el grafeno obtenido tuviera daño estructural y grupos funcionales de oxígeno. Debido a eso, uno de los objetivos de investigación ha sido encontrar condiciones donde no se oxide el grafeno, ni se dañe su estructura (Li et al., 2020).

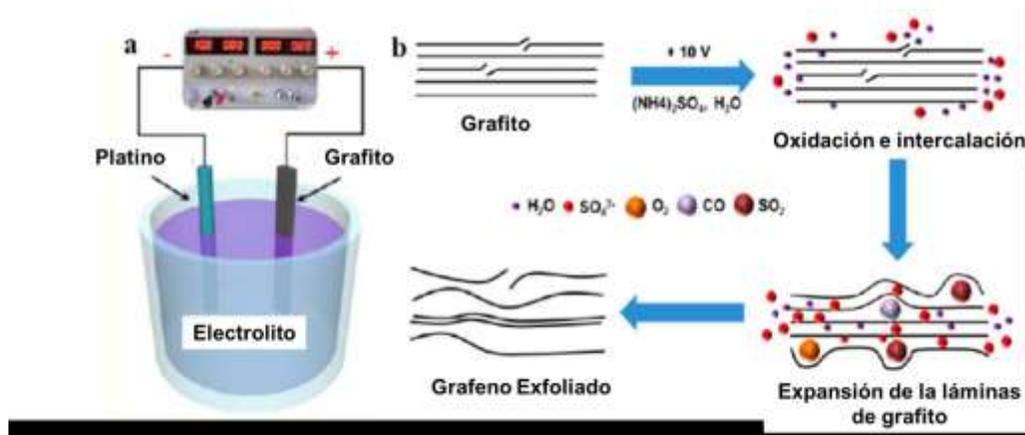


Figura 5. Esquema de un dispositivo de exfoliación anódica y mecanismo de exfoliación electroquímica (Li et al., 2020).

Dentro de la exfoliación electroquímica se han reportado el uso de surfactantes para estabilizar las suspensiones de grafeno (Alanyalıoğlu et al., 2012; Danial et al., 2021; Joo et al., 2013) ya que evitan las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y previenen que las láminas de grafeno se reagrupen nuevamente (Narayan & Kim, 2015). Además, se tiene la ventaja que, si el surfactante es iónico, puede actuar como un co-intercalante y ser atraído hacia la estructura cargada del grafito facilitando la exfoliación del grafeno (Alanyalıoğlu et al., 2012). Finalmente, el surfactante permitirá que se forme una suspensión coloidal de grafeno en solventes como el agua (Narayan & Kim, 2015) Sin embargo, una de sus desventajas es que pueden modificar el grafeno añadiéndose a su superficie y reducen la calidad del mismo (Joo et al., 2013).

## 1.5 AGREGADOS DE CICLODEXTRINAS

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacáridos formados por diferentes unidades de glucopiranosas unidas entre sí por enlaces  $\alpha$ -(1,4). Se denomina  $\alpha$ -ciclodextrina a la formada por 6 unidades,  $\beta$  por 7 y  $\gamma$  por 8 unidades (Del Valle, 2004). La CD tiene una forma de cono toroidal que tiene un exterior hidrofílico y un interior hidrofóbico como

se muestra en la Figura 6, esta forma le da la capacidad de formar complejos de inclusión (Musuc, 2024).

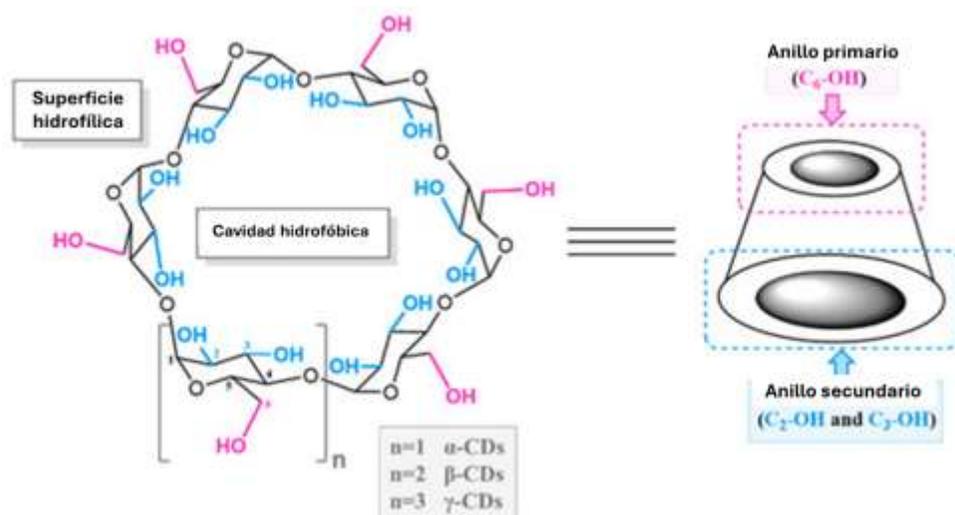


Figura 6. Estructura química de la ciclodextrina. (Morán-Serradilla et al., 2024)

