

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.



POSGRADO

**Caracterización de nanotubos de haloisita
recubiertos con poli(3,4-etilendioxitiofeno)**

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de Materiales presenta:

Ismael Alberto Gabaldón Saucedo

Director: Dr. Francisco Espinosa Magaña
Director Externo: M.C. Alberto Rosas Aburto
Co-Directora: Dra. Teresita Ochoa Lara

Abril 2013.

ÍNDICE

RESUMEN.....	6
ABSTRACT.....	7
1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. ANTECEDENTES.....	9
2.1 Nanotubos de haloisita.....	11
2.2 Polímeros conductores.....	13
2.2.1 Teoría de bandas.....	14
2.2.2 Dopaje.....	15
2.3 Nanocompósitos PEDOT/HNT.....	16
3. JUSTIFICACIÓN.....	19
4. HIPÓTESIS.....	20
5. OBJETIVO GENERAL.....	20
6. OBJETIVOS PARTICULARES.....	20
7. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
8.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	25
8.2 Análisis BET.....	32
8.3 Espectroscopía Raman.....	33
8.4 Difracción de Rayos-X.....	36
8.5 Análisis Termogravimétrico.....	39
8.6 Conductividad Eléctrica.....	42
8.7 Espectroscopía de EELS.....	44
9. CONCLUSIONES.....	46
10. RECOMENDACIONES.....	47
11. AGRADECIMIENTOS.....	48
REFERENCIAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagen TEM de nanotubos de haloisita.....	12
Figura 2. Nanotubos de haloisita. a) vista lateral y b) Estructura optimizada de un nanotubo.....	12
Figura 3. Estructura molecular de algunos polímeros conductores.....	13
Figura 4. Comparación de la conductividad eléctrica entre distintos materiales y los polímeros conjugados.....	14
Figura 5. Cambios en la estructura de bandas de energía en un polímero: a) estado neutro, b) alto nivel de dopaje.....	15
Figura 6. Conductividad eléctrica del poliacetileno respecto a la concentración de dopante.....	16
Figura 7. Mecanismo de protonación del EDOT.....	17
Figura 8. Iniciación del EDOT por media molécula de APS.....	17
Figura 9. Esquema representativo del mecanismo de polimerización oxidativa de EDOT.....	18
Figura 10. Esquema representativo del mecanismo de polimerización oxidativa de EDOT.....	18
Figura 11. Dopaje químico de las moléculas de PEDOT.....	18
Figura 12. Representación esquemática de la configuración de la técnica de cuatro puntas.....	24
Figura 13. Micrografía de nanotubos de haloisita (HNT) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.....	25
Figura 14. Micrografía de nanotubos de haloisita (HNT) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.....	26
Figura 15. Patrones de distribución de HNTs obtenidos de las micrografías de MET: a) diámetro externo, b) longitud.....	26
Figura 16. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 0.5$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.....	27
Figura 17. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 0.5$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.	27
Figura 18. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 1.0$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.	28

Figura 19. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 1.0$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.	28
Figura 20. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 3.0$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.	29
Figura 21. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 3.0$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.	29
Figura 22. Micrografía STEM de PEDOT/HNT (200 rpm, $R_{APS/EDOT} = 1$).....	30
Figura 23. Distribución elemental de la sección transversal de un nanocompósito PEDOT/HNT en el Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS en modo barrido.....	31
Figura 24. Distribución de tamaño de poros en materiales HNT y PEDOT/HNT.....	32
Figura 24. Espectro Raman de los HNT en el intervalo de 100 - 1000 cm^{-1}	32
Figura 25. Espectro Raman de los HNT en el intervalo de 3700-3600 cm^{-1}	34
Figura 26. Espectro Raman de los materiales PEDOT/HNT.....	34
Figura 27. Patrones de difracción de rayos-X de: a) HNT, b) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 0.5$, 1500 rpm, c) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 0.5$, 200 rpm, d) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 1.0$, 1500 rpm, e) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 1.0$, 200 rpm, f) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 3.0$, 1500 rpm y g) PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 3.0$, 200 rpm.....	35
Figura 28. Evidencia de la intercalación de PEDOT en los HNT. El difractograma en rojo corresponde a los nanotubos de haloisita y el difractograma en azul corresponde a los materiales compuestos.....	36
Figura 29. TGA del PEDOT sintetizado sin HNT ni surfactante.....	38
Figura 30. TGA de los HNT.....	40
Figura 31. Derivada de pérdida de masa respecto a la temperatura de PEDOT, HNT y PEDOT/HNT.....	40
Figura 32. Derivada de pérdida de masa respecto a la temperatura de PEDOT, HNT y PEDOT/HNT.....	41
Figura 33. Micrografía del Haz de Iones Enfocados (Focused Ion Beam, FIB) de los nanocompósitos PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT} = 1$, 200 rpm. Cortesía: M.C. Óscar Solís Canto.....	43
Figura 34. Espectro de pérdida de energía en la región de bajas energías de HNT.....	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación de síntesis de los materiales PEDOT/HNT.....	21
Tabla 2. Composición atómica EDS de la figura 10a.....	30
Tabla 3. Composición atómica EDS de la figura 10b.....	30
Tabla 4. Composición atómica EDS de la figura 10c.....	30
Tabla 5. Bandas Raman (cm^{-1}) del PEDOT en los materiales compuestos.....	35
Tabla 6. Porcentaje de intercalación de PEDOT en los HNT.....	38
Tabla 7. Contenido de PEDOT y HNT en los materiales híbridos.....	42
Tabla 8. Conductividad eléctrica de los materiales PEDOT/HNT 200 rpm y 1500 rpm.....	43
Tabla 9. Energía del plasmón y composición en masa de los materiales PEDOT/HNT.....	45

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio acerca de la caracterización estructural y de las propiedades eléctricas, térmicas y la estructura electrónica de los nanomateriales constituidos por nanotubos de haloisita (HNT) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Los HNT son cerámicos aislantes de origen natural y el PEDOT es un polímero que tiene gran capacidad para conducir la electricidad. Por lo anterior, los materiales PEDOT/HNT tienen gran potencial para su aplicación en el diseño de materiales de descarga electrostática. El estudio de los materiales compuestos consta de un diseño experimental de dos niveles y tres factores con el mismo nivel de acidez. Los factores son el nivel de la rapidez de agitación empleada en la síntesis (200 rpm y 1500 rpm), y los niveles corresponden a la relación molar entre el monómero (3,4-etilendioxitiofeno) y el agente oxidante (persulfato de amonio): 0.5, 1.0, y 3.0. La caracterización estructural de los materiales PEDOT/HNT fue llevada a cabo mediante Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR) y Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos-X (DRX), y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) empleando la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) en modo barrido (STEM). La caracterización de las propiedades térmicas y eléctricas de estos nanocompuestos PEDOT/HNT, así como el estudio de su estructura electrónica son esenciales para el desarrollo de nuevas funcionalidades. El estudio de las propiedades térmicas fue llevado a cabo mediante el Análisis Termogravimétrico (TGA). La conductividad eléctrica en bulto se midió empleando la técnica de cuatro puntas, y el plasmón en volumen fue obtenido con la Espectroscopía de la Pérdida de Energía de Electrones (EELS) en el entorno del Microscopio Electrónico de Transmisión. Los materiales PEDOT/HNT son descritos como nanoestructuras de haloisita recubiertas e intercaladas con PEDOT. La encapsulación del polímero conductor en las estructuras definidas de HNT influye en la formación de una red extendida de cadenas de PEDOT que facilita el transporte de carga intermolecular e interparticular contribuyendo al incremento en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos. Los materiales PEDOT/HNT conservan las propiedades térmicas de los materiales individuales.

ABSTRACT

The present work deals with both structural and properties characterization of nanomaterials constituted by halloysite nanotubes (HNT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). Halloysite nanotubes are insulating ceramics and PEDOT has high capacity for electrical conductivity. As consequence, PEDOT/HNT has a great potential application for the design in electrostatic discharge materials. The compound materials study consists on a two levels and three factors experimental design with the same quantity of HCl. The factors are the speed of agitation employed in the chemical synthesis (200 rpm and 1500 rpm), and levels correspond to the molar ratio between the monomer (3,4-ethylenedioxythiophene) and oxidant agent (ammonium persulfate): 0.5, 1.0, y 3.0. The structural characterization of PEDOT/HNT materials was carried out by Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Raman Spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), and Transmission Electronic Microscopy (TEM) using Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) in scanning mode (STEM). The characterization of thermal, electrical, and electronic structure properties is essential for the developed of new functionalities. Thermal study was carried out by the Thermogravimetric Analysis (TGA), bulk electrical conductivity using the four probe technique, and volume plasmon was obtained with Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) in the Transmission Electronic Microscopy environment. PEDOT/HNT conductive materials are described as halloysite nanostructures coated and intercalated with PEDOT. The encapsulation of conducting polymer on the HNT defined structures facilities the intermolecular and interparticular charge transport contributing to increasing of electric conductivity of the nanocomposites. PEDOT/HNT systems preserved the thermal properties of individual materials.

1. INTRODUCCIÓN

La industria electrónica cambia constantemente a ritmos vertiginosos, los nuevos descubrimientos en materiales han permitido la miniaturización de componentes y de dispositivos. Estos materiales abarcan una diversidad de variedades de cerámicos, orgánicos, metálicos, etc. Sin embargo, durante años recientes han aparecido numerosas publicaciones acerca del estudio de materiales compuestos, algunos de ellos basados en la encapsulación de nanotubos inorgánicos dentro de corazas orgánicas de polímeros conductores. Estos materiales han sido creados para obtener propiedades interesantes y con potencial aplicación en recubrimientos antiestáticos, pantallas electrocrómicas, sensores, capacitores y materiales conductores en general (*Sun, et al., 2012; Yang, et al., 2010; Zhang, et al., 2008; Liu, et al., 2007*). Las novedosas propiedades de los nanocompuestos se pueden derivar de la exitosa asociación entre los componentes orgánicos e inorgánicos (*Gangopadhyay, et al., 2009*). Dentro de los materiales orgánicos más estudiados se encuentra el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), que fue sintetizado por primera vez en 1980 por los científicos del laboratorio Bayer en Alemania (*Bayer AG Patent, 1988*). El PEDOT ha sido reportado como un polímero orgánico altamente conductor que posee además alta estabilidad, bajo GAP de energía (1.6-1.7 eV), y es transparente en estado de conducción. Las propiedades eléctricas del PEDOT dependen del nivel de dopaje y del tipo de contraiones que se incorporan a los centros de carga en las cadenas de polímero oxidado (*Fan, et al., 2008*). El PEDOT ha sido utilizado en numerosas aplicaciones, incluyendo recubrimientos antiestáticos, diodos orgánicos emisores de luz, capacitores, y pantallas electrocrómicas (*Groenendaal, et al., 2000*). Por su parte, los nanotubos de haloisita natural (HNT) son cerámicos aislantes que fueron considerados materiales ideales para la preparación de los nanocompuestos PEDOT/HNT debido a que poseen estructuras rígidas y a diferencia de los nanotubos de carbono se dispersan fácilmente (*Liu, et al., 2009; Lvov, et al., 2008*). En esta tesis se presenta un estudio acerca de la caracterización estructural y de las propiedades de los nanocompuestos formados por el confinamiento de PEDOT en nanotubos de haloisita (PEDOT/HNT).

2. ANTECEDENTES

En años recientes ha surgido el interés por la investigación de materiales compuestos basados en núcleos inorgánicos nanoestructurados recubiertos con corazas de polímeros conductores. Los trabajos más sobresalientes son enunciados a continuación.

Liu y colaboradores (2007) investigaron los materiales compuestos de nanotubos de atapulguita (ATP) y polianilina (PANI). La síntesis de estos materiales fue llevada a cabo mediante el proceso de polimerización oxidativa sin surfactantes. Sustentan que los cationes de anilina son adsorbidos por las superficies de los ATP debido a las cargas negativas altamente estables del SiO₂ en amplio intervalo de pH. Mencionan que una vez adsorbidos los cationes de anilina en la superficie de los ATP, estos se vuelven más hidrofóbicos, por lo que presentan una mayor afinidad por los monómeros de anilina, facilitando así la encapsulación. Finalmente, cuando se agrega el persulfato de amonio (APS) la polimerización ocurre y los ATP quedan encapsulados formando los compósitos *core-shell*. Observaron que la conductividad eléctrica de los materiales aumenta conforme la cantidad de dopante es incrementada hasta un máximo de 0.146 S/cm.

Zhang y colaboradores (2008) investigaron materiales compuestos por nanotubos de haloisita y polianilina (PANI/HNT), los cuales fueron preparados mediante un proceso de polimerización oxidativa sin surfactantes. La formación de los materiales está basado en la adsorción de cationes de anilina en las superficies con carga negativa de los HNT en medio ácido. Asimismo, las superficies de los nanotubos de haloisita aumentan su carácter hidrofóbico, volviéndose más afines a los monómeros de anilina y facilitando la adsorción. Cuando el persulfato de amonio es adicionado, la polimerización ocurre y los nanotubos de haloisita son cubiertos de PANI. Adicionalmente, mencionan que una mayor cantidad de dopante incrementa la conductividad eléctrica de los PANI/HNT hasta 4.1×10^{-3} S/cm. Estos autores también señalan que la conductividad eléctrica de los PANI/HNT decrece debido a la disminución en la relación molar de PANI:HNT obtenida por XPS.

Yang y colaboradores (2010) investigaron los materiales compuestos de polipirrol (PPy) y nanotubos de haloisita funcionalizados con grupos NH_2 (SAM-HNT) preparados previamente por un proceso de modificación química. Mencionan que los nanotubos de haloisita son materiales aislantes y sólo son utilizados para soportar el recubrimiento de polipirrol. Establecieron las condiciones de polimerización in-situ variando la cantidad de SAM-HNT adicionada (1, 5, 10, 20, 40, 60 y 80%) manteniendo constante la cantidad de pirrol (1 mL). Observan que la conductividad eléctrica aumenta a un máximo de 40 S/cm con el 10% de SAM-HNT y desciende debido al decremento en el contenido de polímero conductor PPy.

Sun y colaboradores (2012) investigaron los materiales compuestos por polianilina (PANI) y nanotubos funcionalizados con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (HNT-SPAM) preparados previamente por un proceso de modificación química. La síntesis de los nanocompósitos fue llevada a cabo químicamente mediante el método de polimerización oxidativa in situ. Los HNT-SPAM fueron mezclados con monómeros de anilina en presencia de persulfato de amonio (APS). Las condiciones de polimerización fueron establecidas en base a la proporción de SPAM-HNT adicionada (5, 10, 20, 30, 40, 60 y 80%) manteniendo constante la cantidad de anilina (1 mL). Reportan que la conductividad eléctrica aumenta hasta un máximo de 8.43×10^{-1} S/cm con 30% en peso de HNT-SPAM y luego desciende. También comparan la conductividad eléctrica contra los materiales compuestos de PANI/HNT que fueron obtenidos a partir de nanotubos de haloisita sin funcionalizar y bajo el mismo método de síntesis que fue mencionado anteriormente. Ellos observan que existe una importante mejora en la conductividad eléctrica de los materiales compuestos PANI/HNT-SPAM respecto a los materiales PANI/HNT. Concretan que la mejora en la conductividad eléctrica se puede atribuir a los grupos dopantes SO_3H contenidos en los nanotubos de haloisita.

Sin embargo, es importante hacer notar que hasta la fecha no existen estudios de compósitos basados en nanotubos de haloisita y poli(3,4-etilendioxitiofeno).

