



**Instituto Potosino de Investigación
Científica y Tecnológica, A.C.**

Posgrado en Ciencias Aplicadas

**Caracterización Óptica y Eléctrica
de Películas de PEDOT/PSS tratadas con
Dopantes Secundarios**

Tesis que presenta

César Omar Ramírez Quiroz

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencia de Materiales

Director de la Tesis:

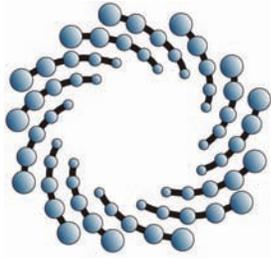
Dr. Román López Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2011

Caracterización Óptica y Eléctrica de Películas de PEDOT/PSS tratadas con Dopantes Secundarios

César Omar Ramírez Quiroz

Julio 2011

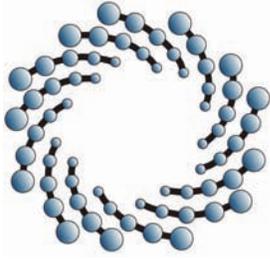


IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **Caracterización Óptica y Eléctrica de Películas de PEDOT/PSS tratadas con Dopantes Secundarios** presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción Ciencia de Materiales fue elaborada por **César Omar Ramírez Quiroz** y aprobada el **1 de Julio de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Roman López Sandoval
Director/Asesor de la tesis



IPICYT

Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Ciencia de Materiales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Roman López Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 002 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de agosto del año 2011, se reunió a las 18:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Ricardo Chávez	Presidente	IPICYT
Dra. Marisol Reyes Reyes	Secretario	IICO
Dr. Román López Sandoval	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó el C.

César Omar Ramírez Quiroz

sobre la Tesis intitulada:

Caracterización Óptica y Eléctrica de Películas de PEDOT/PSS tratadas con Dopantes Secundarios

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Román López Sandoval

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de agosto de 2011.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Macial Bonilla Marín
Secretario Académico



(Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.)

Dedicatoria

*A mis padres... Por la infinidad de cosas
valiosas que me han enseñado y por el
incansable ejemplo a seguir que han sido
para mí. Me encantaría poder expresar en
simples palabras lo mucho que los quiero.
A ustedes más que a nadie les dedico todos
mis logros y felicidades.*

*Y como olvidar a mis hermanos,
Emmanuel y Edgar, mis mejores guías.*

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Román López Sandoval por la dirección del presente trabajo, quien siempre mostró total y completa disponibilidad pero sobre todo confianza en las actividades que desarrollé en la realización de éste. A la Dra. Marisol Reyes Reyes quien fue un fundamental apoyo en la etapa experimental del presente trabajo. De igual manera agradezco los valiosos comentarios del Dr. Isidro Cruz Cruz durante la realización de esta tesis.

A mis compañeros Toño, Alán Sustaita y Emanuel quienes desinteresadamente me apoyaron en la experimentación constantemente. A mis compañeros y sobre todo amigos del instituto Ana Mancilla, Jorge Estrella, Pedro Palomares, Aris Quintana, David Martinez, Francisco Lino, Ana Iris Peña y Jackeline Iturbide quienes me brindaron su amistad y apoyo para que pudiera aprovechar, mi corta estancia en esta institución, de una manera diferente.

Índice general

Constancia de aprobación de tesis	III
Créditos institucionales	V
Acta de examen	VII
Dedicatoria	IX
Agradecimientos	XI
Índice general	XIV
Índice de figuras	XVIII
Índice de cuadros	XIX
Resumen	XXI
Abstract	XXIII
1. Polímeros	1
1.1. Introducción	1
1.2. Conceptos básicos	2
1.3. Masa molar	4
1.3.1. Promedio numérico de masas molares, \overline{M}_N	6
1.3.2. Promedio másico de masas molares, \overline{M}_W	6
1.3.3. Otros tipos de masas molares promedio	7
1.4. Clasificación de los polímeros	8
1.4.1. Según su origen	8
1.4.2. Según su aplicación	9
1.4.3. Según su reacción a la temperatura	9
1.4.4. Según su dimensionalidad	10

1.5. Estructura molecular y configuración de los polímeros	11
1.5.1. Estructura topológica	12
1.5.2. Configuración	12
1.5.3. Isomerismo conformacional	13
2. Polímeros conductores	19
2.1. Propiedades ópticas y electrónicas	20
2.2. Caracterización de estados excitados	21
2.3. Transporte de carga electrónica	24
3. El sistema PEDOT/PSS	27
3.1. Desarrollo	27
3.2. Polimerización de PEDOT en presencia de PSS	28
3.3. Configuración molecular, estructura y morfología	29
3.4. Dopaje secundario	32
3.4.1. Disolventes con punto de ebullición elevado	33
3.4.2. Disolventes polares	34
3.4.3. Surfactantes aniónicos	35
3.4.4. Líquidos iónicos	36
4. PEDOT/PSS con adición de EG y DMF	39
4.1. Introducción	39
4.2. Condiciones experimentales	39
4.3. Efecto de la temperatura en películas de PEDOT/PSS prístina	41
4.4. Películas de PEDOT/PSS con adición de EG	43
4.4.1. Resultados y discusión	44
4.5. Películas de PEDOT/PSS con adición de DMF	49
4.5.1. Resultados y discusión	49
Conclusiones finales y perspectivas	55
Bibliografía	57

Índice de figuras

1.1. Representación de una cadena polimérica lineal	4
1.2. Comportamiento típico de la resistencia a la tracción en función de la masa molecular.	5
1.3. Comportamiento típico de una distribución de masas molares en un polímero donde se muestran algunos valores de masas molares promedio siguiendo su orden esperado.	8
1.4. Representación esquemática de un polímero de dos dimensiones, grafito nativo.	11
1.5. Representación esquemática de un polímero de tres dimensiones.	11
1.6. Representación esquemática de diferentes arquitecturas macromoleculares lineales; ramificado, tipo estrella, en macrocírculo, tipo peine y en escalera.	15
1.7. Representación esquemática de variaciones en polimerización lineal del poli(etileno). a)Ramificado y b)Entrecruzado.	16
1.8. Tipos de interacciones entre unidades monoméricas dentro de una macromolécula; interacciones de largo y corto alcance.	16
1.9. Configuraciones HT, HH, TT que puede presentar el poli(3-alquiltiofeno) dependiendo del proceso de síntesis.	17
1.10. Rotación de los enlaces. El átomo A gira alrededor de eje B-C con un ángulo constante θ ; representando una configuración <i>trans</i> (transoidal) (\bullet). (\star) corresponde a las posiciones de A de las conformaciones tipo.	17
1.11. Conformación local del enlace químico central en una molécula de butano; <i>trans</i> (antiperiplanar), <i>gauche</i> (sinclinal), <i>cisoidal</i> (sinperiplanar) y las <i>anticonformaciones</i> (anticlinal) representados por T, G, C, A ⁻ y A ⁺ , respectivamente. Los grupos metilo están denotados por (\bullet) y los hidrógenos por (\circ).	18
1.12. Diferentes tacticidades para polímeros vinílicos. La cadena principal se esquematiza en su conformación planar zig-zag completa; a)Sindiotáctico, b)Isotáctico y c)Atáctico.	18

2.1. Polímeros Conductores típicos en su estado no dopado: a) Poli(tienileno-vinileno) (PTV), b) Poli(furileno-vinileno) (PFV), c) Polianilina (PAn), d) Poliacetileno (PAC), e) Poli(difenilamina), f) Poli(para-fenileno) (PPP), g) Poli(fenilen-vinileno) (PPV), h) Polipirrol (PPy), i) Poli(fenilen sulfuro) (PPS), j) Poli(fenilen etileno) (PPE), k) Policarbazol, l) Politiofeno (PTh), m) Poli(indole), n) Poli(tieno[3,2-b]pirrol), ñ) Poli(tieno[3,2-b]tiofeno), o) Poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), p) Polifluoreno, q) Polipiridina, r) Poliseleneofeno (X=Se); Polifurano(X=O).	20
2.2. Diagrama de sistema π -conjugado en poliacetileno. Los orbitales p_z forman enlaces π entre pares alternados de átomos generando una ruta conjugada que permite la existencia de electrones en los estados deslocalizados a través de la cadena.	21
2.3. Estructura de dos cadenas de <i>trans</i> -poliacetileno energéticamente equivalentes. Adaptado de [27].	21
2.4. Solitón neutral en <i>trans</i> -poliacetileno junto con sus tres posibilidades donde se muestra una relación inversa carga-espín. Adaptado de [27].	22
2.5. Estados base no degenerados aromático y quinoidea del politiofeno. La energía de estado base mas baja pertenece a la forma aromática. Adaptado de [27].	22
2.6. Estructura, configuración de espín y transiciones ópticas de polarones positivos y negativos donde se puede observar que solo dos transiciones ópticas son permitidas. Adaptado de [27].	23
2.7. Estructura y diagrama energético para excitón singlete y triplete. Adaptado de [27].	24
2.8. Estructura, configuración de espín y transiciones ópticas de bipolarones positivos y negativos. Adaptado de [27].	24
2.9. Esquema de los procesos de conducción por <i>hopping</i> y por tunelamiento. Adaptado de [12].	26
2.10. Conducción por <i>hopping</i> . La conductividad esta determinada por saltos que involucran la barreras de energía mas altas. Adaptado de [50].	26
3.1. Síntesis y estructura primaria, secundaria y terciaria del PEDOT/PSS. Adaptado de [15].	30
3.2. Modelo propuesto por Lang et al., 2009, para una partícula de PEDOT/PSS donde existe una segregación de oligómeros de PEDOT hacia el centro de la partícula [75]. La línea punteada representa las cadenas de PSS, mientras que los fragmentos de línea representan oligómeros de PEDOT.	31
3.3. Representación esquemática de una molécula PEDOT/PSS donde existen apilamientos de cadenas de PEDOT (encerradas en círculos): a = distancia entre cadenas, las línea delgada continua representa el polímero PSS y los fragmentos de línea representan los oligómeros de PEDOT.	32
3.4. Estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>) hecha a PEDOT/PSS prístino (<i>2920 modulated DSC TA instrument</i>). Adaptado de [16].	34

3.5. Modelo para el mecanismo de dopaje secundario con surfactantes aniónicos. Adaptado de [124].	35
3.6. Estructura molecular y/o propiedades principales (punto de ebullición [b.p], punto de fusión [m.p.] o momento dipolar [μ]) de reactivos que se han utilizado como dopaje secundario. Por b.p elevado: glicerina, sorbitol, <i>N</i> -metil pirrolidona (NMP), etilenglicol (EG), <i>meso</i> -eritritol; por momento dipolar: dimetilsulfóxido (DMSO), <i>N,N</i> -dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), dietilenglicol (DEG); metilantes: dimetil sulfato (DMS); surfactantes aniónicos: <i>p</i> -toluensulfonato (TsO), sodio dodecil sulfato (SDS), ácido dodecil benzen sulfónico (DBSA); líquidos iónicos: 11- <i>butil</i> -3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BuMMBF), 1- <i>butil</i> -3-metilimidazolio bromuro (BuMMBr), 1- <i>metil</i> -3-metilimidazolio cloruro (MeMMCl), 1- <i>bencil</i> -3-metilimidazolio cloruro (BeMMCl), 1- <i>butil</i> -3-metilpirrolidin cloruro (BuMPCl), 1- <i>etil</i> -3-hidroxi-bromuro de piridino (EHPyBr) y piridino <i>p</i> -toluensulfonat (PTsO). Momento dipolar de referencia: $\mu(\text{agua}) = 1.85 \text{ D}$ [28].	37
4.1. Conductividad eléctrica y espesor de las películas de PEDOT/PSS prístina en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180, 200 y 240 °C fueron evaluadas.	42
4.2. Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS prístina en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180, 200 y 240 °C fueron evaluadas. Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm).	43
4.3. Conductividad eléctrica y espesor de película en función de la concentración de EG agregado a la dispersión acuosa PDOT/PSS. Las razones PEDOT/PSS:EG wt. de 20:1 (4.8 % EG wt.), 15:1 (6.3 % EG wt.), 10:1 (9.1 % EG wt.), 4:1 (20.0 % EG wt.), 2:1 (33.3 % EG wt.) y 1:1 (50.0 % EG wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.	44
4.4. Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS:EG con razones wt. de 20:1 (4.8 % EG wt.), 10:1 (9.1 % EG wt.), 4:1 (20.0 % EG wt.), 2:1 (33.3 % EG wt.) y 1:1 (50.0 % EG wt.). Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm). TTP-D = 100 °C.	45
4.5. Espectros Raman para películas delgadas de PEDOT/PSS con diferentes concentraciones de EG. Las razones PEDOT/PSS:EG wt. de 20:1 (4.8 % EG wt.), 10:1 (9.1 % EG wt.), 4:1 (20.0 % EG wt.), 2:1 (33.3 % EG wt.) y 1:1 (50.0 % EG wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.	46
4.6. Conductividad eléctrica y espesor de las película de PEDOT/PSS:EG (10:1) wt., en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180 y 200 °C fueron evaluadas.	47
4.7. Modelo propuesto para el mecanismo de dopaje secundario con disolventes polares.	48

4.8. Conductividad eléctrica y espesor de película en función de la concentración de DMF agregado a la dispersión acuosa PEsDOT/PSS. Las razones PEDOT/PSS:DMF wt. de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 7:1 (12.5 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.	50
4.9. Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS:DMF con razones en peso de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.). Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm). TTP-D = 100 °C.	51
4.10. Espectros Raman para películas delgadas de PEDOT/PSS con diferentes concentraciones de DMF. Las razones PEDOT/PSS:DMF wt. de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.	51
4.11. Desconvolución de los espectros Raman por medio de bandas simples Lorentzianas para PEDOT/PSS prístino (derecha) y PEDOT/PSS con 33.3 % wt. de DMF (izquierda) con coeficientes de correlación de $R = 0.9992$ y $R = 0.9982$, respectivamente. La banda 1 (1425 cm^{-1} , tensión simétrica de $C_{\alpha}=C_{\beta}[-O]$) corresponde a la estructura neutral (aromática) del PEDOT, mientras que la banda 2 (1453 cm^{-1} , tensiones simétricas de $C=C$) es característica de su estructura oxidada (quinoidea). TTP-D = 100 °C.	52
4.12. Conductividad eléctrica y espesor de películas de PEDOT/PSS:DMF de (3:1) wt., en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180 y 200 °C fueron evaluadas.	53

Índice de cuadros

4.1. Características y especificaciones del DMF, EG y PEDOT/PSS utilizado. .	40
4.2. Experimentos de dilución de DMF y EG en PEDOT/PSS y su efecto en el espesor y conductividad de película. TTP-D = 100 °C.	41
4.3. Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS prístina. .	42
4.4. Barrido de concentraciones de EG en películas de PEDOT/PSS. TTP-D = 100 °C.	44
4.5. Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS:EG (10:1) wt.	47
4.6. Barrido de concentraciones de DMF en películas de PEDOT/PSS. TTP-D = 100 °C.	49
4.7. Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS:DMF (3:1) wt.	53

Resumen

Desde el descubrimiento de los polímeros orgánicos conductores, en 1977, el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en este tipo de polímeros han sido de gran interés. El origen de este interés se basa en las propiedades inherentes de estos materiales, como su ligereza, flexibilidad mecánica, facilidad de procesado, así como sus propiedades optoelectricas. Debido al creciente desarrollo en la industria para la utilización de polímeros convencionales, el potencial de la utilización de polímeros orgánicos conductores a escala industrial es inimaginable. Entre los polímeros conductores más sobresalientes, se encuentra el derivado del politiofeno poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Las conductividades del PEDOT, por si solo, pueden alcanzar valores de hasta 600 S cm^{-1} , es altamente transparente, electroquímicamente y térmicamente estable. Sin embargo, el PEDOT tiene la gran desventaja de ser insoluble y, por lo tanto, es poco procesable. Esta desventaja pudo ser superada por medio de la utilización de poli(estiren sulfonato) (PSS), un polielectrolito soluble que hace la función de dopante y dispersante. Como resultado se obtiene un complejo polimérico altamente procesable y con muy buenas propiedades físicas y de formación de película, pero con una conductividad muy pobre ($1-10 \text{ S cm}^{-1}$). Posteriores avances en este campo nos llevan a la utilización de diferentes tipos de aditivos, o dopantes secundarios, para el incremento o manipulación de la conductividad en película del sistema PEDOT/PSS. Sin embargo, aún existe controversia en la literatura acerca del mecanismo bajo el cual actúan estos dopantes secundarios, debido a la complejidad propia del sistema. Aunado a esto, no se ha hecho una adecuada clasificación ni delimitación de las condiciones bajo las cuales, estos aditivos pueden funcionar eficientemente.

En el presente trabajo, se realizó una extensa revisión bibliográfica en la que se estudian desde aspectos básicos y relevantes de la ciencia de los polímeros hasta conceptos y conocimientos actuales acerca del comportamiento y características del complejo polimérico PEDOT/PSS. Posteriormente, se estudiaron las estrategias utilizadas en la literatura para la mejora de sus propiedades conductivas en películas. Finalmente se evalúa la utilización de etilenglicol (EG) y *N,N*-dimetilformamida (DMF), como dopantes secundarios, con la finalidad de definir un mecanismo para el mejoramiento de la conductividad en la película resultante. Las películas fueron caracterizadas por medio del método de las cuatro puntas (para medición de conductividad), perfilometría (para evaluación de espesor y uniformidad), espectroscopía Raman y espectroscopía UV-Vis-NIR (para caracterización óptica y

estructural). Asimismo, se estudió el efecto de un tratamiento térmico post-depositado (TTP-D) en las mismas películas.

Se obtuvieron factores de incremento en la conductividad de 375 para EG y 246.5 para DMF, con respecto a la película prístina (0.2 S cm^{-1} inicial), en donde se encontró una fuerte dependencia entre la conductividad y la temperatura de TTP-D mostrando un impacto negativo. Aunque el EG y el DMF poseen propiedades diferentes, en cuanto a su momento dipolar y punto de ebullición, mostraron tener un efecto muy similar en lo que respecta a la población de portadores de carga y cambios en estructura química (aromática-quinoidea), donde no se mostró cambio significativo. El mecanismo propuesto para el incremento en la conductividad se basa en un incremento en la movilidad de los portadores ocasionado por una disminución en la barrera aislante entre sitios conductores que conlleva un aumento de la posibilidad de *hopping*. Este aumento es inducido por cambios físicos que consisten en un apantallamiento debido a interacciones de Coulomb inducidas por el momento dipolar del dopante secundario.

Palabras clave: *Polímeros conductores, PEDOT/PSS, dopante secundario, conductividad.*

Abstract

Since the discovery of organic conductive polymers in 1977, their development applied to electronic devices has gained increasing attention due to their light-weight, mechanical flexibility, and simple of processing as well as their optoelectronic properties. An advantage of these polymers is that their optoelectronic properties can be modified by designing the chemical function on the molecules, the alignment of polymers chains, and doping conditions. Not to mention, that all the development already made for the conventional polymer industry could be adapted on applications and processing of this new materials. Over the years, several promising polymer types have emerged. A breakthrough in this area was the synthesis of one polythiophene, the poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT). The conductivities of PEDOT, by itself, can reach up to 600 S cm^{-1} , its highly transparent and its electrochemically and thermally stable. Nevertheless, PEDOT has the huge flaw of being water insoluble, and as a consequence, it is not easy to process. This drawback could be overcome by polymerizing it in combination with a water soluble and stable polyelectrolyte, poly(styrene sulfonate) (PSS). Thus, the PSS in the polymeric complex has two functions, to serve as a charge-balancing counterion of the PEDOT, and to disperse the PEDOT oligomers in the water. As a result, we have a polymeric system highly processable and with highly desirable mechanical and film properties, but with a really poor conductivity ($1\text{-}10 \text{ S cm}^{-1}$). Early progress in this field have shown that the conductivity of PEDOT/PSS can be considerably increased or manipulated with the addition of liquid solvents, or secondary dopants. Nevertheless, there is still controversy in the literature regarding the responsible mechanism for the conductivity enhancement due to the inherent complexity of this system. In addition, despite the large number of related publications, there is neither a proper classification of the mentioned additives nor the optimization of their usage.

In this manuscript, an extensive review is presented, from basic and relevant concepts on polymer science to updated information about the behavior and principal characteristics of the polymeric complex PEDOT/PSS, as well as an analysis of the main strategies for its conductivity enhancement on the film. Subsequently, we evaluated the utilization of ethylene glycol (EG) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) as secondary dopants with the aim of defining the responsible mechanism for the conductivity enhancement of the resulting film. The polymeric films were characterized with the four-point probe technic

(for conductivity measurements), profilometry (for thickness and uniformity) Raman spectroscopy and UV-Vis-NIR spectroscopy (for optical and structural characterization). The thermal annealing effect on the PEDOT/PSS pristine films and PEDOT/PSS with an optimal concentration of secondary dopant films was studied as well.

The conductivity could be enhanced by a factor of 375 with EG and 246.5 with DMF (0.2 S cm^{-1} , pristine film) on which a strong dependence on the annealing temperature was observed, showing a negative impact. Even though EG and DMF are of different nature and have different dipole moment and boiling point, they proved to have a similar performance regarding charge carriers population and chemical structure (aromatic-quinoid structure). The mechanism for this conductivity enhancement herein proposed is based on a charge carrier mobility increase brought about by a decrease of the isolating barrier between conductive sites, thus, an increase of the *hopping* probability. Therefore, this increase is induced by physical changes owed to the screening effect induced by Coulomb interactions between the secondary dopant and the polymeric system.

Keywords: *Conducting polymer, PEDOT/PSS, secondary dopant, conductivity.*

Polímeros

1.1. Introducción

Los *polímeros*, comúnmente conocidos como plásticos, son sin lugar a duda uno de los materiales más importantes en la actualidad. Son utilizados en básicamente cualquier dispositivo, desde la totalidad de los interiores de un automóvil hasta en la industria aeroespacial, pasando por aplicaciones como la de los chips utilizados en nuestras computadoras, teléfonos celulares o ipods. Dentro de otras aplicaciones, en la biomedicina se utilizan polímeros en la ingeniería de los tejidos y huesos, suministro de medicamentos, fabricación de agujas, tubuladuras¹, contenedores para transporte de medicamento intravenoso, etc. Sin embargo, hay muchas nuevas aplicaciones que requieren de polímeros inteligentes que puedan responder a estímulos externos y cambien de forma, color o modifiquen alguna propiedad de interés y puedan ser utilizados en la generación de músculos artificiales, sensores, celdas solares, entre otros.

El término polímero ha estado en nuestra historia por mucho tiempo, y, aunque la primera vez que se usó fue en 1866 por Mercellin Bertherlot al sintetizar el primer polímero reconocido como tal (*estiroleno*, ahora llamado *estireno*), ya se habían hecho algunos avances previos, como por ejemplo, en 1838 Anselme Payen logró extraer un compuesto de la madera con la fórmula $C_6H_{10}O_5$ al que llamó celulosa y en 1844 C. Goodyear logró una gran mejora en las propiedades mecánicas del hule por medio de la vulcanización.

Sin embargo, el concepto de cadena polimérica como se entiende hoy en día tuvo que esperar al trabajo de Hermann Staudinger (ganador del premio Nobel *laureate*, 1953) antes de que fuera totalmente aceptado a mediados de la década de 1920, Hermann introdujo por primera vez el término *macromolécula* en un artículo publicado en 1922 en la revista suiza Helvetica Chimica Acta sentando así los principios de la polimerización. La impresionante variedad de polímeros sintéticos descubiertos por Staudinger en conjunto con su trabajo sobresaliente atrajo la atención de la industria química, a tal grado que para el año de

¹Se emplean para conectar bolsas y recipientes a dispositivos médicos o pacientes, otros ejemplos del mismo tipo son: sets para infusión, catéteres, entubados endotraqueales o para circulación sanguínea, entre otros.

1933 la compañía ICI (*Industrial Chemical Industries*²) obtuvo un grado de calidad en algunos polímeros, como el polietileno, que se sigue produciendo en grandes cantidades en la actualidad.

Posteriormente, En 1938 un grupo de investigación liderado por Wallace Carothers en los laboratorios de DuPont de Nemours descubrieron las poliamidas (conocidas como nylons). Este último descubrimiento demostró la habilidad de los polímeros de igualar y mejorar propiedades mecánicas encontradas en materiales de origen vegetal o animal y para el final de la segunda guerra mundial, los polímeros ya mostraban la capacidad de sustituir muchos materiales tradicionales. Desde entonces, a partir de investigaciones realizadas tanto por la industria como por las instituciones académicas, los polímeros se han colocado en los sectores más avanzados de la tecnología. De esta manera, no es de sorprenderse que la producción mundial anual de materiales poliméricos está sobre los 200 millones de toneladas (2005) y que una gran parte de las personas dedicadas a la investigación científica (USA, Japón y Europa occidental) trabajen, de alguna manera u otra, con materiales poliméricos.

Logros más recientes como el de A. J. Heeger, H. Shirakawa y A. G. McDiarmid que después de una serie de experimentos a mediados de los setentas, descubrieron los polímeros conductores (PCs) (Estudios merecedores del premio Nobel de Química en el 2000), serán revisados con mayor detalle en el transcurso de este trabajo [1, 2, 3, 4, 7].

1.2. Conceptos básicos

Los polímeros son macromoléculas³ formadas por la unión de un número muy grande de moléculas similares de menor tamaño. Las pequeñas moléculas que se combinan para formar los polímeros son llamadas *monómeros*. De manera sintética típicamente estos monómeros son unidos mediante enlaces covalentes por medio de una reacción de *polimerización*. En cada macromolécula polimérica existen una cantidad de unidades monoméricas inmensa, por el orden miles, diez miles o quizás más, así que cuando pensemos en polímeros, debemos tomar en consideración que estamos hablando de materiales con *masa molar* que puede llegar a los miles, o millones de gramos por unidad molar. Al número de unidades monoméricas contenidas en la cadena polimérica se le llama *Grado de Polimerización*⁴ (DP) siendo directamente proporcional a la masa molar del polímero.