Por otra parte, se ha reportado que las CD pueden formar agregados (ACD) que son conformaciones de CD autoensambladas. En agua los ACD pueden formarse a partir de una concentración de 3 mmol L<sup>-1</sup> y son estos agregados los que ayudan a entender la baja solubilidad de la βCD en agua (Bonini et al., 2006). Se ha reportado que la cantidad de agregados tiene una correlación directa con la concentración de las CD y estas conformaciones pueden tener un tamaño de alrededor de 100 a 300 nm. Los agregados se forman principalmente por interacciones de puentes de hidrógeno (Jansook et al., 2010) Los agregados son estables en pH bajos, pero en valores mayores de 12 estos se dispersan (Bonini et al., 2006). Los ACD pueden ser formados sin complejos de inclusión, de hecho pueden favorecer la solubilización de compuestos por efectos de tipo surfactante o micelar (Loftsson et al., 2004). Además, los complejos de inclusión con CD también pueden formar ACD (Messner et al., 2011). Se han reportado diversos iones que forman complejos con las CD, como: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Buvári & Barcza, 1979; Buvári & Barcza, 1989).

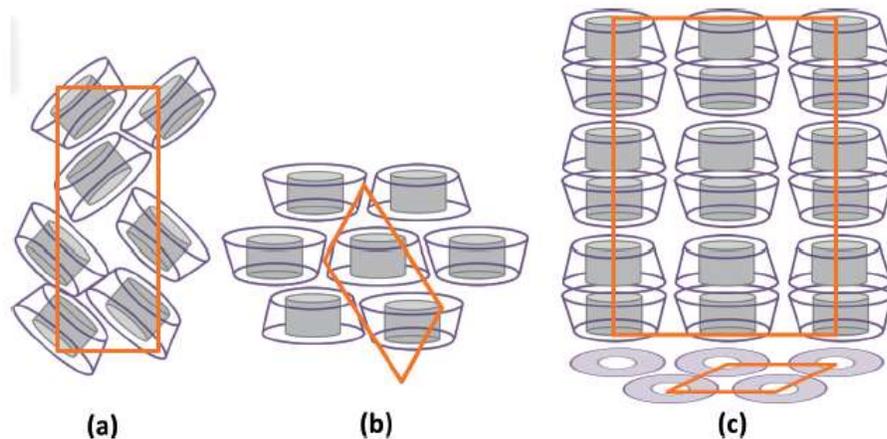


Figura 8. Representación esquemática de la conformación de agregados de ciclodextrinas tipo: (a) espiga, (b) pared de ladrillos y (c) canal. Adaptado de la referencia (Hernández et al., 2004).

Los ACD pueden tener diferentes conformaciones como se muestra en la Figura 7. Estas conformaciones pueden ser de jaulas o de canales. En las conformaciones tipo jaula como la espigada (Figura 7a) las ciclodextrinas se acomodan de forma transversal o pueden disponerse en un acomodo de pared de ladrillo (Figura 7b), en ambos casos las cavidades de las CDs se bloquean entre sí. Por otra parte, las conformaciones tipo canal se muestran en la Figura 7c, en donde las cavidades de las CDs se alinean de manera que se forman canales (Cruz et al., 2018). Si bien no existe una manera de controlar el tipo de conformación de los ACD, la conformación más común es la de tipo espiga (He et al., 2008).

## 1.6 MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON CICLODEXTRINAS.

En 2002, Roa-Morales et. al. (Roa Morales et al., 2003) propusieron un método para modificar electroquímicamente un electrodo de pasta de carbono en presencia de una solución de  $\beta$ -ciclodextrina  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . El tratamiento consiste en barridos de potencial con voltamperometría cíclica, que van de  $-1.3 \text{ V}$  hasta  $0.9 \text{ V}$  con respecto a un electrodo de referencia de sulfato de mercurio (II) ( $E^\circ = 0.615 \text{ V}$ ).

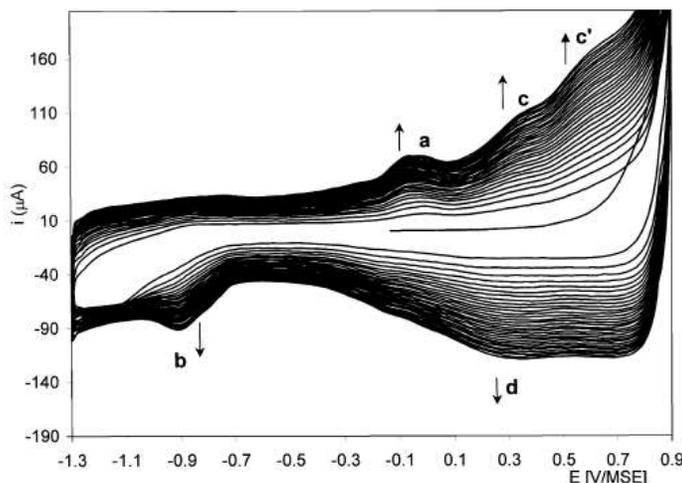


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de la  $\beta$ CD sobre un electrodo de pasta de carbono,  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ M}$  y con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV/s}$ .

