



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Síntesis y Caracterización de
Polialquilendioxitiofenos por el Método de
Oxidación Química.**

Tesis que presenta

Francisco José González González

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Síntesis y Caracterización de Polialquilendioxitiofenos por el Método de Oxidación Química***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Francisco José González González** y aprobada el **veintitrés de septiembre del dos mil quince** 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. Román López Sandoval
Codirector de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Codirectora de la tesis

Dr. José Luis Rodríguez López
Miembro del Comité Tutorial

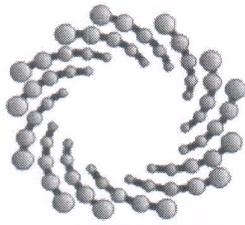
Dr. Marco Tulio Gallo Estrada
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de ELORO de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 559770 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

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 013 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 23 días del mes de septiembre del año 2015, 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 Rodríguez López	Presidente	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Secretario	IPICYT
Dr. José Antonio Ávila Niño	Sinodal externo	ITSLP

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Francisco José González González

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y Caracterización de Polialquilendioxitiofenos por el Método de Oxidación Química

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Román López Sandoval
Dra. Marisol Reyes Reyes (UASLP)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 19:30 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 23 días del mes de septiembre de 2015.


Mtra. Ivonne Lizette Cuéllas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos y Dedicatorias

Al IPICYT, a la División de Materiales Avanzados y al Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por su infraestructura e instalaciones que me permitieron realizar mi trabajo de tesis. Asimismo, agradecer a todos los profesores involucrados en mi formación.

A CONACYT por la Beca Nacional y Mixta proporcionada Registro 297710. Al apoyo económico por medio del Comité de Becas y el proporcionado de la convocatoria de emprendimiento IDI4BIZ 2014 de este Instituto.

Al Dr. Román López Sandoval, por su retroalimentación, conocimientos brindados y soporte en todas mis ideas y propuestas para que fuera posible terminar mi proyecto de tesis de la mejor manera posible.

A los miembros de mi Comité Tutoral, al Dr. Jose Luis Rodríguez López y al Dr. Marco Tulio Gallo Estrada, por su atención, disponibilidad, retroalimentación y apoyo que me brindaron.

A los Técnicos Académicos del Instituto, principalmente a la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto de esta división; a la M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez de la División de Ciencias Ambientales y al M. en C. Crescencio Hernández Rosales y Jesús Torres Mireles de la División de Matemáticas Aplicadas por su invaluable apoyo en las distintas caracterizaciones realizadas.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Al Dr. Mario Hoyos Núñez y al Grupo de Química Física de Materiales Poliméricos Heterogéneos (HEMPOL) por las facilidades brindadas para realizar una estancia en dicha institución.

A mis compañeros y amigos, tanto del IPICYT como de otros lugares de la ciudad y del mundo, por su amistad y conocimientos.

A toda mi familia, en especial a mis papas, Francisco José González Flores y Ma. Cristina González Amaro para al menos tratar de alcanzarlos en su nivel académico y seguir trabajando duro para ser cada día mejor persona.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias y Agradecimientos	v
Contenido	vi
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	viii
Resumen	xi
Abstract	xii
CAPITULO1: INTRODUCCIÓN	
1.1 Generalidades de los Polímeros	1
1.2 Los Polímeros Conductores	5
1.3 Mecanismo de conducción en polímeros conjugados	12
1.4 Aplicaciones	16
1.5 Objetivos de la tesis	20
CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Polimerización in-situ de PEDOT (PEDOT:Tosilato)	22
2.2 Síntesis de PEDOT:PSS	26
2.3 Derivados de PoliProDOT	29
2.4 Técnicas de Caracterización utilizadas	34
CAPITULO 3: PEDOT:Tosilato	
3.1 Resultados y Análisis	45
CAPITULO 4: PEDOT:PSS	
4.1 Resultados y Análisis	65
CAPITULO 5: DERIVADOS DE POLIPRODOT	
5.1 Resultados y Análisis	82
CAPITULO 6: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	89
ANEXOS	100

Lista de tablas

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la polimerización “in-situ” de PEDOT	24
Tabla 2.2 Descripción de los parámetros experimentales de PEDOT:Tosilato.	25
Tabla 2.3 Reactivos químicos utilizados en la síntesis de PEDOT:PSS	26
Tabla 2.4 Descripción de las muestras y condiciones experimentales para la síntesis de PEDOT:PSS	29
Tabla 2.5 Reactivos químicos utilizados en la síntesis de DibutilProDOT, DihexilProDOT	30
Tabla 2.6 Volúmenes relativos de los átomos de los 3 primeros periodos de la tabla periódica	39
Tabla 3.1 Atribución de los modos vibracionales en función de las bandas Raman obtenidas para el PEDOT:Tos	51
Tabla 3.2 Ancho de altura media medido de las películas de PEDOT:Tosilato	53
Tabla 3.3 Atribución de los modos vibracionales del espectro infrarrojo de EDOT y comparación con los atribuidos del espectro Raman.	54
Tabla 3.4 Atribución de los modos vibracionales en función de los picos obtenidos del espectro infrarrojo ATR obtenidos para el PEDOT:Tos	55
Tabla 3.5 Conductividad, Transresistencia y espesor para las películas de PEDOT:Tosilato	61
Tabla 3.6 Cantidad de moles y peso iniciales en las películas de PEDOT:Tosilato	63
Tabla 4.1 Porcentaje de conversión de las muestras de PEDOT:PSS	66
Tabla 4.2 Identificación de las bandas atribuidas a los modos vibracionales del PEDOT:PSS	71
Tabla 4.3 Identificación de los modos vibracionales característicos del espectro infrarrojo del PEDOT:PSS	73
Tabla 4.4 Conductividades, transresistencia y espesor de las películas de PEDOT:PSS	77

Lista de figuras

Figura 1.1 Diagrama de la estructura molecular de algunos de los más importantes polímeros conductores	7
Figura 1.2 Diagrama de la molécula de 3,4-etilendioxitiofeno EDOT y poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT	10
Figura 1.3 Representación esquemática de las moléculas del complejo PEDOT:Tosilato (PEDOT:Tos) y de PEDOT:PSS	10
Figura 1.4 Esquema de las moléculas más pequeñas de 3,4-alquiléndioxitiofenos.	12
Figura 1.5 Conductividades eléctricas de distintos tipos de materiales (adaptada de ref.)	13
Figura 1.6 Representación gráfica del fenómeno de doping en la molécula de PEDOT (izquierda) y representación en la estructura de bandas (derecha). Figura adaptada de Referencia 51.	16
Figura 2.1 Mecanismo de reacción propuesto para la polimerización in-situ de PEDOT:Tosilato (Imagen adaptada de 49)	23
Figura 2.2 Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de PEDOT:PSS utilizando persulfato de sodio como agente oxidante	28
Figura 2.3 Estructura molecular de ProDOT y sus derivados DibutilProDOT y DihexilProDOT	30
Figura 2.4 Esquema de reacción síntesis de dibutilProDOT	32
Figura 2.5 Esquema de reacción de síntesis de DihexilProDOT	33
Figura 3.1 Difractograma experimental de las películas de PEDOT:Tos con la presencia de impurezas (izquierda) y carta cristalográfica de iron bis(toluen-p-sulfonate) hexahydrate	45
Figura 3.2 Difractograma experimental del sistema PEDOT:Tos sin la presencia de impurezas (izquierda). Difractograma experimental del sustrato de vidrio (derecha).	46
Figura 3.3 Estructura cristalina propuesta para el sistema PEDOT:Tos. Imagen adaptada de referencias 33 y 55.	47
Figura 3.4 Difractograma experimental de PEDOT:Tosilato 1:25 en forma	48

de película sobre sustrato de vidrio (A), y polvo de PEDOT:Tos 1:40 (B), 1:25 s/imidazol (C), 1:25 (D) y 1:10 (E).	
Figura 3.5 Micrográficas ópticas de las películas de PEDOT:Tos con la presencia sales de hierro (a) y sin la presencia de sales de hierro (b)	49
Figura 3.6 Micrográficas ópticas utilizando aumento de 20X de las películas de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de reactantes.	50
Figura 3.7 Espectro Raman del sistema PEDOT:Tos 1:25	51
Figura 3.8 Espectro Raman de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de oxidante.	53
Figura 3.9 Espectro Raman (izquierda) e infrarrojo (derecha) del monómero EDOT.	54
Figura 3.10 Espectros F-TIR ATR de EDOT (izquierda) y PEDOT:Tosilato (derecha)	55
Figura 3.11 Espectro F-TIR de las películas de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de agente oxidante.	56
Figura 3.12 Espectro UV-Vis de Absorbancia (izquierda) y Transmitancia (derecha) para las películas de PEDOT:Tos	57
Figura 3.13 Espectro de % de Transmitancia (A), % de Reflectancia (B) y Absorbancia (C) para PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones	58
Figura 3.14 Curva de TGA y derivada de la pérdida de peso para PEDOT:Tosilato.	60
Figura 3.15 Gráfico de la conductividad eléctrica obtenida por el método de Van der Pauw para PEDOT:Tosilato	61
Figura 3.16 Comparativo de la aproximación teórica de la conductividad para PEDOT:Tosilato.	62
Figura 3.17 Gráfico de conductividad en función de la frecuencia (arriba) y gráfico de Nyquist para el sistema PEDOT:Tosilato	64
Figura 4.1 Mediciones de pH de la síntesis de PEDOT:PSS a partir de distintas condiciones experimentales.	65
Figura 4.2 Concentración del monómero EDOT en función del tiempo para la reacción de síntesis de PEDOT:PSS	67
Figura 4.3 Difractograma experimental de PEDOT:PSS	68

Figura 4.4 Micrograffías de microscopía óptica del PEDOT:PSS sintetizado (A) y del producto CLEVIOS P (B)	69
Figura 4.5 Micrograffías ópticas de las distintas muestras de PEDOT:PSS	70
Figura 4.6 Espectro Raman del PEDOT:PSS sintetizado (A) y del producto comercial CLEVIOS P (B)	71
Figura 4.7 Espectro Raman de películas de PEDOT:PSS	73
Figura 4.8 Espectro infrarrojo de PEDOT:PSS (A) y comparativo con la referencia CLEVIOS P (B)	73
Figura 4.9 Espectro infrarrojo de las muestras de PEDOT:PSS	74
Figura 4.10 Espectro de Transmitancia y absorbancia normalizada para PEDOT:PSS	75
Figura 4.11 Espectros de % de Absorbancia, Transmitancia y Reflectancia para PEDOT:PSS (a) y PEDOT:PSS H ₂ SO ₄ (b)	76
Figura 4.12 Gráfico de frecuencia vs conductividad de muestras de PEDOT:PSS	78
Figura 4.13 Gráficos de Nyquist para PEDOT:PSS y películas depositadas sobre papel y su atribución a sus correspondientes circuitos eléctricos equivalentes.	79
Figura 4.14 Curva de TGA para PEDOT:PSS	81
Figura 5.1 Espectros de ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de dibutilProDOT	83
Figura 5.2 Espectros de ¹ H-RMN de dihexilProDOT	84
Figura 5.3 Espectro ¹ H-RMN de PolidibutilProDOT:Tosilato	85
Figura 5.4 Espectro ¹ H-RMN de PolihexilProDOT:Tosilato	85
Figura 5.5 Espectros ¹ H-RMN de PolibutilProDOT:Triflato y PolidihexilProDOT:Triflato	86
Figura 5.6 Gráficos de Conductividad vs Frecuencia y diagrama de Nyquist para PolidibutilProDOT:Tosilato, PolidihexilProDOT:Tosilato y PEDOT:PSS.	88

Resumen

Síntesis y Caracterización de Polialquilendioxitiofenos por el Método de Oxidación Química.