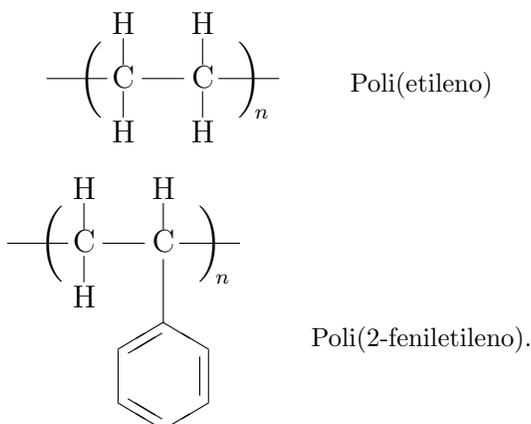
Los polímeros se pueden representar de diferentes maneras dependiendo del nivel de precisión y la información que sea requerida. Para entender un poco el concepto de cadena polimérica y la naturaleza macromolecular de un polímero lineal una representación de una cadena polimérica se muestra en la Figura 1.1, donde cada punto corresponde a una unidad

²Compañía Británica que en 2008 fue comprada por AkzoNobel, conglomerado Holandés que actualmente es una de las compañías productoras de sustancias químicas más grande del mundo.

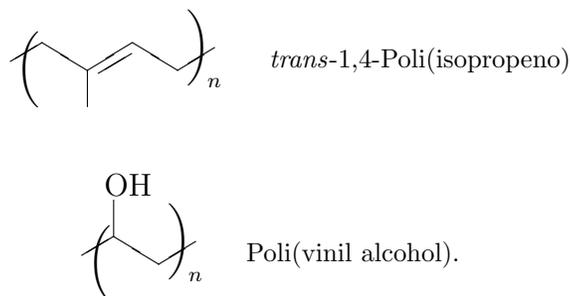
³Los términos macromolécula y polímero son utilizados con frecuencia de manera indiferente. Algunos especialistas prefieren el uso del término macromolécula para compuestos de origen biológico, que normalmente tienen mayor complejidad estructural que la de los polímeros. A lo largo de este trabajo estos dos términos se utilizarán de manera indistinta [7].

⁴DP es la abreviación para *Degree of Polymerization*. El símbolo recomendado por *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para el número promedio de unidades poliméricas en una cadena es \bar{X} .

polimérica o monómero. Sin embargo, para cuestiones prácticas la mejor representación de la estructura macromolecular de un polímero es la de la unidad monomérica encerrada entre paréntesis seguida de un subíndice, n , indicando el DP. En este tipo de representación detalles como las moléculas en las puntas de la cadena y posibles defectos en la *columna principal*⁵ de la estructura del polímero son discriminados. A continuación se muestran algunos ejemplos:



Si se quieren representar aspectos más específicos acerca de la geometría se pueden utilizar las proyecciones de Fischer, comúnmente utilizadas en la química orgánica, donde se pueden apreciar los ángulos, rotaciones e isomería. Por convención se pueden utilizar representaciones más condensadas como las siguientes:



Existen dos maneras para nombrar los polímeros: siguiendo recomendaciones de la IUPAC y por designación común (la utilización de acrónimos también es típica). El nombre *Poli(vinil alcohol)* es por designación común (nombre IUPAC *Poli(1-hidroxi-etileno)*). El tema de Nomenclatura de Polímeros es revisado ampliamente en la literatura [1, 2, 3, 4, 5].

⁵En este texto se utilizará el término *columna principal* para el término en inglés *backbone* cuya definición se estudiará más a fondo en capítulos posteriores.

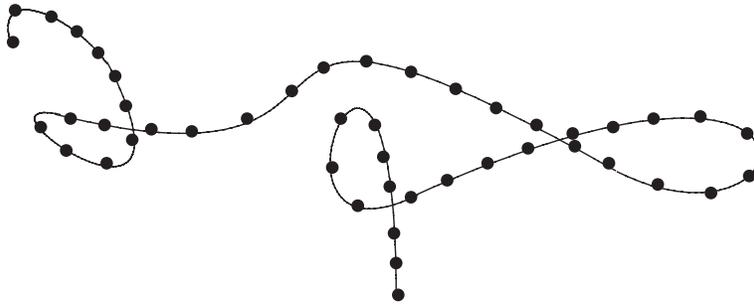


Figura 1.1: Representación de una cadena polimérica lineal

1.3. Masa molar

Aunque la masa molar necesaria para que una sustancia pueda ser llamada polímero sigue siendo motivo de debate para muchos científicos. Algunos de ellos dirían que un número mínimo de $25,00 \text{ g mol}^{-1}$ es suficiente para tener propiedades físicas y mecánicas satisfactorias para los polímeros de importancia comercial. Sin embargo, esta definición sigue estando abierta puesto que las propiedades esperadas de un polímero no siempre son las mismas.

Muchas de las propiedades mecánicas importantes y útiles de los polímeros son consecuencia de su masa molar alta y dependen o varían con la misma [1, 2, 5]. Algunos ejemplos incluyen las temperaturas de transición de líquido a cera, a hule y a sólido y propiedades mecánicas como rigidez, resistencia, viscoelasticidad, dureza, y viscosidad. Si la masa molar es muy baja, las temperaturas de transición serán muy bajas y tendrá propiedades mecánicas deficientes para su uso en aplicaciones comerciales. Por ejemplo, considere la propiedad de resistencia a la tracción (Figura 1.2). El comportamiento típico de la resistencia a la tracción en función de la masa molar puede ser expresado mediante la relación

$$S = S_{\infty} - \frac{A}{M} \quad (1.1)$$

donde A es una constante y M es la masa molar. Así como este ejemplo existen muchos otros donde existe dependencia entre alguna propiedad y la masa molar. A bajas masas molares la resistencia es muy baja y a altas masas molares la resistencia aumenta hasta que llegar a un punto de saturación en S_{∞} . Por lo tanto, sintetizar polímeros con masas moleculares altas no siempre es conveniente.

Así mismo, un polímero sintetizado bajo diferentes condiciones puede tener una masa molecular diferente. Por ejemplo, mientras que el poli(etileno) proveniente de una fuente A tiene una masa molar de $150,000 \text{ g mol}^{-1}$, el mismo polímero proveniente de una fuente B tiene una masa de $400,000 \text{ g mol}^{-1}$. Por otro lado, mientras que en cualquier sustancia sintética ordinaria se encuentran moléculas de tamaños similares y por consiguiente tienen masas molares exactas, todos los polímeros sintéticos y naturales (excepto proteínas) tienen una distribución de masas molares. Esto implica que algunas moléculas en una muestra

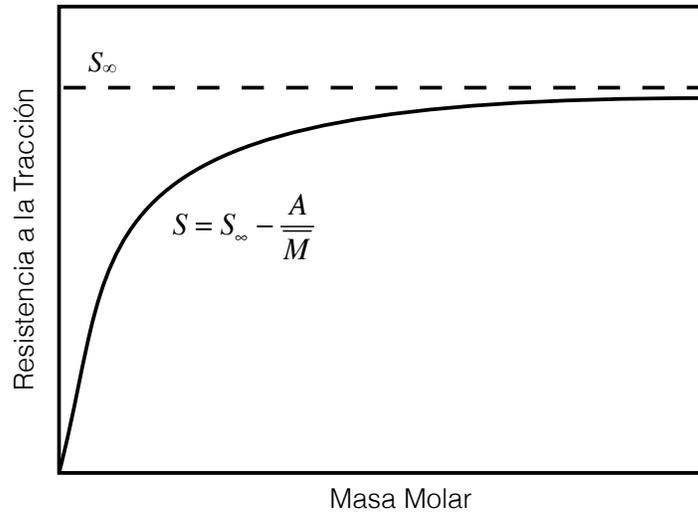


Figura 1.2: Comportamiento típico de la resistencia a la tracción en función de la masa molecular.

de poli(etileno) son más largas que otras, como resultado de la cinética en el proceso de polimerización. De esta manera, en vez de masa molecular debemos de tomar en cuenta una distribución de masas moleculares, DM o una masa molecular promedio, \bar{M} , obteniendo así

$$S = S_\infty - \frac{A}{F[DM]} \quad (1.2)$$

$$S = S_\infty - \frac{A}{\bar{M}}. \quad (1.3)$$

Existen muchas formas de calcular una masa molar promedio. Sin embargo, definir una masa molar promedio para una distribución de masas molares es un caso más complicado. La solución está en definir un tipo de masa molar promedio dependiendo de la propiedad específica que se esté midiendo para la obtención de la misma. Como por ejemplo, propiedades de diferentes tipos de resistencia mecánica pueden ser influenciadas en mayor medida por moléculas de masa molar alta que por moléculas de masa molar baja, por lo tanto, la masa molar promedio dada una distribución de masas molares será aquella que haga énfasis en la presencia de cadenas poliméricas con masa molecular alta. Para la determinación de la masa molar promedio de un polímero se han utilizado diferentes métodos como los basados en propiedades coligativas, dispersión de luz, y viscosimétricos. Todos estos métodos no llegan al mismo valor. En esta sección se revisarán las principales tipos de masas molares promedio.

1.3.1. Promedio numérico de masas molares, \overline{M}_N

Considere una propiedad que solo sea sensible al número de moléculas presente, una propiedad que no sea influenciada por el tamaño de ninguna partícula que sea parte de la muestra, que no cambie para moléculas largas o pequeñas siempre y cuando la muestra esté a la misma concentración molar. El mejor ejemplo de este tipo de propiedades son las propiedades coligativas de las soluciones como la elevación en el punto de ebullición (ebullometría), disminución en el punto de congelamiento (crioscopía) o presión osmótica (osmometría de membrana). Este tipo de masa molar está definido por la masa total del polímero dividido por el número de moléculas, y es llamado promedio numérico de masas molares, \overline{M}_N .

Para llegar a la ecuación matemática para obtener \overline{M}_N se tiene que tomar en cuenta que una distribución de masas moleculares no es función constante de M . Únicamente los múltiplos de la masa molecular del monómero, M_0 , son valores probables de M . Nombrando a cada valor de M M_i y siendo N_i el número de cadenas poliméricas con masa molar M_i . De esta manera, la masa total de todas las cadenas poliméricas está dado por

$$\text{Masa Total} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad (1.4)$$

y el número total de moléculas poliméricas es

$$\text{Número Total de Moléculas Poliméricas} = \sum_{i=1}^{\infty} N_i. \quad (1.5)$$

Entonces por definición, el promedio numérico de masas molares está dado por

$$\overline{M}_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\text{Masa Total}}{\text{Número Total de Moléculas Poliméricas}}. \quad (1.6)$$

El término $N_i / \sum N_i$ es físicamente la fracción del número total moléculas poliméricas con masa molar M_i . Si nombramos a esta fracción X_i , \overline{M}_N toma la forma

$$\overline{M}_N = \sum_{i=1}^{\infty} X_i M_i. \quad (1.7)$$

1.3.2. Promedio másico de masas molares, \overline{M}_W

Considere ahora una propiedad del polímero que depende no solamente del número de moléculas poliméricas, sino también, del tamaño o masa de cada molécula polimérica, un ejemplo clásico es la dispersión de luz. Para obtener la fórmula del promedio másico de masas molares solo se reemplaza en número de moléculas poliméricas con masa molar i (N_i), por la masa del polímero con masa molar i ($N_i M_i$), obteniendo

$$\overline{M}_W = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (1.8)$$

De donde el término $N_i M_i / \sum N_i M_i$ es la fracción masa de polímero con masa molar i , w_i , dando como resultado una forma alternativa de la ecuación en términos de fracciones masa

$$\overline{M}_W = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i. \quad (1.9)$$

1.3.3. Otros tipos de masas molares promedio

Para obtener \overline{M}_W a partir de \overline{M}_N solo se reemplazó N_i por $N_i M_i$. Para generalizar este proceso se puede reemplazar N_i por $N_i M_i^k$ obteniendo una masa molar promedio \overline{M}_k

$$\overline{M}_k = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{k+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}. \quad (1.10)$$

Entonces $\overline{M}_0 = \overline{M}_N$, y $\overline{M}_1 = \overline{M}_W$. Algunos otros \overline{M}_k son resultantes de diferentes experimentos, dos ejemplos son $\overline{M}_2 = \overline{M}_z$ y $\overline{M}_3 = \overline{M}_{z+1}$ que son utilizados en experimentos de ultracentrifugación. Sin embargo, existen casos especiales como el de las masa molar promedio viscosimétrica \overline{M}_v que está definido por

$$\overline{M}_k = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (1.11)$$

donde a es una constante que depende del polímero, disolvente y temperatura que se utilicen en los experimentos viscosimétricos. La viscosidad, igual que la dispersión de la luz, es mayor para polímeros con moléculas grandes que con pequeñas, sin embargo la dependencia entre la viscosidad y la masa molar no es la misma que con \overline{M}_v . Para cualquier distribución de masas molares en un polímero *disperso*⁶ o heterogeneo las masas molares promedio siempre se comportaran de la siguiente forma:

$$\overline{M}_N \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_W \leq \overline{M}_z \leq \overline{M}_{z+1} \leq \overline{M}_4 \leq \dots \quad (1.12)$$

Una igualdad significaría que el polímero es *monodisperso*, es decir, que todas las moléculas tienen la misma masa molar. Un indicador de la dispersidad o *índice de dispersidad* (DI) en una muestra está dado por la relación $\overline{M}_w / \overline{M}_N$. De manera esquemática, una curva típica de distribución de masas molares se muestra en la Figura 1.3 donde se indican los diferentes tipos de masas molares promedio en su posición esperada.

Aunque existen diferentes masas molares promedio para una muestra polimérica, algunas veces es deseable tener información de la distribución exacta de masas molares. Algunas veces hay un rango de masas moleculares óptimo para alguna propiedad específica y como dos polímeros con diferentes distribuciones de masas molares pueden tener la misma masa molar promedio, es necesario tener información acerca de su distribución

⁶*Dispersidad* es el término recomendado por el *Subcommittee on Macromolecular Nomenclature* de IUPAC en el 2007 para reemplazar el término *Polidispersidad*. Aunque en muchos libros, incluso de edición reciente, se maneja el término polidispersidad, en el presente trabajo se utilizará el de dispersidad.

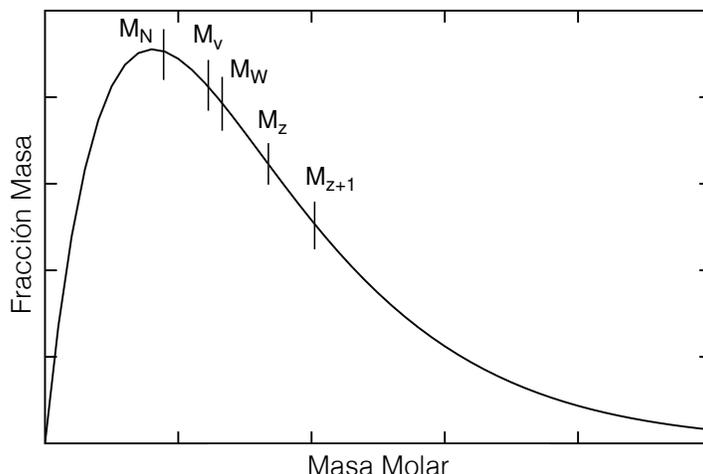


Figura 1.3: Comportamiento típico de una distribución de masas molares en un polímero donde se muestran algunos valores de masas molares promedio siguiendo su orden esperado.

específica. Para este fin se han desarrollado diferentes métodos, como el de extracción y precipitación fraccionada, métodos que son muy laboriosos imposibilitando su uso rutinario. Sin embargo, el desarrollo de la *Cromatografía de Exclusión de Tamaños* (SEC), conocida también como *Cromatografía de Permeación en Gel* (GPC)⁷ y su automatización para su uso comercial han cambiado esta situación [8, 9].

1.4. Clasificación de los polímeros

1.4.1. Según su origen

Dependiendo del origen se pueden clasificar a los polímeros en tres categorías:

- Polímeros naturales:* son lo que se obtienen de fuentes animales o vegetales, tienen utilidad e importancia considerable. A esta categoría pertenecen todas las familias de polisacáridos (celulosa, almidón, etc.), proteínas (lana, seda, etc.), caucho natural, etc.
- Polímeros artificiales:* son los obtenidos a partir de modificaciones químicas a polímeros naturales con la finalidad de mejorar o transformar alguna de sus propiedades. Algunos de ellos, como los ésteres de la celulosa (nitrocelulosa, acetato de celulosa, etc) han sido económicamente importante por mucho tiempo.

⁷SEC y GPC son siglas para los nombres en inglés *gel permeation chromatography* y *size exclusion chromatography*, respectivamente. Desde este punto en adelante, en el presente trabajo, para hacer mención de técnicas de caracterización, nombres de reactivos, polímeros conocidos, etc. Se hará la utilización de acrónimos de su nombre en inglés por cuestiones de practicidad.

- c. *Polímeros sintéticos*: son resultado de la creación humana; son obtenidos a partir de la polimerización de moléculas monoméricas. Existe una gran variedad de estos polímeros, algunos de estos serán descritos con detalle más adelante.

1.4.2. Según su aplicación

Una clasificación de los polímeros a partir de sus aplicaciones es un poco ambigua debido a su extrema variabilidad de las propiedades y su interminable lista de usos. Sin embargo, se podrían identificar tres principales categorías:

- a. *Polímeros de gran escala*: también llamados *polímeros commodity*⁸, tienen una producción anual orden de millones de toneladas y son utilizados en la vida diaria por cualquier persona. Polietileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), y algunos otros están incluidos en esta categoría de polímeros de gran importancia económica.
- b. *Polímeros especializados*: también llamados *plásticos de ingeniería*, son aquellos que tienen propiedades mecánicas que les permite reemplazar materiales tradicionales (metales, cerámicos, etc.) en muchas aplicaciones; poliamidas, polioximetilenos, entre otros, son parte de esta clasificación.
- c. *Polímeros funcionales*: son aquellos caracterizados por propiedades específicas para una aplicación dada; polímeros conductores, polímeros fotoactivos, adhesivos, polímeros biocompatibles, entre otros, pertenecen a esta categoría.

Dependiendo de si son productores o usuarios de los polímeros, los expertos nunca designan a cada polímero la misma clasificación.

1.4.3. Según su reacción a la temperatura

Ésta fue una de las primeras clasificaciones, antes de que se tenga algún conocimiento de su estructura molecular, y es meramente una distinción fenomenológica basada solamente en el comportamiento del polímero al enfriarse o calentarse [5, 10, 11].

- a. *Termoplásticos*: son plásticos o deformables a temperatura ambiente, se derriten cuando se calientan y se endurecen en estado vítreo cuando se enfrían. La mayor parte son plásticos de alta masa molar con cadenas asociadas por medio de fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno e incluso anillos aromáticos. También conocidos como *plásticos no entrecruzados* mayormente son producidos por polimerización en cadena (excepto los elastómeros) y entre los más conocidos se encuentran el polietileno, el polipropileno, el poli(cloruro de vinilo), polietilen tereftalato, entre otros.

⁸Commodity: término anglosajón utilizado para referirse, sobre todo, a las materias primas que son objeto de negociación en mercados organizados: petróleo y gas natural, minerales, metales preciosos, trigo, azúcar, materias primas para ingeniería de empaquetado, etc.

- b. *Termoestables*: compuesto tipo resina o plástico que en su estado final es básicamente insoluble e infusible debido a que forman una cadena espacial fuerte mediante enlaces covalentes. Las resinas termoestables son comúnmente líquidos, que en algún punto de su fabricación, son curados por medio de tratamientos térmicos, catálisis o algún otro proceso químico donde existe mucho *entrecruzado*⁹. Después de este tratamiento, los termoestables no se derriten al volverse a calentar, por lo tanto, no tienen temperatura de transición vítrea. Entre los más conocidos están el caucho, la baquelita, la melanina, los poliuretanos, silicones y resinas epoxi.

1.4.4. Según su dimensionalidad

Esta clasificación es muy útil ya que las propiedades mecánicas y de partícula de los sistemas macromoleculares son afectadas en gran medida por su dimensionalidad. Los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su dimensionalidad de la siguiente manera [1, 2, 7]:

- a. *Polímeros lineales*: también llamados *polímeros monodimensionales*, consisten en polímeros con un número alto, pero finito, de unidades monoméricas que son resultado de la polimerización de monómeros bivalentes, es decir, que cada monómero solo puede reaccionar con otro monómero en dos sitios. Pueden ser lineales o ramificados y son solubles solamente si el disolvente es capaz de romper con las interacciones moleculares que permiten su cohesión. En la mayoría de los casos son termoplásticos si su temperatura de transición vítrea es menor que su temperatura de descomposición. Corresponden a la mayoría de los polímeros sintéticos y su producción anual excede los 130 millones de toneladas (2007). Todas las poliolefinas, los polímeros conjugados, polímeros vinílicos, poliésteres alifáticos, entre otros, son ejemplos de esta clasificación. Una macromolécula lineal se puede representar de manera esquemática como una línea continua dividida por intervalos que indican las unidades monoméricas (véase Figura 1.1) [3, 19, 23, 24].
- b. *Polímeros de dos dimensiones*: este tipo de polímeros se encuentran principalmente en la naturaleza (queratina, grafito nativo, etc). De manera sintética, los polímeros de dos dimensiones no han pasado la etapa de laboratorio teniendo un grosor comparable con el de moléculas simples (Figura 1.4).
- c. *Polímeros de tres dimensiones*: son el resultado de polimerización de monómeros cuyo número de valencia es mayor a dos o por medio de entrecruzado de polímeros lineales, como es el caso del vulcanizado de elastómeros, formando una red tridimensional por medios físicos o químicos. Su masa molecular puede ser tomada como infinita ya que todas las unidades monoméricas de la muestra están unidas covalentemente para formar una sola macromolécula, en esta clasificación se encuentran los poliésteres saturados e insaturados, polímeros de fenol formaldehídos, resinas amino y epóxicas, poliuretanos, entre otros [20, 21, 22]. El polímero crece de manera simultánea en las tres dimensiones (Figure 1.5).

⁹Definiciones como entrecruzado, enlaces de puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y temperatura de transición vítrea se revisaran con detalle más adelante en este trabajo.

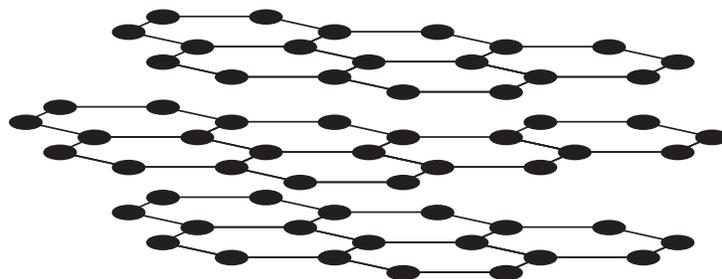


Figura 1.4: Representación esquemática de un polímero de dos dimensiones, grafito nativo.

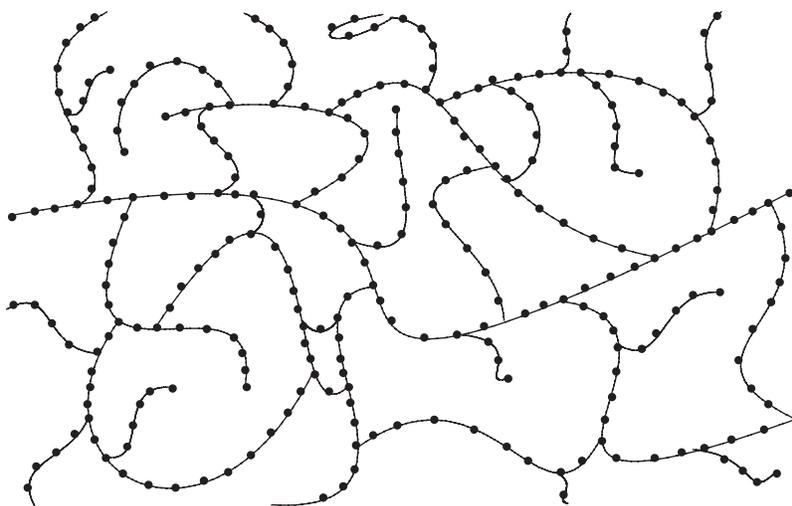


Figura 1.5: Representación esquemática de un polímero de tres dimensiones.

1.5. Estructura molecular y configuración de los polímeros

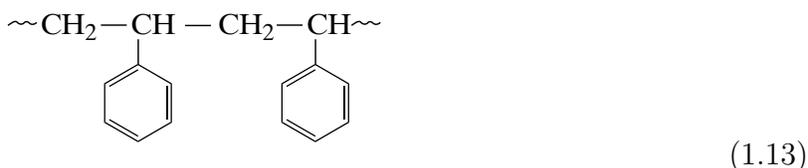
Mientras que la masa molar promedio y el índice de dispersidad dependen principalmente de las condiciones experimentales de síntesis, el tamaño y la forma de las macromoléculas están estrechamente relacionados con la topología y el posicionamiento de las unidades repetitivas (lineal, entrecruzado...) y por las interacciones que se desarrollan entre cada una de estas unidades y el medio que las rodea (solvente, unidades repetitivas diferentes, estiramientos o cadenas en reposo). El término *estructura* puede tener diferentes significados en el campo de la ciencia de los polímeros; se puede referir a una secuencia de átomos, a una secuencia de unidades monoméricas, a la cadena completa o al arreglo de un número variable de macromoléculas [1, 2, 14]. A continuación se revisarán algunas de las configuraciones estructurales más relevantes.