En la Figura 8 se muestra el voltamperograma cíclico obtenido por Roa-Morales y colaboradores. En él se puede observar que al inicio no hay una respuesta electroactiva, sin embargo, a medida que aumentan los ciclos, diferentes señales evolucionan. Se ha demostrado que al hacer esta modificación el electrodo mejora su respuesta electroquímica y permite la optimización de la respuesta analítica de diferentes compuestos (Díaz de León Zavala et al., 2018; Martínez-Sánchez et al., 2016; Roa-Morales et al., 2005; Roa et al., 2003).

En este trabajo la modificación del electrodo es atribuida a la electropolimerización de la  $\beta$ CD sobre la superficie del electrodo (Roa Morales et al., 2003). No obstante, no existen la confirmación de que pase dicho mecanismo. Dentro de nuestra investigación, se han encontrado evidencias de que la modificación del electrodo se da por la intercalación del complejo de  $\beta$ CD y el ion  $\text{ClO}_4^-$ , mismo complejo que puede formar ACD, lo que favorece una mayor intercalación y posterior exfoliación del grafito natural del electrodo de pasta de carbono. Este exfoliado fue estudiado y caracterizado, lo que llevo a encontrar que se produce grafeno de algunas capas (FLG).

## 2 JUSTIFICACIÓN

---

Debido a la importancia del grafeno como un material con diversas aplicaciones en áreas estratégicas como el almacenamiento de energía, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis es de sumo interés. La presencia de ACD en la solución usada en la exfoliación electroquímica, permitiría la obtención de grafeno en condiciones más suaves y amigables con el medio ambiente, estas condiciones evitarían la formación de grupos funcionales oxigenados dando lugar a un grafeno de alta calidad.

### 3 HIPÓTESIS

---

La  $\beta$ -ciclodextrina y el ion perclorato forman complejos de inclusión, los cuales pueden autoensamblarse formando agregados. Cuando el grafito natural es sometido a barridos de potenciales en presencia de los agregados, estos actuarán como intercalantes. Debido al tamaño de los agregados y sus propiedades surfactantes, se facilitará el proceso de exfoliación del grafito en algunas láminas de grafeno.

## 4 OBJETIVO GENERAL

---

Obtener y caracterizar grafeno de algunas capas a partir de exfoliación electroquímica asistida por agregados de  $\beta$ -ciclodextrina.

### 4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar la exfoliación electroquímica de grafito natural en presencia de agregados de  $\beta$ -ciclodextrina.
- Establecer la estructura química del material exfoliado empleando diferentes técnicas espectroscópicas como: infrarrojo con transformada de Fourier, energía dispersiva de rayos X, UV-Vis, Raman y difracción de rayos X.
- Definir la morfología del material exfoliado empleando microscopía electrónica de barrido y de transmisión.
- Precisar las propiedades redox del exfoliado a través de voltamperometría cíclica.
- Caracterizar el electrodo de grafito después del proceso de exfoliación.

# CAPÍTULO 2

## 5 RESUMEN DE ARTÍCULO PUBLICADO

---

En este capítulo se presentan los resultados más importantes mostrados en el artículo derivado del trabajo de investigación durante la estancia en el doctorado. En la misma se explica el cómo se obtienen algunas láminas de grafeno al tratar electroquímicamente un electrodo de pasta de carbono elaborado con grafito natural y en una solución de  $\beta$ -ciclodextrina y en presencia de  $\text{HClO}_4$ .

En el artículo publicado “ $\beta$ -Cyclodextrin-assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite for Few-Layer Graphene Synthesis” se encuentra como objetivo demostrar que la intercalación y exfoliación electroquímica del grafito natural, facilitadas por los agregados autoensamblados de  $\beta$ -ciclodextrina (SA- $\beta$ CD), resultan en la formación de grafeno de pocas capas (FLG, por sus siglas en inglés). En términos generales, se propone que cuando la exfoliación electroquímica se lleva a cabo utilizando una solución compuesta por  $\beta$ CD y  $\text{ClO}_4^-$ , se forman complejos de inclusión  $\beta\text{CD}/\text{ClO}_4^-$ . Si la concentración de  $\beta$ CD es suficientemente alta, las unidades del complejo  $\beta\text{CD}/\text{ClO}_4^-$  generan SA- $\beta$ CD, los cuales poseen carga negativa debido a la presencia de  $\text{ClO}_4^-$ . Esto implica que, al aplicar el potencial, los SA- $\beta$ CD se insertan entre los espacios interlaminares de la red de grafito; dado que los SA- $\beta$ CD son voluminosos, el proceso de exfoliación se ve facilitado. El grafeno exfoliado se mantiene en suspensión gracias a las propiedades surfactantes de los SA- $\beta$ CD.