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de algunos politiofenos conductores, específicamente los que presentan sustituyentes dialcoxi en su estructura denominados como polialquilendioxitiofenos, obteniendo el compuesto Poli(3,4-etilendioxitiofeno) conocido como PEDOT y el Poli(3,4-propilendioxitiofeno) conocido como PProDOT o PoliProDOT.

El primero de éstos, poli(3,4-etilendioxitiofeno), es actualmente uno de los más importantes polímeros conductores, ya que presenta una considerable conductividad eléctrica, alta transparencia en el espectro visible y estabilidad en su estado oxidado. En este trabajo se realizó la polimerización de PEDOT por medio de dos metodologías. La primera utilizando una sal orgánica conocida como tosilato de hierro que actuará como oxidante y contra ion, obteniendo el producto depositado sobre un sustrato de vidrio denominado como PEDOT:Tosilato o PEDOT:Tos. La segunda metodología consiste en obtener PEDOT en una polidispersión acuosa en ácido Poliestireno sulfónico (PSS) denominada como PEDOT:PSS. Ambos productos fueron caracterizados para identificar sus propiedades estructurales, ópticas y térmicas utilizando espectroscopia Raman, FTIR-ATR, UV-Vis, Difracción de Rayos X, microscopía óptica, análisis termogravimétrico y la medición de su conductividad mediante Van der Pauw y espectroscopia de impedancia.

El estudio de la molécula de PEDOT ha resultado de gran relevancia durante los últimos años, sin embargo, existen otras moléculas de polialquilendioxitiofenos muy interesantes como el PoliProDOT. Se realizó la síntesis de monómeros modificados de ProDOT añadiendo cadenas alifáticas simétricas de dibutilo y dihexilo en su estructura, esto con el objetivo de obtener derivados de PoliProDOT que fueran solubles en solventes orgánicos. Se realizó la caracterización estructural de éstas moléculas utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la medición de sus propiedades eléctricas mediante espectroscopia de impedancia.

Palabras Clave: Polímeros Conductores, PEDOT:Tosilato, PEDOT:PSS, PolidibutilProDOT, PolidihexilProDOT.

Abstract

Synthesis and Characterization of Polyalkylenedioxythiophenes by Chemical Oxidative Method.

In this work we developed the synthesis and characterization of some of the most important conducting polythiophenes, specifically those which present dialcoxy substituents denoted as polyalkylenedioxythiophenes, obtaining the product Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) known as PEDOT and Poly(3,4-propylenedioxythiophene) known as PProDOT or PolyProDOT.

The first one, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) or PEDOT, is one of the most important conducting polymers, as it presents a moderate electric conductivity, high transparency in the visible spectra and stability on its oxidized state. In this work we realized the polymerization reaction of PEDOT through two paths. The first one was performed using an organic salt known as iron tosylate which acts as oxidizing agent and counter ion, obtaining a product deposited over a glass substrate denoted as PEDOT:Tosylate or PEDOT:Tos. The second methodology consist in obtaining PEDOT in an aqueous polydispersion in polystyrene sulfonic acid (PSS) denoted as PEDOT:PSS. Both final products were characterized in order to obtain its structural, optical and thermal properties by using Raman, FTIR-ATR and UV-Vis spectroscopies, XRD, optical microscopy and termogravimetric analysis. Electrical properties of both samples were measured with Van der Pauw method and impedance spectroscopy.

The study of PEDOT molecule has been of great relevance over the last years, however, there are other molecules of polyalkylenedioxythiophenes such as PoliProDOT which also present interesting properties. We realized the synthesis of modified ProDOT monomers, by adding symmetric aliphatic carbon chains of dibutyl and dihexyl on the molecule. The objective of this modification over the monomers was to obtain PolyProDOT derivatives which could be soluble in organic solvents. We realized the structural and electrical characterization of these molecules by using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and impedance spectroscopy.

Keywords: Conducting Polymers, PEDOT:Tosylate, PEDOT:PSS, PolydibutylProDOT, PolydihexylProDOT.

CAPITULO1: INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades de los Polímeros

El estudio de los materiales ha sido un área de interés desde el principio de la humanidad, tanto así, que en la época antigua los periodos cronológicos fueron divididos en edades de acuerdo a los distintos materiales que se trabajaban (edad de piedra, bronce por ejemplo). En la actualidad se podría denominar como la “edad de los plásticos” debido a la importancia de este tipo de materiales para la producción en diversas industrias de manufactura, por consecuencia existe la búsqueda constante de nuevos materiales poliméricos que puedan satisfacer las necesidades de la humanidad.¹

Como introducción, se debe entender el concepto de lo que es un polímero; existen muchas definiciones en distintas bibliografías y en la red, sin embargo, para el área de Ingeniería de Materiales quizá convenga hacer una definición breve y concisa. En donde se considera una de las más adecuadas la definición de la IUPAC.²

“Un polímero se puede definir como una estructura macroscópica y macromolecular, compuesta de varias unidades estructurales orgánicas conocidas como monómeros que se repiten siguiendo una secuencia a lo largo de la cadena.”

En esta definición no se especifica el tamaño de la cadena, es por eso que conviene también añadir el término oligómero el cual consiste en la unión de moléculas de pequeño tamaño como los dímeros, trímeros, tetrameros, etcétera. En lo que corresponde al contexto histórico, los polímeros naturales han sido utilizados desde hace siglos, ejemplos de éstos pueden ser el algodón, la madera u otros compuestos. En las culturas prehispánicas como la Olmecas, cuyo nombre curiosamente significa “habitantes del país del hule”, ya utilizaban estos polímeros naturales en forma de resina lechosa, como adhesivo, impermeabilizante y combustible.³ Traslándonos a la Edad Moderna, antecedentes de los polímeros sintéticos datan del año de 1839. Charles Goodyear, en Estados Unidos y Macintosh y Hancock en Inglaterra obtuvieron la vulcanización del hule, y posteriormente, a principios del siglo XX, en 1907, Leo Baekeland creó la baquelita, el primer plástico termoestable, que puede ser fundido y moldeado. A partir de ese entonces, comenzó el desarrollo de los polímeros sintéticos, lo que convierte a la ciencia de los polímeros es una disciplina relativamente nueva y multidisciplinaria. Entre las ramas más importantes del conocimiento se

encuentran involucradas: La Química Orgánica, Fisicoquímica, Física del estado sólido, Química Analítica, y diversas ramas de la ingeniería como la Ingeniería Química, de Materiales, Mecánica y Eléctrica entre otras. Esto ha convertido que la ciencia de polímeros involucre a los expertos de dichas áreas para el desarrollo de este tipo de materiales. Actualmente, los polímeros son producidos en escala industrial, debido a que en muchos casos la producción y procesamiento de este tipo de materiales resulta más simple y económico que los productos naturales. Por ejemplo, en el año 2012, la producción de resinas en el país fue de más de tres millones de toneladas.³

Existen distintas formas de clasificar a los polímeros, estos pueden ser por su origen, por su estructura molecular, por su estereoquímica, por su comportamiento térmico, por su mecanismo de formación o por sus aplicaciones.⁴ Algunas de las principales clasificaciones es muestran a continuación:

Clasificación de los polímeros según su origen

- **Biopolímeros:** Abarca todos las macromoléculas naturales como las proteínas, polipéptidos, polisacáridos, polinucleótidos y el caucho natural entre otros.
- **Polímeros sintéticos:** La mayoría de los polímeros que son sintetizados a escala industrial.
- **Polímeros inorgánicos:** Los polímeros que no contienen como unidades monoméricas principales átomos de carbono, como por ejemplo los siloxanos.

Clasificación de los polímeros según la composición monomérica

- **Homopolímeros:** Consisten en estructuras que solo contienen la unidad repetitiva del monómero (AAAAAAAAAA).
- **Copolímeros:** Consisten en dos estructuras constitucionales (A y B). Estas pueden ser ordenados de forma aleatoria, alternada (ABABABABA), acomodados en forma de bloque (AAAAABBBBBB).

Clasificación de los Polímeros por su estructura de cadena

- **Linear:** Consiste en una estructura que solo consiste en una cadena lineal de unidades repetitivas de monómeros.
- **Enramada:** Un polímero que consiste en una cadena principal y adicionalmente puede presentar cadenas laterales en su estructura.

- **Cross-linked:** Estructura de un polímero que presenta interconexiones entre sus cadenas, si este presenta muchas conexiones, es también denominado polímero en red o Network Polymer.

Clasificación de acuerdo a su disposición estructural

- **Isotáctico:** Cuando los sustituyentes se encuentran del mismo lado de la cadena
- **Sindiotáctico:** Cuando los sustituyentes se encuentran alternados de un lado y otro de la cadena.
- **Atáctico:** Cuando los grupos se encuentran localizados aleatoriamente en la cadena polimérica.

Clasificación de los polímeros por sus principales aplicaciones

- **Plásticos:** compuestos que se funden a temperatura ambiente y se pueden moldear. Actualmente son muy utilizados para distintas aplicaciones como envasados y empaquetamiento, ejemplos de este tipo de polímeros puede ser el poliestireno, polietileno y policarbonato.
- **Fibras sintéticas:** Fibras que se pueden aplicar para distintas aplicaciones en la industria textil, neumática o entre otras; el ejemplo de estas puede ser el nylon y otras fibras.
- **Elastómeros:** Son compuestos que presentan propiedades mecánicas muy interesantes ya que pueden sufrir grandes deformaciones y posteriormente pueden volver a presentar su forma original, estos son aplicados principalmente en la industria neumática y productos que deban presentar una gran elasticidad. Ejemplos de estos polímeros pueden ser el caucho y el neopreno.
- **Adhesivos:** Sustancias que permiten la adherencia entre dos materiales, el conjunto de interacciones que permiten esa interfase es conocida como adhesión. Un ejemplo es el poliacetato de polivinilo.
- **Recubrimientos:** Consiste en un material que cuando se deposita una delgada capa sobre otro por lo general denominado sustrato, mejora sustancialmente alguna propiedad.

El proceso de producción de los polímeros, de una forma general, se puede dividir en tres etapas: Polimerización, Aditivación (formulación) y Procesado.⁵ La

polimerización es el proceso base, que consiste en la reacción química por medio de la cual las moléculas de monómeros se unen y se transforman en el polímero. De este tipo de reacciones existen dos grandes clasificaciones, que son la polimerización por adición y la polimerización por condensación.

En la polimerización por adición las cadenas de monómeros se unen sin la pérdida de pequeñas moléculas a diferencia de la polimerización por condensación, donde generalmente se presentan productos secundarios como el agua. Una vez que se lleva a cabo la polimerización del monómero, continúa el proceso de aditivación, que si bien no es esencial, en algunos casos es muy importante, ya que es posible alterar y mejorar las propiedades de un polímero, sobretodo, en el caso de las mezclas poliméricas.

Finalmente, el procesado es donde se le da un tratamiento, variando distintas condiciones como la temperatura, tiempo, adición de otros agentes para tener el producto final en distintas formas que consiste en un producto terminado o casi terminado.