1.5.1. Estructura topológica

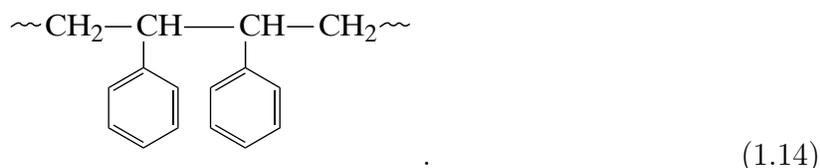
Como ya se vio con anterioridad, por simplicidad una cadena polimérica lineal o monodimensional puede ser visualizada como un espagueti o gusano muy largo con muchas secciones o puntos correspondientes a unidades monoméricas consecutivas (véase Figura 1.1). Esta cadena está conformada por dos puntas y su masa molar, que está relacionada con su tamaño, tiene un valor finito. Todos los polímeros que tiene un tamaño finito se encuentran dentro de la categoría de polímeros lineales, las diferentes topologías pueden ser: ramificados, en estrella, tipo peine, escalera y macrocírculo (Figura 1.6) [1, 2, 18].

1.5.2. Configuración

Durante el proceso de síntesis de polímeros lineales pueden ocurrir muchas variantes. Una de las primeras variantes depende de la posición de los centros reactivos ya sea en el monómero o en la cadena polimérica y como ésta influye en la manera en la que se van incorporando los monómeros. De esta manera, si el orden esperado en el arreglo es *cabeza-cola-cabeza-cola* (HT), al haber centros reactivos en posiciones distintas a las esperadas se generará un defecto en la consistencia de la cadena dando origen a estructuras *cabeza-cabeza* y *cola-cola* (TT y HH). La estructura HT del poli(estireno) se escribe de la siguiente manera



mientras que la estructura HH es



Dichas estructuras también pueden ser encontradas en polímeros conjugados como el poli(pirrol) o el poli(tiofeno) si se utilizan monómeros con uno o más sustituyentes en el anillo aromático (Figura 1.9). Termodinámica y espacialmente la estructura preferida es HT dando un efecto HH o TT relativamente pequeño. Se requiere más de un 1 % para alterar la cristalinidad [2, 4, 12]. Sin embargo, si el proceso de síntesis es tal que la estructura preferencial es HH o TT las propiedades serán totalmente diferentes. Por ejemplo, en la síntesis del poli(isobutileno) Malanga M. y O. Vogl [40] mostraron que el punto de fusión con la configuración HH es de 187 °C mientras que con una configuración HT el polímero solo cristaliza bajo estrés y tiene una temperatura de fusión de 5 °C.

Los procesos de polimerización algunas veces no resultan en una cadena completamente lineal debido a la formación de ramificaciones (Figura 1.7-[a]), que en gran cantidad,

pueden afectar las propiedades de manera importante. En el caso de la polimerización del etileno, bajo altas presiones, es tanto el ramificado que se suprime la cristalización formando un material más suave que su forma lineal cristalina obtenida a bajas presiones. Las cadenas poliméricas pueden sufrir entrecruzamiento (Figura 1.7-[b]) ya sea durante la polimerización inicial o en algún proceso subsecuente. Cuando el entrecruzamiento es importante el polímero adoptará un comportamiento termoestable. Por otro lado, cuando hay ausencia de entrecruzado en una cadena polimérica saturada existe una tendencia hacia el comportamiento termoplástico [12, 18].

1.5.3. Isomerismo conformacional

Ya que el gran tamaño y la conectividad de las macromoléculas implica que las unidades repetitivas pueden interactuar entre ellas, a distancias de varias decenas y hasta miles de nanómetros, se hace una distinción entre interacciones de corto y largo alcance dependiendo de la distancia dentro de la columna principal [2, 18] (Figura 1.8). Las *interacciones de corto alcance* siempre están presentes y son las restricciones debido a la rotación de los enlaces químicos y sus ángulos de valencia. Las *interacciones de largo alcance* solo se presentan cuando dos unidades monoméricas se acercan a causa del solvente. Cuando se repite el efecto de una interacción de corto alcance con otras moléculas muchas veces se pueden provocar fenómenos perceptibles a nivel macroscópico. Para tomar en consideración las interacciones de corto alcance es necesario comprender los factores que condicionan la *conformación local*¹⁰ de la cadena.

La conformación local está definida por tres parámetros: la distancia carbón-carbón, el ángulo de enlace θ y el ángulo de torción (dihedral) ϕ (Figura 1.10). Se ha demostrado que las conformaciones energéticamente favorables son la *trans* (antiperiplanar) y *gauche* (sinclinal) representados en la Figura 1.11 como T y G. Las conformaciones menos probables son la *cisoidal* (sinperiplanar) y las dos *anticonformaciones* (anticlinal), representados por C, A⁻ y A⁺, respectivamente.

Cuando el mismo patrón de configuración local se extiende a lo largo varias unidades polimérica se origina un tipo de isomerismo llamado *tacticidad*, cuando la misma tacticidad se extiende a lo largo de todas las cadenas poliméricas se dice que el polímero es *estereoregular*. Si las unidades repetitivas se alternan acomodadas en un arreglo HH o TT se dice que se *sindiotáctico* (Figura 1.12-[a]). Cuando todas las unidades repetitivas son idénticas y están acomodadas en un arreglo lineal HT se dice que es *isotáctico* (Figura 1.12-[b]). Finalmente si no existe orden alguno se le llama *atáctico* (Figura 1.12-[c]) [2, 4, 12, 13, 17, 18].

Desde la polimerización estereoregular de poliolefinas realizada por Natta et al. (1955) [41] se han realizado muchos estudios para el desarrollo de síntesis, caracterización y utilización de polímeros con tacticidad conocida. Sin embargo, aunque se pueda identificar la presencia o ausencia de conformación local regular por medio de difracción de rayos

¹⁰El término *conformación* es utilizado en la química orgánica para describir todas las posiciones que ocupan los átomos o grupo de átomos al girar alrededor del enlace químico σ . En el campo de los polímeros, el término *conformación local* es utilizado para describir la posición de un número limitado de átomos dentro de la macromolécula.

X (XRD), se pueda estimar el contenido isotáctico y sindiotáctico de un polímero por medio de espectroscopía infrarroja (IR), no fue hasta el desarrollo de la espectroscopía de la resonancia magnética nuclear (NMR) que se pudo determinar con exactitud de manera cualitativa y cuantitativa el contenido atáctico, sindiotáctico e isotáctico de un polímero [14].

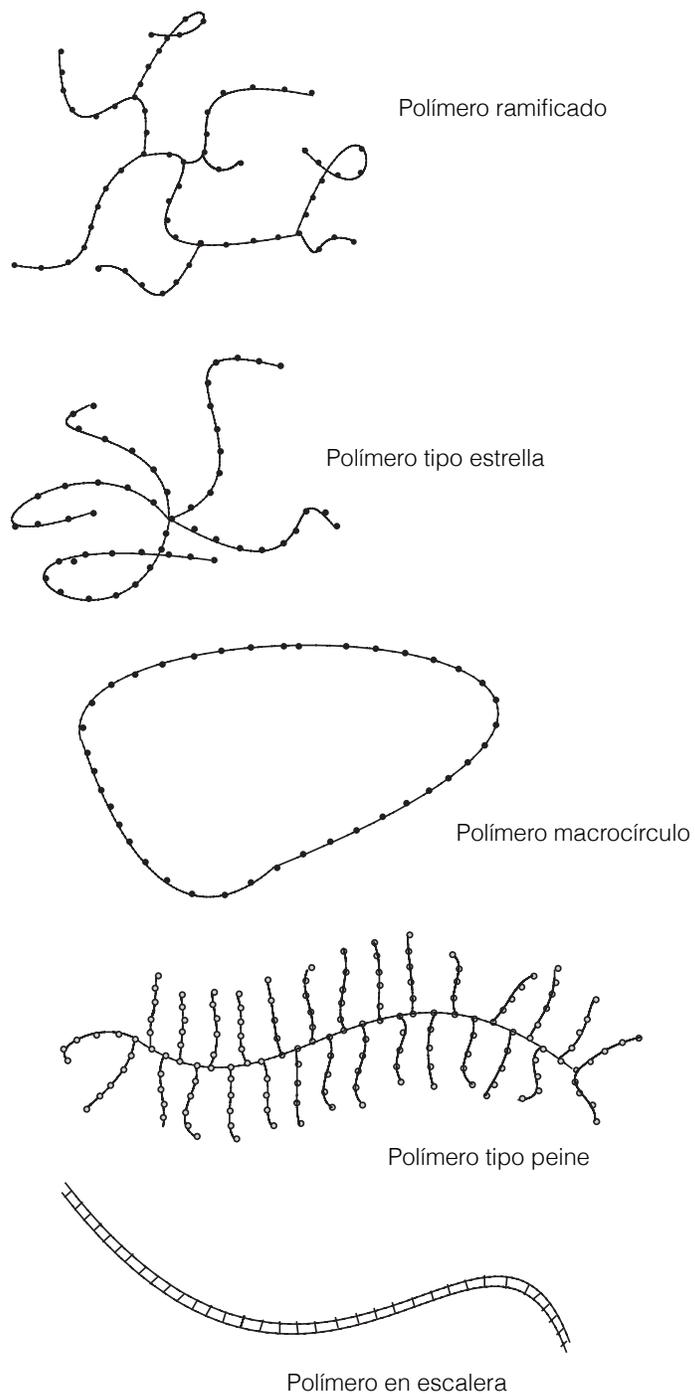


Figura 1.6: Representación esquemática de diferentes arquitecturas macromoleculares lineales; ramificado, tipo estrella, en macrocículo, tipo peine y en escalera.

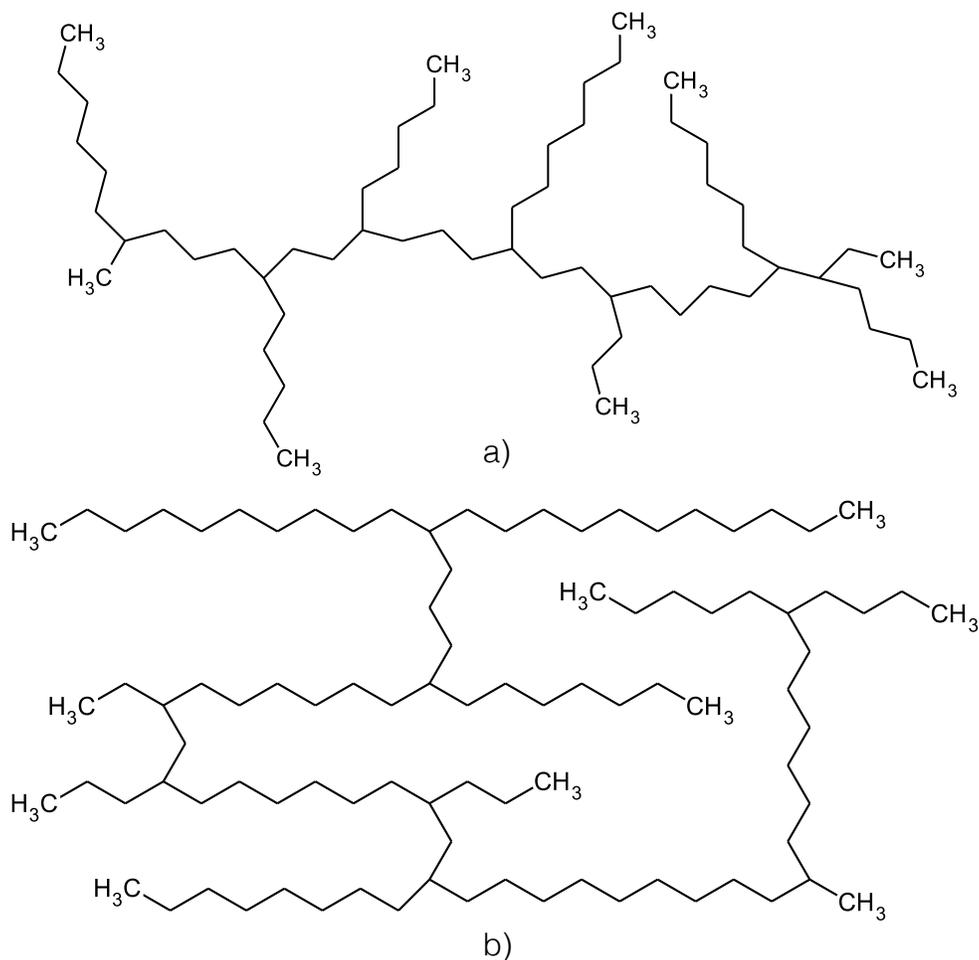


Figura 1.7: Representación esquemática de variaciones en polimerización lineal del poli(etileno). a) Ramificado y b) Entrecruzado.

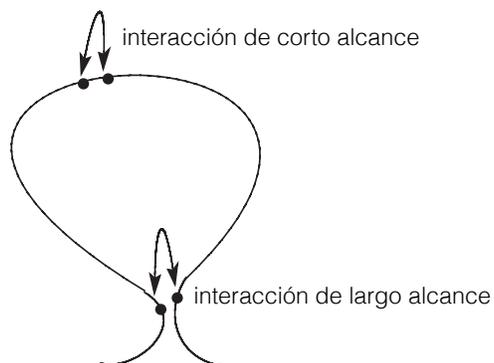


Figura 1.8: Tipos de interacciones entre unidades monoméricas dentro de una macromolécula; interacciones de largo y corto alcance.

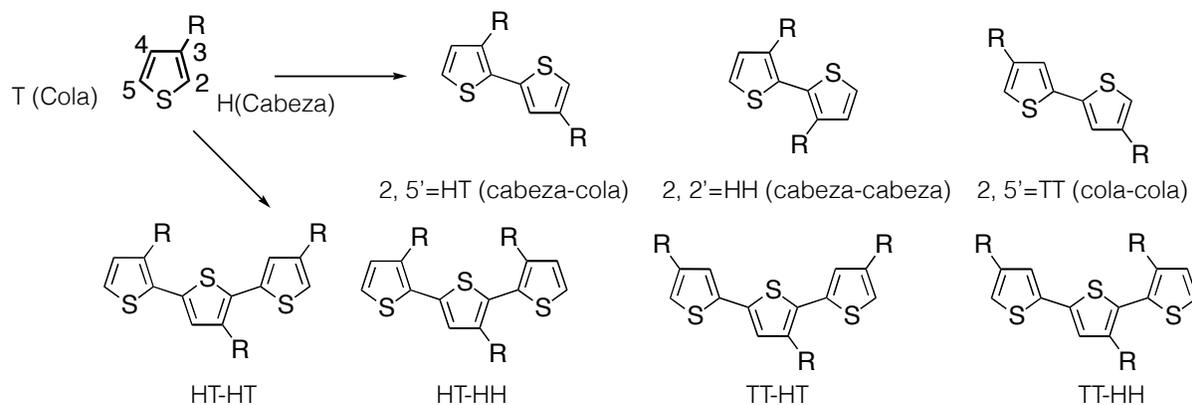


Figura 1.9: Configuraciones HT, HH, TT que puede presentar el poli(3-alkiltiofeno) dependiendo del proceso de síntesis.

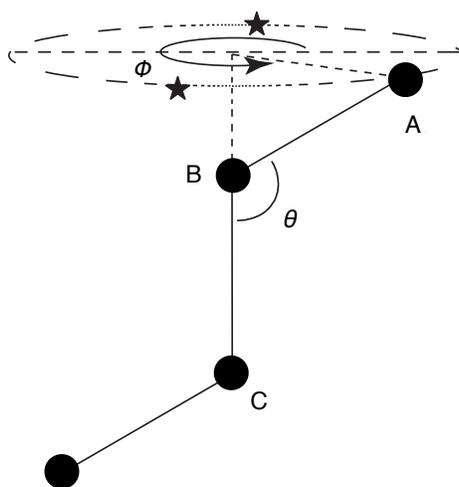


Figura 1.10: Rotación de los enlaces. El átomo A gira alrededor de eje B-C con un ángulo constante θ ; representando una configuración *trans* (transoidal) (●). (★) corresponde a las posiciones de A de las conformaciones tipo.

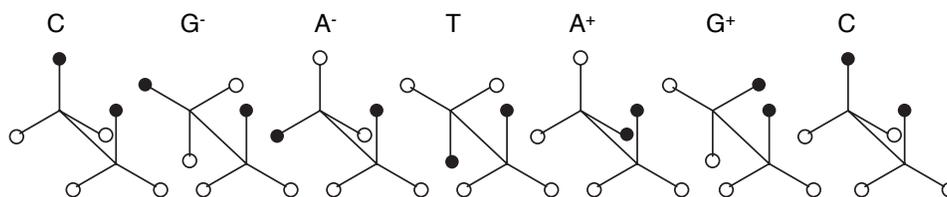


Figura 1.11: Conformación local del enlace químico central en una molécula de butano; *trans* (antiperiplanar), *gauche* (sinclinal), *cisoidal* (sinperiplanar) y las *anticonformaciones* (anticlinal) representados por T, G, C, A⁻ y A⁺, respectivamente. Los grupos metilo están denotados por (●) y los hidrógenos por (○).

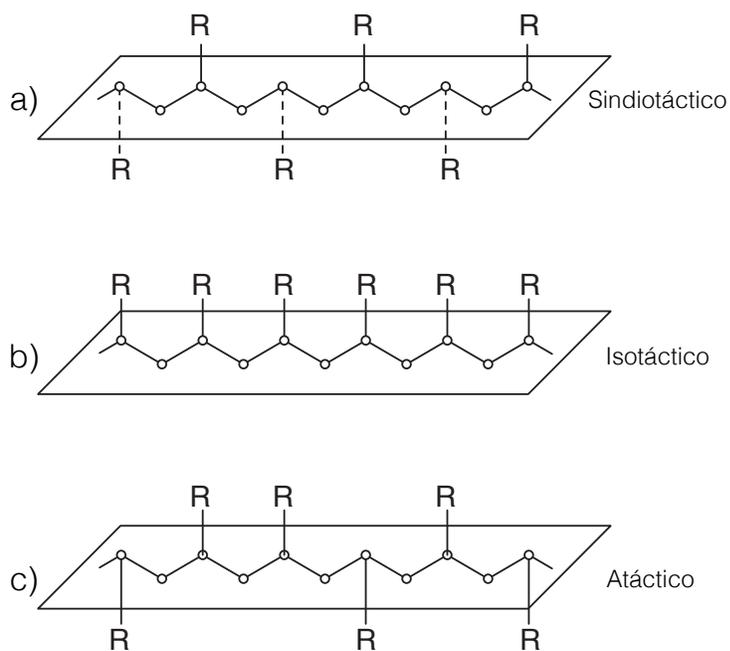


Figura 1.12: Diferentes tacticidades para polímeros vinílicos. La cadena principal se esquematiza en su conformación planar zig-zag completa; a) Sindiotático, b) Isotático y c) Atático.

Capítulo 2

Polímeros conductores

En los últimos 50 años los polímeros aislantes convencionales han estado reemplazando materiales como madera, cerámicos y algunos metales debido a su alta resistencia mecánica, ligereza, fácil modificación/adaptación y procesabilidad a bajas temperaturas [14]. Sin embargo, un gran incremento en las posibilidades de los polímeros comenzó a partir de 1977, cuando A. J. Heeger, H. Shirakawa y A. G. McDiarmid reportaron el primer *Polímero Conductor* (PC) [38, 39] (poliacetileno en su estado dopado) siendo merecedores del Premio Nobel de Química en el año 2000 [42, 43, 44]. El número de publicaciones y patentes generadas a partir de estos descubrimientos iniciaron toda una gama de aplicaciones de PCs como *materiales inteligentes*¹. El hecho de que este tipo de polímeros tengan la capacidad de conducir electricidad implica que nos podamos comunicar con ellos a través de herramientas electrónicas (computadoras e interfaces) que forman, hoy en día, parte de la vida cotidiana. Por otro lado, los PCs tienen todas las propiedades deseables; pueden ser diseñados a nivel molecular para reconocer estímulos específicos; facilitan el transporte de información eléctrica por ser conductivos; soportan procesos localizados; y pueden ser utilizados como actuadores de mecanismos de respuesta. En la actualidad se encuentran disponibles una gran variedad de PCs (Figura 2.1).

La característica principal de un PC *prístino* (no dopado) es el sistema π -conjugado. Este sistema está formado por el traslape de los orbitales p_z que forman enlaces dobles π y orbitales sp^2 que forman enlaces sencillos tipo σ . Este traslape se encuentra ordenado de manera intermitente consecutivo con el enlace σ dentro de la cadena polimérica [14, 15, 26, 27, 49] (Figura 2.2). En sistemas como la polianilina (Figura 2.1-[c]) los orbitales p_z del nitrógeno y los anillos C_6 también forman parte de la ruta conjugada. El sistema π -conjugado, también, puede ser descrito como una nube deslocalizada de electrones con una densidad periódica alternante.

¹El término *material inteligente* ha sido definido extensamente en la literatura [25, 45, 46, 47, 48]. Con el motivo del presente trabajo definiremos *material inteligente* como un material capaz de reconocer estímulos específicos apropiados, procesar información resultante de este estímulo y responder a él de una manera y margen de tiempo adecuado [3].

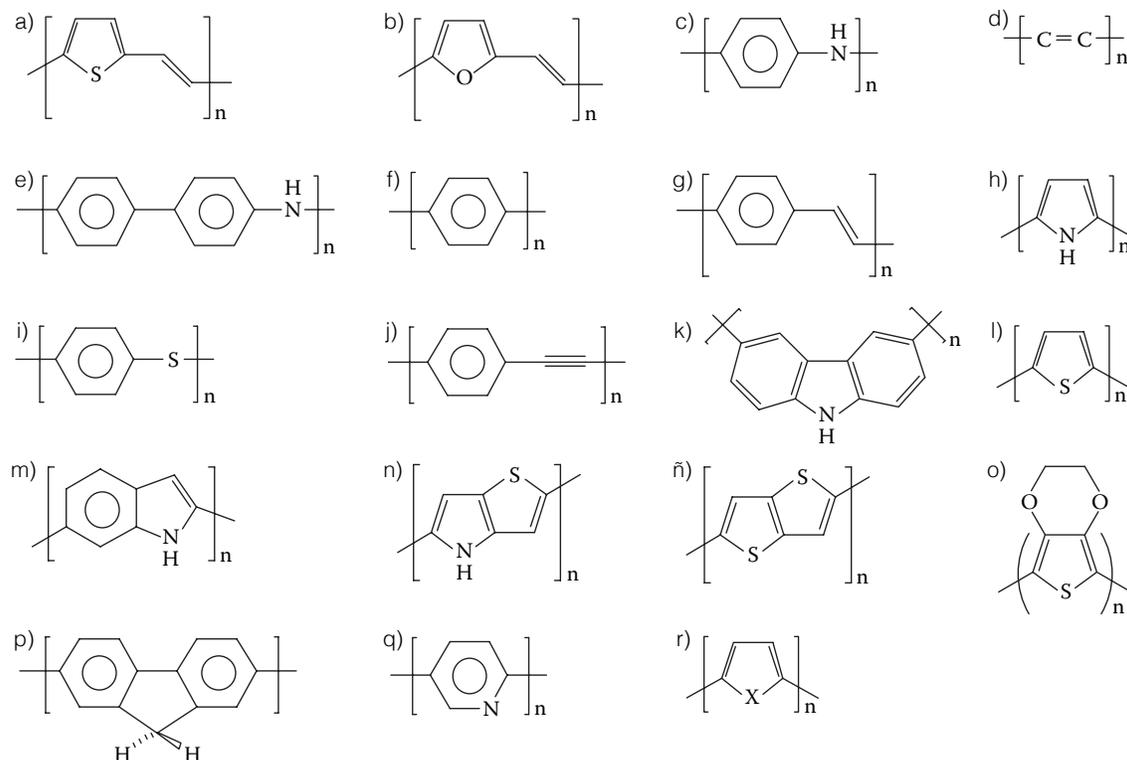


Figura 2.1: Polímeros Conductores típicos en su estado no dopado: a) Poli(tienileno-vinileno) (PTV), b) Poli(furileno-vinileno) (PFV), c) Polianilina (PAN), d) Poliacetileno (PAC), e) Poli(difenilamina), f) Poli(para-fenileno) (PPP), g) Poli(fenilen-vinileno) (PPV), h) Polipirrol (PPy), i) Poli(fenilen sulfuro) (PPS), j) Poli(fenilen etileno) (PPE), k) Policarbazol, l) Politiofeno (PTh), m) Poli(indole), n) Poli(tieno[3,2-b]pirrol), ñ) Poli(tieno[3,2-b]tiofeno), o) Poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), p) Polifluoreno, q) Polipiridina, r) Poliselenoefeno (X=Se); Polifurano(X=O).

2.1. Propiedades ópticas y electrónicas

Como ya se mencionó con anterioridad, el sistema π -conjugado se encuentra deslocalizado a lo largo de la cadena polimérica. Para el caso de *trans*-poliacetileno², que es el sistema π -conjugado más simple, se han identificado dos estructuras equivalentes (fase A y B) con una energía de estado base idéntica a las cuales se les llama estados base degenerados (Figura 2.3).

Peierls, 1955 [29], predijo que, debido a inestabilidad de la estructura molecular ocasionada por vibraciones fonónicas³, ocurre una distorsión en la longitud de los enlaces, teniendo así, enlaces dobles más cortos y enlaces simples más largos. De esta manera, las *distor-*

²*trans*-poliacetileno es un isómero conformacional del poliacetileno, el otro isómero es llamado *cis*-poliacetileno. Éste tiene una estructura ligeramente diferente y cuenta con una energía de estado base no degenerada.

³Un *Fonón*, es una excitación colectiva (movimiento vibracional) en un arreglo periódico de átomos o moléculas. Los fonones tienen un rol importante en diversas propiedades físicas de los materiales, como la conducción eléctrica y térmica [30].

siones de Peierls dan origen orbitales moleculares híbridos, enlazante- π y antienlazante- π^* que corresponden a las bandas de valencia π originada por el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) y la banda- π^* originada por el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente. Este cambio en la densidad electrónica durante la transición π - π^* , produce una variación asimétrica en el momento dipolar y una reducción en la energía de enlace durante la transferencia de un electrón del orbital enlazante al antienlazante [27].