El uso de SA- $\beta$ CD como surfactante ofrece varias ventajas: (a) es biodegradable, (b) los autoagregados de  $\beta$ CD pueden eliminarse fácilmente ajustando el pH o mediante dilución, lo que evita la funcionalización de los derivados de grafeno obtenidos, y (c) el tamaño de SA- $\beta$ CD facilita el proceso de intercalación. En consecuencia, las condiciones de exfoliación pueden ser significativamente más suaves que las reportadas previamente, lo que minimiza la introducción de grupos funcionales con oxígeno en el FLG y promueve un enfoque más respetuoso con el medio ambiente.

Para alcanzar el objetivo, este estudio se dividió en tres fases. Primero, se investigó el proceso de intercalación electroquímica del grafito natural utilizando SA- $\beta$ CD mediante voltamperometría cíclica. Segundo, se analizaron los cambios en el electrodo de grafito y en la solución de trabajo como resultado del tratamiento electroquímico. Finalmente, se confirmó la formación de FLG mediante la caracterización de los derivados de grafeno exfoliado utilizando espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), voltamperometría cíclica, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Para la intercalación/exfoliación del grafito, se utilizó la metodología propuesta por Roa et al. (Roa Morales et al., 2003). El electrodo de pasta de carbono (CPE) fue sometido a tratamiento mediante voltamperometría cíclica, aplicando ciclos continuos de potencial en un rango de  $-800$  a  $1350$  mV, con una velocidad de barrido de  $5$  mV s<sup>-1</sup>. Estas modificaciones se realizaron empleando HClO<sub>4</sub> ( $1$  mol L<sup>-1</sup>) como electrolito de soporte y β-ciclodextrina (βCD) ( $0.01$  mol L<sup>-1</sup>) como aditivo.

Primero se comprobó la formación de SA-βCD en la solución de βCD y HClO<sub>4</sub> por dispersión de luz dinámica (DLS), en los resultados se encontraron partículas del tamaño de  $68$  a  $589$  nm el índice de polidispersidad se encontró mayor a  $1$  lo que es consistente con la heterogeneidad de las partículas y la solución presentó un efecto Tyndall, estos resultados son acordes a la formación de agregados (González-Gaitano et al., 2002).

Para evaluar el efecto de los SA-βCD en la intercalación del grafito, primero se hizo el estudio de voltamperometría cíclica en presencia de solo el HClO<sub>4</sub>. Se observó que al aplicar  $10$  ciclos sucesivos. En el primer ciclo se observa un aumento pronunciado en la corriente anódica alrededor de  $1.3$  V, lo cual se ha atribuido a la intercalación de aniones y solvente en las capas de grafito (Santhanam & Noel, 1995). En la exploración inversa, puede observarse la aparición inicial de algunos picos. A partir del segundo ciclo, los voltamogramas se asemejan estrechamente a los reportados en estudios previos sobre la intercalación de grafito por ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Liu et al., 2016; Santhanam & Noel, 1995). El potencial anódico usado en este trabajo ( $1350$  mV vs Ag/AgCl) es menor que en los reportados en la literatura; esto puede deberse al grafito natural usado, ya que favorece el proceso de intercalación (Beck et al., 1981). Posteriormente, se procedió a evaluar la respuesta electroactiva de los SA-βCD; se obtuvieron voltamogramas para un electrodo de Pt y uno de carbono vitreo (CV). En ambos electrodos se observó que no había una respuesta faradaica. Los mínimos cambios se atribuyen a la adsorción de los SA-βCD en la superficie del electrodo.

En los voltamogramas obtenidos con el electrodo de pasta de carbono (CPE) observamos un importante aumento en la corriente capacitiva, además de algunos

picos que se asocian a la etapas de intercalación del grafito, El aumento de la corriente capacitiva puede ser atribuido al mayor espacio interlaminar en el grafito debido a la expansión (Zhang et al., 2014), lo que aumenta el área superficial. También se puede atribuir a la formación de grafeno en la superficie del electrodo (Krishnamoorthy et al., 2014). El significativo aumento de corriente entre el voltamperograma sin SA- $\beta$ CD y con ellos se puede explicar gracias a la intercalación asistida por los agregados de CDs que vuelven más eficaz el proceso de intercalación y expansión del grafito.