2.1 Nanotubos de haloisita

Los nanotubos de haloisita (HNT) son compuestos formados por sucesivas capas de óxido aluminio y óxido de silicio (Figura 1) que se ‘enrollan’ sobre sí mismas para dar lugar a estructuras tubulares huecas con diámetros menores a 100 nm y longitudes entre 500 nm y 2 μm (Mingliang *et al.*, 2010). Se forman naturalmente en ambientes húmedos como resultado de la tensión causada por la falta de coincidencia entre las capas de dióxido de silicio e hidróxido de aluminio (Nicolini *et al.*, 2009). Son una clase de materiales cerámicos cuya fórmula empírica es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de la familia del caolín. Están constituidos por capas de octaedrales de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y tetraedrales de SiO_2 acomodadas de manera hexagonal y unidas por la interacción de puente de hidrógeno entre los grupos oxhidrilo del $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el oxígeno del SiO_2 , tal como se muestra en la Figura 2 (appliedminerals.com; Sun, *et al.*, 2011; Cheng, *et al.*, 2010), además de grupos Si-OH en los bordes del material (Machado, *et al.*, 2008). Los nanotubos de haloisita presentan algunas ventajas, como es la no toxicidad, la biocompatibilidad, tienen una alta eficacia de intercambio iónico, alta capacidad de carga de múltiples agentes activos de manera simultánea, rápida velocidad de adsorción, alta capacidad de absorción, poseen alta porosidad, y además presentan un alto nivel de meso- y nanoporosidad (Levis, *et al.*, 2002; bfdg.com). Los HNT han sido empleados en un gran número de aplicaciones debido a su estabilidad y funcionalidad, siendo algunas de éstas como agentes de captura de células de tumor en la sangre (Hughes, *et al.*, 2010), nanoreactores (Elshad, *et al.*, 2009), contenedores de agentes inhibidores de la corrosión, aditivos de cubiertas empleadas en la prevención de la corrosión (Shchukin, *et al.*, 2008), agentes de reducción de partículas metálicas (Xing, *et al.*, 2009), liberadores de herbicidas, insecticidas, fungicidas, encapsuladores de hidrógeno, utilizados para fabricar bioimplantes y reforzamiento de polímeros (Lvov, *et al.*, 2008), entre otras.

Los nanotubos de haloisita son considerados materiales ideales para la preparación de polímeros compuestos debido a que son rígidos con una alta relación de aspecto (longitud/diámetro), son de bajo costo, están disponibles en abundancia, tienen alta resistencia mecánica, y a diferencia de los nanotubos

de carbono y nanopartículas de silicio, se dispersan fácilmente. Los nanotubos de haloisita son materiales “verdes” porque son de origen natural y no provocan ningún riesgo en el medio ambiente, tal como otros nanomateriales potencialmente dañinos (*bfdg.com*; *Liu, et al., 2009*; *Lvov, et al., 2008*).

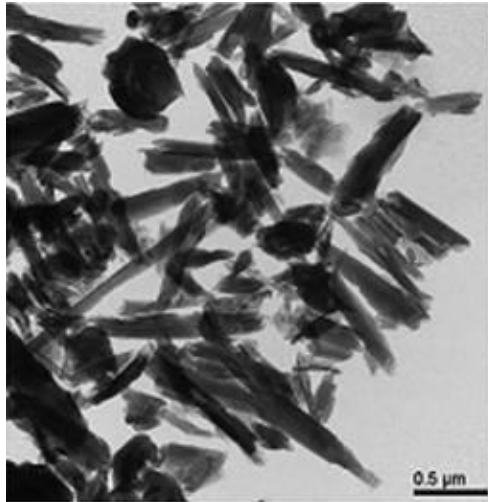


Figura 1. Imagen TEM de nanotubos de haloisita (*Machado, et al., 2008*).

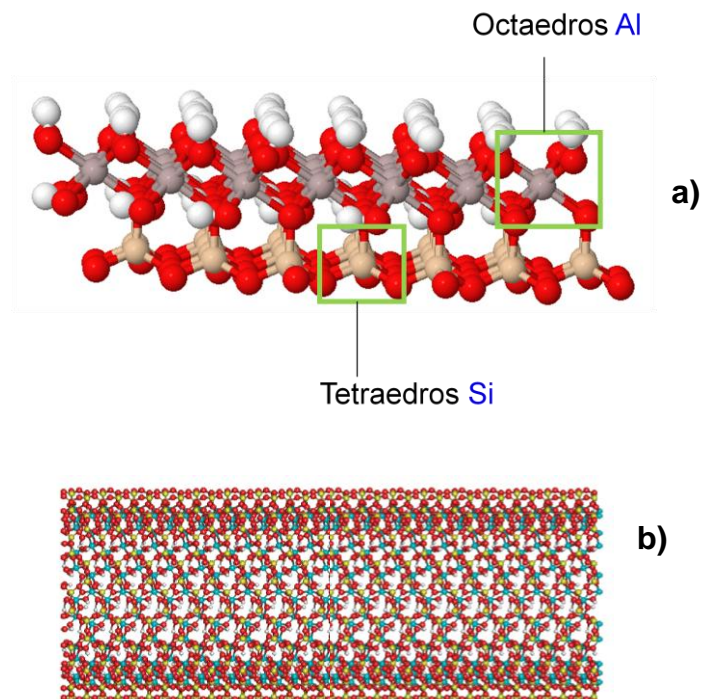


Figura 2. Nanotubos de haloisita. **a)** vista lateral (*virtual-museum.soils.wisc.edu*)
y **b)** Estructura optimizada de un nanotubo (*Guimarães, et al., 2010*).

2.2 Polímeros conductores

Los polímeros conductores son macromoléculas esencialmente constituidas de múltiples unidades repetitivas que poseen la capacidad de conducir la electricidad. El movimiento de los electrones es deslocalizado y se difunden a través de las cadenas poliméricas, mediante sistemas alternados de enlaces dobles y sencillos (Skotheim, et al., 2007). La movilidad de los portadores de carga depende del empaquetamiento de las moléculas de polímero, de los defectos estructurales y de la densidad de las impurezas (Inzelt, 2008).

Los polímeros conjugados (Figura 3) son conocidos por su alta estabilidad y procesabilidad, características que los convierte en materiales capaces de reemplazar a metales y a semiconductores inorgánicos. Las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales poliméricos permiten su aplicación en superficies conductoras para el diseño de empaques de disipación electrostática (ESD), materiales piezoeléctricos, compósitos conductores, sensores, diodos orgánicos emisores de luz (OLED), baterías recargables, materiales electrocrómicos para ser utilizados en pantallas, recubrimientos inhibidores a la corrosión, entre otras (Kumar, et al., 1998). En la Figura 4 se muestra un esquema comparativo de los valores de conductividad eléctrica de materiales conductores, semiconductores, aislantes, y polímeros conjugados.

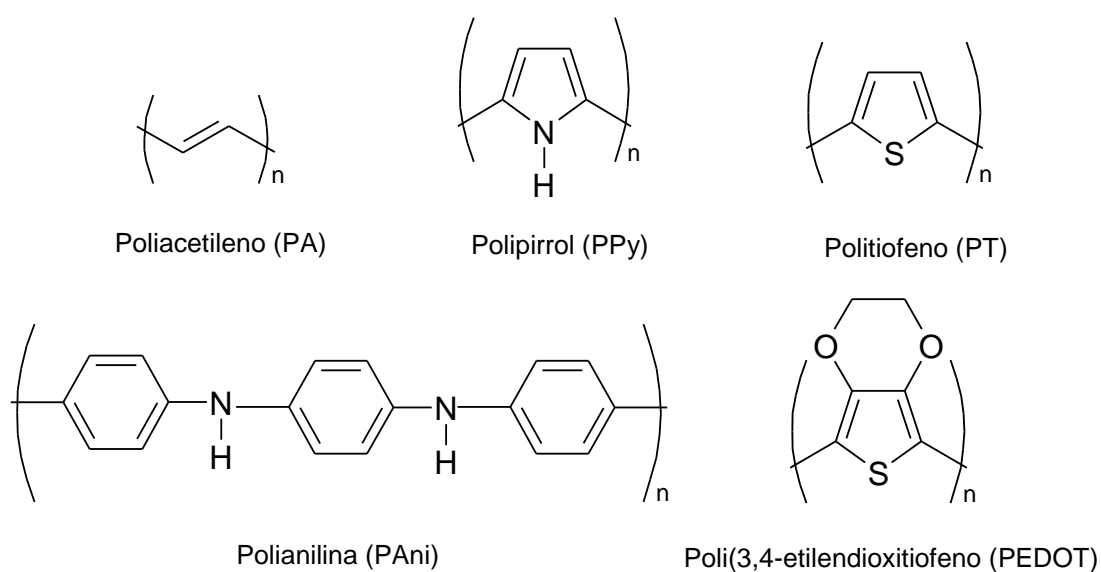


Figura 3. Estructura molecular de algunos polímeros conductores.

	Conductivity (S/cm)	Materials
Metallic conductors	10^6	Copper
		Iron
	10^4	Graphite
	10^2	Bismuth
Semi-conductors	10^0	Indium/Antimony
	10^{-2}	Gallium/Arsenic
	10^{-4}	Germanium
		Silicon
	10^{-6}	
	10^{-8}	
Isolators	10^{-10}	Glass
	10^{-12}	
	10^{-14}	Diamond
	10^{-16}	Sulfur
		Polyethylene
	10^{-18}	Polystyrene
		Teflon®
	10^{-20}	Quartz

Figura 4. Comparación de la conductividad eléctrica entre distintos materiales y los polímeros conjugados (Elschner, et al., 2011).

2.2.1 Teoría de bandas

Dentro del átomo, los electrones están distribuidos en niveles discretos de energía, orbitales atómicos cuya interacción conduce a la formación de orbitales moleculares. Dependiendo de la energía de los electrones, estos pueden ocupar distintas bandas. En las moléculas orgánicas, el nivel de excitación energética puede ser explicado mediante la diferencia de energía entre el orbital desocupado de más baja energía (LUMO), y el orbital ocupado de más alta energía (HOMO). Se ha observado que en sistemas oligoméricos de tiofeno, una conjugación más larga de electrones- π produce una brecha de energía más angosta entre los orbitales HOMO y LUMO (Gierschner, et al., 2007). Sin embargo en los polímeros conductores, estas disminuciones en el GAP de energía no favorecen el aumento drástico de la conductividad eléctrica, motivo por lo cual se agregan impurezas de otros materiales.

2.2.2 Dopaje

El dopaje es el proceso mediante el cual se adicionan impurezas a la estructura de un material con la finalidad de aumentar su conductividad eléctrica. En el caso de los polímeros, estos son sometidos a reacciones oxido-reducción para generar niveles individuales en su estructura electrónica. Cuando se hacen reaccionar con un agente oxidante se forman estados desocupados cerca del orbital HOMO y cargas positivas en la molécula de polímero (Hummel, 2011; Elschner, et al., 2011). Las cargas positivas generadas en la cadena polimérica propician la atracción de agentes donadores de electrones (contraiones), los cuales ubican sus electrones en niveles individuales de energía próximos al orbital LUMO (Figura 5). El nivel de dopaje depende del grado de oxidación de los polímeros, por consiguiente, mientras más especies donadoras de electrones sigan siendo ancladas, la conductividad eléctrica del polímero seguirá siendo favorecida hasta llegar a un máximo nivel de dopaje químico. Tal es el caso en el dopaje de poliacetileno con AsF_5 (Figura 6), cuya conductividad eléctrica aumenta desde su estado neutro hasta un máximo, conforme se incrementa la cantidad de agente dopante (Chiang, et al., 1977).

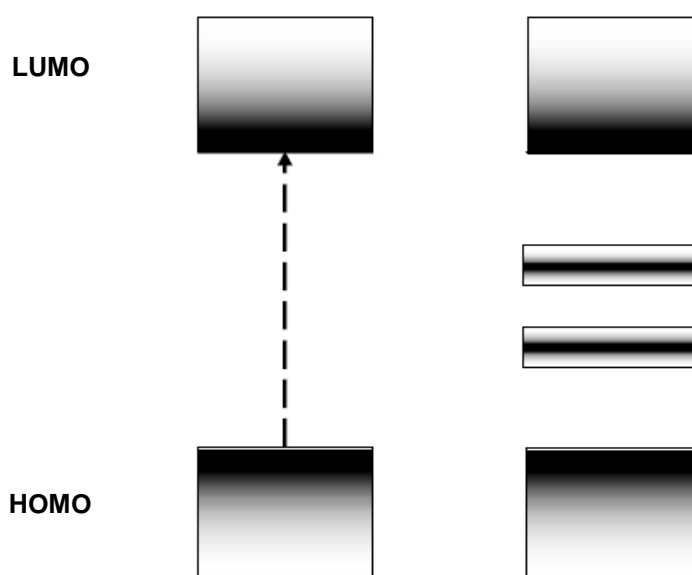


Figura 5. Cambios en la estructura de bandas de energía en un polímero:
a) estado neutro, b) alto nivel de dopaje.

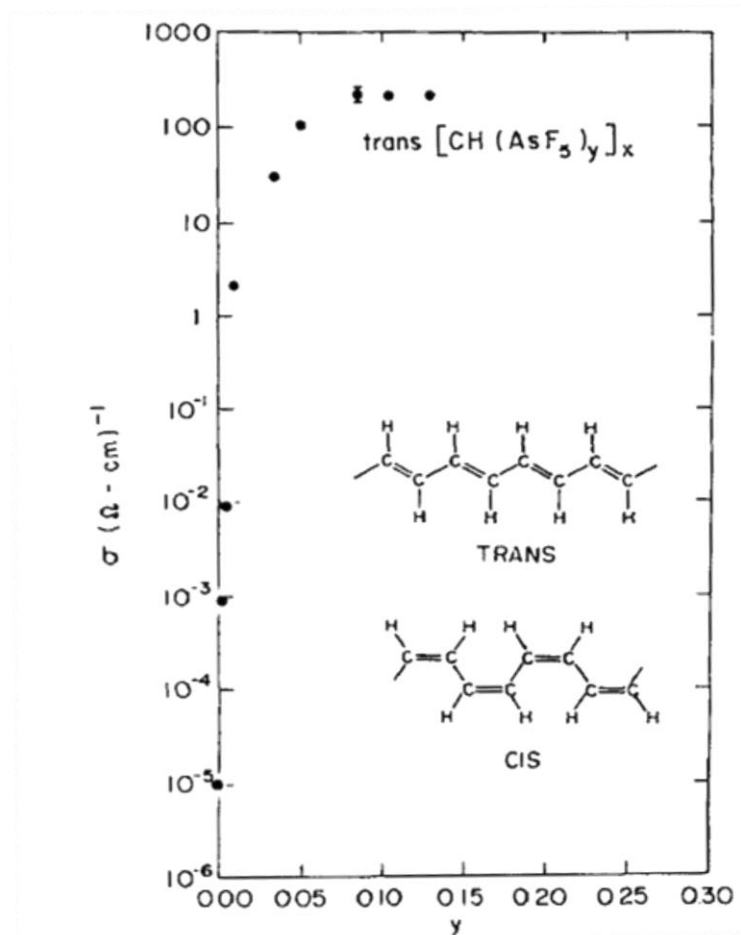


Figura 6. Conductividad eléctrica del poliacetileno como función de la concentración de dopante.

2.3 Nanocompósitos PEDOT/HNT

Los materiales compuestos PEDOT/HNT fueron sintetizados químicamente por el método de polimerización oxidativa.

Inicialmente, los nanotubos de haloisita se mezclan con HCl en solución acuosa con un pH cercano a 1. Los nanotubos de haloisita presentan cargas negativas en amplios intervalos de pH, generando especies estables de SiO⁻ debido a la reacción de deprotonación de los grupos silanol (Bordeepong, et al., 2011; Machado, et al., 2008; Levis, et al., 2002).

Después de 30 minutos de agitación constante se agrega el monómero EDOT, el cual interacciona en medio ácido y se protona en el carbono-α ubicado en el anillo del tiofeno (Elsner, et al., 2011). Dicha protonación resulta en un

intermediario electrofílico (Figura 7). Las especies $[\text{EDOT-H}]^+$ son atraídas electrostáticamente hacia los grupos SiO^- presentes en los bordes de los HNT. Seguido de la adsorción de monómeros en la superficie de los nanotubos, se adiciona el persulfato de amonio el cual lleva a cabo la iniciación de los monómeros, así mismo los radicales-ión empiezan a propagarse para formar las cadenas de polímero de acuerdo al mecanismo de reacción mostrado en las Figuras 8, 9 y 10. Si los radicales primarios EDOT son producidos en una alta concentración, la terminación de las cadenas de polímero puede cambiar de terminación bimolecular a terminación primaria. Esta última involucra la reacción de radicales propagándose y radicales primarios, siendo el resultado de esto una producción de cadenas más cortas de PEDOT (O dian, et al., 2004). Finalmente, las cadenas de polímero son oxidadas por las especies $\cdot\text{SO}_4^-$ y posteriormente los centros de carga se anclan a los contraiones Cl^- que provienen de la ionización del HCl (Figura 11).