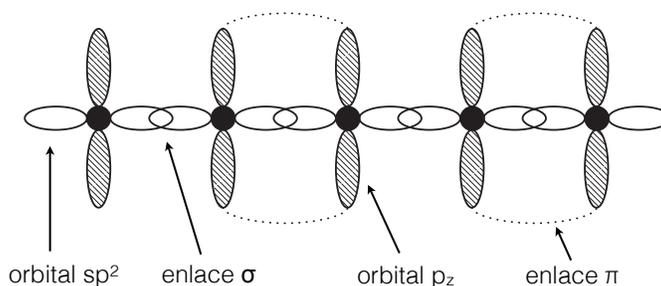


Figura 2.2: Diagrama de sistema π -conjugado en poliacetileno. Los orbitales p_z forman enlaces π entre pares alternados de átomos generando una ruta conjugada que permite la existencia de electrones en los estados deslocalizados a través de la cadena.

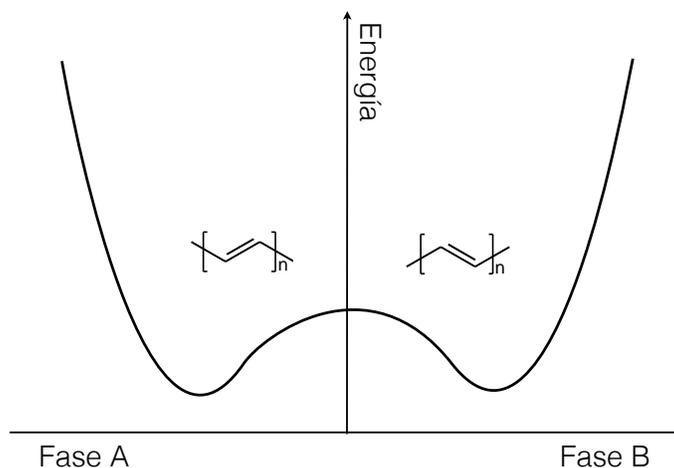


Figura 2.3: Estructura de dos cadenas de *trans*-poliacetileno energéticamente equivalentes. Adaptado de [27].

2.2. Caracterización de estados excitados

Cuando juntamos dos cadenas de *trans*-poliacetileno con diferente fase, evidentemente ocurre una perturbación en el patrón de la conjugación de la cadena resultante. Este

defecto en el patrón de los enlaces es conocido como *solitón neutral* (Figura 2.4). Este tipo de cuasipartícula tiene un electrón desapareado pero es eléctricamente neutral y es isoenergéticamente móvil a lo largo de la cadena polimérica en ambas direcciones. El solitón da nacimiento a un estado en la banda prohibida (*band gap*), originalmente vacío, que puede ser ocupado por cero, uno o dos electrones (Figura 2.4).

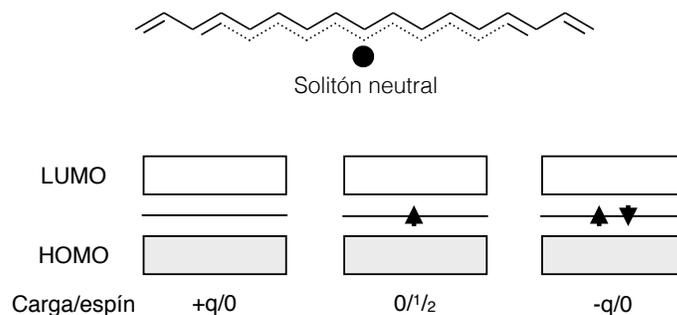


Figura 2.4: Solitón neutral en *trans*-poliacetileno junto con sus tres posibilidades donde se muestra una relación inversa carga-espín. Adaptado de [27].

Si se analiza el caso de los estados base no degenerados, en vez del caso de los estados base degenerados, se puede apreciar un panorama ligeramente diferente. La mayoría de los PCs cuentan con estados base no degenerados ya que sus estructuras posibles no son energéticamente equivalentes. Como ejemplo se encuentran las estructuras aromática y quinoidea del politiofeno, de las cuales la estructura aromática es la de menor energía, por lo tanto, es más estable (Figura 2.5).

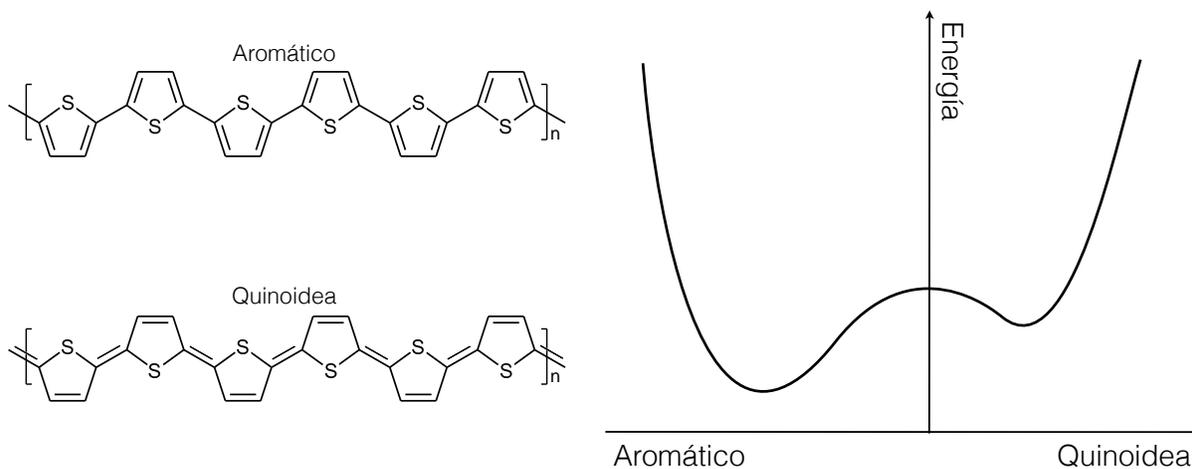


Figura 2.5: Estados base no degenerados aromático y quinoidea del politiofeno. La energía de estado base más baja pertenece a la forma aromática. Adaptado de [27].

Cuando se habla de los estados base no degenerados de los PCs es posible la existencia de algunas cuasipartículas diferentes como *polarones*, *excitones* y *bipolarones*. Los

polarones son cuasipartículas portadoras de cargas simples que inducen una deformación generada por su propia interacción de Coulomb con la estructura (Figura 2.6). Estas cuasipartículas dan nacimiento a nuevos estados dentro de la banda prohibida que son observables por tener transiciones ópticas con energías bien definidas. La energía extra requerida para cambiar las alteraciones de los enlaces e incrementar la presencia de la estructura quinoidea, energéticamente menos favorable, provee de un potencial de confinamiento que evita que las cargas similares de los bipolarones se separen. Por otro lado, las interacciones de Coulomb entre las cargas dificulta su recombinación generando un estado de equilibrio.

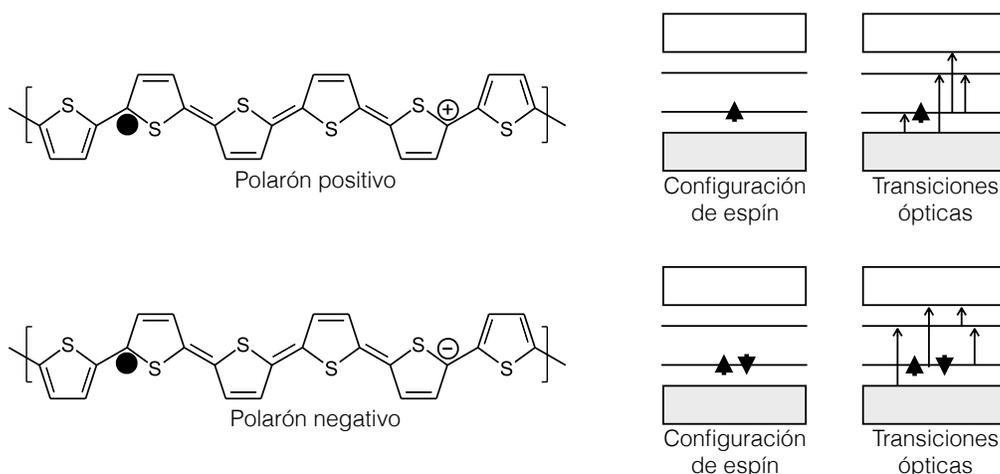


Figura 2.6: Estructura, configuración de espín y transiciones ópticas de polarones positivos y negativos donde se puede observar que solo dos transiciones ópticas son permitidas. Adaptado de [27].

Una excitación en la cadena polimérica genera un electrón y un hueco. Este fenómeno cobra importancia cuando las interacciones hueco-electrón son fuertes. Las atracciones de Coulomb los mantiene unidos, por lo cual, estas dos cargas opuestas se pueden considerar como un conjunto (hueco-electrón o *excitón*) (Figura 2.7). Los excitones son clasificados dependiendo de su deslocalización. Si el excitón está localizado, se le llama excitón de Frenkel y, si está deslocalizado (por ejemplo, que se extienda sobre varias unidades monoméricas), se le llama excitón tipo Mott-Wannier.

Por último, en la figura 2.8 se muestran las estructuras y los diagramas de energía de los bipolarones. Los bipolarones son portadores dobles de carga donde la fuerte interacción con la estructura de la cadena polimérica (interacciones electrón-fonón) estabiliza las dos cargas similares a pesar de la repulsión de Coulomb. Una descripción a mayor detalle de estas cuasipartículas, su generación y los factores de los que depende así como conceptos más extensos pueden ser encontrados en la literatura [12, 15, 27, 32, 135, 136].

El interés principal en los PCs está en su habilidad de tener conductividades eléctricas elevadas. La extracción o adición de electrones a la cadena nos lleva dos tipos de dopantes, el tipo *-p* o el tipo *-n*. El mecanismo de dopado difiere al ya conocido, de los cristales inorgánicos, donde toma lugar una sustitución de un átomo en la estructura. En PCs, el

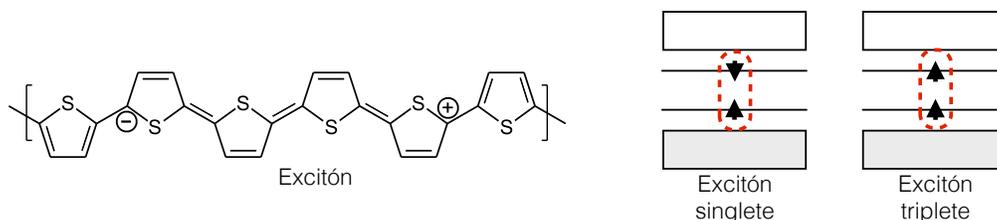


Figura 2.7: Estructura y diagrama energético para excitón singlete y triplete. Adaptado de [27].

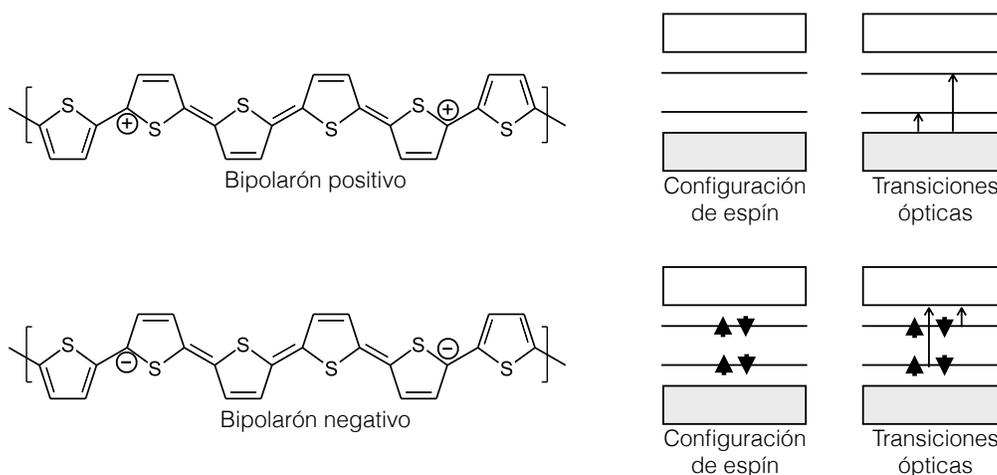


Figura 2.8: Estructura, configuración de espín y transiciones ópticas de bipolarones positivos y negativos. Adaptado de [27].

dopaje ocurre por medio de una reacción de transferencia de cargas hecho por un contraión que es introducido de manera intencional o no intencional. En cualquiera de los dos casos se introduce una perturbación a la cadena polimérica.

Las cuasipartículas cargadas pueden ser caracterizadas por medio de mediciones de conductividad (para polarones), susceptibilidad magnética (para polarones y bipolarones), resonancia spin-electrón (ESR, *Electron Spin Resonance*) (para polarones) y mediciones ópticas (para polarones y bipolarones) [27].

2.3. Transporte de carga electrónica

Dado cualquier material, la conducción eléctrica se produce por el movimiento de electrones o iones. En cualquiera de los dos casos, el proceso de conducción esta dado por

$$\sigma = qn\mu \tag{2.1}$$

donde la conductividad σ (S/m, *Siemens/metro*) es proporcional a la carga q (C, *Coulombs*), a la concentración de portadores n (m^{-3} , *portadores/m³*) y a la movilidad de portadores μ ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). La movilidad es un parámetro que mide la velocidad de arrastre v de los portadores por unidad de campo eléctrico E , siendo este último el que les da dirección. Si t es el tiempo promedio que transcurre antes que la carga se disperse por interacciones fonónicas, impurezas o defectos, la movilidad puede ser expresada en función de la masa m del portador de carga de la siguiente manera:

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{qt}{m}. \quad (2.2)$$

Sin embargo, en el caso de los PCs, el cálculo de la movilidad se complica debido a que es afectada por diversos factores, como por ejemplo, la concentración de portadores y la movilidad. Estas dos últimas, están determinadas por la estructura molecular y su dependencia a la temperatura y campo aplicado. Como se revisará en el siguiente capítulo, la movilidad también se ve afectada fuertemente por la morfología.

Existen varios modelos para explicar la conductividad en los PCs, la conducción por bandas y por *hopping*. En el caso de la conducción por bandas, los métodos empleados para el cálculo de la estructura de bandas de PCs pueden dividirse en dos grupos: los semi empíricos y los *ab initio*. Sin embargo, estos modelos fallan cuando el camino libre medio del portador de carga es comparable al espaciamiento de la red, o cuando el portador tiene una masa efectiva lo suficientemente grande como para ocasionar bajas velocidades, o si la red es polar (iónica), o si los portadores están localizados en trampas. En estas situaciones, la estructura alrededor del portador se polariza. Como consecuencia, no es posible que el transporte de carga en PCs se realice por medio de bandas, aunque puede ser utilizada como punto de partida en la descripción del proceso de conducción [12, 33, 34, 35].

Por otro lado, en el proceso de *hopping* el trasporte de carga es posible bajo las condiciones descritas anteriormente, en las cuales, la conducción por bandas no es posible. De la misma manera en que los portadores pueden ser generados de manera térmica al excitar los electrones a través del *band gap*, de la banda de valencia a estados aceptores o de especies donadoras de electrones a la banda de conducción, también es posible mover cargas entre sitios localizados mediante excitación térmica. En este proceso se requiere que los portadores de carga realicen saltos discretos a través de una barrera de energía moviéndose de un sitio a otro. El portador de carga también puede ir de un estado localizado a otro por medio de tunelamiento (Figura 2.9). El mecanismo empleado depende de la forma de la barrera, la separación de los sitios y la disponibilidad de la energía térmica. Para que un portador de carga realice un salto entre sitios debe de adquirir la energía térmica suficiente para superar la barrera que los separa (Figura 2.10). Por otro lado, para que exista tunelamiento la separación entre sitios debe de ser lo suficientemente pequeña como para que los extremos de las funciones de onda electrónicas se extiendan a través de la barrera.

Dependiendo de el grado de la excitación térmica, el portador puede realizar un salto más allá de la barrera y de los sitios cercanos. Por lo tanto, la movilidad de un portador puede ser activada e incrementada térmicamente a diferencia de lo que ocurre en la conducción por bandas. Debido a lo anterior, la dependencia de la movilidad de portadores

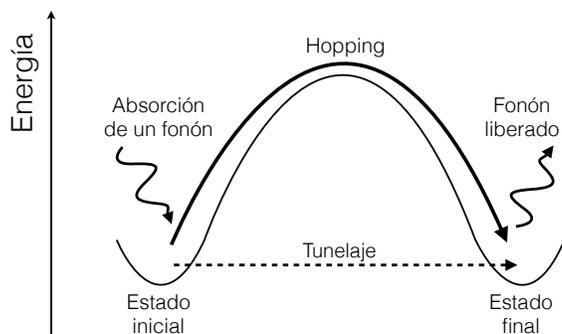


Figura 2.9: Esquema de los procesos de conducción por *hopping* y por tunelamiento. Adaptado de [12].

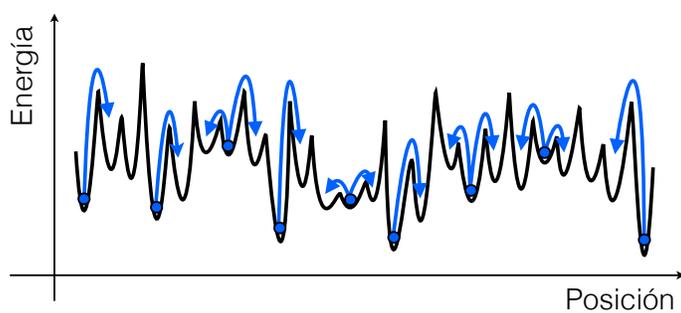


Figura 2.10: Conducción por *hopping*. La conductividad esta determinada por saltos que involucran la barreras de energía mas altas. Adaptado de [50].

a la temperatura provee un buen criterio para distinguir entre mecanismos de conducción [12, 27] .

El sistema PEDOT/PSS

Desde su descubrimiento en 1977, las primeras versiones de PCs, mayoritariamente basadas en poliacetileno (PAC) dopado (estado oxidado), tuvieron muchos problemas. Entre los principales problemas que impidieron su comercialización industrial están: la rapidez con la que se degrada en el aire y la complejidad de los métodos de síntesis para producir PACs que sean procesables. Este tipo de problemas motivaron la investigación científica para la generación de PCs alternos al PAC que sean estables, procesables y altamente conductivos. Debido a esto, emergieron nuevos PCs muy prometedores para aplicaciones comerciales, entre ellos se incluyen los polipirroles (PPys) (Figura 2.1-[h]), las polianilinas (PAns) (Figura 2.1-[c]), los politiofenos (PThs) (Figura 2.1-[l]), entre otros. En esta sección se hará énfasis en uno de estos PCs, politiofeno, específicamente en el complejo *poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estiren sulfonato)* (PEDOT/PSS) (Figura 3.1). El complejo PEDOT/PSS, basado en PEDOT (Figura 2.1-[o]), es un PC que ha logrado sobresalir debido a su fácil procesabilidad, buenas propiedades para la formación de películas, alta transparencia óptica de luz visible, buena resistencia mecánica y una estabilidad atmosférica excelente [51, 52, 53].

3.1. Desarrollo

Entre los primeros progresos en la química del PTh está la síntesis de derivados de mono- y dialquiloxi- tiofeno sustituido, desarrollado por Leclerc [54] y por un grupo de científicos industriales en Hoechst AG¹ [55, 56, 57]. Sin embargo, la mayoría de los mono- y dialquiloxi- tiofenos mostraron tener baja conductividad en el estado dopado, oxidado. Sin duda alguna, un gran avance en esta área fue la síntesis del *etilendioxitiofeno bicíclico* (EDT o EDOT), electroquímicamente sintetizado por Heinze et al. y químicamente polimerizado por Jonas et al. en los Laboratorios de Investigación del Corporativo Bayer (*Bayer Corporate Research Laboratories*)[53, 58]. El PEDOT puede utilizarse en el estado

¹*Hoechst AG* fue una compañía alemana que posteriormente se convirtió en *Aventis Deutschland* debido a su fusión con *Rhône-Poulenc S.A.* en 1999. Recientemente, en el 2004, se fusionó con *Sanofi-Synthélabo* para convertirse en subsidiario del grupo farmacéutico *Sanofi-Aventis*.

oxidado (dopado p) o en el estado reducido. Sin embargo, debido a que el PEDOT en su estado reducido es inestable bajo condiciones atmosféricas, y a que posee una conductividad del orden del 1% de la conductividad máxima asociada con el estado dopado p [59], se usa comúnmente en su estado oxidado como material transportador de huecos.

A diferencia de los polímeros de mono- y dialquiloxtiofenos, el PEDOT tiene un estado catiónico (dopado p) altamente conductor ($400\text{-}600\text{ S cm}^{-1}$), es electroquímicamente y térmicamente estable (arriba de 230 °C en películas delgadas en estado oxidado dopadas con poli[fluoreno] $[\text{PF}_6^-]$ [61, 62], butoxifenil $[\text{PF}_4^-]$ o CF_3SO_3^- [63, 64]). Sin mencionar, que tiene una banda prohibida HOMO-LUMO muy baja ($1.6\text{-}1.5\text{ eV}$) y produce películas casi transparentes [15, 65, 66]. Sin embargo, la procesabilidad del PEDOT es muy baja debido a que es insoluble. Esta gran desventaja pudo ser superada al polimerizarlo en combinación con un polielectrolito soluble en agua, PSS [97, 72]. El PEDOT/PSS resultante tiene un color azul oscuro, es electroquímicamente estable en su forma dopada positiva, posee una conductividad moderada ($1\text{-}10\text{ S cm}^{-1}$) [67] y tiene muy buenas propiedades para la formación de películas. Como consecuencia, su comercialización y uso técnico creció de manera rápida. Hoy en día los polímeros basados en PEDOT están al alcance en grandes cantidades.

El PEDOT, conocido por su nombre comercial Baytron[®], juega un papel importante en recubrimientos antiestáticos y conductores, en componentes electrónicos y en pantallas. En particular, una gran variedad de aplicaciones han sido desarrolladas utilizando dos tipos de polímeros basados en PEDOT: el que utiliza ácido poli(estireno sulfónico) (PEDOT/PSS, Baytron[®] P) y el que utiliza polimerización in situ del monómero EDOT (Baytron[®] M).

3.2. Polimerización de PEDOT en presencia de PSS

El PEDOT in situ es parcialmente insoluble en disolventes comunes y, como consecuencia, no es fácilmente procesable ni tiene buenas propiedades para la formación de películas. Sin embargo, una forma oxidada del PEDOT, de fácil uso industrial, esta hecha por medio de polimerización oxidativa en medio acuoso del monómero EDOT en presencia de un polímero que hace la función de plantilla, el poli(ácido estireno sulfónico) (PSS o PSSA). El PSS es un polímero soluble en agua que sirve como dispersante para el PEDOT. La polimerización en presencia peroxodisulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), como oxidante, produce un complejo PEDOT/PSS en su forma catiónica conductiva (Figura 3.1).

La presencia del PSS en el complejo tiene dos funciones. La primera es servir como contra catión, es decir, para balancear la carga de la molécula de PEDOT [53, 60]. Sin el contra catión PSS en el sistema, en vez de la obtención del deseado PEDOT/PSS, se producirá la tiolactona monomolecular *3,4-etilendioxi-2(5H)-tiofenona* como consecuencia de la interacción con oxígeno [68]. La segunda función es de dispersante del PEDOT en agua. Sin embargo, el complejo resultante PEDOT/PSS realmente no se disuelve en agua, sino que se forma una microdispersión de partículas de gel estable y fácil de procesar [15].

Para la comprensión de la naturaleza del sistema PEDOT/PSS es necesario remarcar dos aspectos importantes. El primero es que las moléculas de PEDOT formadas durante la polimerización son mas bien oligómeros, mas que polímeros. No ha sido posible observar

moléculas de PEDOT de peso molecular alto, esto ha sido confirmado en diversos análisis por espectroscopía de masas MALDI-TOF² a diferentes polímeros basados en PEDOT. Mediciones realizadas a diferentes sistemas poliméricos, ya sea a PEDOT/PSS y a derivados sustituidos del PEDOT, han demostrado que el promedio en número de masas molares (\overline{M}_N) se encuentra entre valores de 1,000 a 2,900 g mol⁻¹, esto es, de 6 a 20 monómeros por macromolécula [69, 70, 91]. En cuanto a la cadena de PSS, se ha estimado un \overline{M}_N de 400,000 g mol⁻¹ [75]. El segundo aspecto es que el complejo PEDOT/PSS tiene alta estabilidad. En 1995, Jonas et al. encontraron que, gracias a su alta estabilidad térmica, dicho sistema tiene capacidad de resistir altas temperaturas ($\approx 100^\circ\text{C}$) por largos periodos de tiempo (≈ 1000 h) sin tener cambios notables en su conductividad eléctrica o transparencia óptica [51], y en 1999, Ghosh e Inganäs demostraron que las especies iónicas PEDOT⁺ y PSS⁻ no pudieron ser separadas por métodos de electroforesis capilar estándar [113].

3.3. Configuración molecular, estructura y morfología

Basándose en todo lo anterior, se ha propuesto un modelo estructural para el sistema PEDOT/PSS, representado en la Figura 3.1 [15]. En este modelo, los oligómeros de PEDOT están unidos a la cadena de PSS, con mayor masa molecular, por medio de enlaces iónicos [91]. La molécula de PEDOT tiende a conservar su linealidad debido a que es una molécula pequeña, 6 a 20 monómeros, y a que su cadena principal π -conjugada le aporta rigidez. Además, no debería presentar variaciones en su tacticidad, debido a la simetría del EDOT [118]. Por otro lado, el PSS puede presentar diferentes tacticidades debido a la asimetría del monómero. En el esquema de la Figura 3.1, en la estructura primaria se muestra un PSS sindiotáctico cuando en realidad éste podría ser isotáctico, atáctico o una combinación. Mientras algunos grupos de investigación describen este sistema como una cadena de PSS en forma de espiral desordenado con las cadenas de PEDOT a los costados [116], hasta la fecha no se han reportado estudios definitivos acerca de la tacticidad, estereoregularidad, ramificaciones y grupos terminales remanentes del sistema PEDOT/PSS, ni de la manera en que estas variables afectan las propiedades conductivas del mismo.