Al aplicar voltamperometría cíclica al CPE por múltiples ciclos (25) en una ventana de potencial de -800 a 1350 mV con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , en la solución de  $\beta$ CD y  $\text{HClO}_4$  se obtiene una suspensión oscura, esto se atribuye a la exfoliación de láminas de grafeno, esta suspensión se filtró y re-suspendió en dimetil formamida (DMF). Esta suspensión fue caracterizada por diferentes técnicas que a continuación se describen.

Se obtuvo el espectro UV-Vis de la suspensión, el cual mostró una banda con máximo de 275 nm. Esta banda se atribuye a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  por los carbonos aromáticos presentes en el grafeno (Hao et al., 2010).

En el análisis de IR con transformada de Fourier (FTIR) se observó una banda en  $2850 \text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los estiramientos del enlace C-H. No se observaron bandas adicionales, lo que indica que no hay presencia de grupos funcionales de oxígeno.

En el estudio de Raman del material exfoliado se observó la presencia de las bandas características de los materiales de grafito. Sin embargo, existen diferencias con el Raman de grafito en la banda 2D, que es más grande y ancha para el material exfoliado. Además, se encontró que las bandas se desplazaron a menores longitudes comparadas con las del grafito. La relación de la intensidad de las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ) fue de 0.583, comparada con 0.449 del grafito, este aumento es atribuible a la disminución de las láminas del grafeno. El ancho de pico medio (FWHM) se relaciona también con el número de capas, el valor obtenido de 63 se relaciona con FLG (Wang

et al., 2011). Finalmente, la relación  $I_D/I_G$  es de 0.064 y se relaciona con los defectos presentes en el grafeno, el cual es menor a los reportados para FLG.

El análisis de EDX arroja que la composición del material es de carbono y con ausencia de oxígeno, lo que es acorde a los resultados obtenidos con FTIR y se confirma que no hay presencia de grupos funcionales de oxígeno.

La cristalinidad del material exfoliado se evaluó con XRD, en el difractograma se observó una banda ancha en  $12.4^\circ$ , además no se observó la presencia de la banda atribuida a la cristalinidad del grafito ( $26.47^\circ$ ) lo que indica ausencia de la estructura laminar (Wu et al., 2010) y es congruente con el incremento del espacio intersticial.

Dentro de la caracterización morfológica se tomaron micrografías de SEM y TEM. En las imágenes de SEM se observan estructuras similares al grafeno con diferentes tamaños y de alta transparencia. Estas láminas de grafeno tienen algunas capas en su composición. Los tamaños de partícula observados fueron entre 2 y 13  $\mu\text{m}$ . En las micrografías de TEM se presentan partículas semitransparentes de diferentes tamaños y son consistentes con las imágenes obtenidas en SEM. Esto confirma la exfoliación electroquímica del grafito en presencia de los SA- $\beta$ CD.

Finalmente, se evaluó el comportamiento electroquímico de FLG sobre un electrodo de Pt y con el par redox de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Esta respuesta se comparó con la obtenida utilizando un electrodo de Pt sin modificar. Las corrientes pico anódicas y catódicas disminuyen conforme aumenta la cantidad de FLG. Además, la separación entre los picos catódico y anódico se incrementa con el contenido de FLG. Esta tendencia indica que el FLG ralentiza la cinética de transferencia electrónica. Lo cual se ha explicado en función de la relación entre los planos de borde y los planos basales del grafeno, ya que, la transferencia electrónica ocurre preferentemente en los sitios de borde del grafeno, más que en los planos basales (Kampouris & Banks, 2010). En consecuencia, el grafeno limita la actividad electroquímica del electrodo debido a su alto contenido de planos basales y baja densidad de bordes. Por lo tanto, este

comportamiento corresponde al observado en derivados del grafeno. Este experimento confirma la formación de FLG.

## 6 CONCLUSIONES

---

Dentro de este trabajo se ha encontrado evidencia de la formación de agregados de ciclodextrinas, las cuales forman un complejo de inclusión con el ion perclorato. Dichos agregados son atraídos por el electrodo de pasta de carbono y son intercalados por un proceso anódico. La intercalación conduce a la expansión del grafito natural y a su posterior exfoliación.

El exfoliado se caracterizó por técnicas espectroscópicas como IR con transformada de Fourier y energía dispersiva de rayos X donde no se encontró evidencia de grupos funcionales de oxígeno. En Raman y Rayos X se encontró que la respuesta era evidencia de grafeno de algunas capas. El UV-Vis muestra una banda en 275 nm atribuida al grafeno.

Por otra parte, por medio de SEM y TEM se encontró evidencia de láminas de grafeno en el exfoliado del grafito con una media de tamaño de 2 a 7  $\mu\text{m}$ , con partículas en su mayoría libres de defectos. Así mismo, al modificar un electrodo de carbono vítreo con el exfoliado se observó cómo disminuye la respuesta electroactiva del electrodo.