Un aspecto fundamental que predice muchas de las propiedades macroscópicas que tendrán los polímeros es la longitud de la cadena. El cual está directamente relacionado con el peso molecular de dichas cadenas. Un aspecto importante a considerar es que el peso molecular de un polímero difiere al de una molécula pequeña. En el caso de los polímeros es muy complicado que el tamaño de las cadenas sea el mismo. Por lo tanto, el término empleado para designar el peso molecular de los polímeros consiste en una distribución de pesos moleculares, lo cual es distinto al peso molecular promedio ya que se trata de una distribución y no una media aritmética. Los dos parámetros más utilizados son el peso molecular promedio en número M_n , y el peso molecular promedio en peso M_w definidos de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1.1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (1.2)$$

Donde M_x es el peso molecular de la molécula que corresponde a un grado de polimerización x , N_x es el número total de moléculas de esa longitud, estas expresiones dependen de la técnica de análisis utilizada.⁶

Actualmente, el desarrollo de nuevos polímeros que satisfagan las necesidades humanas y el desarrollo de nuevas tecnologías son de gran interés para la sociedad científica actual. El estudio y las aplicaciones de estos, están regidas por las propiedades físicas de este tipo de materiales, principalmente, de sus

propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas. Los polímeros en general presentan propiedades mecánicas que son dependientes de múltiples factores, como el grado de cristalinidad u orden atómico entre las cadenas, el peso molecular y la temperatura, lo que da las distintas características y propiedades de este tipo de polímeros. Las propiedades ópticas de estos materiales pueden variar, ya que algunos de estos polímeros pueden ser tanto opacos como transparentes dependiendo de sus principales usos. En general, los polímeros son considerados como materiales eléctricamente aislantes, es por eso que son ampliamente utilizados en la industria, por ejemplo para la fabricación de envolturas de los cables eléctricos, no obstante, a finales de los años setentas comenzó el desarrollo de los polímeros conductores que es el objeto de estudio de éste trabajo.

1.2 Los Polímeros Conductores

Los Polímeros Conductores fueron descubiertos en el año de 1977 por los científicos Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid y Hideki Shirakawa, esto debido a que los tres colaboraron para lograr la síntesis del poliacetileno dopado.^{7,8} Esto lo llevaron a cabo, realizando primero la síntesis del poliacetileno, seguido de una oxidación o dopaje con yodo, por medio del cual, la conductividad de éste compuesto se vio incrementada drásticamente. Este gran hallazgo los hizo acreedores al premio Nobel de Química en el año 2000 por el “Descubrimiento y desarrollo de los Polímeros Conductores”.⁹

Es importante resaltar, que durante este trabajo en general el término de polímeros conductores es referido a los denominados como “Polímeros Intrínsecamente Conductores” conocidos por sus siglas en inglés como ICPs. Existen otros tipos de polímeros que son los extrínsecamente conductores, estos últimos por lo general, consisten en estructuras o fibras aislantes, sin embargo, se les añaden ciertas partículas, como grafito o partículas metálicas lo que les proporciona el fenómeno de la conductividad eléctrica. Algunos ejemplos pueden ser compuestos como el policarbonato o fibras de nylon con la adición de algunas partículas.^{10,11}

Por otro lado, los polímeros intrínsecamente conductores como su nombre lo indica, son estructuras poliméricas que por sí mismas presentan este fenómeno, y esto, es debido principalmente a su estructura química por lo que también son conocidos como polímeros conjugados. El mecanismo que origina las propiedades conductoras de estos materiales se explicará más adelante.

A partir de la síntesis del poliacetileno dopado, comenzó el desarrollo de esta clase de polímeros donde la búsqueda de una mayor conductividad eléctrica ha

sido el objetivo de muchos grupos de investigación hasta la actualidad. La conductividad eléctrica está definida matemáticamente como la relación entre el inverso de la resistencia, en Ω^{-1} o Siemens (S) y su espesor, generalmente expresada en S/cm o S/m. La conductividad más alta obtenida del poliacetileno dopado esta reportada en 10^5 S/cm.¹² Desafortunadamente, a pesar de la gran conductividad alcanzada, el poliacetileno dopado presenta la desventaja de una degradación y pérdida de la conductividad de una forma muy acelerada en condiciones ambientales por efecto de oxidación y la humedad.¹³ Sin embargo, esto no detuvo el desarrollo científico, ya que existe la búsqueda constante de un polímero conductor que presente todas las características necesarias para su aplicación práctica. Esto significa que la molécula presente una alta conductividad, que sea estable en condiciones ambientales sin perder sus propiedades eléctricas y que además sea fácilmente procesable, lo cual va en estos casos muy de la mano con su solubilidad. Actualmente algunos de los más importantes candidatos son el polipirrol, la polianilina, y los politiofenos. La estructura química de estos compuestos se muestra en la Figura 1.1.

Polipirrol (PPY): El polipirrol es un compuesto orgánico obtenido por la polimerización del pirrol, el cual es una molécula heteroatómica conjugada que contiene cuatro átomos de carbono y uno de nitrógeno, este compuesto presenta un color amarillo que posteriormente se transforma en color oscuro por la oxidación con el aire, actualmente es utilizado para la fabricación de capacitores o condensadores y otras aplicaciones electrónicas¹⁴.

Polianilina (PANI): Compuesto sintetizado desde hace más de 150 años, sin embargo, en las últimas décadas ha captado la atención como otro de los más importantes polímeros conductores. Este compuesto es polimerizado a partir de su monómero la anilina, misma que puede presentar distintas coloraciones de acuerdo a su estado de oxidación. Se han reportado conductividades de este compuesto del orden de 10^2 S/cm y actualmente la mayor aplicación comercial de estos compuestos son circuitos impresos, recubrimientos antiestáticos e inhibidores de corrosión^{15,16}.

Politiofenos (PTs): Compuestos consistentes en cadenas poliméricas de un anillo conjugado heterocíclico de cuatros átomos de carbono y uno de azufre. Actualmente presentan múltiples potenciales aplicaciones en transistores, dispositivos electroluminiscentes, celdas solares, baterías, diodos y sensores.¹⁷ A esta familia de compuestos pertenecen los polímeros de estudio de este trabajo.

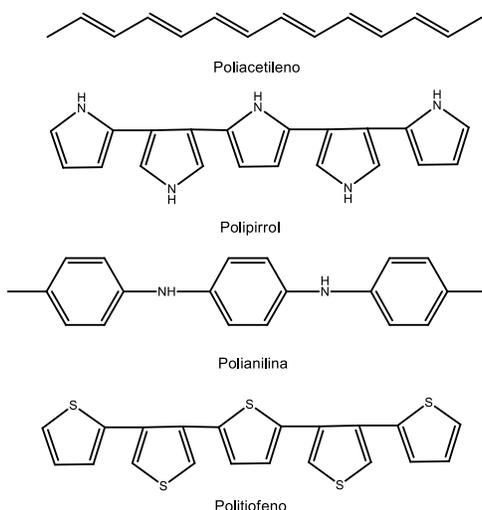


Figura 1.1 Diagrama de la estructura molecular de algunos de los más importantes polímeros conductores

Poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT

Al realizar la polimerización de EDOT, inicialmente con cloruro férrico, se obtuvo un compuesto con una alta conductividad y estabilidad en el estado dopado; el Poli(3,4-etilendioxitiofeno), generalmente conocido como PDOT ó PEDOT. Esto produjo en el año de 1988 una patente de su síntesis y aplicación en capacitores.^{18,19} A pesar del éxito obtenido con las propiedades obtenidas de PEDOT, este compuesto seguía presentando la desventaja de su insolubilidad. Para solucionar dicha problemática, en ese mismo año 1988, se desarrolló la técnica conocida como polimerización “in-situ”, utilizando como agente oxidante un compuesto conocido como paratoluensulfonato de hierro o tosilato de hierro,²⁰ además de que también fue desarrollada y patentada la técnica de polimerización electroquímica.²¹ Estas técnicas, las cuales serán descritas brevemente más adelante, permitían obtener películas delgadas del polímero sobre un sustrato. Sin embargo, con el objetivo de lograr la síntesis de polímero conductor realmente soluble y procesable, el desarrollo tecnológico continuó, gracias a una colaboración con la compañía Agfa-Gevaert, la cual buscaba un recubrimiento antiestático para las películas fotográficas. Por medio del acuerdo de los laboratorios de BAYER y Agfa Gevaert en Leverkusen obtuvieron el complejo conocido como PEDOT:PSS.²² Este sistema consiste en un polielectrolito complejo donde PEDOT se encuentra inmerso en una matriz de ácido poliestireno sulfónico (PSS), lo que origina una polidispersión conductora soluble en agua. Actualmente, el PEDOT:PSS ha sido motivo de una creciente investigación, ya sea en la mejora de sus propiedades eléctricas, así como en el desarrollo de

aplicaciones, las cuales, algunas ya existen en el mercado y otras son muy prometedoras.

Métodos de síntesis de PEDOT

La síntesis del monómero 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), se lleva a cabo a escala industrial a partir del ácido tiodiglicólico, para formar la molécula conocida como 3,4-etilendioxitiofeno-ácido-2,3-dicarboxílico. Este método, reportado por Gogte²³, consiste en la descarboxilación de esta molécula utilizando una sal de cobre como catalizador. El producto final consiste en un aceite transparente ligeramente amarillo. Existen distintas metodologías que han sido desarrolladas para la polimerización de EDOT estas se pueden clasificar de acuerdo a la literatura en tres grandes grupos²⁴: el método organometálico, el electroquímico, y el método de oxidación química.

- **Método Organometálico:** Este método está basado la síntesis de PEDOT utilizando catalizadores y derivados organometálicos.²⁵ Consiste de una forma general en la deshalogenación del 2,5-dicloro EDOT por medio de una molécula compleja de Niquel conocida como Ni(COD)2/bipy/COD (COD es 1,5-ciclooctadieno y bipy es 2,2'-bipiridina). Se han utilizado también otros derivados halogenados como el 2,5-dibromo EDOT resultando productos que presentan inconvenientes impurezas de halógenos como productos secundarios. Este método además de la presencia de impurezas, tiene la desventaja de bajo rendimiento y poca solubilidad. A pesar de ello, ha sido muy útil para determinar las propiedades espectroscópicas del PEDOT neutro.
- **Método Electroquímico:** Otro método que es muy utilizado es el método de deposición electroquímica en cual se deposita una película de PEDOT oxidado en uno de los electrodos. Este método tiene la ventaja de cortos tiempos de polimerización y una cantidad menor del monómero a utilizar.^{26,27} El polímero es depositado en sustratos metálicos o ITO (óxido de indio-estaño) utilizando agua o acetonitrilo como solventes. Esta técnica de polimerización presenta dos modalidades, ya sea sobre corriente constante (galvanostato) o a voltaje constante (potenciostato).
- **Método de Oxidación Química:** Consiste en polimerizar el 3,4-etiléndioxitiofeno por medio de una reacción de oxidación-reducción, también es conocido como polimerización *Redox*. Este método tiene la ventaja de que es más simple y presenta una mayor facilidad de escalamiento que los otros métodos. Los agentes oxidantes más utilizados son sales férricas como el cloruro férrico FeCl₃,²⁸ el paratoluensulfonato de hierro Fe(Tos)²⁹⁻³⁴ y

persulfatos como el de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).^{35,36} El uso del cloruro férrico FeCl_3 presenta desventaja de una baja solubilidad así como la generación de residuos ácidos corrosivos como el ácido clorhídrico HCl que daña considerablemente la estructura del PEDOT, por lo que este agente oxidante no es generalmente utilizado en aplicaciones prácticas. El para-toluensulfonato de hierro o tosilato de hierro es uno de los oxidantes más utilizados siendo éste método conocido comúnmente como la polimerización “in-situ” del PEDOT, debido a que la polimerización se lleva a cabo en el mismo sustrato. Actualmente uno de los métodos de polimerización más importantes, debido a que se produce incluso a escala industrial. Consiste en la polimerización del EDOT por medio de sales de persulfatos, esta reacción se lleva a cabo en solución acuosa en presencia de ácido poliestiréno sulfónico (PSS) un polielectrolito conocido como PEDOT:PSS. Este proceso es conocido como proceso BAYTRON P y el producto final actualmente es comercializado y conocido con diversos nombres como CLEVIOS P® y ORGACON®.