A diferencia de los tiofenos mono- y dialquil- sustituidos, como el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), los estudios estructurales PEDOT/PSS son muy escasos. Inganäs et al. en 1999, fueron los primeros en proponer un modelo estructural para este complejo [73, 74]. Adaptando el método químico Leeuw's a la polimerización en superficies confinadas [76], analizaron películas de PEDOT utilizando GIXD (*Grazing Inside X-ray Diffraction*). A partir de estos estudios, determinaron que el material presenta una anisotropía alta con orden cristalino muy limitado. Estudios realizados por el mismo grupo de investigación utilizando XPS y UPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* y *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) [92], así como, elipsometría espectroscópica (SE, *Spectroscopic Ellipsometry*) [93, 94] sugieren que el PEDOT preparado de la misma manera puede verse como un metal anisotrópico. Por otro lado, algunos estudios realizados a películas de este complejo con técnicas de es-

²MALDI-TOF es una técnica de ionización suave utilizada en espectrometría de masas. Se denomina MALDI por sus siglas en inglés *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* y TOF por el detector de iones que se acopla al MALDI y cuyo nombre procede también de sus siglas en inglés *Time Of Flight*.

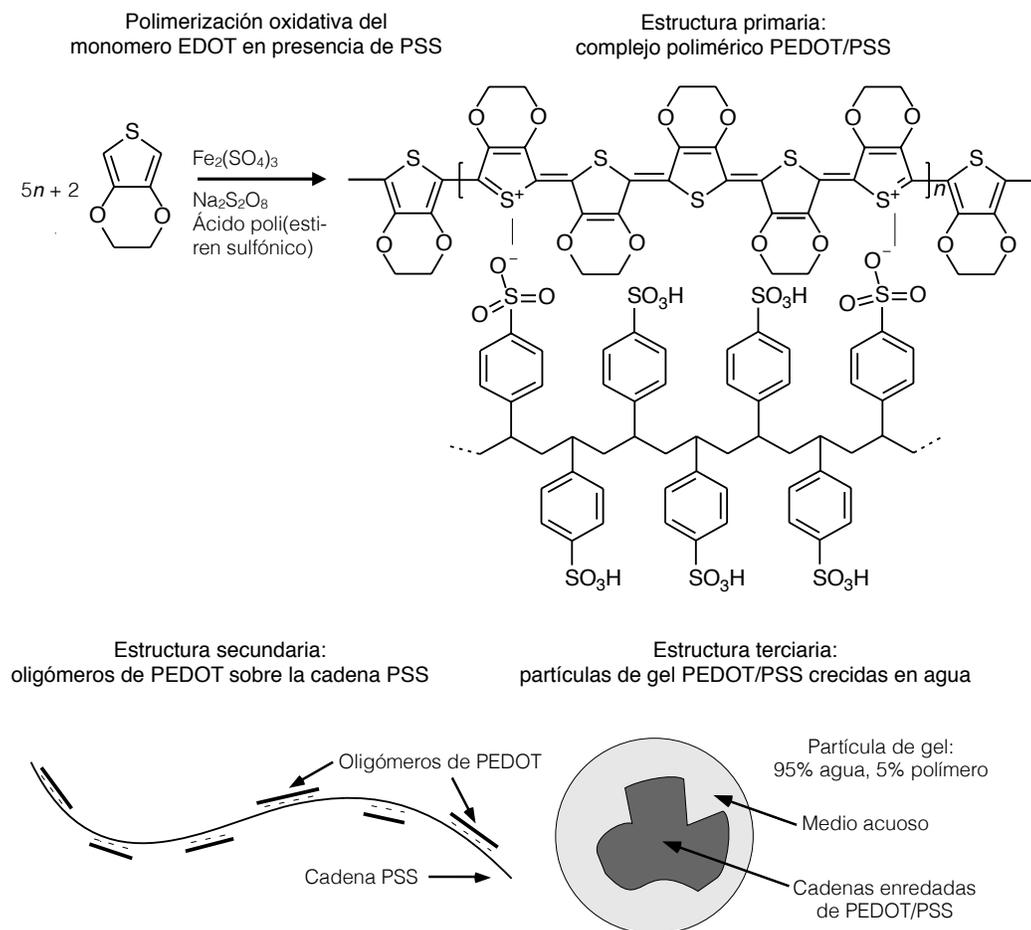
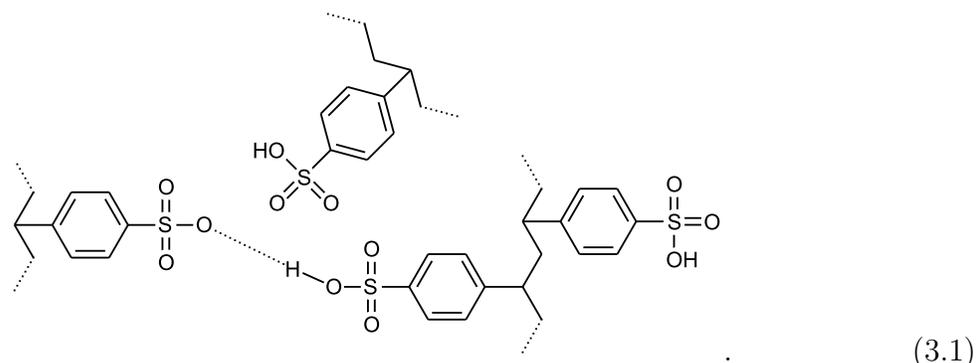


Figura 3.1: Síntesis y estructura primaria, secundaria y terciaria del PEDOT/PSS. Adaptado de [15].

cano de superficie (*Atomic Force Microscopy* y *Scanning Tunneling Microscopy*; AFM y STM) muestran la formación de lamelas [95], y a mayor escala se ha encontrado evidencia de una morfología tipo granular [100].

En lo que se refiere a la morfología, los primeros modelos del complejo PEDOT/PSS en película fueron hechos, también, con la utilización de XPS y UPS [98]. Éstos experimentos revelaron una segregación de fases entre el PEDOT y el PSS. Experimentos posteriores, utilizando las mismas técnicas de caracterización, revelaron que los granos individuales dentro de la película consistían en una capa exterior rica en PSS por tener carácter hidrofílico, conteniendo un centro rico en PEDOT con carácter hidrofóbico (Vease Figura 3.2) [99, 89]. Estos resultados han sido confirmados con la utilización de SPM (*Scanning Probe Microscopy*) [100, 101]. Cada partícula o grano, dependiendo del tamaño, esta conformada por un número diferente de moléculas de PEDOT/PSS. Estas partículas consisten en alrededor de 90 % a 95 % de agua y tienen excelentes propiedades para la formación de películas, aparte de ser fáciles de procesar para la obtención de recubrimientos delga-

dos sobre una variedad de sustratos [97]. Cuando el sistema se encuentra en solución se adopta una estructura tipo espagueti y cuando se encuentra en película la estructura es tipo panqueque. La energía de cohesión entre moléculas es atribuida a enlaces de puente de hidrógeno entre los grupos HSO_3 de la capa de PSS externa como se muestra a continuación [75]:



Estudios similares han fortalecido esta teoría [88, 102, 89, 117]. Por lo general, el diámetro de grano en la película depende del tamaño de partícula en la dispersión, y por consecuencia, este depende del proceso de filtrado en la producción.

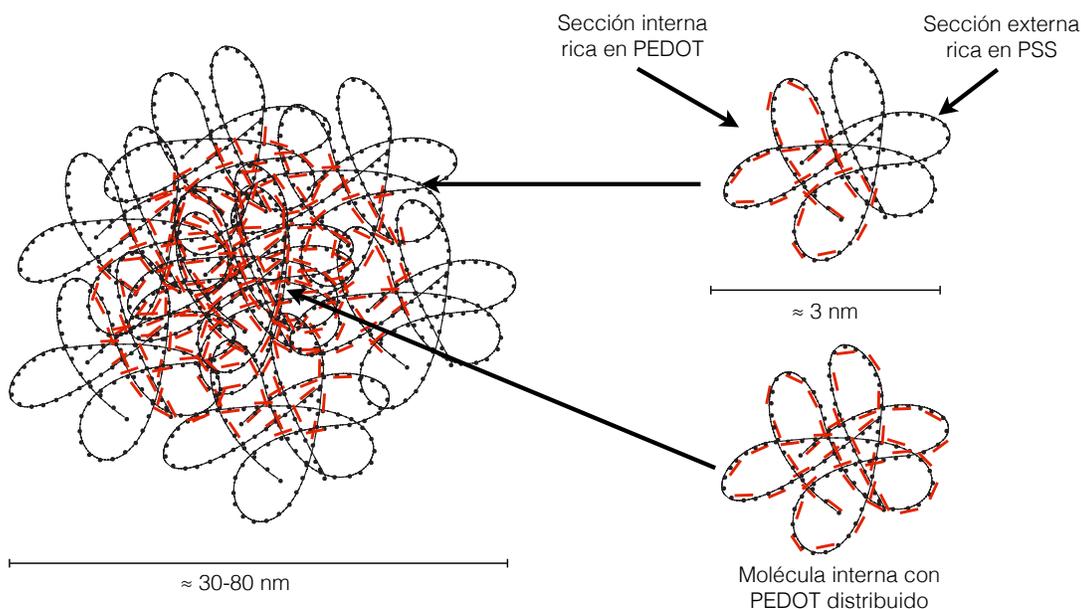


Figura 3.2: Modelo propuesto por Lang et al., 2009, para una partícula de PEDOT/PSS donde existe una segregación de oligómeros de PEDOT hacia el centro de la partícula [75]. La línea punteada representa las cadenas de PSS, mientras que los fragmentos de línea representan oligómeros de PEDOT.

Como ya se vio en el capítulo anterior, mayoría de los PCs tiene estados base no degenerados, ya que sus estructuras posibles no son energéticamente equivalentes [27].

Para el caso de los politiofenos, así como para el PEDOT, las estructuras existentes son la aromática y la quinoidea [105, 108, 109]. Estudios teóricos realizados por Dkhissi, et al., 2002, muestran que el PEDOT tiene un carácter aromático en su estado base neutral y quinoidea en estado dopado [110]. Estas dos estructuras pueden ser identificadas fácilmente por medio de espectroscopía Raman [105, 109, 107].

El estudio morfológico, estructural y de configuración molecular del complejo PEDOT/PSS es clave para el entendimiento de sus propiedades mecánicas y de conducción [75]. Por ejemplo, las altas conductividades pueden ser atribuidas a los apilamientos de las cadenas de PEDOT dentro de la molécula (Figura 3.3). Los modelos estructurales revisados en esta sección ayudan a definir dos vías para la optimización de sus propiedades conductivas. La primera, es por medio del mejoramiento de la morfología de la partícula y el arreglo intrapartícula. La segunda, es por medio de reducción del desorden intrínseco dentro de la partícula misma [104]. Estudios relacionados con el mejoramiento de su conductividad en película serán revisados en la siguiente sección.

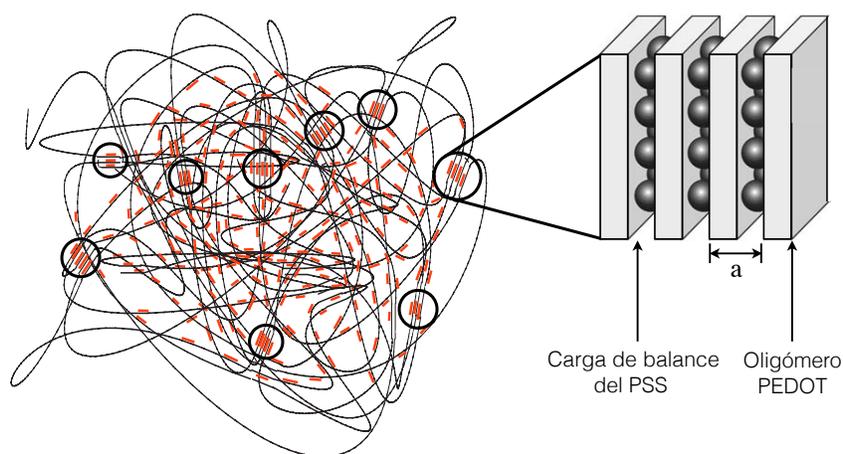


Figura 3.3: Representación esquemática de una molécula PEDOT/PSS donde existen apilamientos de cadenas de PEDOT (encerradas en círculos): a = distancia entre cadenas, las línea delgada continua representa el polímero PSS y los fragmentos de línea representan los oligómeros de PEDOT.

3.4. Dopaje secundario

A pesar de poseer cualidades muy importantes, el sistema PEDOT/PSS en forma de película no cuenta con suficiente conductividad comparado con otros polímeros conductores y materiales, como óxido de indio dopado con estaño (ITO, *Indium Tin Oxide* [$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$]) o poliacetileno (PAC, figura 2.1-[d]). Este problema se ha tratado de resolver manipulando variables experimentales durante el proceso de síntesis [77]. Por otro lado, experimentos realizados por MacDiarmid y Epstein, 1994 [78], mostraron que un cambio de solvente en muestras de polianilina (PAN, figura 2.1-[c]) en su estado dopado, producían un cambio en la conductividad y en la conformación molecular al cambiar de

espiral compacto a espiral expandido, a este efecto se le llamo *efecto de dopaje secundario*. Como resultado de estos estudios, y tomando en cuenta que el transporte de carga en el PEDOT se realiza por medio de *hopping* y que el desorden energético y estructural, y por consecuencia, la morfología, estructura y la configuración molecular del complejo afectan la conductividad, se han implementado la adición de *dopantes secundarios* o tratamientos post-depositado para incrementar y/o manipular la conductividad.

En esta sección, se revisarán algunas de estas estrategias para el mejoramiento de las propiedades conductivas de nuestro sistema, así como los mecanismo bajo los cuales actúan este tipo de procesos.

3.4.1. Disolventes con punto de ebullición elevado

Donde el PEDOT/PSS es un material, más bien, anisotrópico con orden cristalino muy limitado, la conductividad en bulto está definida por las propiedades de transporte de carga a través de la cadena polimérica, de una cadena a otra y a través de los límites de dominio. Tomando en cuenta que el PEDOT está constituido de 6 a 20 unidades repetitivas que están unidas a la cadena de PSS de mayor peso molecular [91], existe una fuerte dependencia entre la conductividad, aportada por el PEDOT, y la morfología o distribución de la cadena polimérica del PSS dentro de la película.

Estudios recientes han mostrado un incremento en la conductividad utilizando aditivos en dilución con punto de ebullición elevado, como la glicerina [111, 112, 113, 114, 115], sorbitol [101, 115, 116, 117], *N*-metil pirrolidona (NMP) [116, 118], o *meso*-eritritol [88, 119, 120], seguido por un proceso de calentado (Figura 3.6). Éste incremento en la conductividad es ocasionado por un relajamiento de las cadenas de PEDOT/PSS (cambio en la morfología) inducido por la adición del disolvente. De esta manera, los aditivos funcionan como *plastificantes* al bajar la temperatura de transición vítrea (T_g , *Glass-transition temperature*³) ocasionando una distribución del PEDOT de forma más homogénea durante el proceso de secado. Como resultado, la morfología y la estructura física de los PCs pueden ser fuertemente afectadas por tratamientos post-depositado, como el tratamiento térmico [112, 115, 121, 122]. Cabe mencionar, que debido a la fuerte interacción entre el PEDOT y el PSS, por sus enlaces iónicos, el PEDOT/PSS no tiene una T_g específica (Figura 3.4). Además, las propiedades eléctricas y morfológicas del PEDOT/PSS prístino cambian en muy poca cuantía sobre un amplio rango de temperaturas, hasta alcanzar su temperatura de degradación alrededor de 230 °C.

³ T_g : el punto medio aproximado donde ocurre la transición vítrea. *Transición vítrea*: (transición gamma, transición de segundo orden, transición vítreo-hule) cambio reversible que ocurre en polímeros amorfos o en una región amorfa en un polímero semicristalino cuando es calentado hasta cierto punto, particular para cada polímero, caracterizado por un cambio de duro, vídrio o condición vítrea a una condición flexible o elastomérica. Durante esta transición, las cadenas moleculares, normalmente enrolladas, enredadas y sin movimiento, comienzan a rotar y deslizarse entre sí [10].

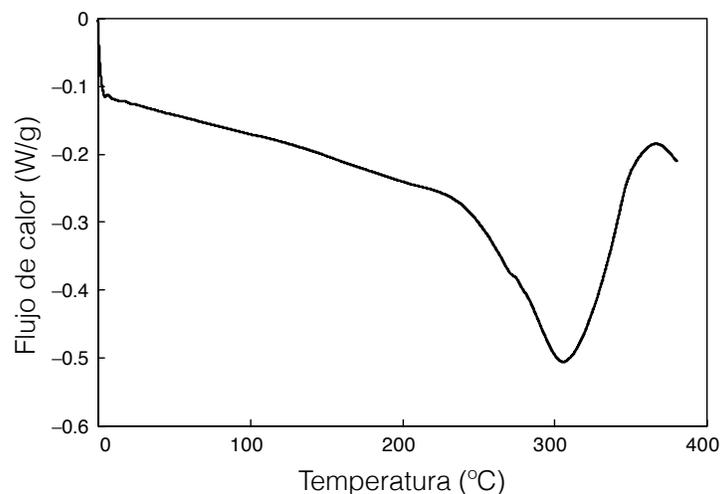


Figura 3.4: Estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) hecha a PEDOT/PSS prístino (*2920 modulated DSC TA instrument*). Adaptado de [16].

3.4.2. Disolventes polares

La adición de un disolvente polar, por ejemplo, dimetil sulfóxido (DMSO) [87, 90, 104, 120, 123], *N,N*-dimetil formamida (DMF) [86, 87], etilenglicol (EG) [88, 104, 119, 120], o tetrahidrofurano (THF) [87], trae como consecuencia un incremento en la conductividad de la película resultante (Figura 3.6). Los factores de incremento en la conductividad van desde 40 veces para el THF (0.8 S cm^{-1} inicial) [87], hasta 1000 veces para el DMSO (0.07 S cm^{-1} inicial) [123]. Una explicación que se ha propuesto, es que el disolvente polar disuelve parcialmente el PEDOT en el complejo PEDOT/PSS mejorando el arreglo morfológico y agrupandolo para facilitar el transporte de carga [91]. Éste comportamiento fue confirmado, para el caso de DMSO, con el uso de AFM y espectroscopías Raman, UV-Vis-NIR y de impedancia (IS, *Impedance Spectroscopy*) [123] donde se encontró que el mecanismo responsable del aumento de conductividad esta relacionado con una separación parcial de fases del PSS en exceso, debido a que el solvente polar tienen una interacción entre el PEDOT y el PSS reduciendo sus interacciones de Coulomb. Por lo tanto y acorde con otras publicaciones [89, 90, 101], existe una disminución de la barrera aislante de PSS de cada dominio de PEDOT/PSS, reflejado en un aumento de tamaño promedio de grano o de partícula. Paralelamente, los estudios de espectroscopía UV-Vis-NIR no reflejaron cambios en ninguna banda (aparte de los causados por cambios en la transparencia) al aumentar la concentración de DMSO desde cero hasta en la que se obtienen una máxima conductividad. Ésto confirma que no existen cambios en la población polarónica y bipolarónica, lo cual significa que no existe un cambio en el número de portadores de carga, sino que hay un incremento en su movilidad como ha sido sugerido por otros grupos de investigación [112]. En cuanto a los resultados obtenidos por espectroscopía Raman, no se encontró cambio alguno en la conformación de la cadena de aromático a quinoidea sugiriendo que el aumento en la conductividad no se ve influenciado por estos cambios.

Crispin et al. en el 2003 [89] con la utilización de dietilenglicol (DEG) y Gravalidis et al. en el 2009 [86] con DMF, también llegaron a la misma conclusión utilizando técnicas como XPS y SE, respectivamente. Por último, Cruz-Cruz et al. observaron que, para el caso de DMSO, la conductividad es independiente del grosor de película y de la temperatura de TTP-D, al menos en atmósferas de aire y temperaturas por debajo del punto de ebullición (b.p., *boiling point*) del DMSO (189 °C). Es importante remarcar que algunos de los dopantes utilizados por tener un efecto *plastificante* también presentan un momento dipolar importante, por lo tanto, una contribución de los dos mecanismos no puede ser descartada.

3.4.3. Surfactantes aniónicos

Basándose en la síntesis de PEDOT *in situ* con la utilización de *p*-toluensulfonato, Benhu et al., 2008, propusieron un mecanismo (Figura 3.5) para el dopaje secundario de PEDOT/PSS con surfactantes aniónicos como *p*-toluensulfonato (TsO), sodio dodecil sulfato (SDS) y ácido dodecil bencen sulfónico (DBSA) (Figura 3.6) [124]. Benhu et al. reportaron un factor de aumento de conductividad, con respecto a la película pristina (0.16 S cm^{-1}), de 234 y 500 para el TsO y el SDS, respectivamente. Estudios de espectroscopía FTIR (*Fourier Transform Infrared spectroscopy*) muestran que no existe cambio alguno en la estructura química del PEDOT/PSS, por lo cual, el aumento de la conductividad es atribuido a cambios en la morfología de la cadena. Sin embargo, el mecanismo al cual le atribuyen el aumento de la conductividad (Figura 3.5) no está respaldado por evidencia de un cambio en la población bipolarónica ni polarónica, ni de evidencia de un cambio en la conformación molecular de aromático a quinoideo como se podría esperar comparado con otros trabajos [123, 127]. Recientemente, se han utilizado mecánica molecular y cálculos *ab-initio* para investigar la interacción entre el PEDOT y TsO [125, 126].

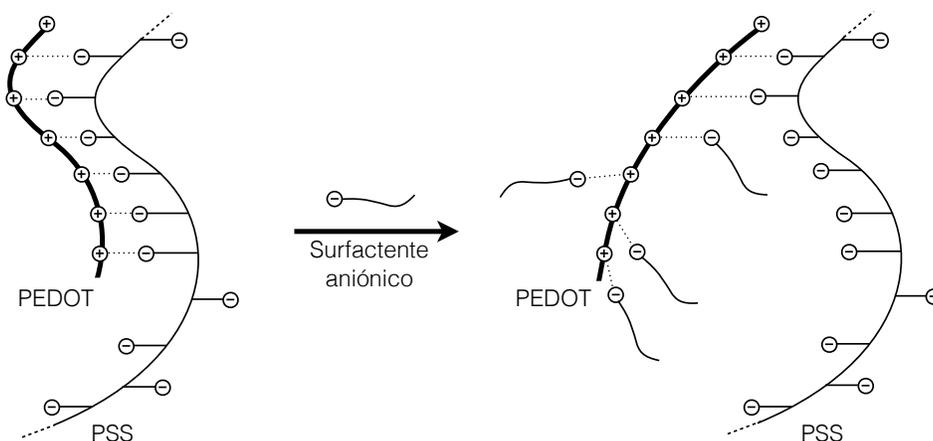


Figura 3.5: Modelo para el mecanismo de dopaje secundario con surfactantes aniónicos. Adaptado de [124].

Con respecto al mecanismo propuesto en la figura 3.5, Reyes-Reyes et al., 2010, repor-

taron un aumento en la conductividad por un factor de 1880, con respecto a la película prístino ($0,07 \text{ S cm}^{-1}$), con la utilización de dimetil sulfato (DMS) (Figura 3.6) como dopante secundario. El mecanismo propuesto para el mejoramiento de la conductividad esta basado en la idea del reemplazo del PSS^- por el anión sulfato SO_4^{2-} de la misma manera en la que se sugiere que actúan los surfactantes aniónicos. Estudios de espectroscopía Raman, FTIR y UV-Vis-NIR, así como el uso de técnicas de escaneo de superficie (AFM) fortalecieron esta idea al evidenciar un cambio tanto en la población polarónica y bipolarónica, como en el cambio de estructura química del PEDOT [127].

3.4.4. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son sales orgánico/inorgánicas con buena estabilidad química, baja flamabilidad, presión de vapor despreciable y alta conductividad iónica [128]. Debido a su afinidad con los PCs [129] y su habilidad para el orden supramolecular [130], los líquidos iónicos también han sido utilizados como dopantes secundarios [131, 132]. Döbbelin et al., 2007, utilizaron 1-*butil*-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BuMMBF), 1-*butil*-3-metilimidazolio bromuro (BuMMBr), 1-*metil*-3-metilimidazolio cloruro (MeMMCl), 1-*bencil*-3-metilimidazolio cloruro (BeMMCl) y 1-*butil*-3-metilpirrolidin cloruro (BuMPCl) (Figura 3.6), obteniendo factores de incremento de conductividad de 10, 8, 4, 4 y 3 (14 S cm^{-1} inicial), respectivamente. Posteriormente, Lee et al., 2010, encontraron factores de incremento de 820 y 680 (0.028 S cm^{-1} inicial) con la utilización de 1-*etil*-3-hidroxi-bromuro de piridino (EHPyBr) y piridino *p*-toluensulfonat (PTsO) (Figura 3.6), respectivamente. Para dar una explicación al mecanismo por el cual existe aumento en la conductividad, se han analizado las películas con técnicas como AFM y FTIR. A partir de los resultados obtenidos, se ha propuesto un mecanismo similar al que se encontró con la utilización de solventes polares. Cabe mencionar que no se han analizado si hay o no, cambios en la población polarónica o bipolarónica, ni cambios en la estructura molecular para confirmar esta teoría.