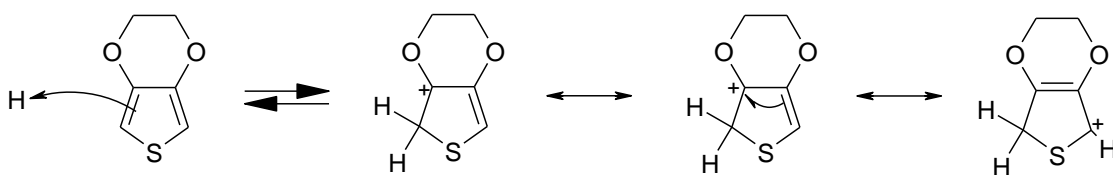


Figura 7. Mecanismo de protonación del EDOT.

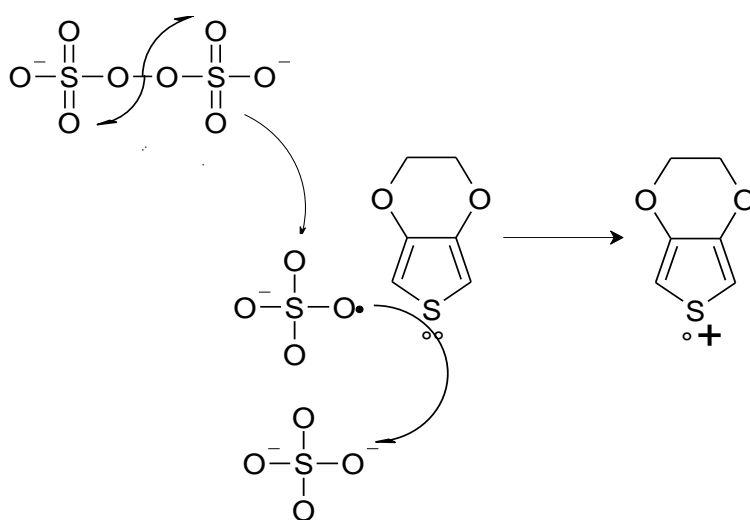


Figura 8. Iniciación del EDOT por media molécula de APS.

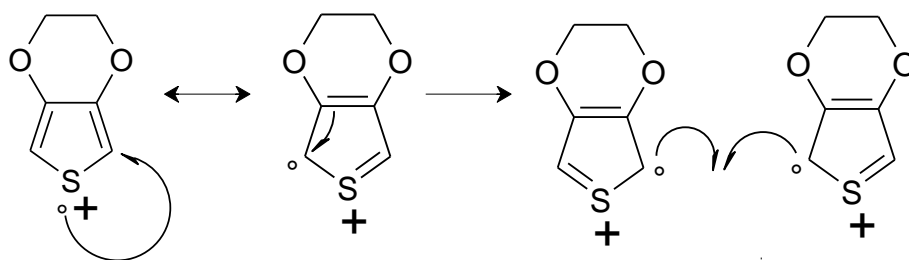


Figura 9. Esquema representativo del mecanismo de polimerización oxidativa de EDOT.

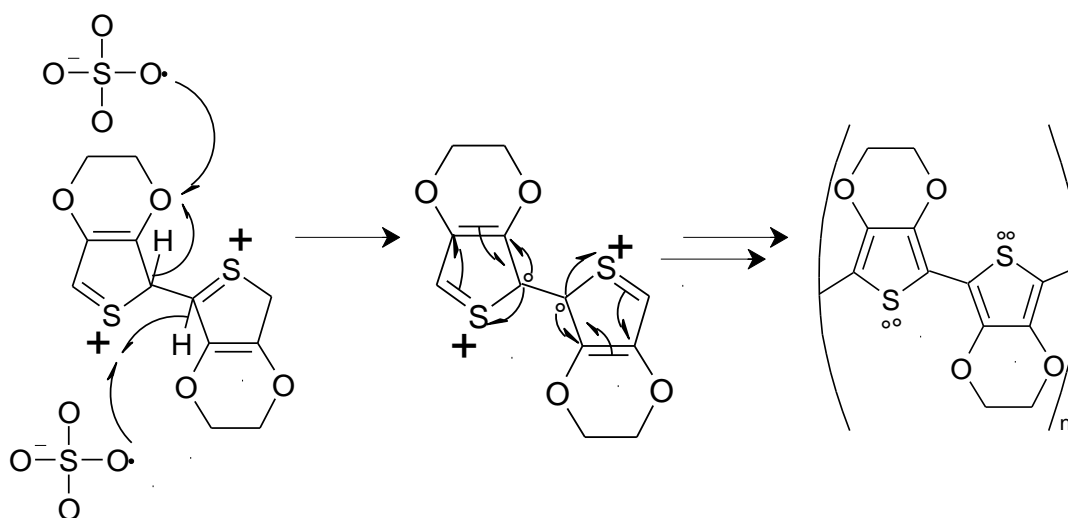


Figura 10. Esquema representativo del mecanismo de polimerización oxidativa de EDOT.

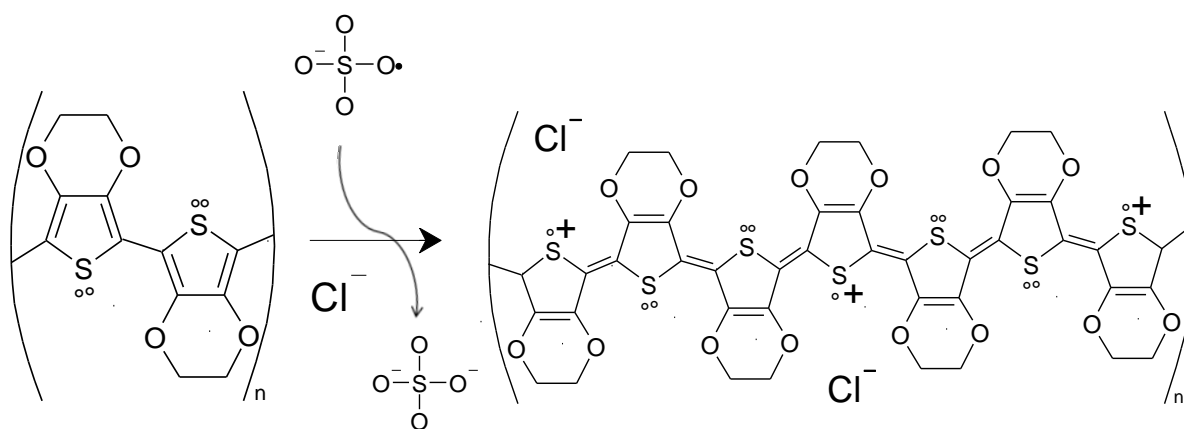


Figura 11. Dopaje químico de las moléculas de PEDOT.

3. JUSTIFICACIÓN

La investigación en el área de la ciencia de los materiales es de fundamental importancia para la incorporación de nuevos materiales que debido a sus propiedades permitan extender el campo de aplicación tecnológica. La creación de nanomateriales compuestos está intrínsecamente asociada con el entendimiento de las propiedades que resultan de la combinación de materiales distintos. La comprensión de la relación existente entre las propiedades eléctricas, térmicas, así como de estructura electrónica y la interacción PEDOT-HNT, permitirá la optimización de las propiedades con el propósito de aplicar nuevas funcionalidades en aplicaciones tales como empaques de disipación electrostática, materiales piezoeléctricos, sensores, diodos orgánicos emisores de luz (OLED), baterías recargables, materiales electrocrómicos, pantallas, recubrimientos inhibidores a la corrosión, entre otras. El motivo del presente trabajo de investigación es la necesidad de entender la relación entre la interacción y las propiedades de los materiales compuestos PEDOT/HNT.

4. HIPÓTESIS

Los aluminosilicatos nanoestructurados son cerámicos con una alta estabilidad térmica y alta resistencia eléctrica. Por su parte, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) es un polímero intrínsecamente conductor.

Es posible que el material compuesto PEDOT/HNT exhiba propiedades novedosas, tales como mejor conductividad eléctrica y mayor estabilidad térmica.

5. OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio de la caracterización estructural y de las propiedades de los sistemas integrados de poli(3,4-etilendioxitiofeno) y nanotubos de haloisita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para relacionarlas con las condiciones de reacción empleadas previamente en la síntesis de los materiales.

6. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Identificar la morfología de las estructuras PEDOT/HNT.
2. Determinar el tipo de interacción entre el PEDOT y los HNT.
3. Mediante el análisis térmico de los sistemas PEDOT/HNT conocer el contenido de polímero inherentemente conductor, así como la temperatura inicial de degradación del PEDOT en los materiales PEDOT/HNT.
4. Determinar la conductividad eléctrica de los materiales compuestos y relacionarla con las variables de síntesis.
5. Determinar la estructura electrónica con la finalidad de observar los posibles cambios debido a variaciones del contenido de PEDOT.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Materiales Estudiados

Los nanomateriales PEDOT/HNT fueron estudiados con base en un diseño experimental de 2 niveles y 3 factores. Los factores corresponden a la variación en la relación del agente oxidante (persulfato de amonio, APS) respecto al monómero (3,4-etilendioxitiofeno, EDOT). Los niveles están relacionados con el número de rotaciones por minuto que se llevó a cabo en la síntesis de los materiales con 3g de HNT y 7mL de HCl. En la tabla 1 se muestran las combinaciones de esos niveles en todos los factores. Los distintos materiales PEDOT/HNT son designados por la relación $R^{APS/EDOT}$ y el nivel de agitación.

Tabla 1. Relación de síntesis de los materiales PEDOT/HNT.	
$R^{APS/EDOT}$	Niveles de agitación
0.5	200 rpm, 500 rpm
1.0	200 rpm, 500 rpm
3.0	200 rpm, 500 rpm

7.2 Metodología

El estudio de la caracterización de los sistemas PEDOT/HNT fue llevado a cabo empleando técnicas experimentales que son descritas a continuación.

7.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica es la técnica que utiliza un haz de electrones para magnificar las imágenes de una muestra mediante lentes electromagnéticas. La principal ventaja de utilizar electrones, en vez de luz, es que los electrones aumentan en gran medida la resolución de las imágenes (*William, et al., 2009*). Las imágenes de los materiales fueron obtenidas en el entorno del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) PHILIPS CM-200 que opera con un voltaje máximo de 200 kV y una resolución máxima de 0.25 nm. También se

obtuvieron imágenes en el MET de emisión de campo marca JEM-2200FS que trabaja a un voltaje máximo de 200 kV, con resoluciones entre 0.19 nm y 0.10 nm, en modo TEM y en modo barrido, respectivamente. La composición elemental fue determinada mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X, éste es un análisis semicuantitativo que se ejecuta en ambos modos de operación en un detector EDS marca EDAX.

7.2.2 Análisis BET

El análisis BET es utilizado para obtener la distribución de tamaño de poros en los nanotubos de haloisita antes y después de la reacción de síntesis de los materiales PEDOT/HNT. La medición de mesoporos es efectuada en el equipo Quantachrome Autosorb Versión 1.16. La adsorción de moléculas de gas nitrógeno se lleva a cabo por un mecanismo de fisisorción a 100°C.

7.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que utiliza el fenómeno del esparcimiento de la luz por medio de los enlaces del material. La interacción entre la especie química y una pequeña cantidad de luz esparcida está asociada con una pérdida de energía que origina la radiación Raman. Es una técnica que provee información de la estructura química, fases, polimorfismo, cristalinidad e interacciones moleculares (*Smith, et al, 2005*). Los espectros Raman fueron obtenidos en el equipo Horiba Jobinyvon modelo Olympus bx41.

7.2.4 Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son ondas electromagnéticas de alta energía (200 eV - 1 MeV) que se producen al desacelerar rápidamente electrones. El proceso involucrado en la desaceleración de los electrones es una colisión inelástica que ocurre entre un electrón ubicado en un orbital cercano al núcleo atómico y un electrón libre. Esta interacción inelástica promueve una transición electrónica que origina un rayo-X característico (*Suryanarayana, et al., 1998*). El análisis de difracción de rayos-X (DRX) de los materiales fue llevado a cabo a temperatura ambiente en

un difractómetro automático Panalytical (modelo Xpert' Pro), equipado con un monocromador de cuarzo (Cu-K α λ = 1.54056 Å).

7.2.5 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA) se basa en la pérdida de masa asociada con los cambios de temperatura. El TGA de los materiales fue llevado a cabo en el equipo TGA Q500 (versión 20.10 Build 36) empleando una rampa de calentamiento de 10.00 °C/min hasta 800.00 °C en una atmósfera de nitrógeno.

7.2.6 Medición de la conductividad eléctrica

La técnica de cuatro puntas es comúnmente utilizada para medir la resistencia eléctrica en materiales. A partir del valor de resistencia eléctrica obtenida se calcula el valor de conductividad eléctrica. La medición se efectúa al aplicar una corriente directa de 1 mA para medir el voltaje obtenido en un arreglo lineal de cuatro contactos de plata adheridos al material tal como se muestra en la Figura 12. La medición de la resistencia eléctrica se llevó a cabo con el equipo Agilent modelo 34401A. La conductividad eléctrica de los materiales PEDOT/HNT fue determinada de acuerdo a la siguiente ecuación, la cual es utilizada cuando la relación entre el espesor y la separación de los contactos de plata es ≤ 0.5 (Smits, *et al.*, 1958).

$$\sigma = \left(\frac{1}{\rho}\right) = \left(\frac{\pi}{Ln2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) e$$

donde σ es la conductividad eléctrica ($S \cdot cm^{-1}$), ρ es la resistividad eléctrica ($ohm \cdot cm$), I es la corriente aplicada entre 1 y 4, V es el voltaje medido entre los puntos 1 y 2, y z es la separación promedio que existe entre los contactos de plata (0.2632 cm). Los materiales fueron compactados a una presión de 30 MPa obteniendo pastillas con un diámetro de 0.837 mm y un espesor de 12.74 mm. Se comprobaron los resultados mediante la reproducibilidad de las mediciones, un total de seis veces por cada pastilla.

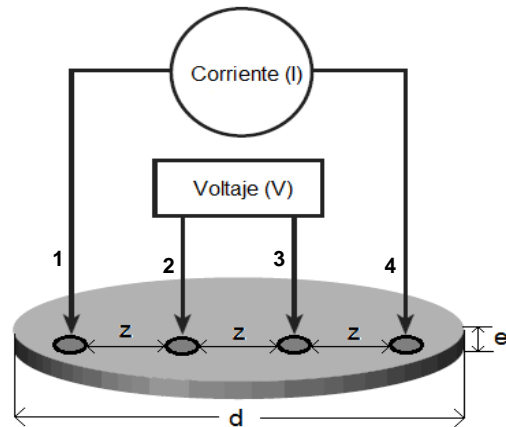


Figura 12. Representación esquemática de la configuración de la técnica de cuatro puntas.

7.2.7 Espectroscopía de la Pérdida de Energía de Electrones

La Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) es una técnica analítica con la que se obtuvieron las propiedades electrónicas de los materiales PEDOT/HNT. La técnica se basa en la interacción que ocurre entre un haz de electrones monocromático con los electrones de la muestra, dando como resultado la excitación de los electrones a niveles de energía desocupados en la banda de conducción, así como la creación de excitaciones colectivas de los electrones de valencia. La señal más prominente en la región de bajas pérdidas es el plasmón, ocasionado por las excitaciones colectivas de los átomos de valencia y conducción. El valor de la energía del plasmón es, aproximadamente:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

donde n es la densidad electrónica, e la carga del electrón, m la masa del electrón y ϵ_0 la permitividad del vacío. La energía del plasmón depende de la densidad electrónica, de tal manera que monitoreando cambios en la energía del plasmón, podemos determinar cambios en la densidad electrónica en las bandas de valencia y conducción (Egerton, 2009). Los espectros EELS en la región de bajas energías fueron obtenidos utilizando el detector PEELS 766 en el entorno del Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS CM-200.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las Figuras 13 y 14 muestran la morfología de los nanotubos de haloisita, los cuales son estructuras tubulares y huecas, con un diámetro promedio de 60 nm y una distribución amplia en longitud (ver Figura 15). En las micrografías de los materiales compuestos (Figuras 16-21) se observa una morfología diferente a los HNT puros, los materiales PEDOT/HNT presentan un tipo de recubrimiento polimérico. Para verificar la veracidad de esta afirmación se realizó un análisis elemental utilizando la técnica de Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS). El análisis EDS-STEM arrojó la composición semicuantitativa de los principales elementos que forman el poli(3,4-etilendioxitiofeno) y los nanotubos (Figura 22 y Tablas 2, 3 y 4). En la Figura 23 se muestra el mapeo elemental de la sección transversal de un sólo nanocompósito, obtenido con EDS en el Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS en modo Barrido (STEM). El nanocompósito posee un diámetro externo de 50 nm y un diámetro interno de alrededor de 20 nm. La distribución elemental arroja especies que corresponden al PEDOT (S, C, y O) y a los nanotubos de haloisita (Al, Si, y O). Además se observa que existe C, O y S dentro del nanotubo. Esto se puede considerar como una prueba de la deposición exitosa de PEDOT sobre la superficie de los HNT.