Existen además, otros métodos, por ejemplo, la polimerización en fase vapor. La cual consiste en un sustrato sólido que primero es recubierta con una sal de hierro y posteriormente es expuesta a una atmosfera de monómero EDOT. Éste método tiene la ventaja de que se obtienen películas de PEDOT con un mayor grado de cristalinidad que los demás métodos.^{37,38} Una variante de éste método consiste en la preparación de películas delgadas de PEDOT utilizando CVD, en este caso las películas son depositadas en una cámara de vacío y el oxidante, el cloruro férrico FeCl_3 , es sublimado y añadido, este método presume espesores más delgados que la polimerización en fase vapor, sin embargo, éste requiere condiciones de vacío lo que aumenta mucho el costo de fabricación y dificulta su escalamiento.³⁹ Finalmente, otros ejemplos interesantes de síntesis pueden ser los métodos denominados “verdes”. Recientemente se han utilizado catalizadores enzimáticos resultando en mejores características como una alta selectividad, reutilización del catalizador y biocompatibilidad, utilizando peróxido de hidrógeno H_2O_2 como oxidante.⁴⁰

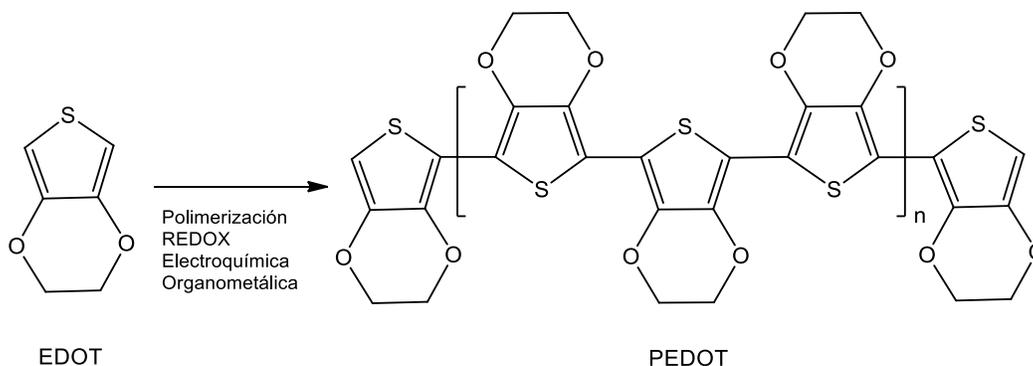


Figura 1.2 Diagrama de la molécula de 3,4-etilendioxitiofeno EDOT y poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT

Durante éste trabajo, debido a que es una técnica más simple y escalable, se llevará a cabo la polimerización por oxidación química o Redox. Mediante éste método, generalmente se obtiene PEDOT en estado oxidado, que es en el cual la molécula se encuentra más estable. Al realizar la polimerización “in-situ” con tosilato de hierro, el mismo agente oxidante es el que lleva a cabo la polimerización, el dopaje, y el balance de carga. (Mayores detalles del mecanismo de conductividad en este tipo de polímeros conjugados se mostrará en la sección siguiente). A diferencia de la síntesis de PEDOT:PSS, el persulfato únicamente genera la función de oxidante-dopante y posteriormente el PSS actúa como contraion y matriz polimérica que envuelve a PEDOT. Las estructuras moleculares de PEDOT:PSS y PEDOT:Tosilato se muestran en la Figura 1.3 ejemplificando la diferencia a nivel molecular de los dos sistemas conductores que se realizaron en este trabajo.

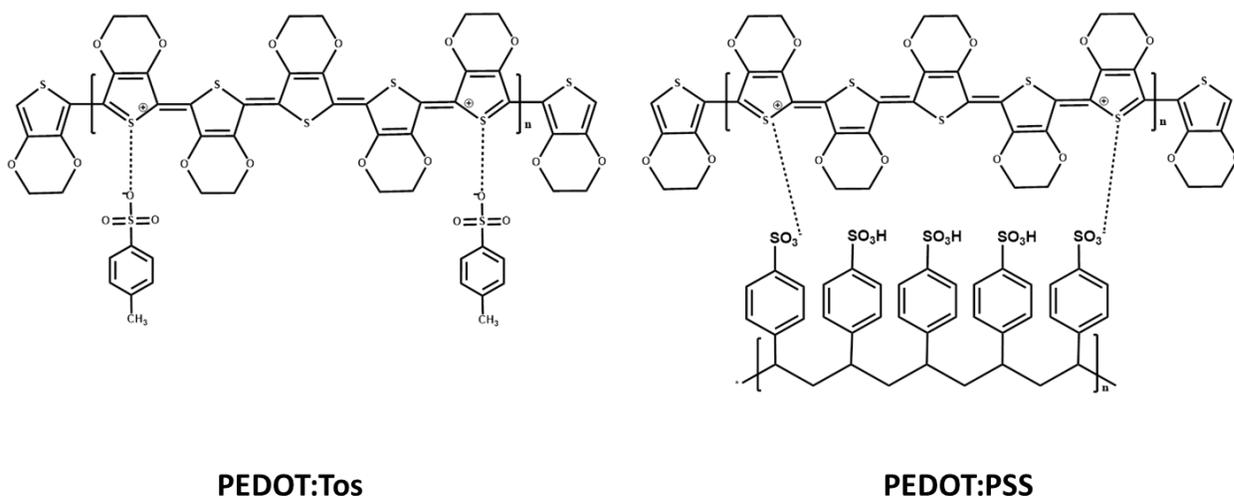


Figura 1.3 Representación esquemática de las moléculas del complejo PEDOT:Tosilato (PEDOT:Tos) y de PEDOT:PSS

Otros Polialquilendioxitiofenos

Poli(3,4-metilendioxitiofeno) PMDOT

El primer polialquilendioxitiofeno sintetizado fue el más simple de este tipo, el 3,4-metilendioxitiofeno (MDOT). La estructura de la molécula se muestra en la Figura 1.4, es una molécula similar a EDOT, sólo que con un solo átomo de carbono en el anillo alcoxi. Su polímero, denominado como poli(3,4-metilendioxitiofeno) PMDOT, desafortunadamente, presenta múltiples limitantes. Estas incluso van desde la síntesis del monómero debido a los bajos rendimientos, así como posteriormente, durante la polimerización, ya que no es posible obtener rendimientos altos y presenta bajas conductividades. PMDOT prometía ser una molécula incluso más interesante que PEDOT, sin embargo, las dificultades en su síntesis han hecho que no se continúe más investigación en el desarrollo de éste polímero.

Se realizó un estudio por Ahonen et al. en la síntesis electroquímica comparándolo con PEDOT, llegando a la conclusión que esa disminución en sus propiedades eléctricas está aunado a la disminución del camino de conjugación.⁴¹ Utilizando métodos de polimerización Redox por métodos convencionales como la polimerización con tosilato de hierro o con persulfatos la reacción de polimerización no se lleva a cabo.⁴⁹

Poli(3,4-propilendioxitiofeno) PProDOT

Otro de los más importantes poliaquilendioxitiofenos es el Poli(3,4-propilendioxitiofeno) conocido como PoliProDOT ó PProDOT, cuyo monómero, conocido como ProDOT, se muestra en la Figura 1.4. Esta molécula también puede sintetizarse por el mismo método de Gogte para EDOT y otras moléculas derivadas.⁴² Existen además otros métodos de síntesis reportados para ProDOT, por ejemplo, el desarrollo de una doble reacción de Mitsunobu.⁴³ Métodos similares de polimerización de PEDOT se han llevado a cabo para PProDOT, pero generalmente, se han preferido utilizar métodos electroquímicos,²⁶ debido a que métodos Redox como la polimerización “in-situ” no es conveniente ya que el compuesto ProDOT se encuentra en estado sólido a diferencia de EDOT. Esta característica de la molécula también limita la formación de un complejo como PProDOT:PSS.

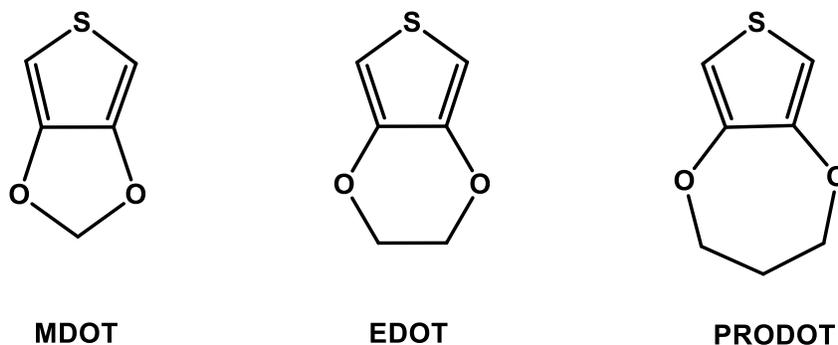


Figura 1.4 Esquema de las moléculas más pequeñas de 3,4-alkiléndioxitiofenos.

Los valores de conductividad reportados para PProDOT son generalmente menores a los de PEDOT, no obstante, la molécula de PProDOT y sus derivados ha mostrado muy prometedoras aplicaciones en dispositivos electrocrómicos incluso mejores que las de PEDOT. Estas propiedades electrocrómicas, tanto de PEDOT y PProDOT, se deben a su estructura molecular. Cuando se encuentran en su estado oxidado o dopados, al efectuar la reducción de dichos compuestos se remueve la conjugación electrónica, para obtener la estructura “neutra” o sin dopar que presenta propiedades aislantes. La estructura molecular de PProDOT presenta un mejor contraste electrocrómico, el cual está definido como la diferencia entre el porcentaje % de transmitancia entre el estado reducido y el oxidado. También se ha demostrado que añadir sustituyentes alquilados al monómero mejora considerablemente dichas propiedades.^{44,45} Estos compuestos al polimerizarse presentan un color morado a diferencia de PEDOT que es azul oscuro. Una revisión detallada de PEDOT, PProDOT y otros polímeros conductores aplicada a estos sus propiedades electrocrómicas fue reportada por Beaujuge y Reynolds⁴⁶ y específicamente con los polialquiléndioxitiofenos por Groenendaal et al⁴⁷.

1.3 Mecanismo de conducción en polímeros conjugados

La conductividad eléctrica está definida como la capacidad que tiene un material de permitir el flujo de la corriente eléctrica, y matemáticamente está definida como una constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico y la densidad de corriente⁴⁸. Esta magnitud física por lo general se expresa en términos de resistencia inversa sobre unidad e longitud, $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ó $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. El inverso de la resistencia puede ser designado con el nombre de Siemens (S), por lo que las unidades más comunes para la expresión de la conductividad son los S/m o S/cm.

Los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a su conductividad eléctrica en tres grupos principales: los materiales conductores, los aislantes y los semiconductores. Si bien no existen límites bien definidos para designar a este tipo de materiales, generalmente se clasifican de acuerdo al orden de magnitud de sus conductividades. En el caso de los materiales conductores, estos presentan conductividades del orden de entre 10^2 a 10^9 S/cm, los que presentan mayor conductividad son los metales y debajo de ellos pero también clasificados como conductores se encuentra el grafito por ejemplo. Los materiales aislantes, por otro lado, presentan conductividades eléctricas alrededor de 10^{-10} a 10^{-20} S/cm donde los materiales más representativos sería por ejemplo el vidrio, cuarzo, diamante y polímeros como el polietileno.

Finalmente los materiales semiconductores se encuentran en un punto intermedio entre los conductores y aislantes siendo los materiales más comunes el antimonio, galio, el silicio y el germanio. Los polímeros conductores se encuentran en un umbral entre los materiales semiconductores y conductores, con conductividades que todavía se encuentran algunos órdenes de magnitud inferior a los metales. Un esquema con las conductividades de los materiales mencionados se muestra a continuación en la Figura 1.5.