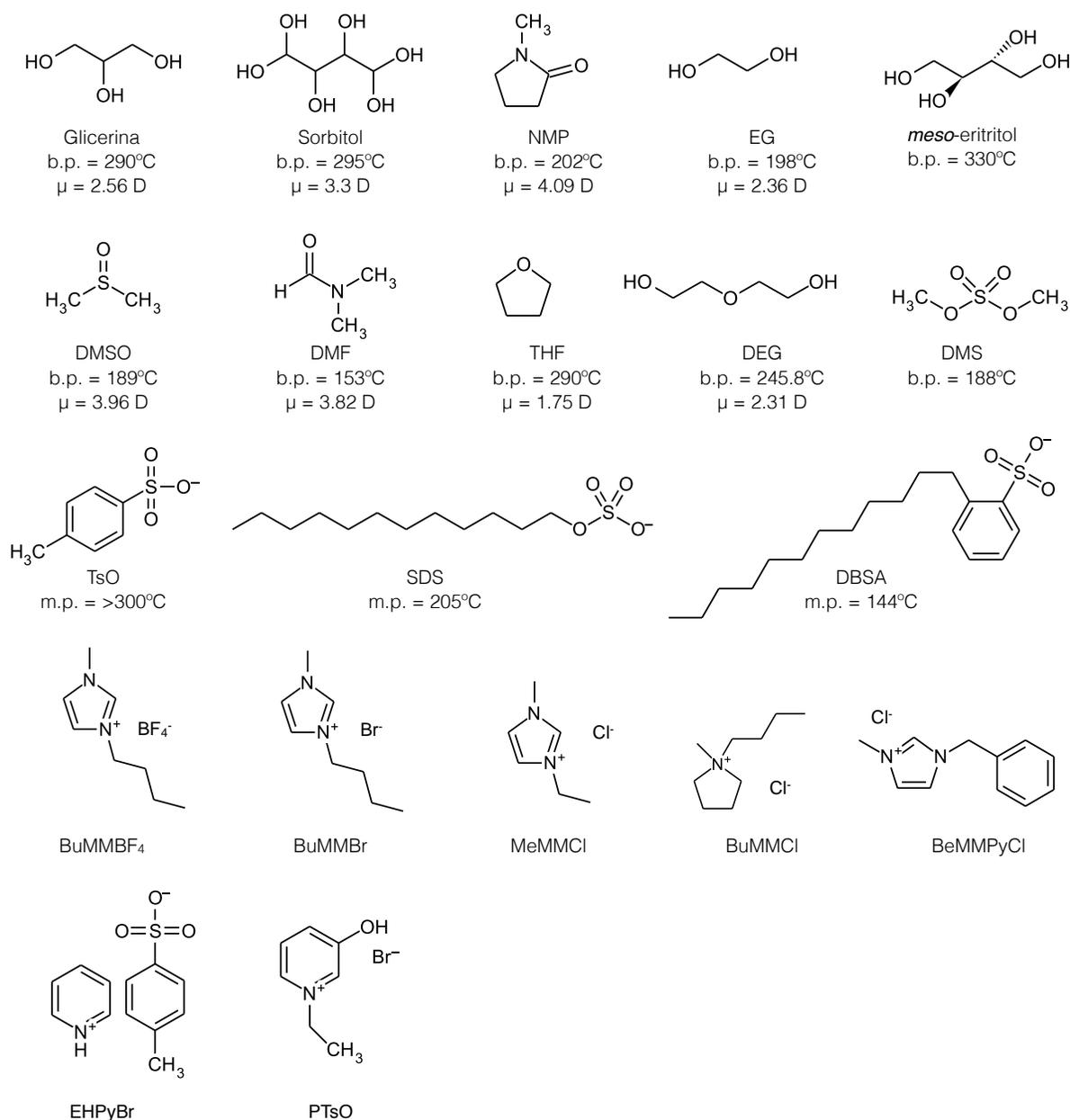


Figura 3.6: Estructura molecular y/o propiedades principales (punto de ebullición [b.p], punto de fusión [m.p.] o momento dipolar [μ]) de reactivos que se han utilizado como dopaje secundario. Por b.p. elevado: glicerina, sorbitol, *N*-metil pirrolidona (NMP), etilenglicol (EG), *meso*-eritritol; por momento dipolar: dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), dietilenglicol (DEG); metilantes: dimetil sulfato (DMS); surfactantes aniónicos: *p*-toluensulfonato (TsO), sodio dodecil sulfato (SDS), ácido dodecil benzen sulfónico (DBSA); líquidos iónicos: 11-*butil*-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (BuMMBF₄), 1-*butil*-3-metilimidazolio bromuro (BuMMBr), 1-*metil*-3-metilimidazolio cloruro (MeMMCl), 1-*bencil*-3-metilimidazolio cloruro (BeMMCl), 1-*butil*-3-metilpirrolidin cloruro (BuMPCl), 1-*etil*-3-hidroxi-bromuro de piridino (EHPyBr) y piridino *p*-toluensulfonat (PTsO). Momento dipolar de referencia: μ (agua) = 1.85 D [28].

PEDOT/PSS con adición de EG y DMF

4.1. Introducción

Como se puede concluir del capítulo anterior, en la sección de dopantes secundarios, existe un gran número de publicaciones que reportan un incremento en la conductividad con el uso de una gran diversidad de aditivos o *dopantes secundarios* que van desde los ya mencionados solventes con un elevado punto de ebullición, hasta algunos que han sido investigados en publicaciones más recientes como la utilización de swetteriones [133] o la utilización de ácidos carboxílicos orgánicos [134]. Sin embargo, aún existe incertidumbre acerca del mecanismo bajo el cual se genera este incremento en la conductividad así como una distinción adecuada entre los diferentes tipos de mecanismos o combinación de estos.

En este capítulo se estudiará el efecto que tienen diferentes concentraciones de etilenglicol (EG) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) en películas de PEDOT/PSS seguido de un tratamiento térmico post-depositado (TTP-D) en la conductividad de la película resultante. De igual manera, se analizarán cambios en sus propiedades ópticas (absorbancia UV-Vis-NIR y espectroscopía Raman) para proponer un posible mecanismo de acción de estos dopantes.

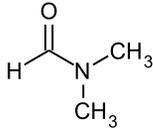
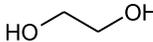
4.2. Condiciones experimentales

Las especificaciones de los reactivos DMF y EG, utilizados como dopantes, así como del PEDOT/PSS utilizados se muestran en el cuadro 4.1. A partir de los experimentos de dilución mostrados en el cuadro 4.2, en donde se utilizaron concentraciones iniciales PEDOT/PSS:Solvente de 3:1 y 1:1 wt. para DMF y EG, respectivamente [86, 87, 88, 119, 120]. Se determinaron, por razones de comparación, condiciones similares de dilución para los dos dopantes. Las diluciones se realizaron a una temperatura de 50 °C con agitación constante durante 1 h.

Las diluciones, previamente filtradas con filtros de nylon de 40 μm para garantizar homogeneidad, fueron depositadas mediante la técnica de *spin coating* (descrita ampliamente en [36]) sobre sustratos de vidrio *Dow Corning* de forma cuadrada (2.5 cm). Los sustratos

fueron limpiados previamente mediante baños ultrasónicos consecutivos de acetona, metanol e isopropanol por un tiempo de 20 min para cada disolvente orgánico. Seguido de un proceso de secado a presión reducida (21 plg de Hg), los sustratos fueron expuestos a radiación ultravioleta por un tiempo de 45 min.

Cuadro 4.1: Características y especificaciones del DMF, EG y PEDOT/PSS utilizado.

Reactivo	Características	
N,N-dimetilformamida (DMF) 	Formula química:	C ₃ H ₇ NO
	Masa molecular:	73.09 g/mol
	Solubilidad:	Completamente miscible
	b.p.:	153 °C
	f.p.:	58 °C
	Densidad:	0.944 g/cm ³
	Momento dipolar:	3.82 D
	Proveedor:	Sigma Aldrich
Etilenglicol (EG) 	Formula química:	C ₂ H ₆ O ₂
	Masa molecular:	62.07 g/mol
	Solubilidad:	Completamente miscible
	b.p.:	198 °C
	f.p.:	111 °C
	Densidad:	1.113 g/cm ³
	Momento dipolar:	2.36 D
	Proveedor:	Sigma Aldrich
PEDOT/PSS ¹	b.p.:	100 °C
	Densidad:	1.003 g/cm ³
	Proporción:	PEDOT:PSS = (1:2.5)
	% sólidos	~1.3
	Proveedor:	Clevios P de HS Stark
	Lote:	HCDO8P054

Momento dipolar de referencia: $\mu(\text{agua}) = 1.85 \text{ D}$ [28].

¹Ver Capítulo 3.

Después de ser depositadas, las películas fueron sometidas un TTP-D por periodos de 15 min tomando como temperatura base el punto de ebullición del agua (s.n.m.) para garantizar su eliminación. La conductividad de las películas, una vez enfriadas, se determinó por el *método de las cuatro puntas* (ampliamente descrito en [36]). Con el fin de medir la caída de potencial en las puntas internas se utilizó un multímetro *Keithley 2010* y, como suministro de corriente en las puntas externas, una fuente *Keithley 238*. Para la determinación del espesor de película se utilizó un perfilómetro *Tencor Instruments*, a cada película se le realizaron 9 mediciones de espesor de manera estratégica para después ser promediadas. Los espectros de absorbancia fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Varian Cary 5E y las mediciones Raman se hicieron en un espectrómetro *MicroRaman* RENISHAW con un láser de Helio/Neón (línea de excitación de 633 nm). Todos los experimentos se realizaron por duplicado, más otras dos repeticiones por confirmación en los puntos importantes.

Cuadro 4.2: Experimentos de dilución de DMF y EG en PEDOT/PSS y su efecto en el espesor y conductividad de película. TTP-D = 100 °C.

No.	Relación	μL	Condiciones	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
				1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	PEDOT/PSS	350	TA sin agitación	99.4	95.9	86.0	93.8	0.22
2	DMF (3:1)	250	30 min TA	66.0	60.3	58.5	61.6	57.1
3	DMF (3:1)	300	60 min TA	85.8	78.6	70.6	78.3	57.8
4	DMF (3:1)	~350	60 min TA + F	84.3	81.5	77.3	81.0	46.0
5	DMF (3:1)	~350	20 h TA + F	81.1	74.2	73.2	76.2	50.5
6	EG (1:1)	250	30 min TA	38.5	36.4	34.1	36.3	41.1
7	EG (1:1)	300	60 min TA	40.8	39.7	39.3	39.9	59.4
8	EG (1:1)	~350	60 min TA + F	40.4	40.5	40.5	40.5	50.3
9	EG (1:1)	~350	60 min TA + 60 min 50 °C + F	43.7	42.4	40.7	42.3	49.7
10	EG (1:1)	~350	20 h TA + F	55.7	50.8	50.6	52.4	50.5
11	EG (1:1)	~350	7 h TA + 14 h 50 °C + F	55.7	53.4	51.4	53.5	69.2

*TA = Temperatura Ambiente; F = Filtrado (40 μm 400 μL).

4.3. Efecto de la temperatura en películas de PEDOT/PSS prístina

Para poder evaluar el comportamiento de las películas con la utilización de EG o DMF como dopante secundario tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, es necesario conocer el comportamiento de la película prístina a diferentes TTP-D. En el cuadro 4.3 y en la figura 4.1 se muestra la serie de experimentos que se realizaron donde se evaluó el espesor de película y la conductividad. Como se puede apreciar existe un incremento ligero en la conductividad conforme aumenta la temperatura de TTP-D hasta llegar a 200 °C donde la conductividad comienza a descender gradualmente. Este comportamiento coincide con estudios previos [116], donde atribuyen este ligero aumento en la conductividad (antes de los 200 °C) a una reducción del PSS en exceso que forma parte de la capa externa de los granos de PEDOT/PSS conductor, provocando así una pequeña mejora en la conectividad entre dichos granos. Esta teoría fue respaldada por estudios de AFM, XPS y mediciones de conductividad, donde se observó una disminución en el diámetro promedio de grano en un 20% con respecto al tamaño de partícula promedio en la película sin TTP-D por medio de AFM aunado a un aumento en la conductividad encontrado por el método de las cuatro puntas y un aumento en la concentración de PEDOT en la superficie mostrado por XPS. La disminución en el espesor de película mostrada en la figura 4.1 favorece esta teoría.

Como se mencionó en el capítulo 3, al inducir algún tipo de perturbación dentro del sistema PEDOT/PSS se genera un cambio en la población de cuasipartículas. Debido a que estos portadores de carga tienen transiciones ópticas bien definidas, una de las formas de observar cambios en sus poblaciones es a través de cambios de la absorbancia de luz UV, visible o cercano infrarroja. Las bandas de 850 y 2000 nm han sido asociadas con cambios en la población polarónica y bipolarónica respectivamente, si existe un decremen-

Cuadro 4.3: Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS prístina.

No.	TTP-D (°C)	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
		1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	100	127.2	109.6	112.7	116.5	0.2
2	130	125.6	112.5	99.0	112.4	0.2
3	160	124.3	114.3	99.1	112.6	0.4
4	180	116.1	104.7	113.7	111.5	0.4
5	200	112.0	104.6	96.6	104.4	0.4
6	220	109.4	107.0	90.8	102.4	0.3
7	240	112.6	104.2	89.3	102.0	0.3

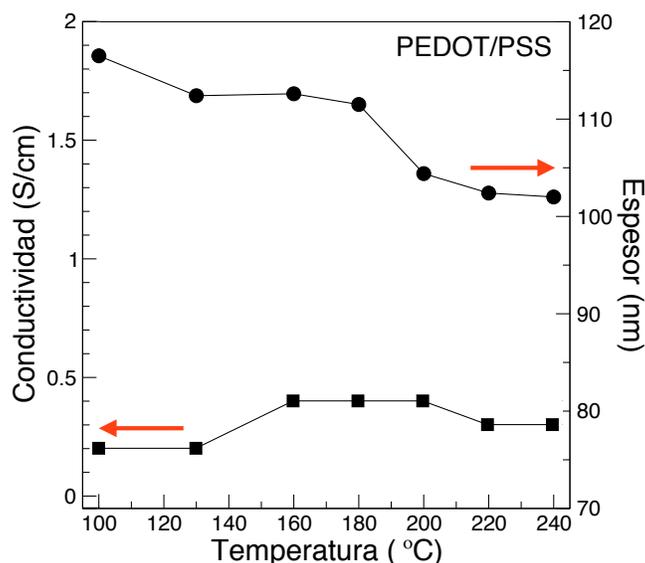


Figura 4.1: Conductividad eléctrica y espesor de las películas de PEDOT/PSS prístina en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180, 200 y 240 °C fueron evaluadas.

to en la banda de 850 nm significa un decremento en la población bipolarónica y viceversa [135, 136, 137, 138]. En la figura 4.2 se presentan los espectros de absorbancia obtenidos para estas películas. Para no introducir el posible error de medición del espesor de película y homogeneidad en nuestra apreciación de la absorbancia, estos espectros fueron normalizados. Los espectros de absorbancia (Figura 4.2) muestran una disminución no importante en la relación I_{850}/I_{2000} para los espectros por debajo de los 200 °C seguido por un aumento abrupto. Siguiendo la hipótesis realizada por Jönsson et al., 2003 [116], en la cual, el aumento de la conductividad se le atribuye a cambios físicos en la morfología de la película, no se esperaría ningún cambio en el nivel de dopado. Sin embargo, una posible explicación al comportamiento observado es que durante la eliminación de las cadenas de PSS de la capa externa, exista un movimiento parcial de cadenas de PEDOT/PSS, perteneciente al centro conductor de la partícula, que induzca una mejora en el ordenamiento provocando más sitios de dopado, ya sea por modificación de ángulo de torsión por interacciones

de Coulomb en el nuevo arreglo de cadenas o por liberación mecánica de oligómeros de PEDOT que no estén unidos a la cadena de PSS. Cabe mencionar que estos cambios son muy pequeños debido a que el aumento en la conductividad es poco significativo.

Cuando la película llega a los 200 °C durante el TTP-D, comienza a haber un proceso de degradación. Al comenzar el proceso de degradación existe una pérdida en la consistencia de los enlaces ocasionando su ruptura, por lo tanto, existe una pérdida en la ruta conjugada y en la población de portadores, estos cambios se pueden observar en la figura 4.2. La idea de un pequeño aumento en el nivel de dopado ocasionado por TTP-D con temperaturas menores a la degradación del PEDOT/PSS ya ha sido sugerida con anterioridad [139] sin embargo no se hace una distinción adecuada entre el proceso de dopado y el de degradación, ni se ofrece una posible explicación a este comportamiento.

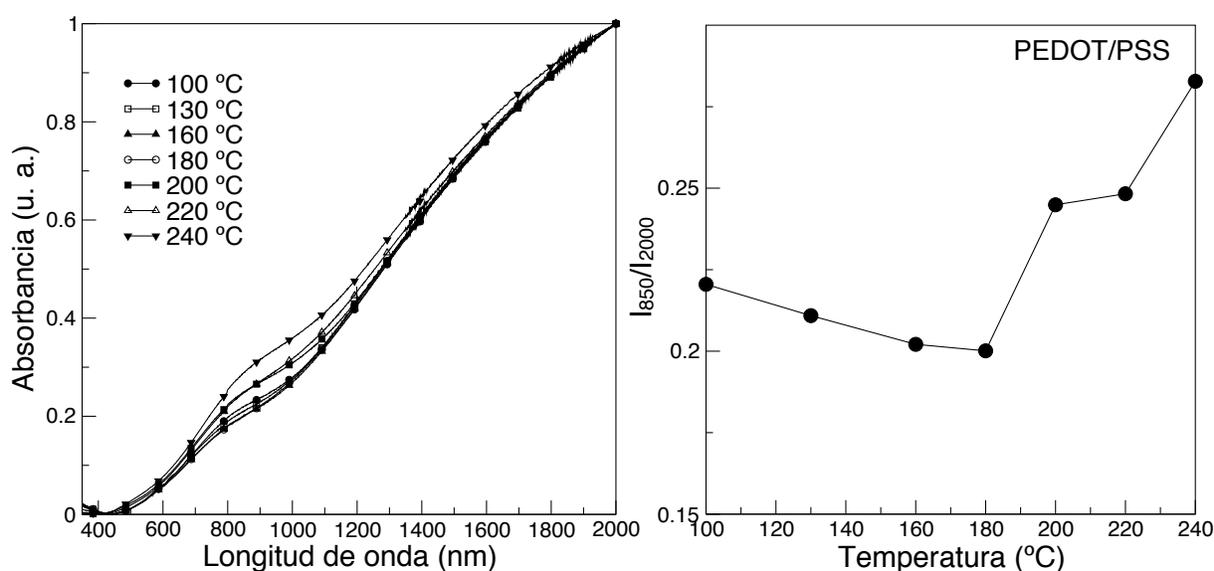


Figura 4.2: Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS prístina en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180, 200 y 240 °C fueron evaluadas. Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm).

4.4. Películas de PEDOT/PSS con adición de EG

El etilenglicol (también conocido como 1-2, etanodiol, glicol de etileno o glicol) es un compuesto químico que pertenece al grupo de los dioles (Cuadro 4.1). Como se puede ver, de su información general, el EG posee dos de las características que han sido clasificadas como deseables para ser dopante secundario, un punto de ebullición relativamente alto (198 °C) y un momento dipolar importante (2.36 D). Aunque ha sido utilizado en diversas publicaciones [88, 104, 119, 120], todavía no se ha definido con precisión el mecanismo bajo el cual actúa o los mecanismos ya propuestos carecen de consistencia.

4.4.1. Resultados y discusión

Para conocer las condiciones óptimas de concentración de EG con respecto al incremento en la conductividad y el espesor de película se realizó un barrido de concentraciones (Cuadro 4.4 y Figura 4.3). El comportamiento de la conductividad ya se ha observado con anterioridad con la utilización de EG [104], donde existe un crecimiento abrupto hasta llegar a un máximo y decrementar paulatinamente. Se encontró un factor máximo de incremento en la conductividad de 375, con respecto a la película prístina (0.2 S cm^{-1}), al agregar una concentración de EG de 9.1 % wt. (relación 10:1 wt.).

Cuadro 4.4: Barrido de concentraciones de EG en películas de PEDOT/PSS. TTP-D = 100°C .

No.	Relación wt.	%wt.	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
			1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	(1:1)	50.0	64.1	62.6	59.6	62.1	47.9
2	(2:1)	33.3	79.9	77.2	73.5	76.9	65.3
3	(4:1)	20.0	100.9	101.2	101.1	101.0	69.6
4	(10:1)	9.1	112.7	101.5	91.2	101.8	75.0
5	(15:1)	6.3	119.3	102.8	90.0	104.0	65.4
6	(20:1)	4.8	127.5	115.7	104.6	115.9	64.8
7	PEDOT/PSS	0.0	134.3	114.7	101.3	116.8	0.2

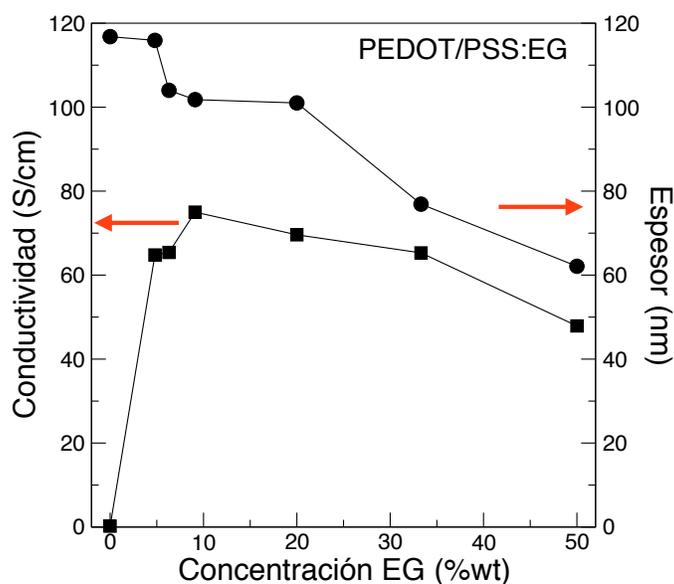


Figura 4.3: Conductividad eléctrica y espesor de película en función de la concentración de EG agregado a la dispersión acuosa PDOT/PSS. Las razones PEDOT/PSS:EG wt. de 20:1 (4.8 % EG wt.), 15:1 (6.3 % EG wt.), 10:1 (9.1 % EG wt.), 4:1 (20.0 % EG wt.), 2:1 (33.3 % EG wt.) y 1:1 (50.0 % EG wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100°C .

Para poder proponer un mecanismo de aumento de conductividad que sea consistente con los conocimientos actuales del sistema PEDOT/PSS se realizaron espectros de ab-

sorbancia UV-Vis-NIR a las mismas películas (Figura 4.4). Como se puede observar en la figura 4.4, no existe cambio importante en la relación I_{850}/I_{2000} teniendo un comportamiento que se puede interpretar como lineal a reserva de algunos puntos. Sin embargo, tomando en consideración las características de la dilución PEDOT/PSS:EG, la cual mostró no ser perfectamente miscible al detener el proceso de agitación antes de ser depositado, se podría esperar una falta de precisión. Esta falta de precisión refleja una falta en la concordancia de los resultados de un experimento causada por errores aleatorios producidos durante el proceso analítico. Tomando lo anterior en consideración, se puede decir que no existe cambio importante en la población polarónica y bipolarónica durante la adición en dilución de EG al sistema PEDOT/PSS, sin embargo si existe un cambio importante en la conductividad.

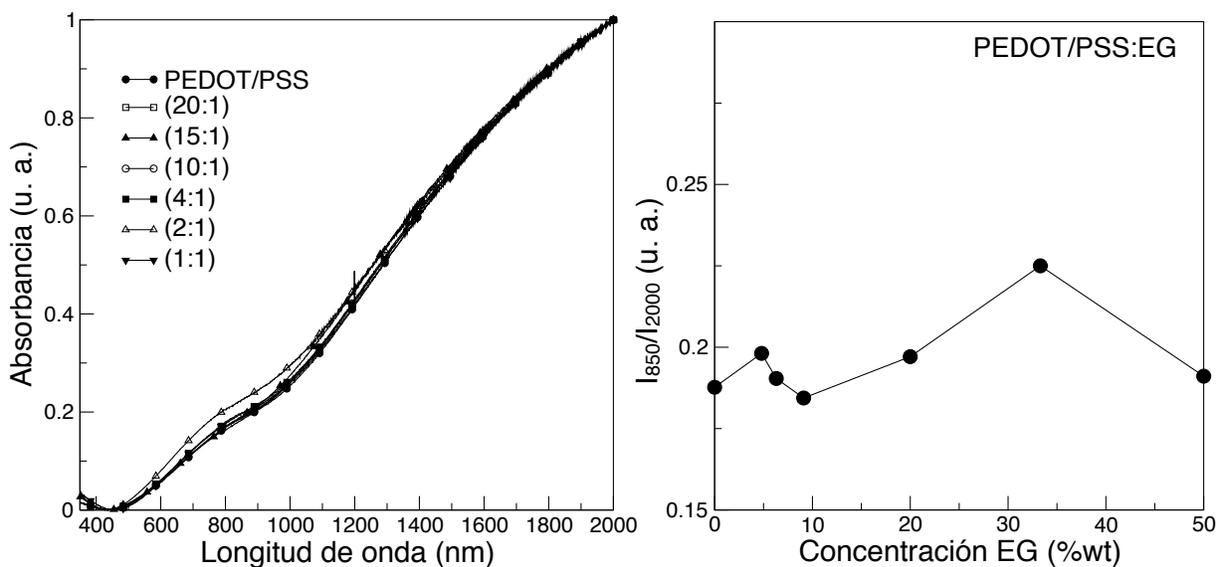


Figura 4.4: Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS:EG con razones wt. de 20:1 (4.8 % EG wt.), 10:1 (9.1 % EG wt.), 4:1 (20.0 % EG wt.), 2:1 (33.3 % EG wt.) y 1:1 (50.0 % EG wt.). Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm). TTP-D = 100 °C.