Todas estas evidencias nos llevan a concluir que al realizar el tratamiento electroquímico en presencia de los ACD acomplejado con el perclorato, se tiene un método para la obtención de grafeno de algunas capas con condiciones más suaves para el medio ambiente y con grafeno de buena calidad sin presencia de grupos funcionales de oxígeno.

## 7 ANEXO PUBLICACIÓN DERIVADA

Journal of Electroanalytical Chemistry 995 (2025) 119321



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jelechem](http://www.elsevier.com/locate/jelechem)



### $\beta$ -Cyclodextrin-assisted electrochemical exfoliation of graphite for few-layer graphene synthesis

Gloria Alejandra Méndez-Rivera<sup>a</sup>, Luz María Torres-Rodríguez<sup>b,c</sup>, Carolina Martínez-Sánchez<sup>b</sup>, Antonio Montes-Rojas<sup>a</sup>, Carlos Antonio Llamas-Castro<sup>a</sup>, María de Lourdes Betancourt-Mendiola<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Manuel Nava 6, Zona Universitaria, 78214 San Luis Potosí, San Luis Potosí, México

<sup>b</sup> IICQI/ITI-Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro, Sanjandilla, Pedro Escobedo, Querétaro 73703, México

<sup>c</sup> Sección de Biotecnología, Centro de Investigaciones de Ciencias de la Salud y Biotecnología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Sierra Leona 530, Lomas segunda sección, San Luis Potosí, San Luis Potosí C.P. 78210, México

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Few-layer graphene  
Electrochemical intercalation  
Electrochemical exfoliation  
Self-aggregates of  $\beta$ -cyclodextrin

#### ABSTRACT

This study demonstrates that the electrochemical intercalation of graphite in the presence of self-aggregates of  $\beta$ -cyclodextrin (SA- $\beta$ CD) dissolved in  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  yields high-quality few-layer graphene (FLG). SA- $\beta$ CD acts as a surfactant, facilitating exfoliation under environmentally safer conditions compared to previously reported methods. Additionally, the intercalation potential is significantly reduced compared to other media, thereby preventing the oxidation of the FLG. In the electrochemical experiments, graphite was incorporated into a carbon paste electrode and subjected to cyclic voltammetry, leading to the formation of a colloidal suspension of FLG and SA- $\beta$ CD. Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses confirmed that the electrochemical exfoliation assisted by SA- $\beta$ CD produced FLG without oxygen functional groups or residual SA- $\beta$ CD. The electrochemical properties were consistent with those of graphene derivatives. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy analyses revealed that the FLG had large lateral dimensions ranging from 2 to  $10 \mu\text{m}$ . The graphene sheets were flat and free of wrinkles, with some edges folded back on themselves or scrolled.

## 8 REFERENCIAS

---

- Abdelkader, A. M., Cooper, A. J., Dryfe, R. A. W., & Kinloch, I. A. (2015). How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite [10.1039/C4NR06942K]. *Nanoscale*, 7(16), 6944-6956. <https://doi.org/10.1039/C4NR06942K>
- Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oró-Solè, J., & Casañ-Pastor, N. (2012). The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*, 50(1), 142-152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.064>
- Alliata, D., Häring, P., Haas, O., Kötz, R., & Siegenthaler, H. (1999). Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy. *Electrochemistry Communications*, 1(1), 5-9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(98\)00005-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1388-2481(98)00005-8)
- Asenbauer, J., Eisenmann, T., Kuenzel, M., Kazzazi, A., Chen, Z., & Bresser, D. (2020). The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5387-5416. <https://doi.org/10.1039/d0se00175a>
- Beck, F., Junge, H., & Krohn, H. (1981). Graphite-Intercalation Compounds as Positive Electrodes in Galvanic Cells. *Electrochimica Acta*, 26(7), 799-809. [https://doi.org/Doi 10.1016/0013-4686\(81\)85038-4](https://doi.org/Doi 10.1016/0013-4686(81)85038-4)
- Bonini, M., Rossi, S., Karlsson, G., Almgren, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2006). Self-Assembly of  $\beta$ -Cyclodextrin in Water. Part 1: Cryo-TEM and Dynamic and Static Light Scattering. *Langmuir*, 22(4), 1478-1484. <https://doi.org/10.1021/la052878f>
- Buvari, A., & Barcza, L. (1979).  $\beta$ -Cyclodextrin complexes of different type with inorganic compounds. *Inorganica Chimica Acta*, 33, L179-L180.
- Buvári, Á., & Barcza, L. (1989). Complex formation of inorganic salts with  $\beta$ -cyclodextrin [journal article]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 7(3), 379-389. <https://doi.org/10.1007/bf01076992>
- Chung, D. D. L. (2002). Review Graphite. *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475-1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- Cruz, S. M. A., Valente, A. J. M., Cova, T. F., Abreu, P., Marques, J., & Pais, A. (2018). Aggregation of Cyclodextrins: Fundamental Issues and Applications. In P. Arora & N. Dhingra (Eds.), *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73532>
- Danial, W. H., Norhisham, N. A., Noorden, A. F. A., & Majid, Z. A. (2021). Facile electrochemical synthesis of triangle-shaped graphene nanoflakes and graphene quantum dots via surfactant-assisted and defect-induced mechanism. *Journal of Applied Science and Engineering*, 25(3), 595-603. [https://doi.org/10.6180/jase.202206 25\(3\).0016](https://doi.org/10.6180/jase.202206 25(3).0016)

- Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39(9), 1033-1046. [https://doi.org/10.1016/s0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/s0032-9592(03)00258-9)
- Díaz de León Zavala, E., Torres Rodríguez, L. M., Montes-Rojas, A., Torres Mendoza, V. H., & Liñán González, A. E. (2018). Study of electrochemical determination of capsaicin and dihydrocapsaicin at carbon paste electrodes modified by  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 814, 174-183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.055>
- Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2002). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51(1), 1-186. <https://doi.org/10.1080/00018730110113644>
- González-Gaitano, G., Rodríguez, P., Isasi, J. R., Fuentes, M., Tardajos, G., & Sánchez, M. (2002). The Aggregation of Cyclodextrins as Studied by Photon Correlation Spectroscopy. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44(1), 101-105. <https://doi.org/10.1023/A:1023065823358>
- Hao, Y., Wang, Y., Wang, L., Ni, Z., Wang, Z., Wang, R., Koo, C. K., Shen, Z., & Thong, J. T. L. (2010). Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Small*, 6(2), 195-200. <https://doi.org/10.1002/sml.200901173>
- He, Y., Fu, P., Shen, X., & Gao, H. (2008). Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. *Micron*, 39(5), 495-516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micron.2007.06.017>
- Hernández, R., Rusa, M., Rusa, C. C., López, D., Mijangos, C., & Tonelli, A. E. (2004). Controlling PVA Hydrogels with  $\gamma$ -Cyclodextrin. *Macromolecules*, 37(25), 9620-9625. <https://doi.org/10.1021/ma048375i>
- Hofmann, U., & Rüdorff, W. (1938). The formation of salts from graphite by strong acids. *Transactions of the Faraday Society*, 34, 1017-1021.
- Ikram, M., Raza, A., Ali, S., & Ali, S. (2021). Electrochemical Exfoliation of 2D Advanced Carbon Derivatives. In: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94892>
- Jansook, P., Kurkov, S. V., & Loftsson, T. (2010). Cyclodextrins as solubilizers: Formation of complex aggregates. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99(2), 719-729. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jps.21861>
- Joo, E. H., Kuila, T., Kim, N. H., Lee, J. H., Kim, S. A., Park, E. G., & Lee, U. H. (2013). Electrochemically Preparation of Functionalized Graphene Using Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS). *Advanced Materials Research*, 747, 246-249. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.747.246>
- Kali, G., Haddadzadegan, S., & Bernkop-Schnürch, A. (2024). Cyclodextrins and derivatives in drug delivery: New developments, relevant clinical trials, and advanced products. *Carbohydrate Polymers*, 324, 121500. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121500>
- Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2010). Exploring the physicoelectrochemical properties of graphene [10.1039/C0CC02860F]. *Chemical Communications*, 46(47), 8986-8988. <https://doi.org/10.1039/C0CC02860F>
- Krishnamoorthy, K., Ananth, A., Mok, Y. S., & Kim, S. J. (2014). Plasma Assisted Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Supercapacitor Applications.