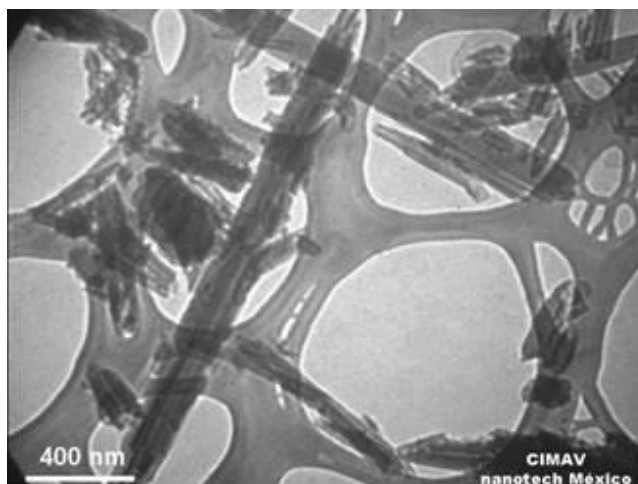


Figura 13. Micrografía de nanotubos de haloisita (HNT) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

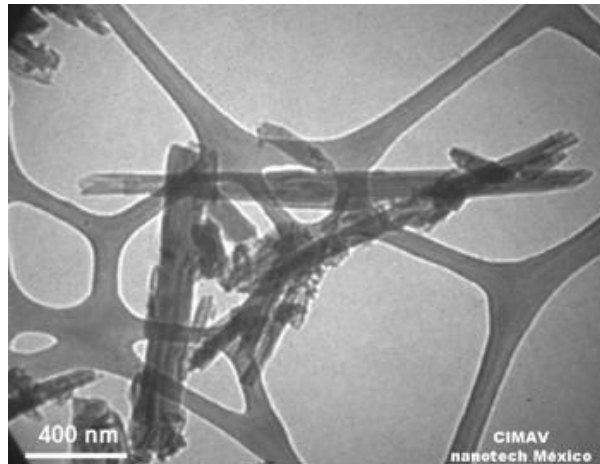


Figura 14. Micrografía de nanotubos de haloisita (HNT) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

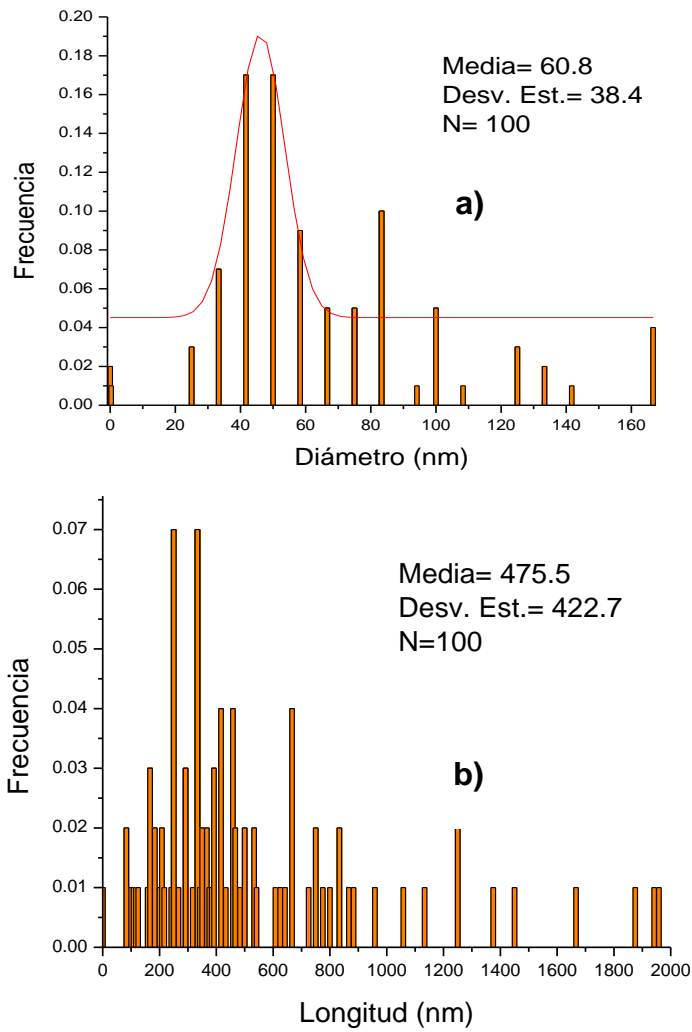


Figura 15. Patrones de distribución de HNTs obtenidos de las micrografías de MET:
a) diámetro externo, b) longitud.

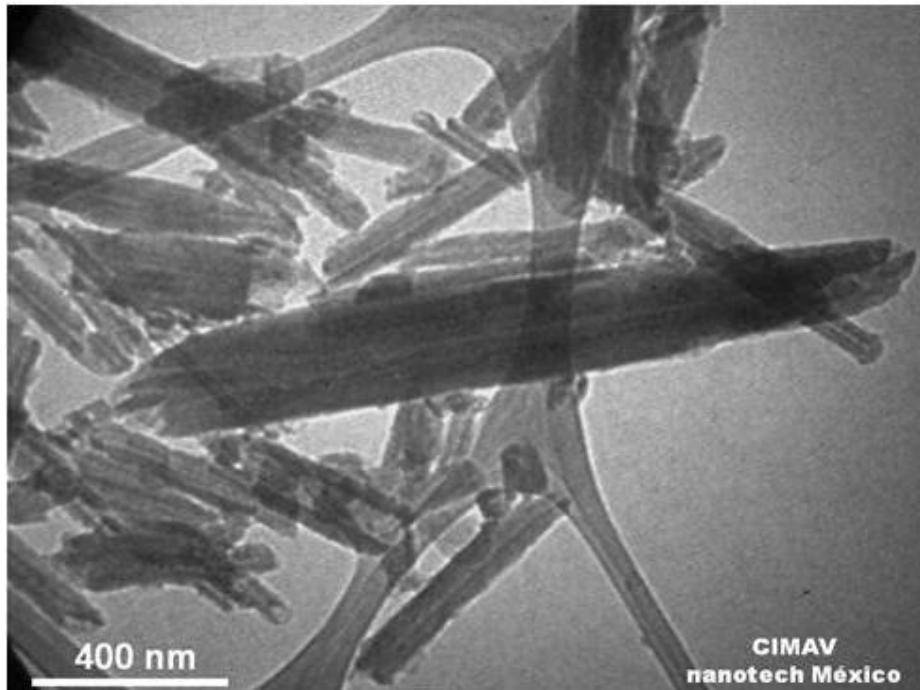


Figura 16. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 0.5$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

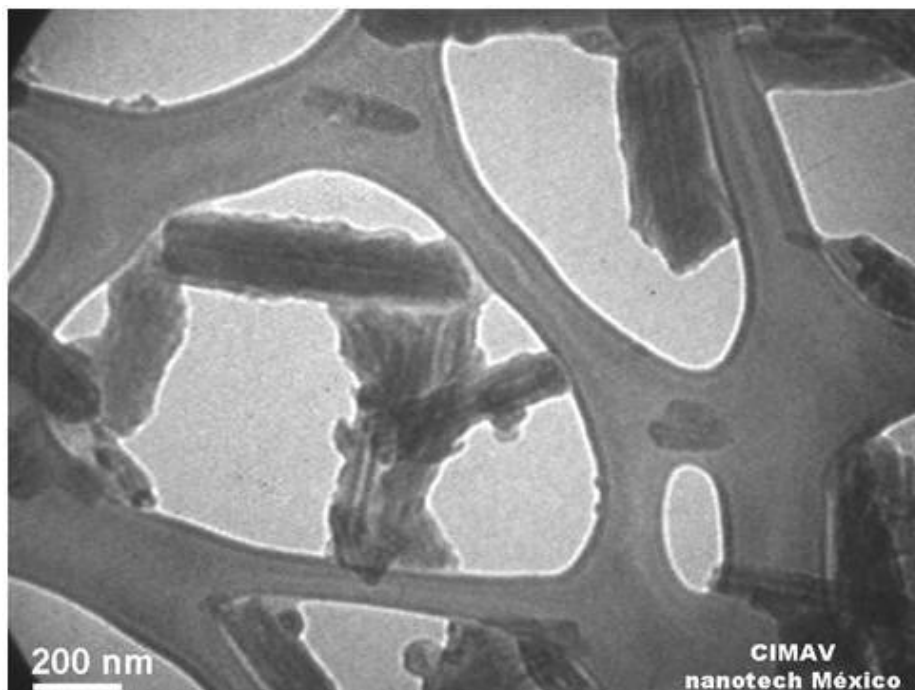


Figura 17. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 0.5$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

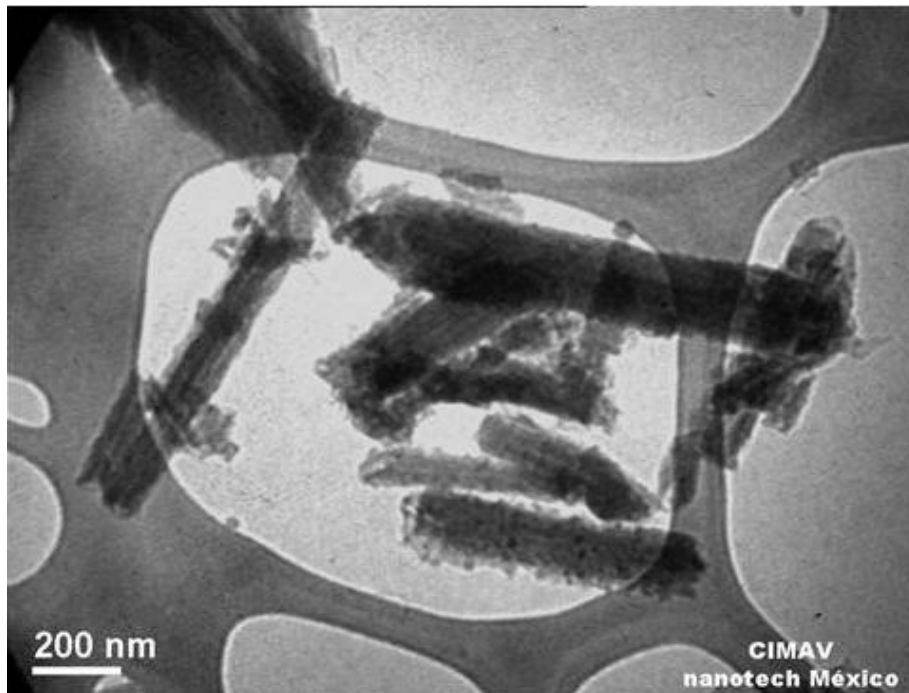


Figura 18. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 1.0$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

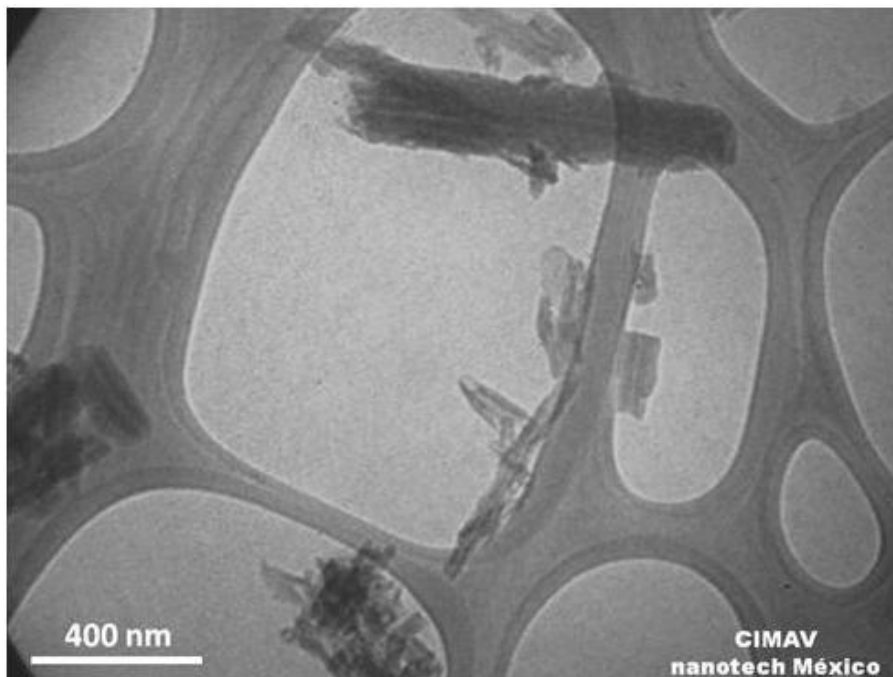


Figura 19. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 1.0$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

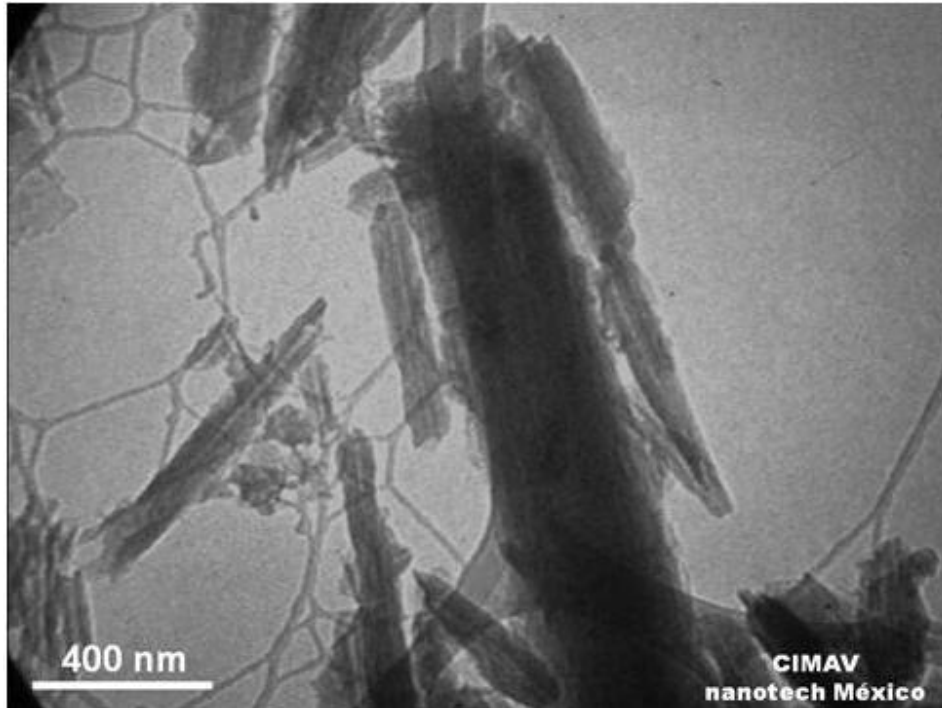


Figura 20. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 3.0$, 200 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

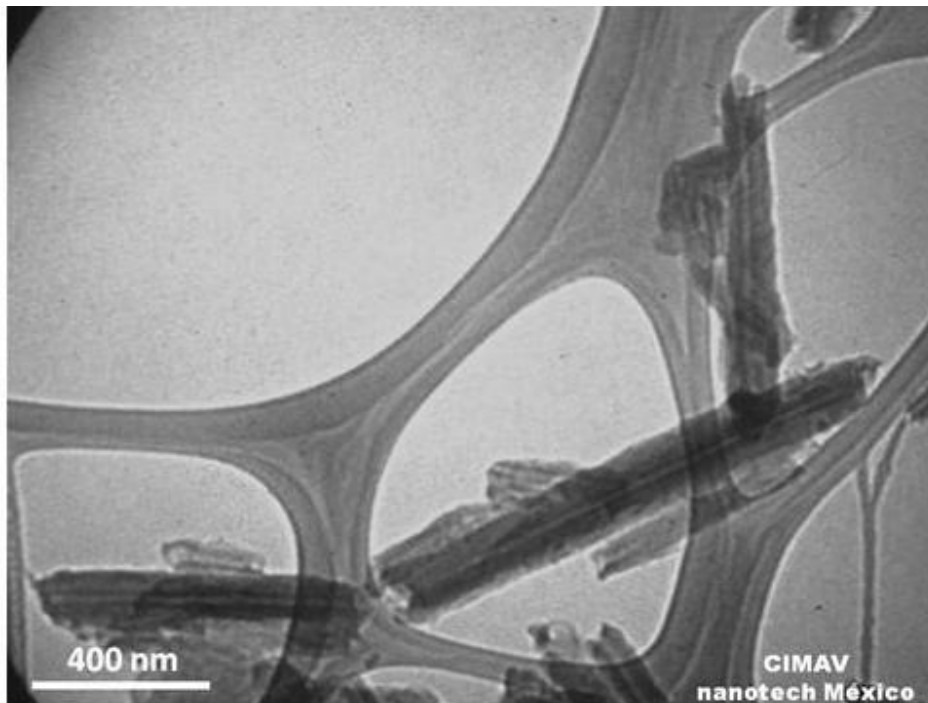


Figura 21. Micrografía del material PEDOT/HNT ($R^{APS/EDOT} = 3.0$, 1500 rpm) obtenida con el MET PHILIPS CM 220.