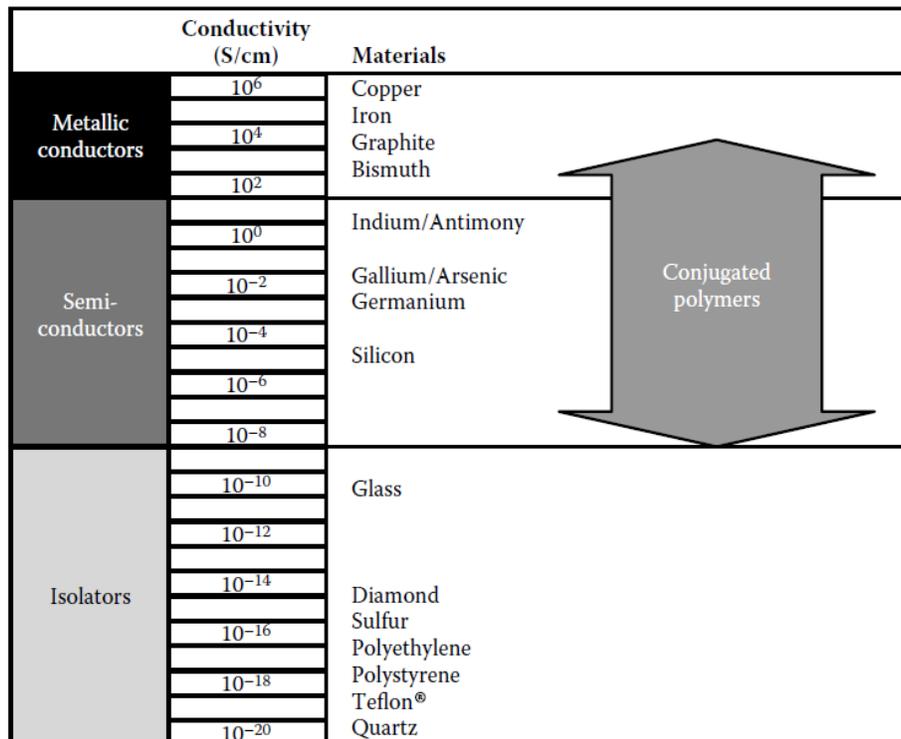


Figura 1.5 Conductividades eléctricas de distintos tipos de materiales (adaptada de ref. 49)

Las propiedades eléctricas de los materiales son explicadas mediante la teoría de bandas la cual se explicará de una brevemente en base a la literatura citada^{1,49}. La magnitud de la conductividad eléctrica se debe principalmente a la cantidad de electrones disponibles para poder participar en el proceso de conducción. A nivel atómico, cada uno de los átomos que conforman la materia, posee niveles energéticos discretos que pueden ser ocupados por electrones, los cuales se encuentran organizados de manera de capas (1, 2, 3, etc.) y subcapas (s, p, d y f). Los electrones llenan estas capas de acuerdo a los niveles energéticos de menor a mayor energía, de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli. Estos conceptos, son extrapolados a materiales macroscópicos sólidos que presenten una cantidad del orden de 6.02×10^{23} átomos, esto permite que los estados electrónicos se agrupen con un espaciado tan pequeño formando lo que es conocido como una banda energética.

En el caso de los metales, los electrones pueden ser excitados o promovidos mediante una cantidad energética muy pequeña, generalmente la que pueda promover un campo eléctrico para excitar una gran cantidad de electrones hacia los estados vacíos y es por eso que este tipo de materiales presentan una alta conductividad eléctrica. En el caso de materiales semiconductores y aislantes, generalmente a nivel macroscópico se describen dos bandas: la primera, la banda de valencia que por lo general se encuentra completamente llena con electrones y otra es la banda de conducción. Dichas bandas están separadas por un intervalo energético que es conocido como banda prohibida o band gap, este se encuentra por lo general del orden de algunos electrón-volts (eV), es la energía necesaria a la que se deben excitar los electrones de la banda de valencia para que puedan participar en el proceso de conducción. A medida que el band gap aumenta, solo muy pocos electrones podrán llegar a la banda de conducción por lo que su conductividad se aproximará a cero, lo cual es característico de los materiales aislantes.

En el caso de polímeros saturados como el polietileno, todos los electrones de valencia se encuentran formando enlaces sigma a lo largo de su estructura, esto provoca que el intervalo energético entre la banda de conducción y la de valencia es muy grande lo que le da sus propiedades aislantes a este tipo de polímeros. En el caso de los polímeros conductores, estos presentan una alternancia de enlaces simples y dobles (sigma σ y pi π). Los enlaces σ están formados por el solapamiento de orbitales atómicos s y los enlaces π están formados por el solapamiento entre orbitales p orientados perpendicularmente a la línea que conecta los dos núcleos.⁵⁰ Esta estructura de alternancia de enlaces es por la cual también este tipo de polímeros son conocidos como polímeros conjugados característica de todos los polímeros intrínsecamente conductores. A pesar de

tener una mayor movilidad electrónica, esta estructura molecular por sí misma no le da propiedades conductoras al material. En el caso de semiconductores inorgánicos como el silicio, cuando se encuentra en su estado pristino o natural, presenta una baja conductividad, la cual está directamente relacionada con la cantidad de portadores de carga. La conductividad de éste tipo de materiales puede ser incrementada con la adición de pequeñas “impurezas” en la estructura cristalina del compuesto puro, que puede formar bandas adicionales que permitan el paso, de una forma más sencilla de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Dicho proceso es conocido como “doping” o “dopaje”, que puede ser de tipo “p” o tipo “n” dependiendo de los átomos insertados en la red cristalina. Los de tipo “p” presentan portadores de carga libres, en este caso positivos o huecos, y el de tipo “n”, presenta portadores de carga negativos o electrones.

En el caso de los polímeros conjugados, existe un proceso análogo al proceso de doping de los semiconductores, en dicho contexto, el doping generalmente se refiere a una reacción química, que puede ser de oxidación o reducción en la que se generan nuevos estados en la molécula del polímero, que de igual manera dependiendo del tipo de reacción, pueden ser de tipo “p” en el caso de una reacción de oxidación y de tipo “n” en el caso de una reacción de reducción. En el caso de los polímeros conductores, existe una dependencia de la conductividad en función de la concentración de portadores de carga, morfología y la movilidad. Estos estados generados por el proceso de doping son conocidos como polarones, bipolarones o solitones (Figura 1.6). Los polarones se definen como cuasipartículas formadas por el proceso de doping los cuales tienen un efecto en la deformación de la estructura. Los bipolarones son generados por medio de dos polarones con la misma carga. En la Figura 1.6 se muestra gráficamente el proceso de doping para el PEDOT así como la representación de los polarones y bipolarones en la estructura de bandas, donde se muestra además, un polímero donde se ha generado bandas de bipolarón características de un polímero altamente dopado⁵¹. Finalmente, los solitones, son un tercer tipo de especies, las cuales, sólo son características de los polímeros degenerados, los cuales al presentar un intercambio de sus simples y dobles enlaces no presentan una deformación en su estructura; un ejemplo es el trans-poliacetileno, sin embargo, debido a que el PEDOT no es una estructura degenerada, solo puede presentar polarones y bipolarones en su estructura. La estructura de bandas generalmente es utilizada para describir el proceso de conducción, sin embargo, el mecanismo aceptado que rige el proceso de conducción en los polímeros conductores es el proceso de hopping, que puede ser tanto un salto sobre la barrera de potencial, o mediante un efecto de tunelaje a través de la barrera

energética.⁵² Este mecanismo de conducción, presenta una dependencia de la frecuencia. Cuando la conductividad por medio de corriente alterna es medida, la conductividad decrece en función de la frecuencia, y cuando la conducción es por bandas y aumenta en función de la frecuencia cuando el mecanismo es por hopping.⁵³

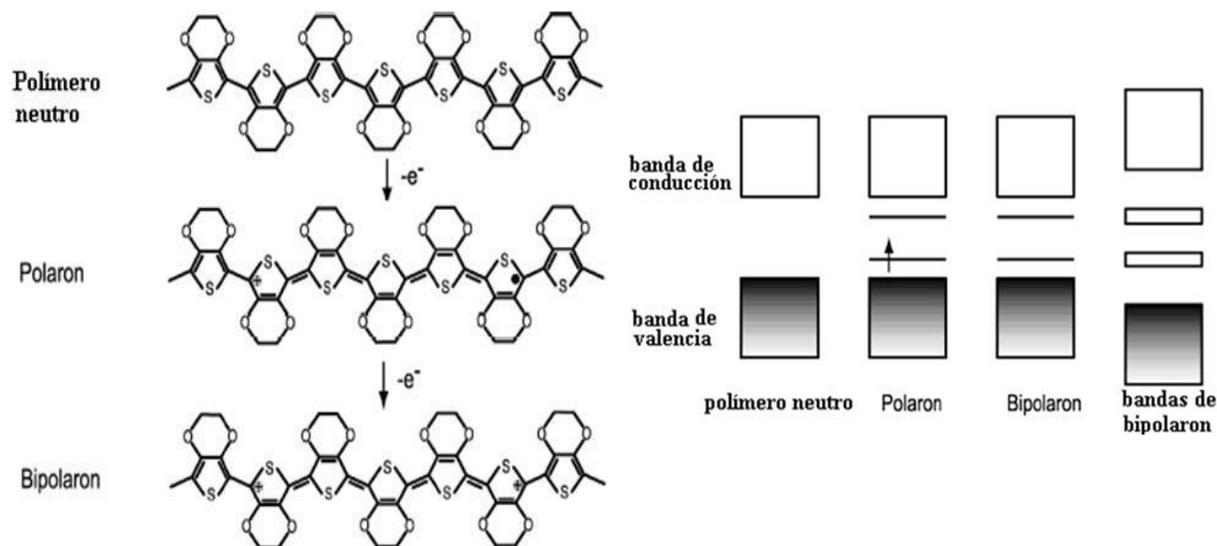


Figura 1.6 Representación gráfica del fenómeno de doping en la molécula de PEDOT (izquierda) y representación en la estructura de bandas (derecha). Figura adaptada de Referencia 51.

1.4 Aplicaciones

Las interesantes propiedades de PEDOT y otros polialquilendioxitiofenos conductores como PoliProDOT, han hecho que exista mucho desarrollo científico en la búsqueda de posibles aplicaciones prácticas, algunas de ellas ya son tecnologías que son fabricadas a escala industrial y otras están en desarrollo y tienen un gran potencial. Es necesario un conocimiento multidisciplinario para el desarrollo de avances tecnológicos. A continuación, se muestran algunas de las aplicaciones más importantes de este tipo de polímeros conductores.

Capacitores o condensadores: PEDOT ha mostrado una potencial aplicación en la industria de la electrónica, enfocada en la fabricación de capacitores. Un condensador o capacitor eléctrico está definido como un dispositivo capaz de almacenar energía sustentando un campo eléctrico, este está formado por un par de superficies conductoras, generalmente en forma de placas que van separadas

por un material dieléctrico o por el vacío. Las placas, sometidas a una diferencia de potencial adquieren una determinada carga eléctrica.