El hecho de que no halla cambios en la población de portadores, nos habla de que el EG solo afecta físicamente al sistema ya sea por modificaciones en la morfología de las partículas conductoras, por modificaciones en el arreglo inter-partícula o por modificaciones en el arreglo intra-partícula, disminuyendo así, la distancia de entre sitios conductores y aumentando la probabilidad de hopping.

Para obtener más información acerca del comportamiento de nuestro sistema, se caracterizaron las películas por espectroscopia Raman (Figura 4.5), en los cuales no se observó ningún cambio en las bandas. El hecho de no haber cambios o corrimientos en los espectros Raman significa que el EG no induce ningún cambio en la estructura química del PEDOT y que la proporción estructural aromático/quinoidea permanece constante, estos resultados concuerdan con los encontrados por espectroscopia UV-Vis-NIR, en donde se

encontró que el efecto del EG es solamente físico. Posteriormente, se realizó un barrido de temperaturas de TTP-D desde 100 hasta 200 °C utilizando la concentración a la que se obtuvo mayor conductividad (EG, 9.1 % wt.) (Cuadro 4.5 y Figura 4.6). El comportamiento es similar al encontrado por Dimitriev et al., 2009 [104] (para EG y DMSO, 5 % wt. barrido de TTP-D: 40 a 180 °C), donde la conductividad desciende paulatinamente conforme aumenta la temperatura de TTP-D hasta llegar a ≈ 200 °C bajando abruptamente en un ≈ 31 %. Este decremento de la conductividad esta acompañado por un decremento en el espesor de la película, por lo que se puede interpretar como una eliminación paulatina de EG hasta llegar a su b.p., 198 °C. Cabe mencionar que en el estudio realizado por Dimitriev, se encontró un máximo de conductividad a la temperatura de TTP-D más baja (40 °C), tanto para el EG como para el DMSO, lo cual nos indica que el tratamiento térmico post-depositado es contraproducente (para el caso del PEDOT/PSS con la utilización de este tipo de dopantes) y que su única utilidad es la eliminación del agua en la película.

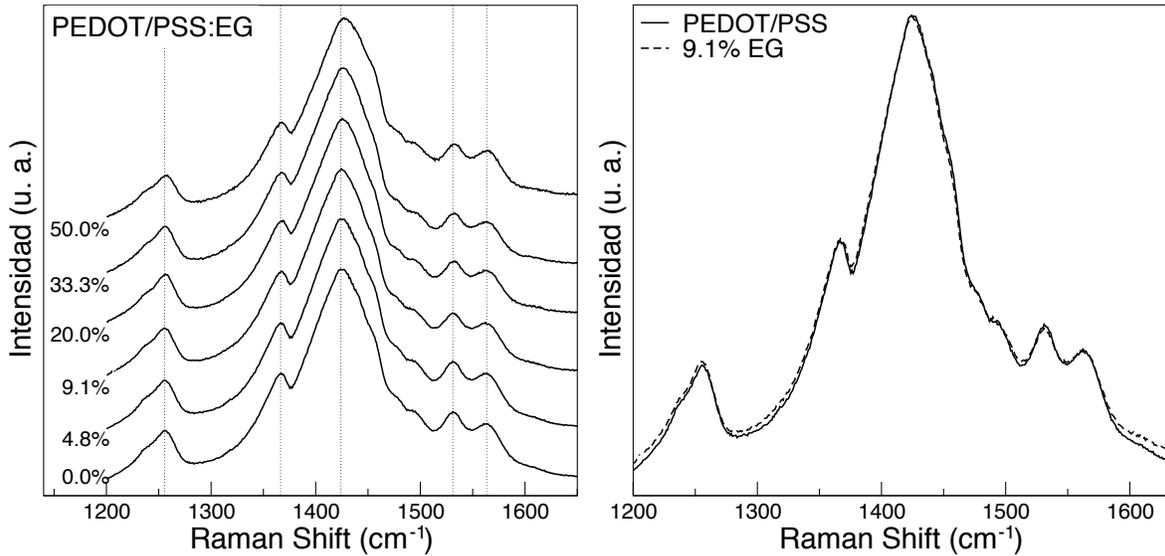


Figura 4.5: Espectros Raman para películas delgadas de PEDOT/PSS con diferentes concentraciones de EG. Las razones PEDOT/PSS:EG wt. de 20:1 (4.8% EG wt.), 10:1 (9.1% EG wt.), 4:1 (20.0% EG wt.), 2:1 (33.3% EG wt.) y 1:1 (50.0% EG wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.

Entre los mecanismos que involucran solo cambios físicos se ha hablado de un efecto *plastificante* y un efecto de interacción de Coulomb. Cuando un agente modifica la estructura morfológica de este sistema por medio de una disminución en la T_g , se tiene que pensar en la existencia de una dependencia entre la movilidad intermolecular y la temperatura, por lo tanto la temperatura de TTP-D jugará un papel importante en la conductividad de la película resultante. La T_g es una característica de los polímeros termoplásticos como el PSS por si mismo, mientras que el PEDOT, solo, presenta un comportamiento termoestable [140]. Por lo tanto y tomando en cuenta el carácter hidrofílico del PSS, el comportamiento esperado es que exista una difusión de las cadenas de PSS

Cuadro 4.5: Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS:EG (10:1) wt.

No.	TTP-D (°C)	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
		1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	100	112.7	101.5	91.2	101.8	75.0
2	130	105.6	97.0	84.6	95.7	70.7
3	160	107.7	92.2	85.3	95.1	69.1
4	180	105.5	90.1	81.2	92.2	67.8
5	200	100.1	94.4	85.6	93.4	52.2

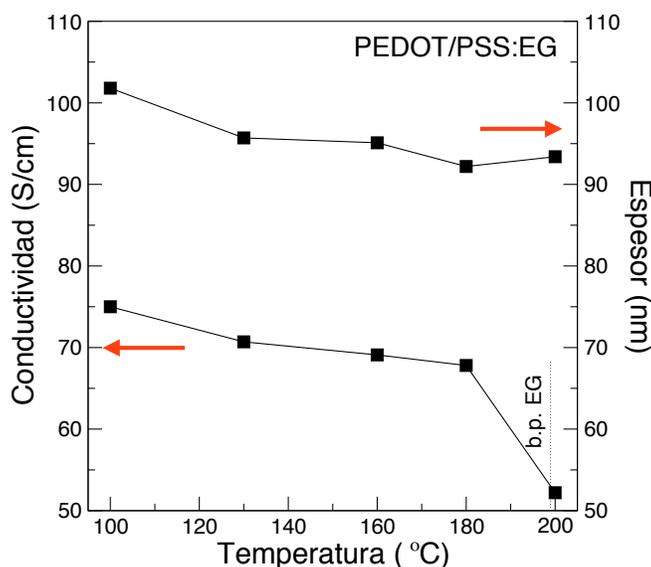


Figura 4.6: Conductividad eléctrica y espesor de las película de PEDOT/PSS:EG (10:1) wt., en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180 y 200 °C fueron evaluadas.

con una concentración de PEDOT inexistente o lo suficientemente pequeña de tal forma que la fuerza repulsiva al agua del PEDOT, por ser hidrofóbico, sea menor que la fuerza de difusión del PSS, de carácter hidrofílico (vease Figura 3.1). El efecto de esta difusión es la disminución de barreras aislantes entre partículas conductoras y, por consiguiente, aumento de conductividad. Otro aspecto importante a considerar, es lo que sucede cuando el dopante secundario es removido de la película. Esto se puede hacer mediante el TTP-D, cuando la temperatura llega al punto de ebullición del dopante secundario, a reserva de que este halla cambiado debido a tener un comportamiento *azeotrópico*¹. Al eliminar el plastificante del sistema, dejará de haber difusión inter-molecular y la morfología perma-

¹*Azeótropo*: es una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, y que al pasar al estado vapor se comporta como un compuesto puro, o sea, como si fuera un solo componente. El azeótropo que alcanza el punto de ebullición a una temperatura máxima se llama *azeótropo de ebullición máxima* y el que lo hace a una temperatura mínima se llama *azeótropo de ebullición mínima*, siendo estos últimos los mas frecuentes.

necerá tal y como está. Por lo tanto no deberá haber cambios en la conductividad después de un TTP-D que no exceda la temperatura de degradación del PEDOT.

En lo que respecta al mecanismo que actúa bajo el efecto de interacciones de Coulomb se ha sugerido fuertemente, a partir de mediciones con IS, una disminución de la barrera aislante (Cruz-Cruz et al., 2010 [123], con la utilización de DMSO). Aunado a observaciones de una importante disminución de tamaño de partícula observada con técnicas como XPS y AFM (para EG [89, 90] y NMP [116]). Pensar en que existe una segregación de fases, en la cual los portadores tiene movilidad debido a un *apantallamiento* generado por interacciones de Coulomb entre el dopante secundario y el enlace iónico entre el PEDOT⁺ y el PSS⁻ ([133] para la utilización de swetteriones y [87] para DMSO, DMF y THF), nos parece poco probable debido a que se ha demostrado que el enlace iónico entre el PEDOT⁺ y el PSS⁻ tiene alta estabilidad [51, 113]. El mecanismo aquí propuesto es el mostrado en la figura 4.7, donde la interacción de Coulomb del dopante secundario actúa entre cadenas de PEDOT/PSS con caras de carga similar encontradas, de esta forma, el *apantallamiento* sucede al reducir la repulsión entre las cadenas de PEDOT/PSS reduciendo así la distancia intermolecular. Con este tipo de dopante la conductividad no incrementa con el TTP-D, sino que puede ser afectada dependiendo de la naturaleza del mismo. Además, cuando se elimina del sistema se espera un decremento en la conductividad.

Aunado a estos dos mecanismos, se debe de tomar en consideración el comportamiento de la mezcla entre el polielectrolito PSS y el agua. ya sea con la aplicación de un TTP-D o sin ella. Sin mencionar, que se podrían esperar resultados ligeramente diferentes al cambiar la composición del PEDOT/PSS que se esté utilizando.

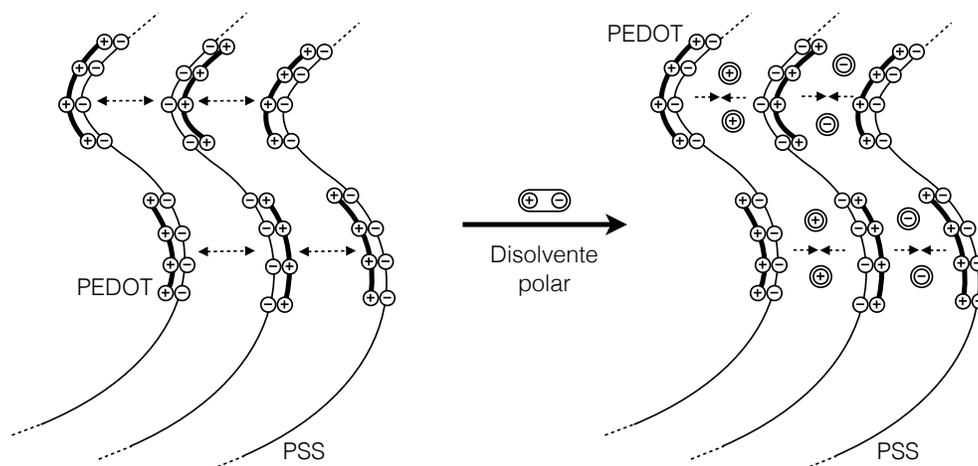


Figura 4.7: Modelo propuesto para el mecanismo de dopaje secundario con disolventes polares.

Por lo dicho anteriormente se encontró que el mecanismo más probable para explicar el aumento en la conductividad en películas de PEDOT/PSS con adición de EG, en dilución, como dopante secundario es el último descrito (Figura 4.7). De esta manera, acorde a los resultados aquí mostrados, la propiedad del EG que induce cambio en la capacidad conductiva del PEDOT/PSS es su momento dipolar y no su elevado punto de ebullición

como ha sido sugerido en la literatura [16].

4.5. Películas de PEDOT/PSS con adición de DMF

La *N,N*-dimetilformamida (también conocida como dimetilfurano) es un compuesto polar aprótico comúnmente utilizado en reacciones químicas. A diferencia que el EG, el DMF posee un punto de ebullición no tan alto (153 °C) y un momento dipolar más importante (3.82 D). A pesar de que el número de publicaciones que reportan la utilización de DMF es limitado, se ha descrito que su funcionamiento se basa en su elevado momento dipolar.

4.5.1. Resultados y discusión

Como primera aproximación en este estudio, se realizó un barrido de concentraciones donde se evaluaron cambios en el espesor de película y en la conductividad (Cuadro 4.6 y Figura 4.8). El comportamiento encontrado es similar al que se observó con la utilización de EG, donde se encontró un factor máximo de conductividad de 246.5, con respecto a la película prístina (0.2 S cm⁻¹), al agregar una concentración de DMF de 25.0% wt. (relación 3:1 wt.).

Cuadro 4.6: Barrido de concentraciones de DMF en películas de PEDOT/PSS. TTP-D = 100 °C.

No.	Relación wt.	%wt.	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
			1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	(1:1)	50.0	49.0	34.9	29.3	37.7	21.4
2	(2:1)	33.3	78.1	69.0	58.5	68.5	42.5
3	(3:1)	25.0	96.2	66.6	60.3	74.4	49.3
4	(7:1)	12.5	82.9	75.3	73.5	76.9	38.9
5	(10:1)	9.1	103.6	89.7	88.1	93.8	42.3
6	(20:1)	4.8	109.2	95.4	84.1	96.2	22.2
7	PEDOT/PSS	0.0	127.2	109.6	113	116.5	0.2

Siguiendo los espectros de absorbancia (Figura 4.9) se observó que existe un aumento en la banda de 850 nm claramente reflejado en el aumento de la relación I_{850}/I_{2000} . Este comportamiento significa que hay una pérdida o cambio en la relación de portadores (polarones/bipolarones) ocasionada por la adición de este dopante secundario. Para complementar la información proporcionada por los espectros de absorbancia se realizó espectroscopia Raman a las mismas películas.

Los espectros Raman obtenidos se muestran en la figura 4.10. Las bandas que se aprecian claramente en los espectros y que están relacionadas con el PEDOT/PSS son: 1563 y 1492 cm⁻¹ que pueden ser asignadas a vibraciones de tensión asimétrica de C_α=C_β, la banda en 1531 cm⁻¹ ha sido asociada a desdoblamiento o separación de estas dos últimas vibraciones [108, 109], la banda principal 1425 cm⁻¹ esta relacionada con vibraciones de tensión simétrica de C_α=C_β(-O), la banda en 1360 cm⁻¹ es asignada a vibraciones de

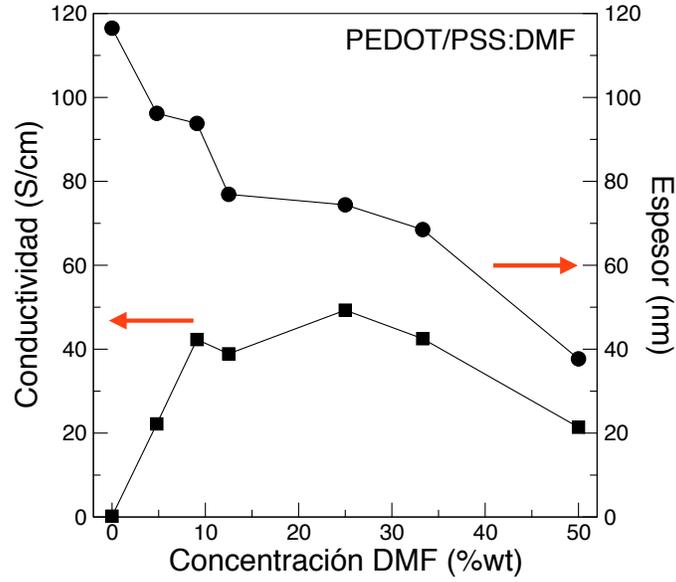


Figura 4.8: Conductividad eléctrica y espesor de película en función de la concentración de DMF agregado a la dispersión acuosa PEDOT/PSS. Las razones PEDOT/PSS:DMF wt. de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 7:1 (12.5 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.

tensión en C_{β} - C_{β} , la de 1250 cm^{-1} a la tensión de C_{α} - C_{α} entre anillos, 1093 cm^{-1} (no mostrada) a vibraciones de deformación del C-O-C, 989 cm^{-1} (no mostrada) a la deformación del anillo oxietileno, 701 cm^{-1} (no mostrada) a la deformación simétrica de C-S-C, 577 cm^{-1} (no mostrada) a la deformación del anillo oxietileno y la banda en 437 cm^{-1} (no mostrada) que es asignada a la vibración de flexión del grupo SO_2 . Estas bandas observadas coinciden con las reportadas en la literatura [105, 139], aunque en algunos casos la longitud de onda cambia ligeramente. A pesar de que existen ligeros cambios en la longitud de onda de las bandas con la utilización de diferentes líneas de excitación, la posición relativa permanece sin cambios importantes [106].

Para determinar si existe una relación entre los cambios aparentes en los espectros y el efecto del DMF, se hizo una comparación entre el espectro de la película prístina y el de la película con mayor incremento en la conductividad (Figura 4.10). Como se puede apreciar, no existe corrimiento en la banda principal (1425 cm^{-1}). Sin embargo, si existe un cambio ligero en el costado derecho de dicha banda que puede ser asociado con un cambio en la estructura, de quinoidea a aromático o desdopado. Al hacer una descomposición del espectro en bandas simples Lorentzianas (Figura 4.11) se aprecia una desaparición parcial de la banda de 1454 cm^{-1} al agregar DMF, esta banda es comúnmente asociada a vibraciones de tensión simétrica de C=C pertenecientes a la estructura oxidada (quinoidea) del PEDOT [105, 108, 109, 127, 133, 134, 139, 141]. Cabe mencionar, que el hecho de que la población de portadores disminuya o cambie no contradice el hecho de que exista un aumento en la conductividad, ya que puede haber un incremento en la movilidad de los portadores que supere esta desventaja ($\sigma = qn\mu$, ecuación 2.1).

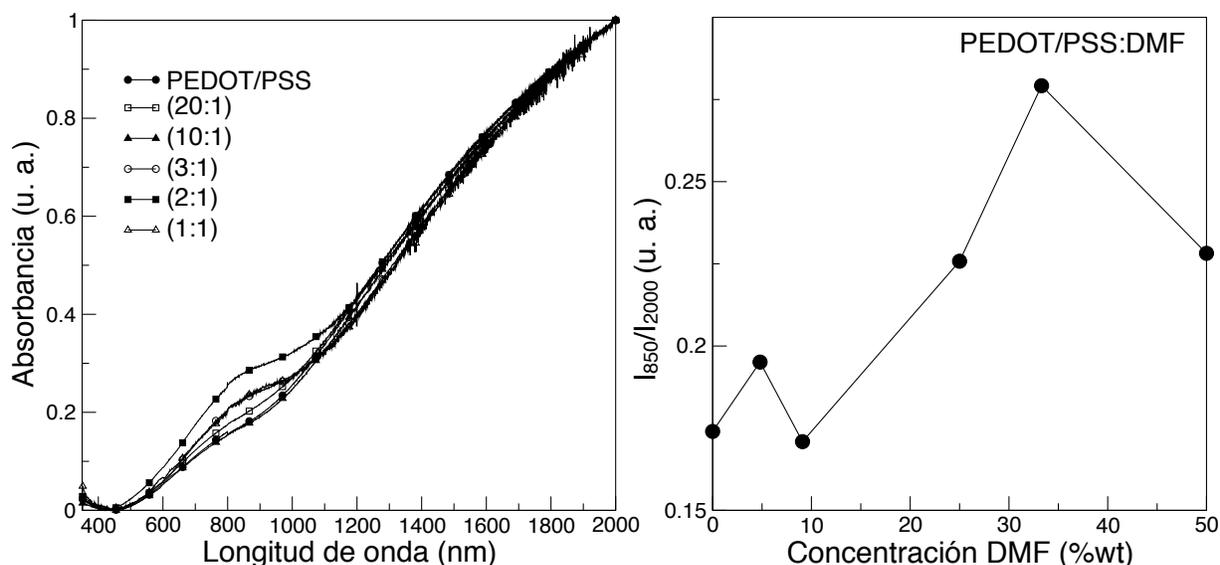


Figura 4.9: Derecha: espectros de absorción normalizados para películas delgadas de PEDOT/PSS:DMF con razones en peso de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.). Izquierda: razón de la intensidad en la banda polarónica (850 nm) entre la bipolarónica (2000 nm). TTP-D = 100 °C.

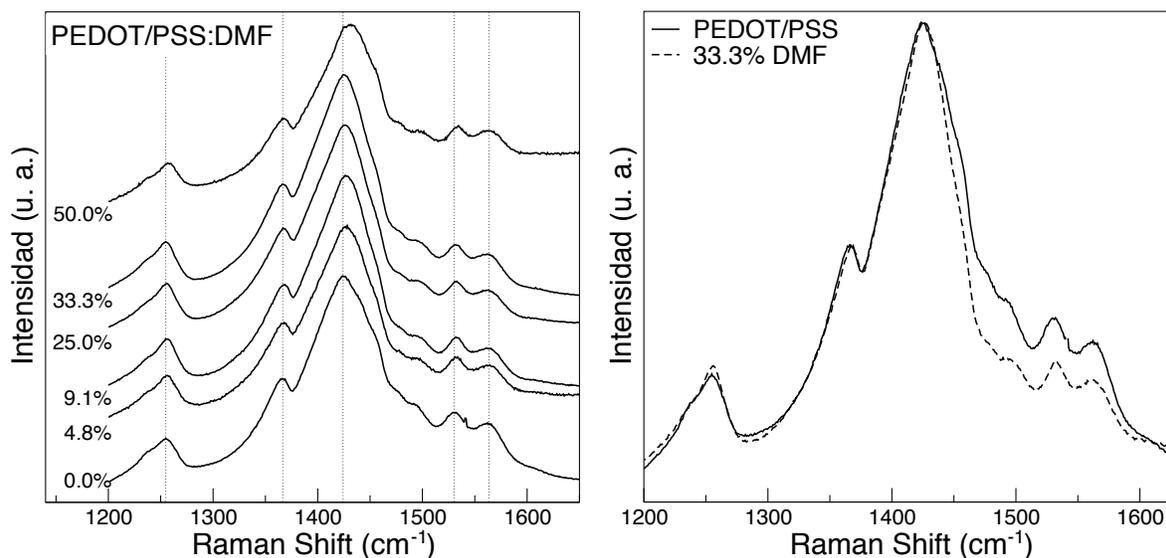


Figura 4.10: Espectros Raman para películas delgadas de PEDOT/PSS con diferentes concentraciones de DMF. Las razones PEDOT/PSS:DMF wt. de 20:1 (4.8 % DMF wt.), 10:1 (9.1 % DMF wt.), 3:1 (25.0 % DMF wt.), 2:1 (33.3 % DMF wt.) y 1:1 (50.0 % DMF wt.) fueron evaluadas. TTP-D = 100 °C.

Una posible explicación para esta disminución o cambio en la población de portadores es la posible degradación del DMF que ocasione un aumento en el pH. El principal producto de la degradación del DMF es la dimetilamina, una amina secundaria compuesta por dos

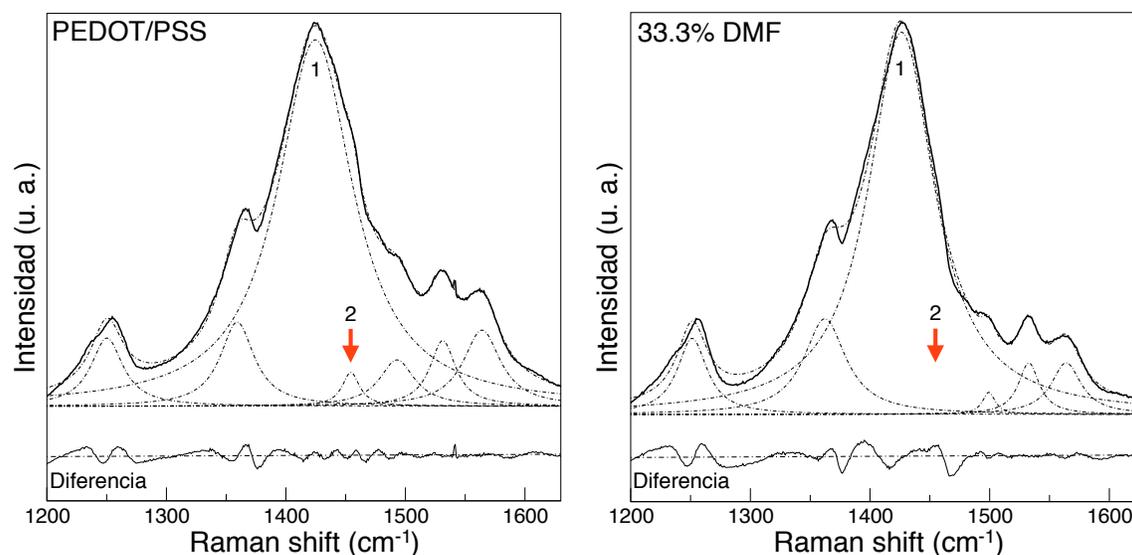


Figura 4.11: Desconvolución de los espectros Raman por medio de bandas simples Lorentzianas para PEDOT/PSS prístino (derecha) y PEDOT/PSS con 33.3% wt. de DMF (izquierda) con coeficientes de correlación de $R = 0.9992$ y $R = 0.9982$, respectivamente. La banda **1** (1425 cm^{-1} , tensión simétrica de $C_{\alpha}=C_{\beta}[-O]$) corresponde a la estructura neutral (aromática) del PEDOT, mientras que la banda **2** (1453 cm^{-1} , tensiones simétricas de $C=C$) es característica de su estructura oxidada (quinoidea). TTP-D = 100°C .

sustituyentes metilo y un protón. Una de las características de la dimetilamina es que en dilución acuosa es altamente básica [37]. Kok et al., 2004 [141], reportaron el efecto del pH en la dispersión acuosa de PEDOT/PSS encontrando que un incremento en el pH afecta las propiedades del PEDOT/PSS de la misma manera que el desdopado electroquímico. Al incrementar el pH, existe un corrimiento, adelgazamiento o incremento en intensidad de las bandas Raman. Asimismo, se sugirió que este cambio no es ocasionado por la pérdida de portadores, sino que solo existe un cambio en la relación entre bipolarones y polarones. Para obtener mas información acerca del comportamiento del sistema se hizo un barrido de temperaturas de TTP-D utilizando la concentración a la que se encontró mayor incremento en la conductividad (DMF, 25.0% wt.) (Cuadro 4.7 y Figura 4.12). El comportamiento observado es similar al que se encontró con la utilización de EG, donde la conductividad desciende conforme se aumenta la temperatura de TTP-D.