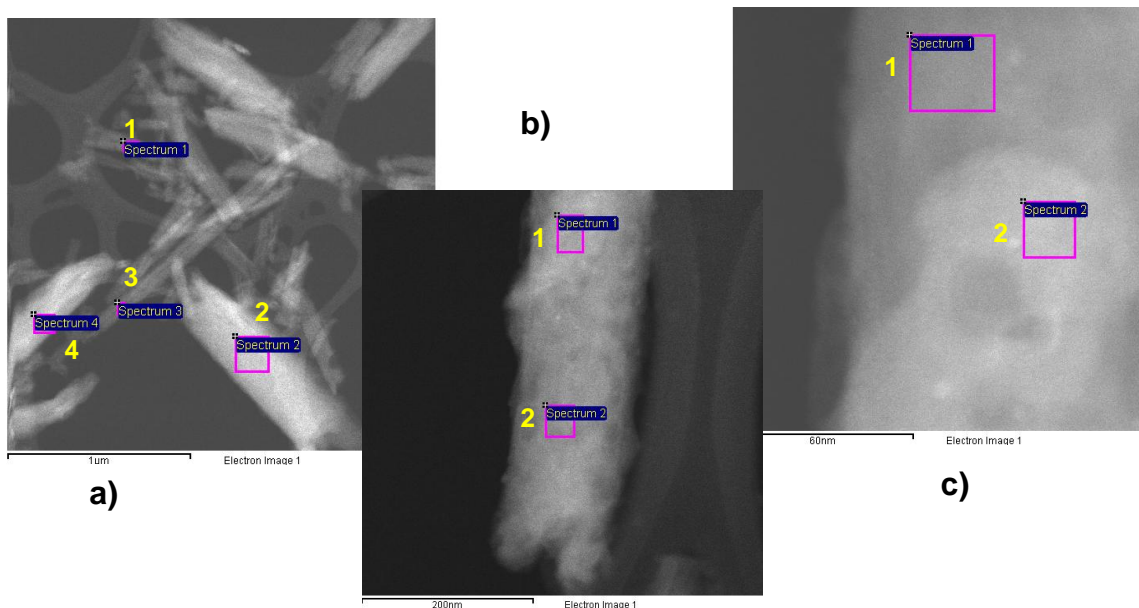


Figura 22. Micrografía STEM de PEDOT/HNT (200 rpm, $R_{APS/EDOT} = 1$).

Tabla 2. Composición atómica EDS de la figura 10a.

Espectro	C	O	Al	Si	S	Total
Espectro 1	8.96	47.86	19.20	20.88	3.10	100.00
Espectro 2	10.98	41.89	22.49	23.04	1.61	100.00
Espectro 3	20.03	35.86	16.61	23.67	3.83	100.00
Espectro 4	12.21	44.35	21.30	20.73	1.41	100.00

Tabla 3. Composición atómica EDS de la figura 10b.

Espectro	C	O	Al	Si	S	Cl	Total
Espectro 1	5.13	54.93	4.78	20.58	2.96	3.62	100.00
Espectro 2	5.05	57.63	3.51	29.78	2.25	1.77	100.00

Tabla 4. Composición atómica EDS de la figura 10c.

Espectro	C	O	Al	Si	S	Cl	Total
Espectro 1	8.25	43.03	13.96	28.56	3.95	2.26	100.00
Espectro 2	7.81	44.88	7.16	32.95	4.54	2.67	100.00

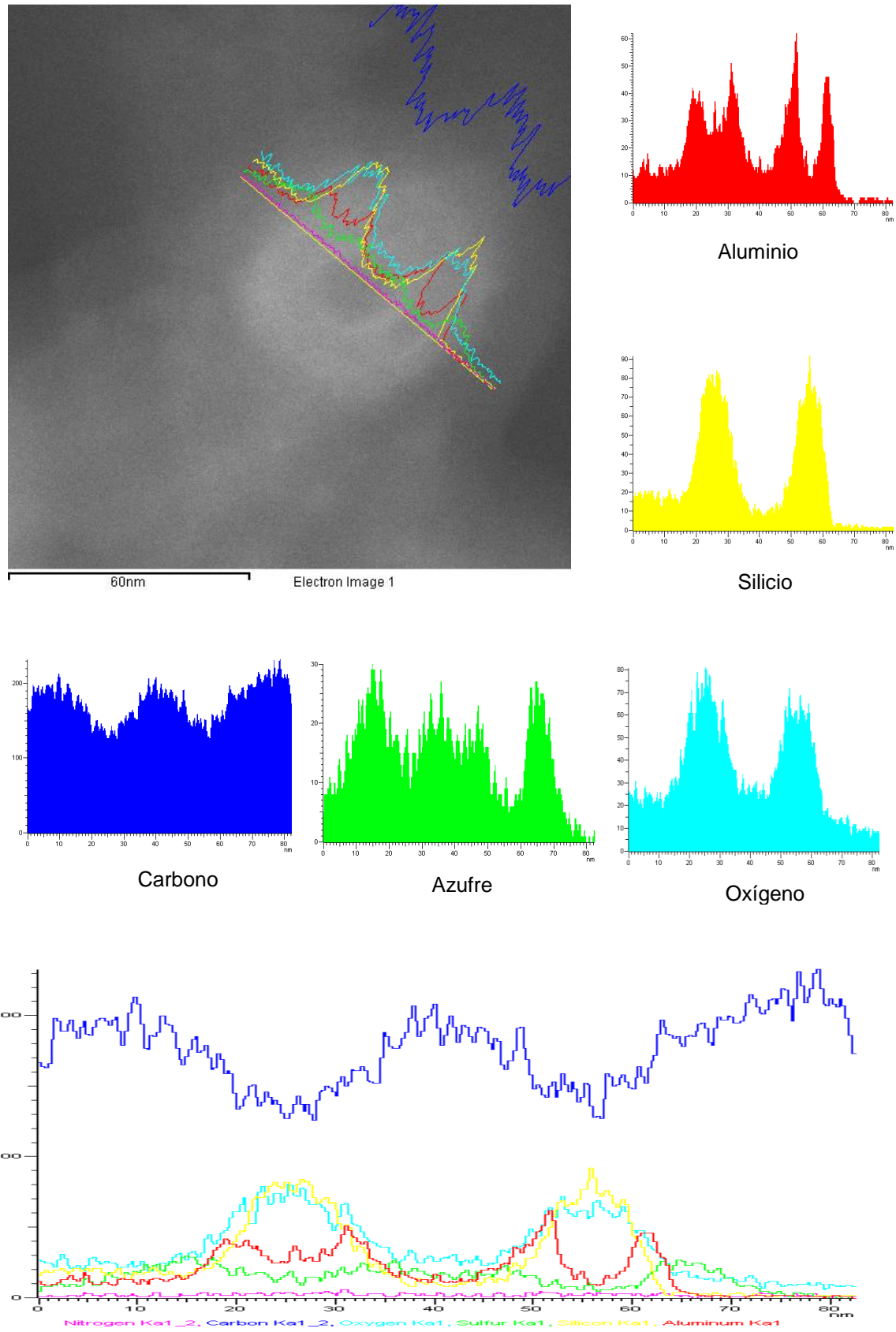


Figura 23. Distribución elemental de la sección transversal de un nanocompuesto PEDOT/HNT en el Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2200FS en modo barrido.

8.2 Análisis BET

El análisis de poros se realizó con el propósito de observar una variación en el tamaño de poros en los nanocompuestos. Debido al recubrimiento de PEDOT observado en las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión, es necesario confirmar el alojamiento de polímero dentro de los huecos internos de los nanotubos de haloisita. Estos nanotubos son caracterizados por tener un alto nivel de mesoporosidad (Levis, *et al.*, 2002). En la Figura 24 se muestra la distribución de tamaño de poro de los HNT y los materiales compuestos PEDOT/HNT entre 2 y 50 nm. El tamaño de los poros en los nanocompuestos disminuye uniformemente en comparación con los presentados por los nanotubos de haloisita. Lo anterior sustenta la inclusión del PEDOT dentro de los huecos de la haloisita. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Dou y colaboradores en su trabajo acerca de la encapsulación de polímero en una matriz porosa de óxido de silicio (Dou, *et al.*, 2010).

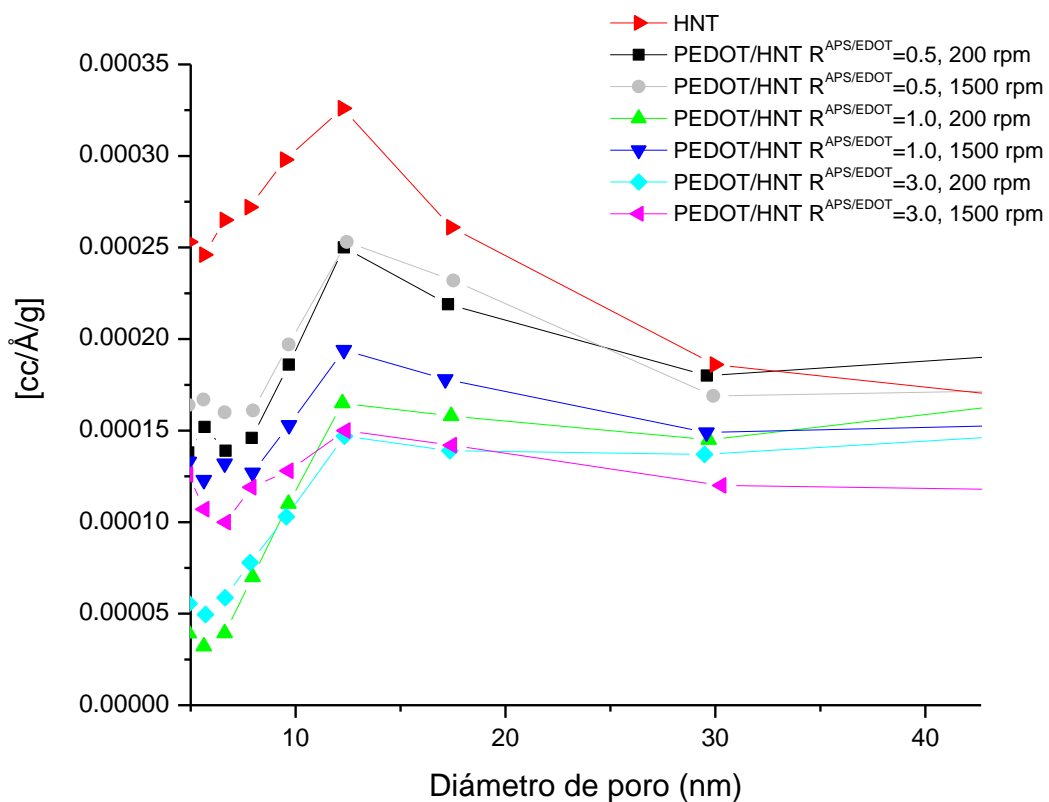


Figura 24. Distribución de tamaño de poros en materiales HNT y PEDOT/HNT.

8.3 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman proporcionaron información relacionada con la estructura química de los materiales que constituyen los sistemas PEDOT/HNT. Dichos espectros fueron medidos con un láser de longitud de onda $\lambda=632.8$ nm.

Los nanotubos de haloisita son descritos como estructuras que poseen un bajo desorden estructural debido a la secuencia de apilamiento de las capas que componen los nanotubos (*Cheng et al., 2010*). Los intervalos $100-1000\text{ cm}^{-1}$ y $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ son regiones características de la haloisita (*Frost et al., 1997*). En la Figura 25 se muestran los espectros Raman que fueron obtenidos en distintos puntos en la muestra de los HNT, la diferencia entre espectros es atribuida a la heterogeneidad de los materiales. Los picos característicos en el primer intervalo espectral incluyen vibraciones de grupos octaédricos de AlO_6 entre $140-170\text{ cm}^{-1}$ y alrededor de 200 cm^{-1} . Las señales detectadas alrededor de 260 cm^{-1} y 235 cm^{-1} son atribuidas a los triángulos O-H-O del puente de hidrógeno que se forma entre las capas de la haloisita. Los picos observados en 454 cm^{-1} y 524 cm^{-1} son señales debidas a los tetraedros de SiO_4 . Las señales ubicadas alrededor de 649 , 713 , y 757 cm^{-1} son debidas a la vibración de los enlaces Al-O-Si. Los picos detectados en 797 cm^{-1} y 924 cm^{-1} son causados por la vibración de los OH contenidos entre las capas de haloisita (*Frost, et al., 1997*). En la Figura 26 se observa el intervalo de señales de 3700 a 3600 cm^{-1} para la haloisita, las cuales son atribuidas al estiramiento de los grupos OH que están ubicados entre las capas que forman los HNT (*Horvát, et al., 2010*).

La formación de PEDOT sobre la superficie de los nanotubos de haloisita fue confirmada mediante el análisis de los espectros Raman que son mostrados en la Figura 27. Las características estructurales de los materiales compuestos coinciden con los modos vibracionales del PEDOT, y además se conservan las señales que corresponden a los modos de vibración de los nanotubos de haloisita. Las principales bandas son mostradas en la Tabla 5. Los espectros de PEDOT son principalmente caracterizados por los picos ubicados en 1429 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico del enlace $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$, y en 1512 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico del enlace $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$. Además, las bandas localizadas

en 1370 cm^{-1} y 1269 cm^{-1} están relacionadas con el estiramiento de los enlaces $C_{\beta}-C_{\beta}$ y $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$, respectivamente (Garreau, et al., 1999; Semaltianos, et al., 2010).