Los capacitores comúnmente se fabrican utilizando un ánodo metálico, generalmente papel aluminio o un compactado de polvos de tántalo o niobio. Lo más importante durante la fabricación es que estos compuestos presenten un área superficial relativamente grande. La capa dieléctrica es formada por un proceso de oxidación anódica en la que dicha capa es formada por óxidos del metal utilizado. Para completar la estructura del capacitor, un contra electrodo es aplicado encima de la capa del óxido metálico. Los capacitores de tántalo convencionales utilizan dióxido de manganeso con capas adicionales que pueden ser de grafito y plata. Los capacitores que se han depositado capas delgadas de PEDOT, mediante la polimerización “in-situ” del PEDOT (PEDOT:Tosilato), o utilizando directamente el PEDOT:PSS, que puede presentar cambios en su formulación especializada para capacitores. Independientemente de esto, estos dispositivos poco a poco han reemplazado al óxido de manganeso y al electrolito líquido, que eran los compuestos utilizados anteriormente, resultando en más estables y eficientes dispositivos.^{18,19,54,55}

Recubrimientos antiestáticos: La acumulación de cargas estáticas sobre superficies plásticas pueden llevar a numerosos problemas, los más comunes son los conocidos como descargas electrostáticas (ESD por sus siglas en inglés), este fenómeno se da principalmente en componentes electrónicos, que en el peor de los casos, puede resultar en la pérdida de la pieza, lo cual tiene por consecuencia numerosas pérdidas económicas para la industria. Este fenómeno ocurre por el llamado efecto triboeléctrico, en el que se genera el fenómeno de la electrización por manipulación y contacto entre distintos materiales durante el ensamblado. Es por eso, que distintas piezas, empaques, pisos y otras superficies se recubren para generar una ligera conductividad que evite dichas descargas. Los requerimientos necesarios para obtener superficies antiestáticas son generalmente: una resistencia laminar de 10^5 a $10^9 \Omega$, una apariencia casi incolora, así como una buena adhesión y resistencia mecánica.

Actualmente el PEDOT:PSS es utilizado ampliamente para este tipo de recubrimientos antiestáticos. Distintos tipos de plásticos pueden ser recubiertos como el policarbonato, polietileno, poliamida y polipropileno. Esto con la motivación de que pueda ser aplicado el PEDOT en materiales como guantes, displays, textiles entre otros. Agfa con su producto Orgacon® ya utiliza el PEDOT:PSS como capa antiestática para películas fotográficas.^{47,54,56}

Sustituyentes del ITO y dispositivos orgánicos: Actualmente las pantallas touchscreens se han convertido en algo de la vida cotidiana, este tipo de dispositivos que utilizan la interfase humano-máquina son utilizados para teléfonos celulares, computadoras, interruptores y muchos otros. El mecanismo consiste en que cuando se hace contacto con la pantalla, se mide un voltaje y una coordenada, para esto es necesario un electrodo transparente, generalmente es utilizado el ITO, este es un compuesto formado por óxido de indio y estaño, desafortunadamente, el indio es un elemento escaso en la naturaleza lo cual incrementa su precio y fragilidad. La ventaja que presenta el PEDOT como sustituyente al ITO es que este puede ser depositado en una capa delgada en fase líquida de una forma más sencilla además de que el PEDOT presenta mayor flexibilidad. Sin embargo, la conductividad de PEDOT:PSS se encuentra ordenes de magnitud debajo de ITO, Esto ha provocado que se busque mejorar las propiedades conductoras de PEDOT mediante diversos procesos.

El objetivo de la electrónica orgánica es tanto la obtención de dispositivos, ligeros, flexibles así como disminuir su impacto ambiental. Polímeros conductores han surgido como alternativas para el desarrollo energético, solo por mencionar algunos ejemplos, existen avances tecnológicos en el desarrollo de OLEDs. (Organic Light Emitting Diodes). Los LEDs inorgánicos son dispositivos optoelectrónicos emisores de luz, los cuales han demostrado que tienen una mayor eficiencia energética que las fuentes de iluminación convencionales, sin embargo, en muchos casos el coste de éstos dispositivos es aún demasiado alto, por lo que actualmente no es tan factible la sustitución de éste tipo de dispositivos por los métodos convencionales de iluminación eléctrica. Sin embargo, la electrónica orgánica se ha desarrollado de forma muy acelerada Actualmente, estos dispositivos ya han irrumpido en el mercado en forma de pantallas planas para aparatos electrónicos y luminarias de pared de bajo consumo. PEDOT ha resultado de gran interés en el desarrollo de este tipo de dispositivos como inyector de portadores de carga, utilizado como material intermedio entre el electrodo y el material activo para adaptar los niveles de energía.⁵⁹

Al igual que los LEDs, las celdas solares han despertado un gran interés social debido a la importancia de la obtención de energías que sustituyan la quema de combustibles fósiles. La tecnología fotovoltaica orgánica actualmente continúa su desarrollo y cada vez está más cerca de la comercialización. Las celdas solares orgánicas pueden ser flexibles y más ligeras que las convencionales, eso podría ocasionar una estética más favorable y potencial aplicación a dispositivos móviles. Quizá una desventaja sería su duración pero se podría compensar con el costo si se produjeran a gran escala. La ventaja de utilizar PEDOT y otros polímeros conductores es la facilidad de procesamiento de las capas de dichos polímeros,

por medio de una película delgada o impresión, además de que comparado con los electrodos convencionalmente, tiene menor costo que el platino y mayor eficiencia que el carbono y buena actividad catalítica para donar electrones al sistema.⁵⁴⁻⁵⁹

Inhibidores de corrosión: Otra aplicación que ha despertado mucho interés consiste en la aplicación del PEDOT y otros polímeros conjugados para recubrimiento de protección sobre el acero inoxidable en medio acuoso para evitar la corrosión. El proceso de oxidación está definido como la pérdida de electrones de un elemento o compuesto y la mayoría de los metales presentan una tendencia termodinámica a oxidarse y presentar el fenómeno de la corrosión. En la actualidad, existen varios materiales que son utilizados como protección e inhibición de la corrosión en metales, donde actualmente los más utilizados son los recubrimientos o galvanizados con zinc o cromo además del uso de otros compuestos orgánicos. Sin embargo, las regulaciones industriales han buscado la sustitución de éstos compuestos debido al control de la concentración de metales pesados en el agua así como de los compuestos orgánicos volátiles. Es ahí donde los polímeros conductores como la polianilina, el polipirrol y los politiofenos han sido considerados como potenciales sustituyentes, ya que estos han sido denominados como materiales amigables con el medio ambiente debido a que estos no presentan los compuestos potencialmente tóxicos mencionados anteriormente.

El mecanismo de inhibición de la corrosión por polímeros conductores aún no está bien definido, pero el mecanismo propuesto podría ser como una protección catódica, en donde el polímero conductor funge como ánodo de sacrificio donándole electrones al sistema. La polianilina y el polipirrol ya son utilizados a nivel industrial para este tipo pero existen estudios que proponen al PEDOT como un importante candidato, sobretodo como aditivo sobre otras formulaciones mejorando su eficiencia.^{16,60}

Dispositivos electrocrómicos: El fenómeno del electrocromismo consiste en que un material experimente un cambio de color al aplicarse una corriente eléctrica, la cual va directamente relacionada con una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Este tipo de tecnologías buscan su aplicación en ventanas que puedan regular la cantidad de iluminación y calor que llega a los edificios obteniendo un ahorro energético considerable en materia de calefacción o aire acondicionado. El PEDOT:PSS surge como un candidato a utilizarse en estas tecnologías debido a que a medida que cambia de su estado oxidado a su estado reducido al aplicar un voltaje de 2.5 V, el PEDOT:PSS cambia de un color casi transparente en su

estado oxidado a su estado reducido debido a la reducción del dopaje en su estructura. Este fenómeno podría ser utilizado en lugar de las ventanas electrocrómicas convencionales, ya que actualmente su costo es muy elevado debido a que utilizan compuestos escasos en la naturaleza y de baja velocidad de respuesta como el trióxido de tungsteno WO_3 . Como se mencionó anteriormente, PoliProDOT y sus moléculas derivadas han mostrado incluso mejores propiedades y contraste electrocrómico que PEDOT para el desarrollo de dispositivos electrocrómicos orgánicos.^{55,59,61}

Nanocompositos: La incorporación de nanoestructuras utilizando el PEDOT como matriz polimérica ha llamado mucho la atención, esto con la finalidad de aumentar sus propiedades conductoras. Durante la polimerización se pueden añadir nanopartículas logrando la obtención de nanocompositos; se han obtenido una variedad de nanocompositos utilizando nanopartículas de plata,⁶² oro,^{63,64,65} nanotubos de carbono,⁶⁶ y óxido de grafito⁶⁷ entre otros. Ejemplos prácticos de éste tipo de nanocompositos son los electrodos híbridos de PEDOT con nanopartículas para su aplicación en baterías.^{68,69}

Estos son algunos ejemplos de posibles aplicaciones prácticas de PEDOT y otros politiofenos, se espera que poco a poco estos desarrollos tecnológicos puedan convertirse en tecnologías factibles para la humanidad y en diversos campos del conocimiento.

1.5 Objetivos de la tesis

Los objetivos generales de este trabajo son los siguientes:

- Lograr la síntesis de poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT por medio de la polimerización “in-situ” utilizando el paratoluensulfonato de hierro como agente oxidante y contra ion. El sistema resultante será conocido como PEDOT:Tosilato o PEDOT:Tos. El objetivo es obtener una película delgada y homogénea de alta conductividad.
- Lograr la síntesis de la polidispersión de PEDOT en presencia de ácido poliestireno sulfónico (PSS) para formar el polielectrolito complejo conocido como PEDOT:PSS. Se buscar generar un producto que consista en una polidispersión acuosa la cual sus propiedades sean comparables al producto comercial CLEVIOSTM P que se utilizará como referencia.

- Buscar la síntesis y caracterización de otros polialquilendioxitiofenos conductores derivados de PoliProDOT y comparar sus propiedades con PEDOT.
- Identificar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los productos obtenidos.

CAPITULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Polimerización in-situ de PEDOT (PEDOT:Tosilato)

Uno de los métodos que se presentarán en este trabajo es el de la técnica de polimerización conocida como “polimerización in-situ” de PEDOT. Desarrollada por los científicos de BAYER y cuando por primera vez se obtuvo PEDOT en forma de película delgada. Uno de los principales problemas que presentan la mayoría de los polímeros conductores es su poca solubilidad. Esto fue resuelto realizando la polimerización del EDOT sobre el mismo sustrato. Como se mencionó previamente, el método de oxidación química presenta ventajas prácticas sobre los métodos anteriores. Debido a esto, es el que se utilizará en éste trabajo. El agente oxidante utilizado fue el para-toluensulfonato de hierro mejor conocido como tosilato de hierro. El cual es una sal orgánica que presenta la ventaja que es soluble en solventes orgánicos convencionales como alcohol etílico, metílico y butílico. Esto resulta conveniente porque a pesar de que el monómero EDOT es insoluble en agua (0.21 g/L), presenta solubilidad en alcoholes por lo que se busca que la reacción se lleve a cabo en una solución alcohólica del monómero y el oxidante.

El mecanismo cinético de la polimerización “in-situ” del PEDOT fue estudiado y descrito en dos etapas principales: la primera que consiste en la oxidación del monómero para la formación del PEDOT neutro y, la segunda que consiste en el proceso de dopado de la estructura para la formación del polication.⁵⁵

En el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 2.1 se muestra que el primer paso, que también es el más lento consiste en la oxidación del monómero para producir el catión, esto es determinado por una constante de velocidad de reacción $k_1 = 0.13 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Es importante resaltar que éstos datos cinéticos obtenidos de la literatura, señalan que todas las constantes de velocidad de reacción fueron obtenidas a 30°C). El segundo paso consiste en la formación del dímero el cual ocurre con una ($k_2 = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$). El mismo producto resultante también puede ser formado antes y posteriormente oxidado, sin embargo, las constantes de velocidad de reacción ($k_3 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ h}^{-1}$) y ($k_3 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) indican que dicha ruta a pesar de obtener el mismo producto es desfavorable. El mecanismo continúa hasta obtener nuevamente la oxidación del dímero que su valor de k es más rápida que la del monómero $k_5 = 3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Finalizando con la combinación de dichos radicales que fue definida con el mismo valor que k_2 para obtener el PEDOT neutro.