- Science of Advanced Materials*, 6(2), 349-353.  
<https://doi.org/10.1166/sam.2014.1722>
- Li, L., Zhang, D., Deng, J., Fang, J., & Gou, Y. (2020). Review—Preparation and Application of Graphene-Based Hybrid Materials through Electrochemical Exfoliation. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(8), 086511.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab933b>
- Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., & Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173-199. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>
- Liu, T., Zhu, C., Kou, T., Worsley, M. A., Qian, F., Condes, C., Duoss, E. B., Spadaccini, C. M., & Li, Y. (2016). Ion Intercalation Induced Capacitance Improvement for Graphene-Based Supercapacitor Electrodes. *ChemNanoMat*, 2(7), 635-641.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cnma.201600107>
- Loftsson, T. (2014). Self-assembled cyclodextrin nanoparticles and drug delivery. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 80(1), 1-7.  
<https://doi.org/10.1007/s10847-013-0375-1>
- Loftsson, T., Másson, M., & Brewster, M. E. (2004). Self-association of cyclodextrins and cyclodextrin complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 93(5), 1091-1099. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jps.20047>
- Loftsson, T., Saokham, P., & Sá Couto, A. R. (2019). Self-association of cyclodextrins and cyclodextrin complexes in aqueous solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 560, 228-234.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.02.004>
- Mahmoudi, T., Wang, Y., & Hahn, Y.-B. (2018). Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy*, 47, 51-65.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>
- Martínez-Sánchez, C., Torres-Rodríguez, L. M., & García-de la Cruz, R. F. (2016). Electrochemical Studies of Inclusion Complex Formed Between Glutathione and  $\beta$ -cyclodextrin-modified Carbon Electrodes and its Application for Determination of Glutathione. *Electroanalysis*, 28(12), 3055-3065.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201600300>
- Mbayachi, V. B., Ndayiragije, E., Sammani, T., Taj, S., Mbuta, E. R., & Khan, A. U. (2021). Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. *Results in Chemistry*, 3, 100163.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>
- Messner, M., Kurkov, S. V., Flavià-Piera, R., Brewster, M. E., & Loftsson, T. (2011). Self-assembly of cyclodextrins: The effect of the guest molecule. *International Journal of Pharmaceutics*, 408(1), 235-247.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.02.008>
- Messner, M., Kurkov, S. V., Jansook, P., & Loftsson, T. (2010). Self-assembled cyclodextrin aggregates and nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 387(1), 199-208.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.11.035>
- Morán-Serradilla, C., Plano, D., Sharma, A. K., & Sanmartín, C. (2024). Following the Trace of Cyclodextrins on the Selenium and Tellurium Odyssey. *International*

- Journal of Molecular Sciences*, 25(14), 7799. <https://www.mdpi.com/1422-0067/25/14/7799>
- Munuera, J. M., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Ayán-Varela, M., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2016). Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: en route towards high quality, oxide-free graphene flakes. *Nanoscale*, 8(5), 2982-2998. <https://doi.org/10.1039/c5nr06882g>
- Musuc, A. M. (2024). Cyclodextrins: Advances in Chemistry, Toxicology, and Multifaceted Applications. *Molecules*, 29(22), 5319. <https://www.mdpi.com/1420-3049/29/22/5319>
- Narayan, R., & Kim, S. O. (2015). Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene. *Nano Convergence*, 2(1), 20. <https://doi.org/10.1186/s40580-015-0050-x>
- Noel, M., & Santhanam, R. (1998). Electrochemistry of graphite intercalation compounds. *Journal of Power Sources*, 72(1), 53-65. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02675-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02675-X)
- Prekodravac, J. R., Kepić, D. P., Colmenares, J. C., Giannakoudakis, D. A., & Jovanović, S. P. (2021). A comprehensive review on selected graphene synthesis methods: from electrochemical exfoliation through rapid thermal annealing towards biomass pyrolysis [10.1039/D1TC01316E]. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(21), 6722-6748. <https://doi.org/10.1039/D1TC01316E>
- Roa-Morales, G., Ramírez-Silva, M. T., González, R. L., Galicia, L., & Romero-Romo, M. (2005). Electrochemical Characterization and Determination of Mercury Using Carbon Paste Electrodes Modified with Cyclodextrins. *Electroanalysis*, 17(8), 694-700. <https://doi.org/10.1002/elan.200403099>
- Roa, G., Ramírez-Silva, M. T., Romero-Romo, M. A., & Galicia, L. (2003). Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(4), 763-769. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2126-4>
- Roa Morales, G., Ramírez-Silva, M. T., & Galicia, L. (2003). Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins [journal article]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(6), 355-360. <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0325-0>
- Santhanam, R., & Noel, M. (1995). Electrochemical intercalation of ionic species of tetrabutylammonium perchlorate on graphite electrodes. A potential dual-intercalation battery system. *Journal of Power Sources*, 56(1), 101-105. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)80016-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)80016-A)
- Schlögl, R., & Boehm, H.-P. (1984). Graphite Intercalation Compounds with Tin Tetrachloride. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 39(1), 112-114. <https://doi.org/doi:10.1515/znB-1984-0123>
- Urade, A. R., Lahiri, I., & Suresh, K. S. (2023). Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*, 75(3), 614-630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>
- Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., & Loh, K. P. (2011). High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in

- Propylene Carbonate Electrolyte. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23), 8888-8891. <https://doi.org/10.1021/ja203725d>
- Wu, Y., Wang, B., Ma, Y., Huang, Y., Li, N., Zhang, F., & Chen, Y. (2010). Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films. *Nano Research*, 3(9), 661-669. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0027-3>
- Zhang, W., Zhang, Y., Tian, Y., Yang, Z., Xiao, Q., Guo, X., Jing, L., Zhao, Y., Yan, Y., Feng, J., & Sun, K. (2014). Insight into the Capacitive Properties of Reduced Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4), 2248-2254. <https://doi.org/10.1021/am4057562>