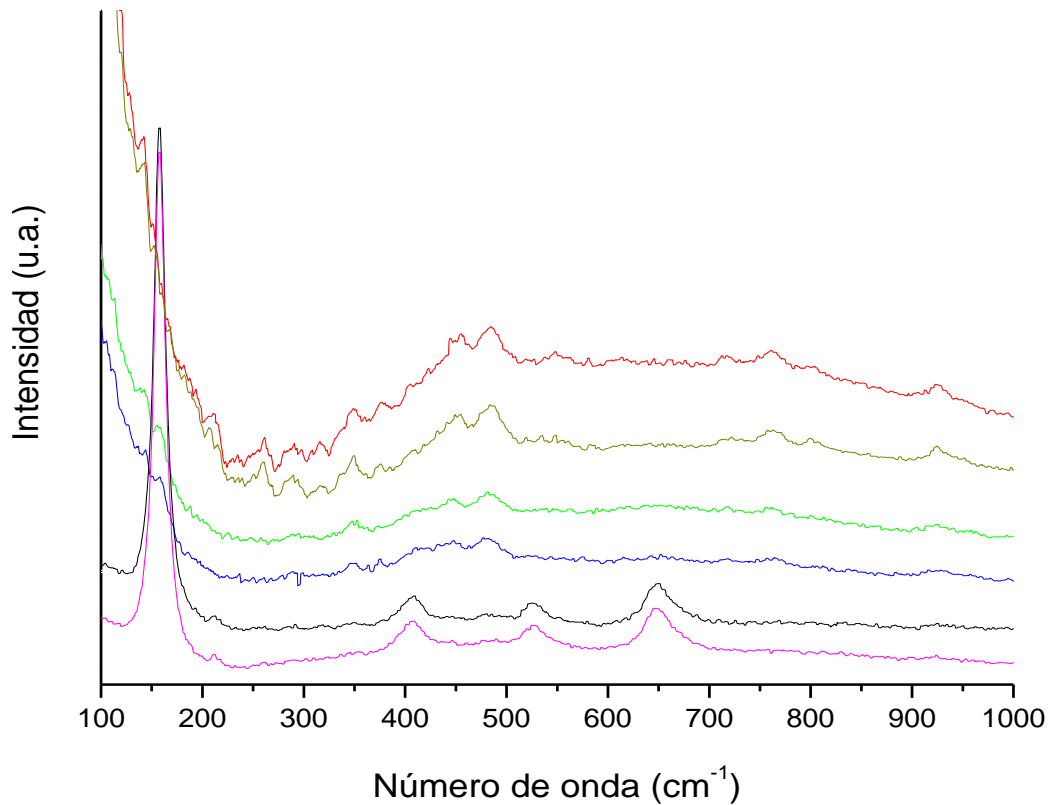


Figura 25. Espectro Raman de los HNT en el intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} .

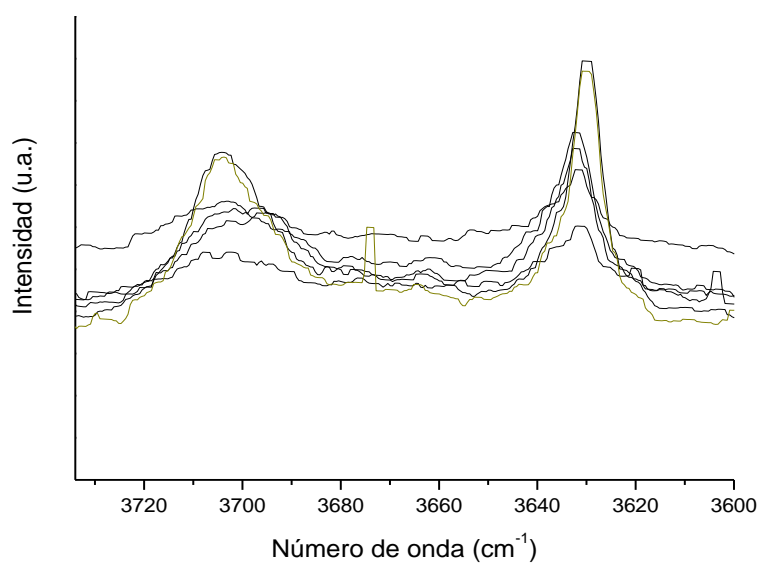


Figura 26. Espectro Raman de los HNT en el intervalo de 3700 a 3600 cm^{-1} .

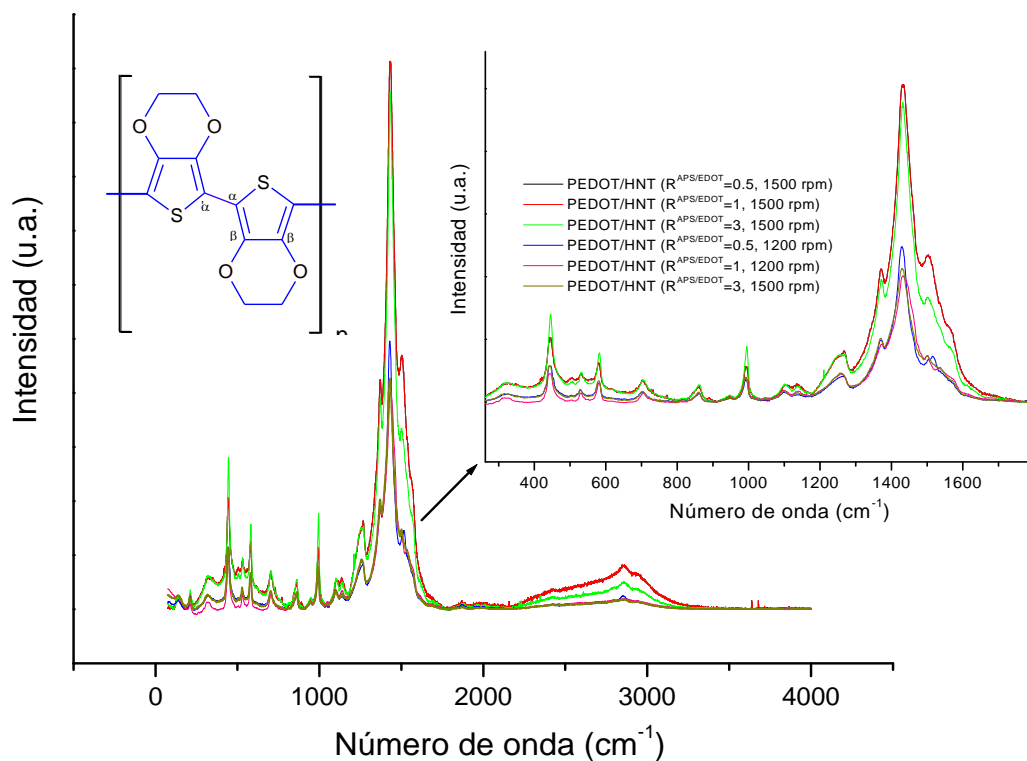


Figura 27. Espectro Raman de los materiales PEDOT/HNT.

Tabla 5. Bandas Raman (cm^{-1}) del PEDOT en los materiales compuestos.	
Banda	Descripción de la vibración
512	Deformación del anillo de oxietileno
701	Estiramiento simétrico C-S-C
992	Deformación del anillo de oxietileno
1101	Deformación del enlace C-O-C
1137	Doblamiento del enlace $\text{C}_\alpha\text{-H}$
1269	Estiramiento del enlace $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\alpha'}$
1367	Estiramiento del enlace $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$
1429	Estiramiento simétrico del enlace $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ (-O)
1512	Estiramiento asimétrico del enlace $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$

8.4 Difracción de Rayos-X

Los materiales compuestos PEDOT/HNT fueron estudiados por medio de difracción de rayos-X para encontrar el efecto del recubrimiento polimérico sobre la microestructura de los nanotubos de haloisita. En los espectros DRX mostrados en la Figura 28, se observa que los principales picos en los materiales PEDOT/HNT son similares los picos de los HNT en el intervalo $2\theta = 10^\circ$ a 80° . Las fases presentes en los HNT sin recubrimiento polimérico fueron identificadas como caolinita monoclinica (K), óxido de silicio cúbico (Q), y gibsita monoclinica (G). Los DRX evidencian la reflexión del pico agudo ubicado a 12.326° (2θ) cuyo plano (001) es correspondiente a un espacio interplanar de 7.17 \AA ; lo anterior es un indicativo de que los nanotubos de haloisita se encuentran en su forma no hidratada (Bordeepong, et al., 2011).

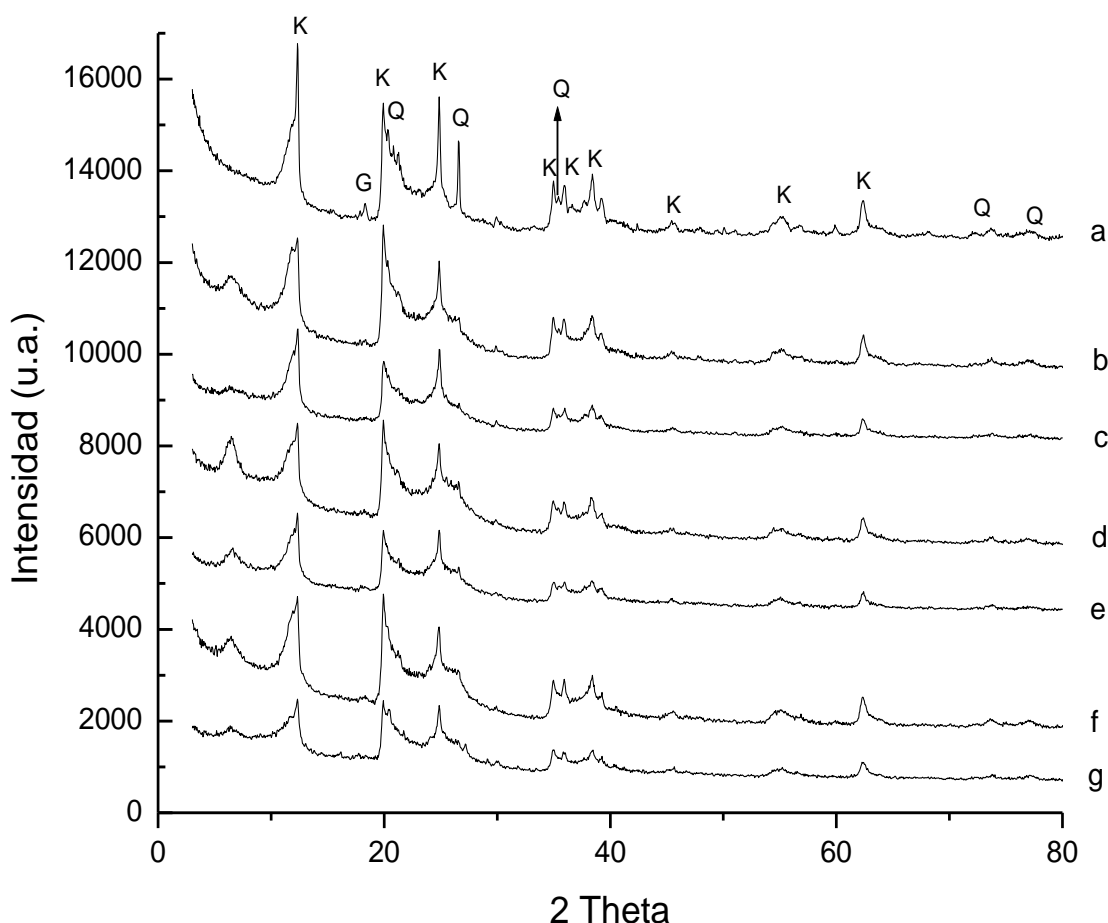


Figura 28. Patrones de difracción de rayos-X de: a) HNT, b) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=0.5$, 1500 rpm, c) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=0.5$, 200 rpm, d) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=1.0$, 1500 rpm, e) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=1.0$, 200 rpm, f) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=3.0$, 1500 rpm y g) PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=3.0$, 200 rpm.

En los DRX de los materiales compuestos PEDOT/HNT aparece un pico alrededor de 6.4° (2θ), fase identificada como zeolita-y tectoaluminosilicato cúbica con un espacio interplanar de 13.29 \AA . La ampliación en la distancia interplanar (7 a 13 \AA) es atribuida a la intercalación de PEDOT dentro de las capas que componen las estructuras de los nanotubos, y es respaldada con la información obtenida en el análisis BET y en el análisis elemental del nanotubo transversal obtenido con EDS-STEM. Esto se debe a que las especies $[\text{EDOT-H}]^+$ son llevadas al interior de los nanotubos debido a la atracción que ocurre entre las cargas negativas de las superficies de los HNT (*Levis, et al., 2002; Elshner, et al., 2011*). También se realizó un experimento en el cual se mezclaron los componentes de la síntesis exceptuando al EDOT con el propósito de asegurar que el pico ubicado a 6.4° (2θ) fuera debido a la inclusión de PEDOT. En la Figura 29 se ilustra un esquema representativo del alojamiento de PEDOT entre las capas de la haloisita.

El fenómeno de intercalación en nanotubos de haloisita ha sido reportado en varias investigaciones. Khunova y colaboradores observaron la intercalación de polipropileno entre las capas de los nanotubos de haloisita. Por su parte, Bordepong y colaboradores también reportaron la intercalación de formamida en nanotubos de haloisita. Este fenómeno también ha sido discutido para otros materiales cerámicos (*Paul, et al., 2008; Pavlidou, et al., 2008; Bernardo, et al., 2006*).

A partir de las intensidades de los picos ubicados a 12.326° y 6.4° (2θ) se calculó el grado de intercalación para los materiales compuestos (tabla 6), utilizando la relación $\alpha = I_{13}/(I_{13}+I_7)$, donde I_7 e I_{13} denotan las intensidades de las distancias ubicadas a 7 \AA y 13 \AA , respectivamente (*Theng, et al., 1984*).

La intercalación de PEDOT entre las capas de los HNT influye en la disminución de la intensidad de los picos, lo que resulta en el oscurecimiento de las fases. Sun y colaboradores reportaron que las intensidades de los picos de los materiales compuestos PANI/HNT decrecen con respecto a los HNT debido a que el polímero entra en la estructura de los HNT. Yang y colaboradores también atribuyen la disminución en la intensidad de los picos a la presencia del polipirrol sobre y dentro de los nanotubos de haloisita. La información obtenida con los DRX demuestra que los dos componentes fueron integrados para formar los nanocompuestos PEDOT/HNT.

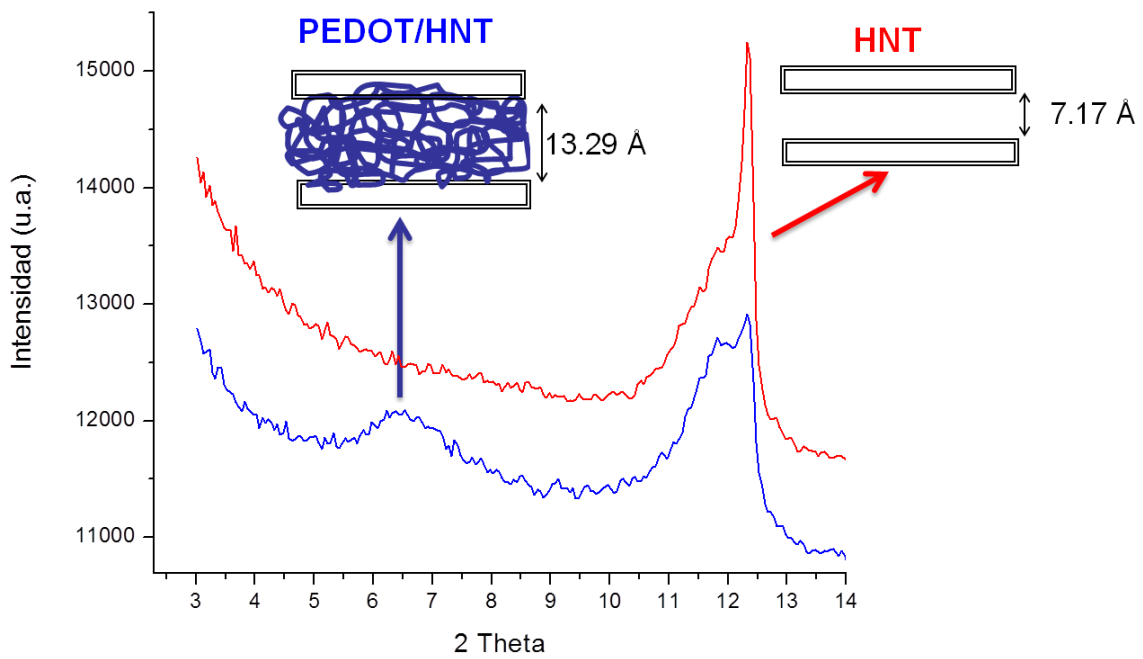


Figura 29. Evidencia de la intercalación de PEDOT en los HNT. El difractograma en rojo corresponde a los nanotubos de haloisita y el difractograma en azul corresponde a los materiales compuestos.

Tabla 6. Porcentaje de intercalación de PEDOT en los HNT.	
Material PEDOT/HNT	% Intercalación
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 200 \text{ rpm}$	33.55%
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 1500 \text{ rpm}$	42.53%
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 200 \text{ rpm}$	40.36%
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 1500 \text{ rpm}$	47.45%
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 200 \text{ rpm}$	41.48%
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 1500 \text{ rpm}$	42.24%

8.5 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA) fue utilizado para determinar la composición másica del polímero en cada material compuesto y el posible cambio en la temperatura final e inicial de degradación del PEDOT.