El segundo paso consiste en una sobreoxidación o dopaje de la molécula de PEDOT neutro por efecto del tosilato de hierro III en exceso, para la inserción de

cargas positivas (policationes) en su estructura, los cuales generaran los estados conocidos como polarones y bipolarones descritos anteriormente. Para estabilizar dichas cargas, el ion tosilato realizará dicha función. Obteniendo como productos secundarios de la reacción, la liberación de iones H^+ y la sal férrica reducida, para-toluensulfonato de hierro II. La mayor variante de la metodología actual respecto al mecanismo mostrado es la adición de un compuesto conocido como imidazol el cual tiene una función inhibitora en la reacción lo que ayuda a incrementar el tiempo de estabilidad de la mezcla (pot life) y además de disminuir la velocidad de oxidación lo que mejora las propiedades ópticas y eléctricas.³⁰

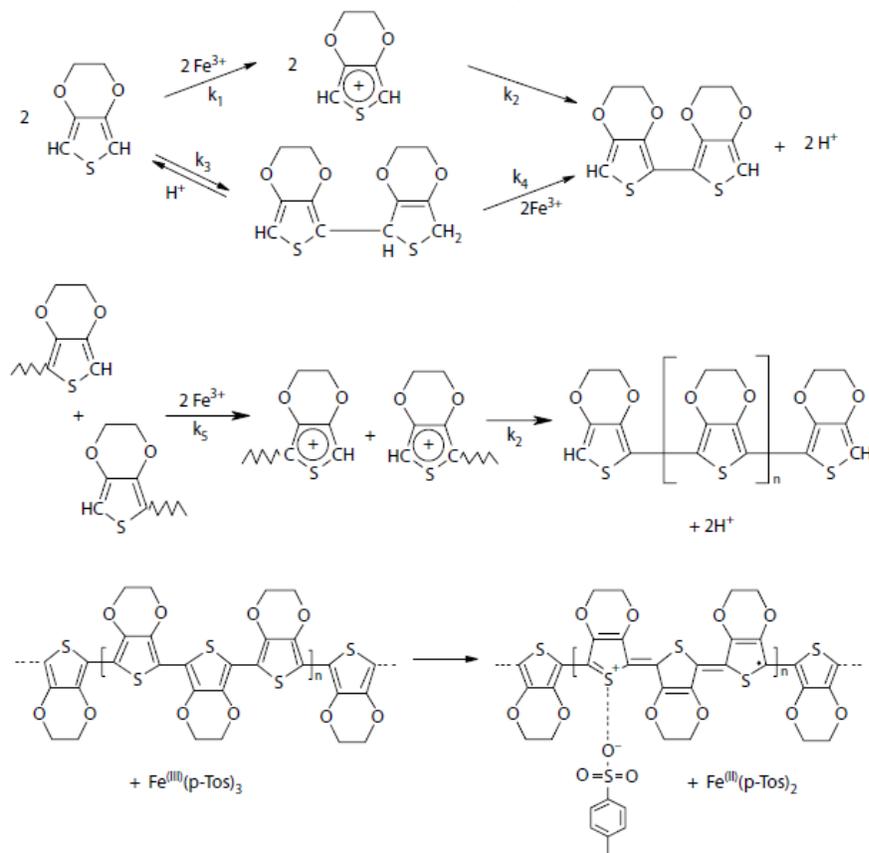


Figura 2.1 Mecanismo de reacción propuesto para la polimerización in-situ de PEDOT:Tosilato (Imagen adaptada de 49)

Acondicionamiento de los sustratos

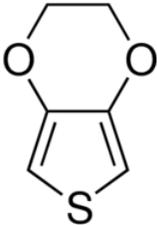
Tanto PEDOT:Tosilato como PEDOT:PSS se depositaron en un sustrato de vidrio de 2.5 cm X 2.5 cm. Los sustratos utilizados fueron obtenidos mediante el corte de un portaobjetos en tres partes iguales con la ayuda de un cortador de vidrio convencional. Es importante realizar una limpieza o acondicionamiento de los sustratos antes de depositar las películas de PEDOT para que no presenten restos de vidrio o impurezas que pueden estar presentes, ya sea durante el proceso de

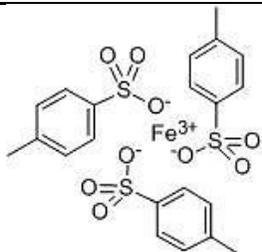
fabricación o el cortado. La metodología de acondicionamiento está basada en un protocolo ya establecido;⁷⁰ Los solventes orgánicos utilizados, son de grado reactivo de alta pureza, el agua desionizada fue obtenida del laboratorio de Ciencias Ambientales del IPICYT con una conductividad de aproximadamente 17 MΩ y se utilizó un detergente neutro libre de fosfatos.

Procedimiento

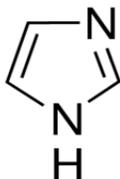
- Sumergir los sustratos cortados en agua desionizada y una pequeña cantidad de detergente líquido neutro al 10% en volumen, posteriormente, se somete esa mezcla a baño ultrasónico por 10 minutos.
- Remover los sustratos de esa mezcla y posteriormente, sumergirlos en agua desionizada.
- Baño ultrasónico con agua desionizada por 10 minutos.
- Enjuagar nuevamente los sustratos con agua desionizada.
- Baño ultrasónico con etanol por 5 minutos.
- Enjuagar los sustratos con agua desionizada.
- Baño ultrasónico con acetona por 5 minutos.
- Calentar los sustratos a 40° C por 20 minutos.
- Secar con Nitrógeno.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la polimerización “in-situ” de PEDOT

Compuesto Químico	Características
3,4-etiléndioxitiofeno (EDOT) 	Formula: C ₆ H ₆ O ₂ S Peso Molecular: 142.18 g/mol Descripción: líquido amarillo Pureza: 98.5% en peso Solubilidad en agua (20°C): 2.1 g/L Punto de ebullición: 193° C Punto de fusión: 10.5° C Presión de vapor (20° C): 0.05 mbar Densidad: 1.34 g/cm ³ Proveedor: Heraeus Electronic Materials Nombre comercial: CLEVIOS M V2
Paratoluensulfonato de hierro (tosilato de hierro)	Formula: Fe(C ₇ H ₇ SO ₃) ₃ Peso Molecular: 569.43 g/mol Descripción: solución en etanol café-naranja Pureza: 40% en peso Punto de ebullición: 80° C Punto de fusión: 10.5° C Viscosidad (20°C): 10 mPa·s Densidad: 1.04 g/cm ³ Proveedor: Heraeus Electronic Materials Nombre comercial: CLEVIOS C-E



1,3 diazol (Imidazol)



Formula: C₃H₄N₂

Peso Molecular: 68.08 g/mol

Descripción: polvo cristalino blanco

Pureza: 99% en peso

Punto de ebullición: 256° C

Punto de fusión: 90° C

Densidad: 1.03 g/cm³

Proveedor: SIGMA-ALDRICH

Síntesis

El protocolo que se siguió para la síntesis está reportado en la literatura.^{49,29} El producto final será denominado como PEDOT:Tosilato o PEDOT:Tos. Una vez que se realizó la síntesis el producto final se depositó por método de casting en los sustratos de vidrio previamente acondicionados.

Adicionalmente, se realizó una modificación de las condiciones experimentales para identificar el efecto del grado de oxidación del monómero así como el efecto del imidazol en la reacción, las condiciones experimentales y la descripción de las muestras se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Descripción de los parámetros experimentales de PEDOT:Tosilato.

Muestra	Descripción
1:25	PEDOT:Tosilato depositado sobre un sustrato de vidrio utilizando una relación en peso de EDOT:Tosilato:imidazol de 1:25:0.5 respectivamente.
1:10	PEDOT:Tosilato depositado sobre un sustrato de vidrio utilizando una relación en peso de EDOT:Tosilato:imidazol de 1:10:0.5 respectivamente.
1:40	PEDOT:Tosilato depositado sobre un sustrato de vidrio utilizando una relación en peso de EDOT:Tosilato:imidazol de 1:40:0.5 respectivamente.
1:25 s/imidazol	PEDOT:Tosilato depositado sobre un sustrato de vidrio utilizando una relación en peso de EDOT:Tosilato:imidazol de 1:25:0 respectivamente

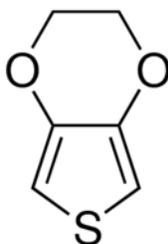
2.2 Síntesis de PEDOT:PSS

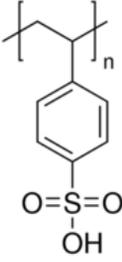
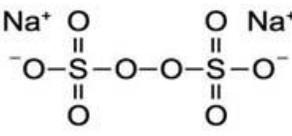
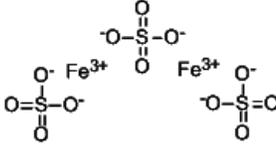
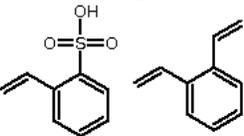
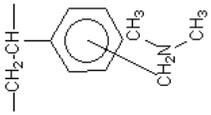
La técnica conocida como polimerización “in-situ” de PEDOT, vista en la sección anterior, presenta ciertas desventajas. A pesar de que mediante dicho método es posible obtener películas que presenten conductividades relativamente superiores a la de muchos polímeros conjugados, en diversas situaciones puede resultar impráctico realizar la reacción en ese momento. Además, dichas películas requieren un proceso de lavado o purificación para remover los productos secundarios de la reacción. Dichos problemas fueron resueltos años más tarde cuando se logró la síntesis de PEDOT:PSS, este producto consiste en una polidispersión acuosa del PEDOT dopado en presencia de ácido poliestireno sulfónico ó PSS. La ventaja del uso del PSS en esta polidispersión es que debido a que es soluble en agua, al realizar la polimerización la molécula de PEDOT queda inmerso en PSS y esto por consiguiente le da solubilidad al complejo formado. Adicionalmente, la estructura de éste polímero hace que presente transparencia en el espectro visible depositado en películas delgadas. No obstante, la adición de la matriz de PSS tiene el coste de una disminución de conductividad respecto a PEDOT:Tosilato.

La reacción de polimerización del PEDOT:PSS también es un mecanismo de Redox y el esquema de la reacción propuesto se muestra en la Figura 2.2. Actualmente los agentes oxidantes más utilizados son los persulfatos principalmente el de sodio³⁶ y amonio⁷¹. Estos son utilizados debido a que son solubles en agua y tienen un potencial suficiente para la oxidación de la molécula de EDOT. Para esta reacción de polimerización, el ion persulfato es el que actuará como oxidante en la reacción, en presencia de PSS y añadiendo pequeñas cantidades de sulfato férrico como catalizador. El PSS tiene dos funciones, la primera es actuar como contraion para el balance de carga sobre el PEDOT dopado y la segunda es que funcione como dispersante de las moléculas de PEDOT y así solubilizar dicha mezcla en agua.