Tomando en cuenta los resultados mostrados por la espectroscopía UV-Vis-NIR, espectroscopía Raman y el comportamiento con diferentes temperaturas de TTP-D, el mecanismo principal mas probable para el incremento de la conductividad de películas delgadas de PEDOT/PSS con la utilización de DMF como dopante secundario es el, ya mencionado, inducido por un momento dipolar importante (Figura 4.7). Aunado a este mecanismo, existe una desaparición o cambio en la población de portadores, que si bien, pudiera afectar la conductividad, no es el mecanismo dominante.

Cuadro 4.7: Barrido de temperaturas de TTP-D a películas de PEDOT/PSS:DMF (3:1) wt.

No.	TTP-D (°C)	Espesor de película (nm)				σ (S/cm)
		1/2	1/4	1/10	Prom.	
1	100	96.2	66.6	60.3	74.4	49.3
2	130	80.0	71.8	67.2	76.0	45.2
3	160	88.5	72.3	69.0	76.6	39.7
4	180	103.6	74.4	60.7	79.5	36.4
5	200	75.3	74.4	62.2	70.6	20.1

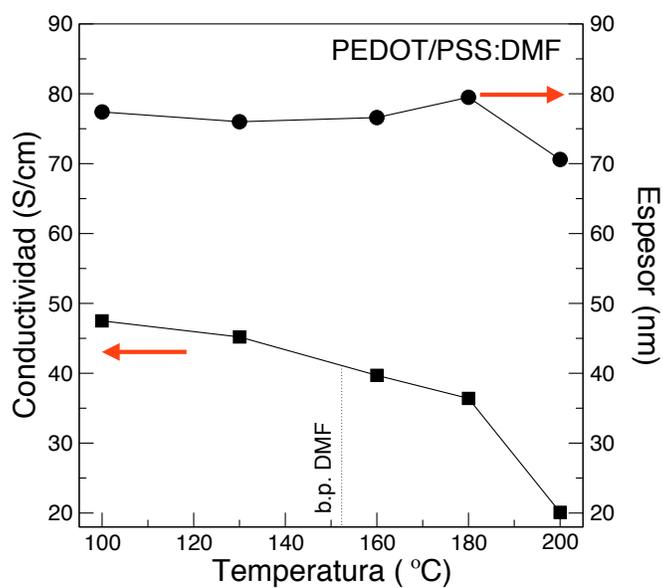


Figura 4.12: Conductividad eléctrica y espesor de películas de PEDOT/PSS:DMF de (3:1) wt., en función de la temperatura de TTP-D. Temperaturas de 100, 130, 160, 180 y 200 °C fueron evaluadas.

Conclusiones finales y perspectivas

Se estudió el efecto de la temperatura de TTP-D a películas de PEDOT/PSS prístino y se encontró que existe un ligero incremento en la conductividad seguido de un decremento al comenzar el proceso de degradación. Se adoptó la idea, sugerida en la literatura [116], de que existe una reducción parcial del PSS en exceso que forma parte de la capa externa de las partículas de PEDOT/PSS conductor, debido a que en nuestros resultados se encontró un decremento en el espesor de la película resultante aunado con un aumento en el dopado probablemente como consecuencia al reacomodo parcial de las cadenas poliméricas.

Posteriormente se estudió el efecto de la adición de EG como dopante secundario a las películas de PEDOT/PSS, donde se encontró un factor de incremento en la conductividad de 375, con respecto a la película prístina (0.2 S cm^{-1}), al agregar una concentración de EG de 9.1 % wt. (relación 10:1 wt.). Por medio de una extensa revisión bibliográfica se proponen dos posibles mecanismos en los cuales solo existen cambios físicos en la conformación de la película. Mediante una caracterización por espectroscopia Raman y UV-Vis-NIR, así como mediciones de conductividad, se definió el mecanismo de aumento de la conductividad, en el cual, existe una disminución de la barrera aislante debido a una interacción de Coulomb entre el EG y las cargas similares entre las cadenas de PEDOT/PSS.

Para el caso del DMF, se estudió su efecto sobre el sistema PEDOT/PSS donde se obtuvo un factor máximo de conductividad de 246.5, con respecto a la película prístina (0.2 S cm^{-1}), al agregar una concentración de DMF de 25.0 % wt. (relación 3:1 wt.). Se identificó que el mecanismo principal para explicar el aumento en la conductividad es el mismo que el encontrado con EG. Sin embargo, se observó un segundo posible mecanismo en el cual existe un decremento o cambio en la población de portadores, lo cual puede tener un impacto negativo en la conductividad final de la película. La utilización de dopantes secundarios que incrementen la conductividad mediante el efecto de interacciones de Coulomb, como lo es el EG y el DMF, está condicionada a las propiedades del disolvente que se esté utilizando y a su permanencia dentro del sistema. Por lo tanto, su utilización presenta la desventaja de producir un cambio en la conductividad que pudiera ser reversible, a diferencia de la utilización de *plastificantes*.

Como perspectiva, una manera de confirmar la dependencia, aquí expuesta, entre la desaparición del dopante secundario y la conductividad, es mediante el uso de espectroscopía FTIR. Posteriormente, un proyecto a futuro puede ser el de investigar la utilización

de *plastificantes* desde el enfoque aquí utilizado para confirmar los mecanismos ya propuestos con anterioridad. El estudio y entendimiento de sistemas poliméricos conductores como el PEDOT/PSS, es de vital importancia para la eficiente implementación de estrategias que optimicen o modifiquen sus propiedades, así como para la definición de sus posibles aplicaciones.

Bibliografía

- [1] Odian, G. **2004**. *Principles of Polimerization*. Wiley-Interscience. 4th Edition.
- [2] Yves, G., F. Michel. **2008**. *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. Wiley-Interscience.
- [3] Gordon, W., S. Geoffrey, K-M. Leon, T. Peter. **2008**. *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press.
- [4] Sperling, L.H. **2006**. *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley-Interscience. 4th Edition.
- [5] Rudin, A. **1999**. *Elements of Polimer Science and Engineering*. Elsevier. 2nd Edition.
- [6] IUPAC. **1991**. *Compendium of Macromoleculat Terminology and Nomenclature*. Oxford, 2nd Edition.
- [7] Nicholson, J.W. **1994**. *The Chemistry of Polymers*. The Royal Society of Chemistry. 2nd Edition.
- [8] Potschka, M., P.L. Dublin. **1996**. *Strategies in Size Exclusion Chromatography*. American Chemical Society. Washington, D.C.
- [9] Yau, W.W., J.J. Kirkland, D.D. Bly. **1979**. *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. Wiley. New York.
- [10] Gooch, J.W. **2007**. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer.
- [11] Billmeyer, F.W. **1984**. *Textbook of Polymer Science*. Wiley-Interscience.
- [12] Blythe, T., D. Bloor. **2005**. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge. 2nd Edition.
- [13] Van Krevelen, D.W., K. Te Nijenhuis. **2009**. *Properties of Polymers*. Elsevier. 4th Edition.
- [14] Mark, J.E. **2007**. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer. 2nd Edition.
- [15] Skotheim, T.A., J.R. Reynolds. **2007**. *Conjugated Polymers; Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. CRC Press, Taylor & Francis Group. 3th Edition.

- [16] Skotheim, T.A., J.R. Reynolds. **2007**. *Conjugated Polymers; Processing and Applications*. CRC Press, Taylor & Francis Group. 3th Edition.
- [17] Sun, S.F. **2004**. *Physical Chemistry of Macromolecules*. Wiley-Interscience. 2nd Edition.
- [18] Teraoka, I. **2002**. *Polymer Solutions, an Introduction to Physical Properties*. Wiley-Interscience.
- [19] Brydson, J.A. **1999**. *Plastic Materials*. Butterworths-Heinemann. Oxford.
- [20] Pascault, J.P., H. Sautereau, J. Verdu, R. J.J. Williams. **2002**. *Thermo-setting Polymers*. Marcel Dekker.
- [21] Scheirs, J., T.E. Long. **2003**. *Modern Polyesters*. Wiley.
- [22] Petrie, E.M. **2005**. *Epoxy Adhesives Formulations*. McGraw-Hill.
- [23] Mark, H.F., N.M., Bikales, C.G. Overberger, G. Menges. **1989**. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley. 2nd edition.
- [24] Kirk-Othmer. **1996**. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. 4th edition.
- [25] Ghandi, M.V., B.S. Thompson. **1992**. *Smart Materials and Structures*. Chapman and Hall.
- [26] Baeriswyl, D., D.K. Campbell, S. Mazumdar. **1992**. *Conjugated Conducting Polymers*. Springer-Verlag.
- [27] Brabec, C.J., V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci. **2003**. *Organic Photovoltaics; concepts and realization*. Springer. 90th Edition.
- [28] David, R.L. **2010**. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis. 90th Edition.
- [29] Peierls, R.E. **1955**. *Quantum Theory of Solids*. Oxford. 108.
- [30] Schwabel, F. **2008**. *Advanced Quantum Mechanics*. Springer. 4th Edition.
- [31] Brabec, C.J., N.S. Sariciftci. **1999**. *Semiconducting Polymers*. Wiley-VCH. Chapter 15:515-560.
- [32] Nalwa, H.S. **1997**. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. John Wiley.
- [33] Pollak, M., B.I. Shklovskii. **1991**. *Hopping Transport in Solids*. Elsevier.
- [34] Shklovskii B.I., A.L. Efros. **1984**. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer-Verlag.
- [35] Mott N.F. **1990**. *Metal-Insulator Transistors*. Springer-Verlag. 2nd Edition.
- [36] Cruz-Cruz, I. **2007**. *Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas Basadas en Poli(3,4-etilendioxitiofeno)/Poli(sulfonato de estireno); Tesis de Maestría*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP, México.

-
- [37] Gysel A.B., W. Musin. **2005**. *Methylamines; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [38] Chiang, C.K., C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid. **1955**. *Phys Rev Lett*. 39(17):1098.
- [39] Shirakawa, H., E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. **1977**. *J Chem Soc Chem Commun*. 16:578.
- [40] Malanga, M., O. Vogl. **1983**. *Polym Eng Sci*. 23:597.
- [41] Natta, G., P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Manzanti, G. Moraglio. **1955**. *J Am Chem*. 77:1708.
- [42] (a) Shirakawa, H. **2001**. *Angew Chem Int Ed*. 40(14):2575; (b) Shirakawa, H. **2002**. *Synth Met*. 125(1)3.
- [43] (a) MacDiarmid, A. **2001**. *Angew Chem Int Ed*. 40(14):2581; (b) MacDiarmid, A. **2002**. *Synth Met*. 125(1)11.
- [44] (a) Heeger, A.J. **2001**. *Angew Chem Int Ed* 40(14):2591; (b) Heeger, A.J. **2002**. *Synth Met*. 125(1):23.
- [45] Ahmad, I., A. Crowson, C.A. Rogers, M. Aizawa. **1990**. *US-Japan Workshop on Smart/Intelligent Materials and Systems*. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- [46] Rogers C.A. **1989**. *Smart Materials, Structures and Mathematical Issues*. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- [47] Teasdale P.R., G.C. Wallace. **1992**. *Matters Arising; Proceedings of First Asia Pacific Workshop on Intelligent*. Materials University of Wollongong.
- [48] Takgai, T., K. Takahoshi, M. Aizawa, S. Mirata. **1993**. *Procedures of the First International Conference on Intelligent Materials*. Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- [49] Conwell, E.M. **1987**. *IEEE Trans Electri Insul*. EI-22:591.
- [50] Dyre, J.C., P. Maass, B. Roling, D. L. Sidebottom. **2009**. *Rep Progr Phys*. 72(4):046501.
- [51] Jonas, F., W. Krafft, B. Muys. **1995**. *Macromol Symp*. 100:169.
- [52] Jonas, F., J. Morrison. **1995**. *Synth Met*. 85:1397.
- [53] Heywang, G., F. Jonas. **1992**. *Adv Mater*. 4(2):117.
- [54] Daoust, G., M. Leclerc. **1991**. *Macromolecules*. 24(2):455.
- [55] Feldhues, M., T. Mecklenburg, P. Wegener, G. Kämpf. **1986**. *EP 257 573 (Hoechst AG)*. Prior: 26 August 1986.
- [56] Kämpf, G., M. Feldhues. **1987**. *EP 292 905 (Hoechst AG)*. Prior: 26 May 1987.
-

- [57] Feldhues, M., G. Kämpf, H. Litterer, T. Mecklenburg, P. Wegener. **1989**. *Synth Met.* 28(1-2):C487.
- [58] Jonas, F., G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, M. Dietrich. **1988**. *EP 339 340 (Bayer AG)*. Prior: 22 April 1988.
- [59] Ahonen, H. J., J. Lukkari, J. Kankare. **2000**. *Macromolecules.* 33(18):6787-6793.
- [60] Groenendaal, L.B., F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. **2000**. *Adv Mater.* 12:481.
- [61] Kiebooms, R., A. Aleshin, K. Hutchison, F.J. Wudl. **1997**. *Phys Chem B.* 101:11037.
- [62] Aleshin, A.N., R. Kiebooms, R. Menon, F. Wudl, A.J. Heeger. **1997**. *Phys Rev B.* 56:3659.
- [63] Aleshin, A.N., R. Kiebooms, H. Yu, M. Levin, I. Shlimak. **1997**. *Synth Met.* 94:157.
- [64] Aleshin, A.N., R. Kiebooms, A.J. Heeger. **1999**. *Synth Met.* 101:369.
- [65] Dietrich, M., J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas. **1994**. *J Electroanal Chem.* 369:87.
- [66] Pei, Q., G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs. **1994**. *Polymer.* 35(7):1347.
- [67] Aleshin, A.N., S.R. Williams, A.J. Heeger. **1998**. *Synth Met.* 94:173.
- [68] Reuter, K. **2007**. (*Información no publicada*).
- [69] Jonas, F., L. Groenendaal, J. Pausch. **2007**. (*Información no publicada*).
- [70] Reuter, K., A. Karbach, H. Ritter, N. Wrubbel. **2003**. *EP 1 440 974 A2 (Bayer AG)*. Prior: 21 January 2003.
- [71] Ghosh, S., O. Inganäs. **1999**. *Synth Met.* 101(1-3):413.
- [72] Jonas, F., W. Kraft, B. Muys. **1995**. *Macromol Symp.* 100:160.
- [73] Aasmundtveit, K.E., E.J.Samuelsen, L.A.A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans. **1999**. *Synth Met.* 101:561.
- [74] Breiby, D.W., E.J. Samuelsen, L. Groenendaal, B. Struth. **2003**. *J Polym Sci Polym Phys.* 41:945.
- [75] Lang, U., E. Müller, N. Naujoks, J. Dual. **2009**. *Adv Funct Mater.* 19:1215-1220.
- [76] (a) Philips Electronics N.V. *Eur. Patent Application No. PHN 14 385 EP-P 1993*; (b) Philips Electronics N.V. *Eur. Patent Application No. PHN 14 562 EP-P 1993*; (c) Leeuw D.M, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaers, D.B.M. Klaasen. **1994**. *Synth Met.* 66:263.
- [77] Kim, T., J. Kim, Y. Kim, T. Lee, W. Kim, K.S. Suh. **2009**. *Current Applied Physics.* 9(1):120-125.

-
- [78] MacDiarmid, A.G., A.J. Epstein. **1994**. *Synth Met.* 65:103.
- [79] Xie, H.-Q., Y.-M. Ma, J.-S. Guo. **2001**. *Synth Met.* 123:47.
- [80] Xue, F.L., Y. Su, K. Varahramyan. **2005**. *Ieee Transactions on Electron Devices.* 52(9):1982-1987.
- [81] Lim, J. A., J.H. Cho, Y.D. Park, D.H. Kim, M. Hwang, K. Cho. **2006**. *App Phys Lett.* 88(8).
- [82] Jiang, F.X., J.K. Xu, B.Y. Lu, Y. Xie, R.J. Huang, F. Li. **2008**. *Chinese Phys Lett.* 25(6):2202-2205.
- [83] Cho, S., K. Lee. **2005**. *J Korean Phys Soc.* 46(4):973-976.
- [84] Bagchi, D., R. Menon. **2006**. *Chem Phys Lett.* 425(1-3):114-117.
- [85] Sangeeth, C. S. S., M. Jaiswal, R. Menon. **2009**. *J Phys: Condense Matter.* 21(7):6.
- [86] Gravalidis, C., A. Laskarakis, S. Logothetidis. **2009**. *Eur Phys J-Appl Phys.* 46(1):12505.
- [87] Kim, J.Y., J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo. **2002**. *Synth Met.* 126:311-316.
- [88] Ouyang, J., Q.F. Xu, C.W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar. **2004**. *Polymer.* 45:8443-8450.
- [89] Crispin, X., S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A.W.D. Van der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, W.R. Salaneck. **2003**. *J Polym Sci Part B-Poly Phys.* 41:2561.
- [90] Crispin, X., F.L.E. Jakobsson, A. Crispin, P.C.M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W.R. Salaneck, M. Berggren. **2006**. *Chem Mater.* 18:4354-4360.
- [91] Kirchmeyer, S., K. Renter. **2005**. *J Mater Chem.* 15:2077.
- [92] Xing, K.Z., M. Fahlman, X.W. Chen, O. Inganäs. W.R. Salaneck. **1997**. *Synth Met.* 89:161.
- [93] Pettersson, L.A.A., F. Carlsson, O. Inganäs, H. Arwin. **1998**. *Thin Solid Films.* 356:313-314.
- [94] Pettersson, L.A.A., T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin, O. Inganäs. **1999**. *Synth Met.* 101:198.
- [95] Ionescu-Zanetti, C., A. Mechler, S.A. Carter, R. Lal. **2004**. *Adv Mater.* 5:385.
- [96] Kemerink, M., S. Timpanaro, M.M. de Kok, E.A. Meulenkaamp, F.J. Touwslager. **2004**. *J Phys Chem B.* 108:18820.
- [97] Jonas, F., G. Heywang. **1995**. *Electrochim Acta.* 39(8/9):1345.
- [98] Greczynski, G., T. Kugler, W.R. Salaneck. **1999**. *Thin Solid Films.* 354:129.
- [99] Greczynski, G., T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W.R. Salaneck. **2001**. *J Electron Spectrosc Relat Phenom.* 121:1.
-

- [100] Kemerink, M., S. Timpanaro, M.M. de Kok, E.A. Meulenkaamp, F.J. Touwslager. **2004**. *J Phys Chem B*. 108:18820.
- [101] Timpanaro, S., M. Kemerink, F.J. Touwslager, M.M. de Kok, S. Schrader. **2004**. *Chem Phys Lett*. 394:339.
- [102] Snaith, H.J., H. Kenrick, M. Chiesa, R. H. Friend. **2004**. *Polymer*. 46:2573.
- [103] Nardes, A.M., M. Kemerink, R.A.J. Janssen, J.A.M. Bastiaansen, N.M.M. Kiggen, B.M.W. Langeveld, A. van Breemen, M.M. de Kok. **2007**. *Adv Mater*. 19:1196.
- [104] Dimitriev O.P., Y.P. Piryatinski, A.A. Pud. **2011**. *J Phys Chem B*. 115(6):1357.
- [105] Garreau, S., G. Louarn, J.P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant. **1999**. *Macromolecules*. 32(20):6807-6812.
- [106] Garreau, S., J.L. Duvail, G. Louarn. **2002**. *Synth Met*. 125:325.
- [107] François, T-V., S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, C. Chevrot **2001**. *J Mater Chem*. 11:1378-1382.
- [108] Chiu, W.W., J. Travas-Sejdic, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker. **2005**. *Synth Met*. 155(1):80-88.
- [109] Chiu, W.W., J. Travas-Sejdic, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker. **2006**. *J Raman Spectrosc*. 37(12):1354-1361.
- [110] Dkhissi, A., F. Louwet, L. Groenendaal, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J.L. Bredas,. **2002**. *Chem Phys Lett*. 359(5-6):466-472.
- [111] Kim, W.H., A.J. Mäkinen, N. Nikolov, R. Shashindhar, H. Kim, Z.H. Kafafi. **2002**. *Appl Phys Lett*. 80:3844.
- [112] Kim, W.H., G.P. Kushto, H. Kim, Z.H. Kafafi. **2003**. *J Polym Sci B: Polym Sci*. 41:2522-2528.
- [113] Ghosh, S., O. Inganäs. **2001**. *Synth Met*. 121:1321.
- [114] Lai, S.L., M.Y. Chen, M.K. Fung, C.S. Lee, S.T. Lee. **2003**. *Mater Sci Eng B*. 104:26.
- [115] Huang, J., P.F. Miller, J.C. de Mello, A.J. de Mello, D.D.C. Bradley. **2003**. *Synth Met*. 139:569.
- [116] Jönsson, S.K.M., J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, W.R. Salaneck, and M. Fahlman. **2003**. *Synth Met*. 139:1.
- [117] Nardes, A.M., A.J. Janssen, M. Kemerink. **2008**. *Adv Funct Mater*. 18:865-871.
- [118] Louwet, F., L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders. **2003**. *Mater Sci Eng B*. 135:115.
- [119] Ouyang, J., C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu, Y. Yang. **2005**. *Adv Funct Mater*. 15:203.

-
- [120] Ouyang, J., C.-W. Chu, F.-C. Chen, Q. Xu, Y. Yang. **2005**. *J Macromol Sci A*. 15:203.
- [121] Jukes, P.C., S.J. Martin, A.M. Higgins, M. Geoghegan, R.A.K. Jones, S. Langridge, A. Wehrum, S. Kirchmeyer. **2004**. *Adv Mater*. 16:807.
- [122] Huang, J., P.F. Miller, J.S. Wilson, A.J. de Mello, J.C. de Mello, D.D.C. Bradley. **2005**. *Synth Met*. 15:290.
- [123] Cruz-Cruz, I., M. Reyes-Reyes, M.A. Aguilar-Frutis, A.G. Rodriguez, R. López-Sandoval. **2010**. *Synth Met*. 160:1501-1506.
- [124] Benhu, F., M. Xiaoguang, J. Ouyang. **2008**. *Macromolecules*. 41:5971-5973.
- [125] Dkhissi, A., D. Beljonne, R. Lazzaroni, F. Louwet, B. Groenendaal. **2008**. *Theor Chem Accounts*. 119(4):305-312.
- [126] Dkhissi, A., D. Beljonne, R. Lazzaroni. **2009**. *Synth Met*. 159(5-6):546-549.
- [127] Reyes-Reyes, M., I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval. **2010**. *J Phys Chem C*. 114:20220-20224.
- [128] (a) Holbrey, J.D., W.M. Reichert, R.G. Reddy, R.D. Rogers. **2003**. *In Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects; ACS Symposium Series*. 865:124-133. (b) Ohno, H. **2005**. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-VCH.
- [129] Marcilla, R., E. Ochoteco, C. Pozo-Gonzalo, H. Grande, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes. **2005**. *Macromol Rapid Commun*. 26:1122-1126.
- [130] Antonietti, M., D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou. **2004**. *Angew Chem, Int Ed*. 43:4988.
- [131] Döbbelin, M., R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P.M. Carrasco, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes. **2007**. *Chem Mater*. 19:2147-2149.
- [132] Lee S., K.K. Lee. **2010**. *Functionalized and Sensing Material*. 93-94:501-504.
- [133] Xia, Y., H. Zhang, J. Ouyang. **2010**. *J Mater Chem*. 20:9740-9747.
- [134] Xia, Y., J. Ouyang. **2010**. *Appl Mater Interfaces*. 2(2):474-483.
- [135] Fesser, K., A.R. Bishop, D.K. Campbell. **1983**. *Phys Rev B*. 27:4804-4825.
- [136] Bredas, Y.L., G.B. Street. **1985**. *Acc Chem Res*. 18:309-315.
- [137] Havinga, E.E., C.M.J. Mutsaers, L.W. Jenneskens. **1996**. *Chem Mater*. 8:769-776.
- [138] Hwang, J., D.B. Tanner, I. Schwendeman, J.R. Reynolds. **2003**. *Phys Rev B*. 67:115205.
- [139] Schaarschmidt, A., A.F. Abdiazis, A. Aby, A.S. Helmy. **2009**. *J Phys Chem B*. 113:9352-9355.
- [140] Tan, L., Y.P. Kong, S.W. Pang. **2004**. *Plasticizer-assisted polymer imprint and transfer; SPIE Proceedings Paper*. 5374:1017-1022.
-

- [141] Kok, M.M., M. Buechel, S.I.E. Vulto, P. van de Weijer, E.A. Meulenkaamp, S.H.P.M. de Winter, A.J.G. Mank, H.J.M. Vorstenbosch, C.H.L. Weijtens, V. de Elsbergen. **2004**. *Phys Stat Sol.* 201(6):1342-1359.