En la Figura 30 se muestra el TGA del PEDOT que fue sintetizado bajo el mismo método de síntesis que los materiales compuestos, pero sin nanotubos. La primera pérdida de masa es debido a la humedad contenida en la muestra, la pérdida entre 150°C y 250°C es atribuida a la degradación de los oligómeros de PEDOT, y la caída entre 250°C y 400°C es por la degradación de PEDOT, intervalos de temperatura que concuerdan con lo reportado por Zhan y colaboradores.

En la Figura 31 se muestra el TGA de los nanotubos de haloisita, en esta gráfica se presenta un máximo de pérdida de masa ubicado a 475°C, valor que se aproxima a lo reportado por Bordeepong y colaboradores. Ellos mencionan que a 471°C ocurre una reacción endotérmica causada por el rompimiento de la interacción $\text{OH}\cdots\text{H}$ entre las capas de la haloisita.

En la Figura 32 se muestra el diagrama comparativo de la pérdida de masa respecto a la temperatura de los HNT, el PEDOT y los materiales PEDOT/HNT. Tal como se observa en la curva correspondiente a los materiales compuestos, existen dos máximos de pérdida de masa, el primero es atribuido al PEDOT de una familia específica de moléculas y el segundo a los HNT. Esto nos indica que en los materiales compuestos no se forman oligómeros de PEDOT.

Por tanto en la Figura 33, las diferentes pérdidas de masa en los materiales PEDOT/HNT están relacionadas con la pérdida de polímero (250-400°C) y la delaminación de las capas en los nanotubos de haloisita (arriba de 400°C). De acuerdo a lo planteado anteriormente, no existe una variación en la temperatura inicial y final de degradación del PEDOT, sin embargo se producen moléculas de polímero con una mayor estabilidad térmica que la de los oligómeros PEDOT. Finalmente, en base al TGA mostrado en la Figura 30 se determinó la cantidad porcentual relacionada con el contenido de PEDOT y HNT en los materiales compuestos. Este porcentaje también es empleado para corroborar y cuantificar la formación de PEDOT (Tabla 7).

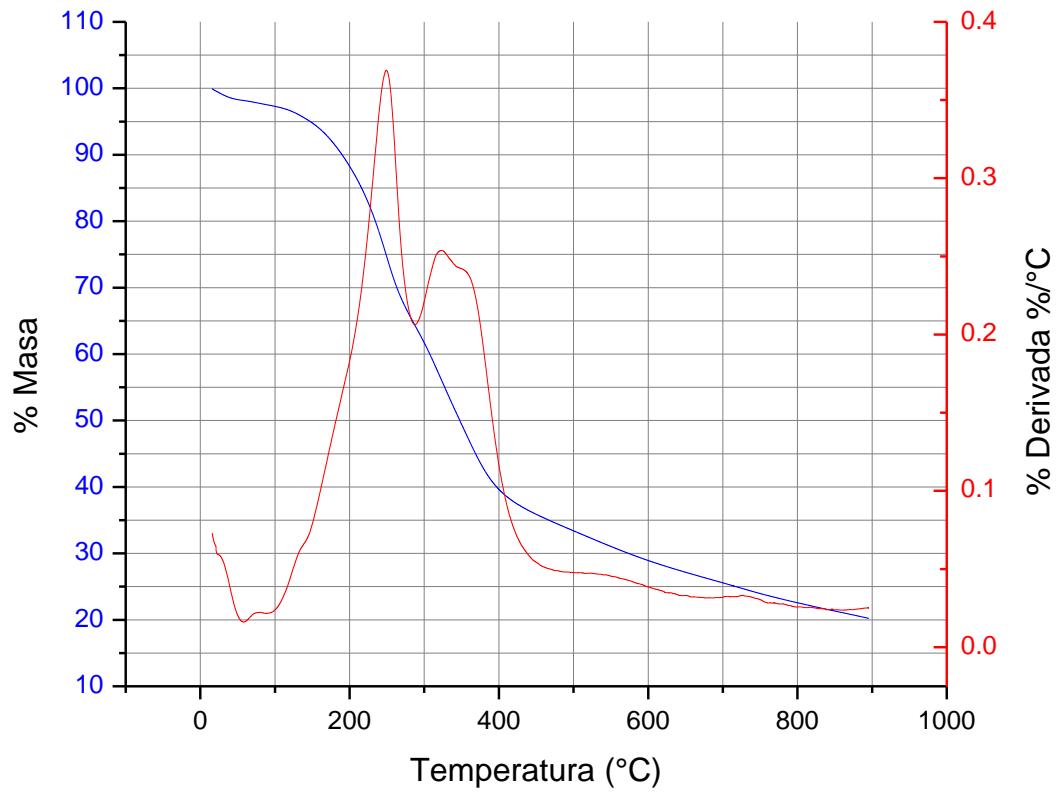


Figura 30. TGA del PEDOT sintetizado sin HNT ni surfactante.

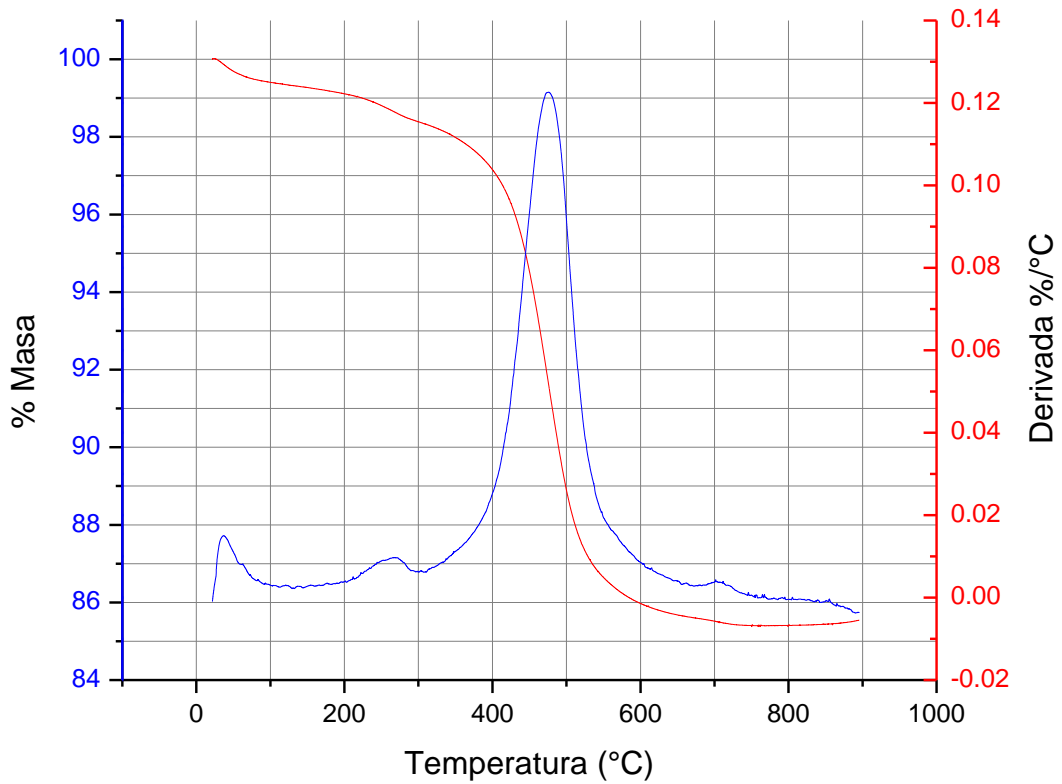


Figura 31. TGA de los HNT.

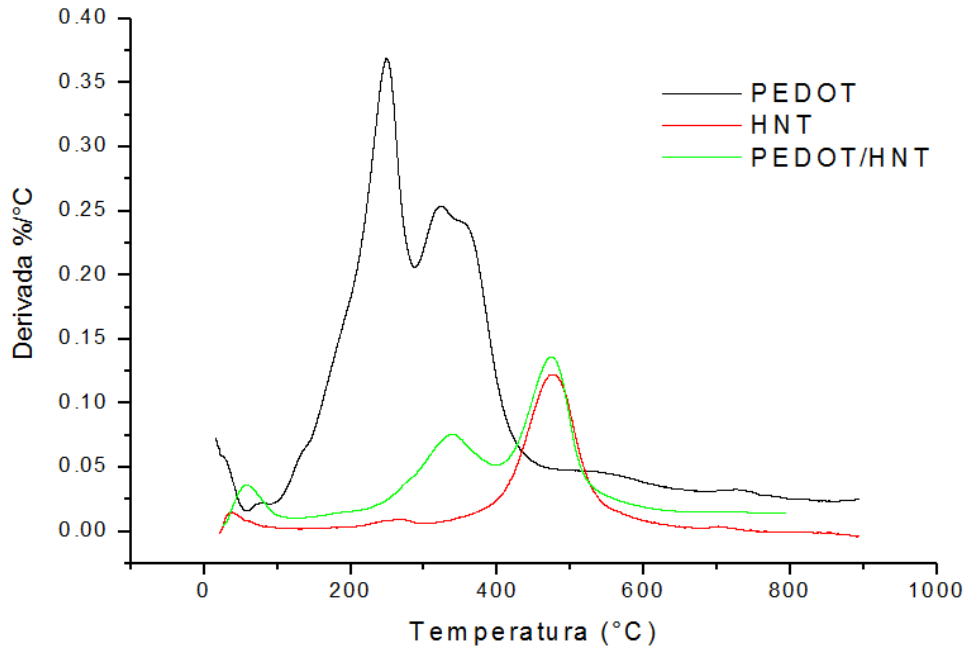


Figura 32. Derivada de pérdida de masa respecto a la temperatura de PEDOT, HNT y PEDOT/HNT.

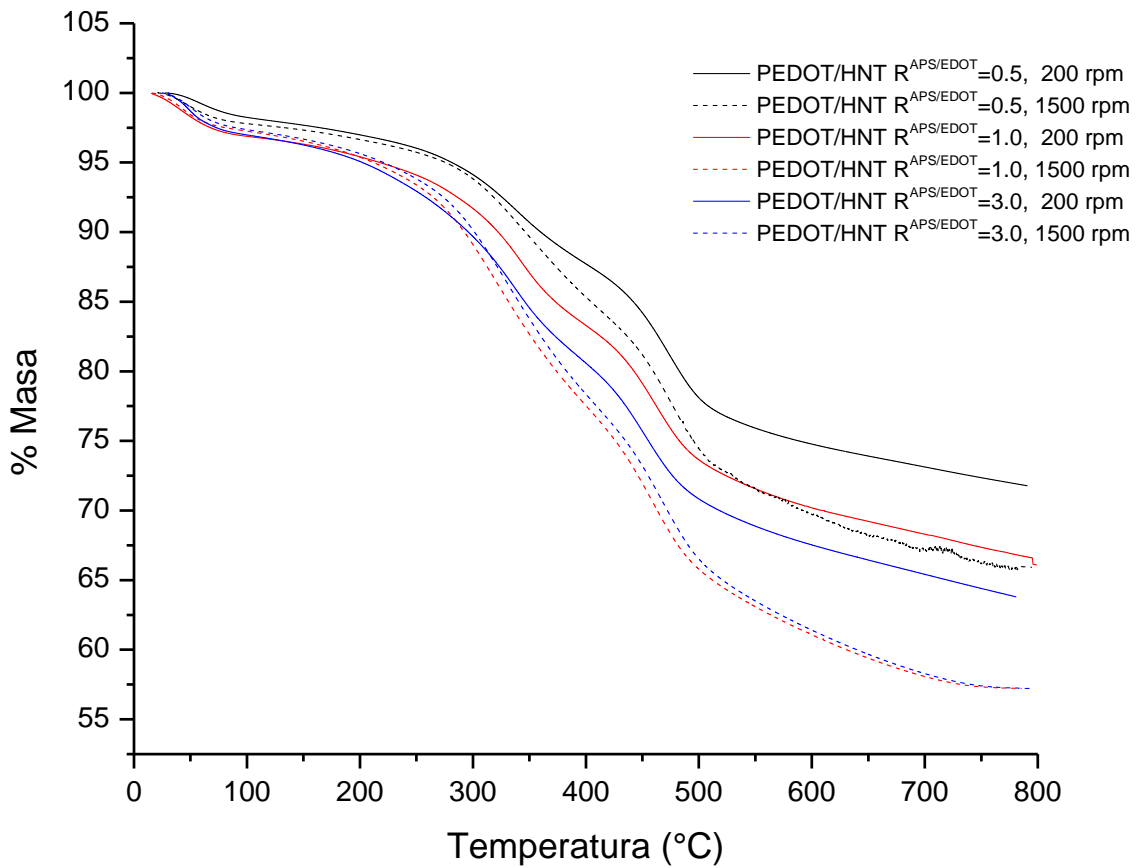


Figura 33. TGA de PEDOT, HNT y PEDOT/HNT.

Tabla 7. Contenido de PEDOT y HNT en los materiales híbridos.		
Materiales PEDOT/HNT	% PEDOT	% HNT
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 200 \text{ rpm}$	7.24 %	92.75 %
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 1500 \text{ rpm}$	11.45 %	88.54 %
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 200 \text{ rpm}$	8.47 %	91.52 %
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 1500 \text{ rpm}$	9.69 %	90.31 %
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 200 \text{ rpm}$	12.61 %	87.38 %
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 1500 \text{ rpm}$	17.06 %	82.93 %

8.6 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los materiales compuestos es mostrada en la Tabla 8. La oxidación y el dopaje con contraiones Cl^- de las cadenas de polímero dependen de la cantidad de persulfato de amonio. La conductividad de PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=1.0$ es mayor que la de PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=0.5$ debido a que las cadenas poliméricas fueron sintetizadas con mayor cantidad de APS. Por consiguiente los materiales PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=3.0$ poseen menor conductividad eléctrica.

Las moléculas de PEDOT son oxidadas con APS para generar estados desocupados de energía cercanos al orbital HOMO. Cuando el PEDOT queda cargado positivamente se incorporan los iones Cl^- que proveen electrones en niveles individuales de energía cerca del orbital LUMO. La disminución en la conductividad eléctrica está relacionada con la sustracción de los electrones en los niveles cercanos al orbital LUMO (*Hummel, 2010*).

El carácter aislante de los nanotubos de haloisita permite que el transporte de carga se lleve a cabo sólo entre las cadenas de PEDOT (*Yang, et al., 2010*). Los resultados del análisis BET, la distribución elemental STEM-EDS y los difractogramas de rayos-X sustentan que los HNT quedan recubiertos e intercalados con polímero, creando una red tridimensional de cadenas de PEDOT, lo cual concuerda con lo reportado por Dou y colaboradores en su trabajo de intercalación de PANI en una matriz porosa de óxido de aluminio, y

con el trabajo de Sun y colaboradores acerca de la intercalación de PANI en HNT. Siguiendo adelante con este escenario, y basados en las micrográficas de MET y la micrografía FIB mostrada en la Figura 33, el agregado de partículas distribuidas aleatoriamente forman múltiples redes conductoras, lo que facilita la conducción eléctrica a través del compuesto. Este planteamiento concuerda con la discusión propuesta en la publicación de Jan-Char Huang acerca de materiales compuestos de polímeros conductores. Por consiguiente, al tener un esqueleto de nanocompuestos interconectados entre sí, es equivalente a tener un circuito de resistencias eléctricas en paralelo sin disipación de carga hacia los nanotubos de haloisita. Esta es la explicación sobre el incremento en la conductividad eléctrica en los materiales PEDOT/HNT.

Tabla 8. Conductividad eléctrica de los materiales PEDOT/HNT 200 rpm y 1500 rpm.	
PEDOT/HNT 200 rpm	$\sigma(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
$R^{\text{APS/EDOT}} = 0.5$	2.763
$R^{\text{APS/EDOT}} = 1.0$	4.680
$R^{\text{APS/EDOT}} = 3.0$	1.396
PEDOT/HNT 1500 rpm	$\sigma(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
$R^{\text{APS/EDOT}} = 0.5$	3.687
$R^{\text{APS/EDOT}} = 1.0$	4.237
$R^{\text{APS/EDOT}} = 3.0$	1.656

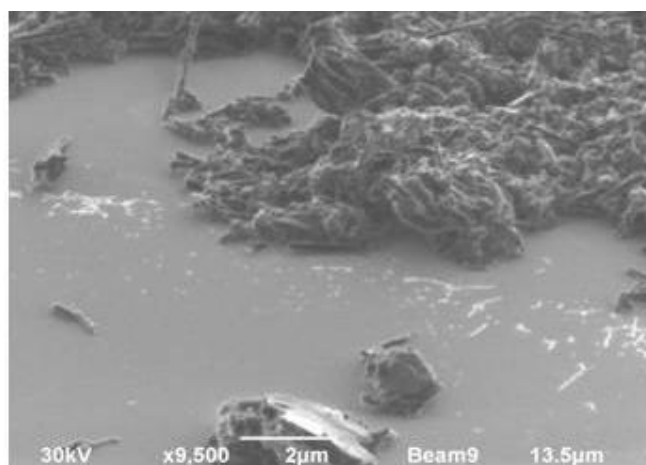


Figura 33. Micrografía del Haz de Iones Enfocados (Focused Ion Beam, FIB) de los nanocompuestos PEDOT/HNT $R^{\text{APS/EDOT}}=1$, 200 rpm. Cortesía: M.C. Óscar Solís Canto.

8.7 Espectroscopía EELS

La Espectroscopía de la Pérdida de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de la estructura electrónica de los materiales. La interacción del haz incidente y la muestra provoca la transición colectiva de los electrones de valencia a niveles desocupados de energía. El resultado de las colisiones inelásticas es un espectro de pérdida de energía de electrones. La excitación del plasmón involucra el esparcimiento inelástico de los electrones débilmente unidos al material. El plasmón en sí es una excitación colectiva de los electrones que fueron promovidos de niveles de baja a niveles desocupados de energía. La energía de los plasmones está comprendida en la región de bajas energías, es decir, energías menores a 50 eV (*Egerton, 2009*).

Las propiedades del plasmón en bulto de los materiales PEDOT/HNT fueron analizadas para observar los posibles cambios en la densidad electrónica cuando el recubrimiento polimérico es incrementado. En la Figura 34 se muestra el plasmón en volumen de los nanotubos de haloisita, el cual fue tomado de referencia para realizar la comparación contra los materiales PEDOT/HNT.

En la Tabla 9 se muestran los valores de energía del plasmón en bulto y la composición másica de los nanocompuestos. Los materiales PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=0.5$ y 1.0 (200 y 1500 rpm) no presentan alguna variación significativa en la energía del plasmón, lo cual es debido a la escasa composición del polímero (menor del 10% en masa). Sin embargo, en los materiales PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=3.0$ (200 y 1500 rpm) se presenta un incremento considerable en la energía del plasmón.

Una alta energía del plasmón (E_p) implica una alta densidad de electrones libres N (*Egerton, 2009*). Por consiguiente, la densidad electrónica de los materiales PEDOT/HNT aumenta debido al incremento en el contenido de polímero conductor. Sin embargo, la densidad electrónica no concuerda con el porcentaje de polímero en PEDOT/HNT $R^{APS/EDOT}=0.5$, por lo que hace falta de un estudio más profundo en el que se manejen diferentes parámetros con el fin de relacionar el número de electrones libres con la cantidad de átomos de las especies que conforman los nanocompuestos PEDOT/HNT.

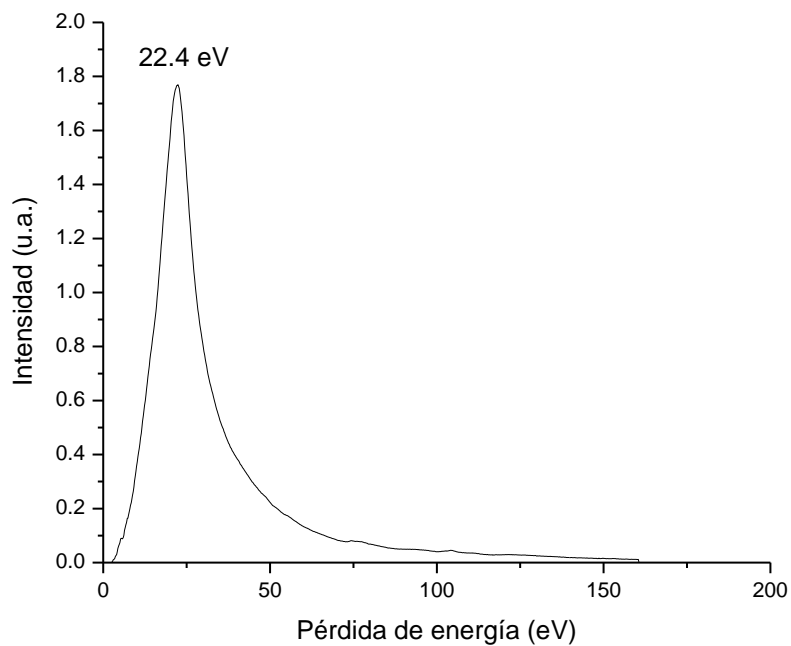


Figura 34. Espectro de pérdida de energía en la región de bajas energías de HNT.

Tabla 9. Energía del plasmón y composición en masa de los materiales PEDOT/HNT.			
Materiales PEDOT/HNT	% PEDOT	% HNT	Energía (eV)
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 200 \text{ rpm}$	7.24 %	92.75 %	22.4 eV
$R^{APS/EDOT} = 0.5, 1500 \text{ rpm}$	11.45 %	88.54 %	22.2 eV
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 200 \text{ rpm}$	8.47 %	91.52 %	22.4 eV
$R^{APS/EDOT} = 1.0, 1500 \text{ rpm}$	9.69 %	90.31%	22.0 eV
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 200 \text{ rpm}$	12.61 %	87.38 %	22.6 eV
$R^{APS/EDOT} = 3.0, 1500 \text{ rpm}$	17.06 %	82.93 %	23.4 eV

9. CONCLUSIONES

- Los materiales estudiados fueron identificados como nanocompósitos conformados por nanotubos de haloisita recubiertos con PEDOT en la superficie exterior e interior.
- Se observó un cambio notable en la estructura de los HNT, lo que evidencia la intercalación de PEDOT entre las capas del aluminosilicato. Este fenómeno se sustenta en el análisis de volumen de poros y el mapeo elemental EDS-STEM.
- No cambia la temperatura inicial de degradación del PEDOT, sin embargo los nanotubos de haloisita permiten que la polimerización se lleve a cabo entorno a su superficie, evitando la formación de oligómeros.
- La conductividad eléctrica en los materiales es un efecto evidente del dopaje de las cadenas de PEDOT con iones Cl^- , que es regulado por la cantidad de APS.
- El empaquetamiento de PEDOT en los materiales PEDOT/HNT, facilita el transporte de carga intermolecular e interparticular.
- El material compuesto PEDOT/HNT posee propiedades de conducción eléctrica mejoradas, que resultan de la combinación del PEDOT y los HNT. El incremento en la conductividad eléctrica se debe a la formación de la red de moléculas de PEDOT intercaladas y recubiertas en los nanotubos, además de la disipación nula de carga debido a la naturaleza aislante de los HNT.

10. RECOMENDACIONES

- Ampliar el diseño de experimentos variando $R^{APS/EDOT}$ para encontrar el máximo en la conductividad eléctrica.
- Realizar una cuantificación de los contraiones Cl^- en los materiales PEDOT/HNT y relacionarlos con la conductividad eléctrica.
- Analizar los materiales con Espectroscopía UV-Vis para ver en qué material hay mayor conjugación de electrones- π .

11. AGRADECIMIENTOS

Primeramente, gracias a Jah por darme la vida y la salud.

Gracias a mis asesores por el gran apoyo durante la realización de este proyecto, por disipar dudas y confiar en mi: Dr. Francisco Espinosa, Dra. Teresita Ochoa y M.C. Alberto Rosas.

Gracias a las Instituciones CIMAV, CID, CNyN y CONACYT.

Gracias a los Técnicos de CIMAV por ayudar en las mediciones y también porque siempre estuvieron disponibles para cualquier pregunta: Luis de la Torre, Daniel Lardizabal, Raúl Ochoa, Enrique Torres, Claudia Hernández.

Gracias a Marcos López, Flor Ureña, Sandra Beltrán, Nicté Ortiz y Ariane Paz, porque siempre se prestaron a ayudar.

Gracias a los sinodales del departamental: Dr. Armando Zaragoza, Dr. Alfredo Aguilar y Dra. Norma Flores.

Un especial agradecimiento a Melina Loya, Diana Carrillo, Óscar Solís, Pedro Pizá, Carlos Ornelas, César Leyva y José Luis Ayala.

Gracias a mis entrañables amigos: Daniela Rodríguez, Nubia Orozco, Marisela Díaz, Gabriela Reyes y Jesus Rodríguez.

Gracias a la persona que vale todo este esfuerzo: mi mamá.

REFERENCIAS

Applied Minerals Inc., New York. <http://appliedminerals.com>

Bayer AG. 1988. Eur. Patent 339 340.

Bernardo, E., Colombo, P., Manias, E. 2006. SiOC glass modified by montmorillonite clay. *Ceramics International* 32: 679–686.

Bordeepong, S., Pungrassami, T., Bhongsuwan, T. 2011. Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 33 (5): 599-607.

Chaing, C.K., Fincher, C.R. Jr., Park, Y.W., Heeger, A.J. 1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters* 39 (17): 1098-1101.

Cheng, H., Frost, R.L., Yang, J., Liu, Q., He, J. 2010. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite. *Spectrochimica Acta Part A* 77: 1014-1020.

Churchman, G. J., Whitton, J. S., Claridge, G. C., Theng, K. G. 1984. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 32(4): 241-248.

Das, A., Lei, C.H., Elliott, M., Macdonald, J.E., Turner, M.L. 2006. Non-lithographic fabrication of PEDOT nano-wires between fixed Au electrodes. *Organic Electronics* 7: 181–187.

Dou, Y.-Q., Zhai, Y., Zeng, F., Liu, X.-X. Tu, B., Zhao, D. (2010). Encapsulation of polyaniline in 3-D interconnected mesopores of silica KIT-6. *Journal of Colloid and Interface Science* 341: 353–358

- Du, M., Guo, B., Jia, D. 2010. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polym Int.* 59 (5):574-582.
- Egerton, R.F. 2009. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Rep. Prog. Phys.* 72: 1-25.
- Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, K., Merker, U., Reuter, K. 2011. PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press. EUA.
- Elshad, A., Ronald, P., Dmitry, S., Yuri, L. 2009. Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1(7): 1437-1443.
- Fan, B., Mei, X., Ouyang, J. 2008. Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution. *Macromolecules* 41(16):5971-5973.
- Frost, R.L., Kristof, J. 1997. Intercalation of Halloysite: A Raman Spectroscopy Study. *Clays and Clay Minerals* 45 (4): 551-563.
- Frost, R.L., Shurvell, H.F. 1997. Raman Microprobe Spectroscopy of Halloysite. *Clays and Clay Minerals* 45 (1): 68-72.
- Gangopadhyay, R., De, A. 2000. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. *Chem. Mater.* 12: 608-621.
- Garreau, S., Duvail, J.L., Louarn, G. 2002. Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium. *Synthetic Metals* 125: 325-329.

- Garreau, S., Laouarn, O., Lefrant, S., Buisson, J.P., Froyer, G. 1999. Optical study and vibrational analysis of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Synthetic Metals* 101: 312-313.
- Gierschner, J., Cornil, J., Egelhaaf. 2007. Optical bandgaps of p-conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory. *Adv. Mater* 19:173-191.
- Groenendaal, B., Jonas, F., Freitag, H.P. Reynolds. 2000. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* 12 (7): 481–494.
- Guimarães, L., Enyashin, A.N., Seifert, G., Duarte, H.A. 2010. Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single Walled Halloysite Nanotube Models. *J. Phys. Chem. C* 114: 11358-11363.
- Huang, J.-C. 2002. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends. *Advances in Polymer Technology* 21(4): 299–313.
- Horvát, E., Kristof, J., Frost, R.L. 2010. Vibrational Spectroscopy of Intercalated Kaolinites. Part I. *Appl. Spectrosc. Rev.* 45: 130-147.
- Inzelt, G. 2008. *Conducting Polymers*. Springer: Hungria.
- Khunova, V., Kristóf, J., Kelnar, I., Dybal, J. 2013. The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites. *eXPRESS Polymer Letters* 7 (5): 471–479.
- Kiebooms, R., Aleshin, A., Hutchison, K., Wudl, F., Heeger, A. 1999. Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films: Thermal, Electromagnetical and Morphological Analysis. *Synthetic Metals* 101: 436-437.

Kumar, D., Sharma, C. 1998. Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* 34(8): 1053-1060.

Levis, S.R., Deasy, P.B. 2002. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics* 243: 125-134.

Liu, M., Guo, B., Du, M., Chen, F., Jua, D. 2009. Halloysite nanotubes as a novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene. *Polymer* 50 (13): 3022-3030.

Liu, Y., Liu, P., Su, Z. 2007. Core-shell attapulgite@polyaniline composite particles via in situ oxidative polymerization. *Synthetic Metals* 157: 585-591.

Lüttengs, G., Wilson, N. 1997. *Electrostatic Hazards*. Reed Educational and Professional Publishing. Inglaterra.

Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., Möwald, H., Price, R.R. 2008. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano Journal* 2: 814-820.

Machado, G.S., Dias de Freitas Castro, K.A., Wypych, F., Nakagaki, S. 2008. Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283: 99–107.

Nanoclay, www.nanoclay.com

Nicolini, K.P., Fukamachi, C.R.B., Wypych, F., Salvio-Mangrich, A.S. 2009. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* 338 (2) 474-479.

- Odian, G. 2004. Principles of Polymerization. 4a edición. Wiley-Interscience: EUA.
- Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C.-W., Yang, Y., Li, G., Shinar, J. 2004. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer* 45: 8443-8450.
- Paul, D. R., Robeson, L. M. 2008. Polymer nanotechnology: *Nanocomposites*. *Polymer* 49 : 3187–3204
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D. 2008. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33: 1119–1198
- Semaltianos, N.G., Logothetidis, S., Hastas, N., Perrie, W., Romani, S., Potter, R.J., Dearden, G., Watkins, K.G., French, P., Sharp, M. 2010. Modification of the electrical properties of PEDOT:PSS by the incorporation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation. *Chemical Physics Letters* 484: 283–289.
- Skotheim, T.A., Reynolds, J.R. 2007. Conjugated polymers. 3a edición. CRC Press: EUA.
- Smith, E., Dent, G. 2005. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd. England.
- Smiths, F. M. 1958. Measurement of Sheet Resisistivities with the Four-Point Probe. *The Bell System Technical Journal* 37: 711-718.
- Sun, X., Long, Y., Wang, P., Sun, J., Ma, J. 2012. Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant. *Reactive & Functional Polymers* 72: 323-328.

- Sun, X., Yu, L., Wang, P., Sun, J., Ma, Jiantai. 2012. Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant. *Reactive & Functional Polymers* 72: 323-328.
- Sun, Y.J., Kill, D.S., Chung, K.S. 2011. Natural Nanocontainer for the Controlled Delivery of Glycerol as a Moisturizing Agent. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (1): 661-665.
- Suryanarayana, C., Norton, M.G. 1998. *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. Plenum Press. EUA.
- Tamburri, E., Sarti, S., Orlanducci, S., Terranova, M. L., Rossi, M. 2011. Study of PEDOT conductive polymer films by admittance measurements. *Materials Chemistry and Physics* 125: 397–404.
- William, D.B. y Carter, C.B. 2009. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer. EUA.
- Xing, B., Yin, X.-B. 2009. Novel Poly-Dopamine Adhesive for a Halloysite Nanotube-Ru(bpy)₃²⁺ Electrochemiluminescent Sensor. *Plos One* 4(7): 6451.
- Yang, C., Liu, P., Zhao, Y. 2010. Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta* 55: 6657-6864.
- Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y., Zhan, C. 2008. PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system. *Electrochimica Acta* 53: 8319–8323.
- Zhang, L., Weng, T., Liu, P. 2008. Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization. *Applied Surface Science* 255: 2091-2097.