Tabla 2.3 Reactivos químicos utilizados en la síntesis de PEDOT:PSS

Compuesto Químico	Características
3,4-etiléndioxitiofeno (EDOT)	Formula: C ₆ H ₆ O ₂ S Peso Molecular: 142.18 g/mol Descripción: líquido amarillo Pureza: 98.5% en peso Solubilidad en agua (20°C): 2.1 g/L Punto de ebullición: 193° C Punto de fusión: 10.5° C Presión de vapor (20° C): 0.05 mbar Densidad: 1.34 g/cm ³ Proveedor: Heraeus Electronic Materials Nombre comercial: CLEVIOS M V2



<p>Acido poliestirénsulfónico (PSS)</p> 	<p>Formula lineal: $(C_8H_8O_3S)_n$ Peso Molecular promedio M_w: 75 000 g/mol Descripción: solución acuosa color anaranjado. Pureza: 18% en peso pH (25°): 1.5 Viscosidad: 20 mPa·s Punto de ebullición: 100° C Punto de fusión: 10.5° C Presión de vapor (20° C): 23 mbar Densidad (25°C): 1.11 g/cm³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH</p>
<p>Persulfato de Sodio</p> 	<p>Formula: $Na_2S_2O_8$ Peso Molecular: 238.10 g/mol Descripción: polvo cristalino blanco Pureza: 98% en peso Densidad: 1.68 g/cm³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH</p>
<p>Sulfato férrico</p> 	<p>Formula: $Fe_2(SO_4)_3$ Peso Molecular: 399.88 g/mol Descripción: polvo amarillo Contenido Fe: 21.2% en peso Densidad: 1.68 g/cm³ Proveedor: Reactivos Fermont</p>
<p>Resina catiónica fuerte Amberlite IR120 forma hidrógeno</p> 	<p>Matriz: Estireno-divinilbenceno Grupo activo de la Matriz: grupo sulfónico ácido pH de operación: 0-14 Capacidad: 1.8 meq/mL por volume de lecho húmedo Tamaño de partícula: 620-830 µm</p>
<p>Resina aniónica débil DIAION</p> 	<p>Matriz: Estireno-divinilbenceno pH de operación: 0-9 Capacidad: 1.8 meq/mL por volume de lecho húmedo Tamaño de partícula: 297-1190-µm</p>

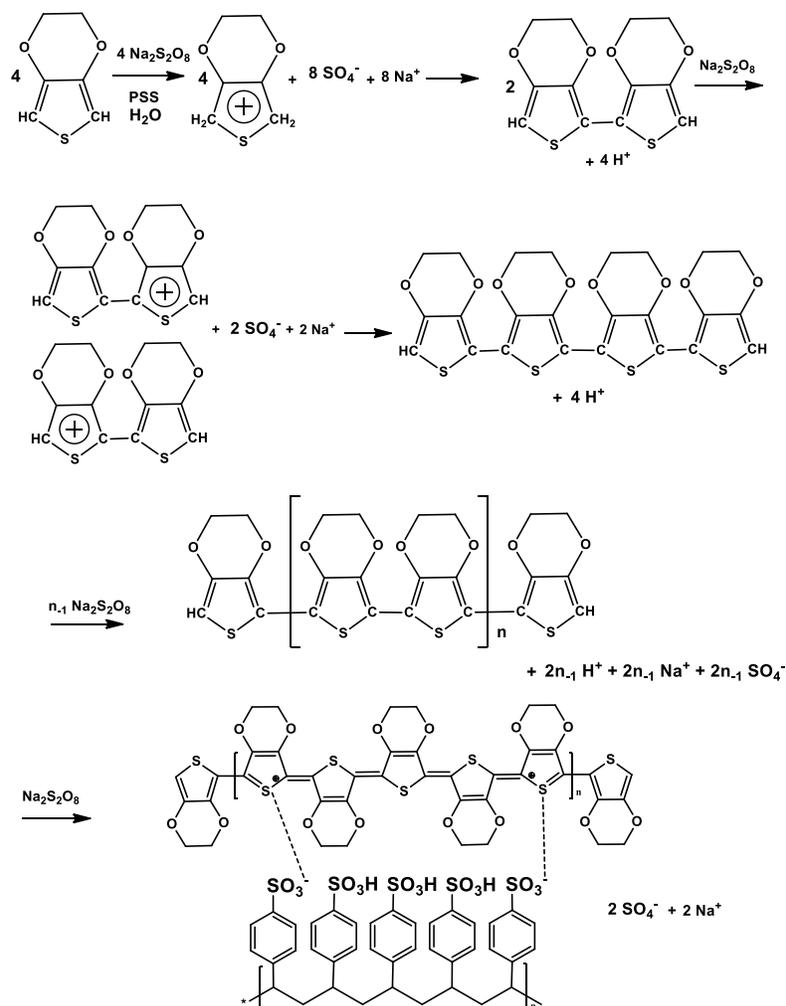


Figura 2.2 Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de PEDOT:PSS utilizando persulfato de sodio como agente oxidante

De la misma manera que para las películas de PEDOT:Tosilato, primeramente se realizó el acondicionamiento de los sustratos. El proceso de síntesis de PEDOT:PSS se basó en la literatura citada.^{22,36} El producto final consiste en una polidispersión en medio acuoso del PEDOT en ácido poliestireno sulfónico conocida como PEDOT:PSS, se depositó una pequeña cantidad de dicha mezcla sobre un sustrato de vidrio, que mediante la evaporación del solvente, resulta como producto final una película delgada conductora de PEDOT:PSS. Se modificaron algunas condiciones experimentales mostradas en la Tabla 2.4 como el pH de la solución así como el uso de la sal sódica del ácido poliestireno sulfónico conocido como PSS-Sodio ó (PSSNa⁺) para ver el efecto en el producto final a caracterizar.

Tabla 2.4 Descripción de las muestras y condiciones experimentales para la síntesis de PEDOT:PSS

Muestra	Descripción
PEDOT:PSS	Experimento de síntesis de PEDOT:PSS en base a la referencia citada.
CLEVIOS P	PEDOT:PSS obtenido por medio de la compañía Heraeus Electronic Materials, que fue utilizada como referencia.
PEDOT:PSS H₂SO₄	Experimentos de síntesis de PEDOT:PSS sustituyendo la cantidad utilizada de sulfato férrico Fe ₂ (SO ₄) ₃ por una cantidad equivalente de iones SO ₄ ⁻ por ácido sulfúrico.
PEDOT:PSS Na⁺	Experimentos de síntesis de PEDOT:PSS sustituyendo la cantidad equivalente de ácido poliestiénsulfónico (PSS) por su sal sódica (PSS Na ⁺)

2.3 Derivados de PoliProDOT

El objetivo de lograr la síntesis de un polímero conductor totalmente soluble fue desarrollado con la llegada de PEDOT:PSS, sin embargo, la matriz aislante PSS que envuelve a la molécula PEDOT hace que este producto pierda sus propiedades conductoras. Por otro lado, las interesantes propiedades de otros polialquilendioxitiofenos como Poli(3,4-propilendioxitiofeno) o PoliProDOT han hecho que se despierte interés también por este tipo de moléculas y nuevas alternativas desde el punto de vista energético. Desafortunadamente la baja solubilidad de ProDOT ha limitado el desarrollo de PoliProDOT por polimerización redox. A pesar de esto, bajo la hipótesis de que realizando modificaciones a la molécula, como la adición de sustituyentes alquilados, al realizar la polimerización, las cadenas alifáticas presentes en el polímero permitirían que éste sea soluble en solventes orgánicos y pueda utilizarse de manera similar a PEDOT:PSS.

Dicha hipótesis fue la motivación por la que se modificó la molécula de ProDOT añadiendo sustituyentes, que según se propuso sean simétricos y de distinta longitud de cadena para ver su efecto en las propiedades de los polímeros formados.

En este trabajo se realizó la síntesis orgánica de dos monómeros derivados de ProDOT, denominados DibutilProDOT y DihexilProDOT debido a la adición de dos cadenas de sustituyentes dibutilo y dihexilo respectivamente mostrados en la Figura 2.3.

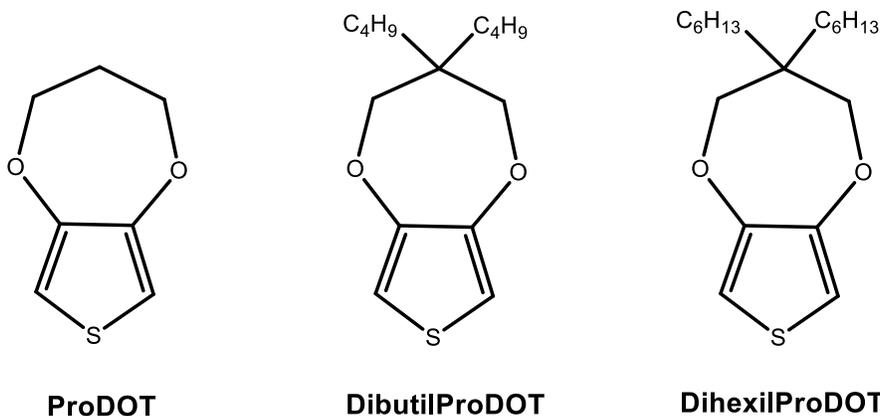
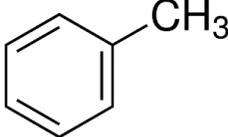
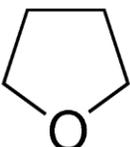
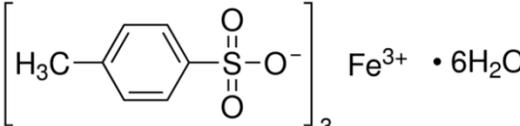
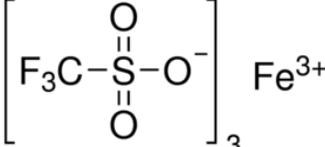


Figura 2.3 Estructura molecular de ProDOT y sus derivados DibutilProDOT y DihexilProDOT

Tabla 2.5 Reactivos químicos utilizados en la síntesis de DibutilProDOT, DihexilProDOT y su posterior polimerización

Compuesto Químico	Características
3,4-dimetoxitiofeno <chem>COC1=CC(OC)=CS1</chem>	Formula: C ₆ H ₈ O ₂ S Peso Molecular: 144.18 g/mol Pureza: 97% en peso Densidad: 1.209 g/cm ³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH
2,2-dibutilpropano-1,3-diol <chem>CCCC(C)(O)O</chem>	Formula: C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Peso Molecular: 188.31 g/mol Pureza: 96% en peso Punto de fusión: 40° C Proveedor: Alfa-Aesar
Acido p-tolueno sulfónico monohidratado <chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.O</chem>	Formula: CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H · H ₂ O Peso Molecular: 190.22 g/mol Pureza: 98.5% en peso Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Dietil malonato <chem>CCOC(=O)CC(=O)OCC</chem>	Formula: CH ₂ (COOC ₂ H ₅) ₂ Peso Molecular: 160.17 g/mol Pureza: 99% en peso Densidad: 1.055 g/cm ³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Bromuro de hexilo <chem>CH3(CH2)4CH2Br</chem>	Formula: CH ₃ (CH ₂) ₅ Br Peso Molecular: 165.07 g/mol Pureza: 98% en peso Densidad: 1.176 g/cm ³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Hidruro de Sodio	Formula: NaH Peso Molecular: 24 g/mol

NaH	Pureza: 95% en peso, seco Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Hidruro de Litio y Aluminio LiAlH₄	Formula: LiAlH ₄ Peso Molecular: 37.95 g/mol Pureza: 95% en peso Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Tolueno Anhidro 	Formula: C ₆ H ₅ CH ₃ Peso Molecular: 92.14 g/mol Pureza: 99.8% en peso Grado: Anhidro Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Tetrahidrofurano anhidro (THF) 	Formula: C ₄ H ₈ O Peso Molecular: 72.11 g/mol Pureza: 95% en peso, seco Pureza: 99.9% en peso Grado: Anhidro Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Para-toluensulfonato de hierro hexahidratado 	Formula: C ₆ H ₈ O ₂ S Nombre común: Tosilato de hierro hexahidratado Peso Molecular: 144.18 g/mol Pureza: 97% en peso Densidad: 1.209 g/cm ³ Proveedor: SIGMA-ALDRICH
Trifluorometanosulfonato de hierro 	Formula: C ₃ F ₉ FeO ₉ S ₃ Nombre común: Triflato férrico Peso Molecular: 503.05 g/mol Pureza: 90% en peso Proveedor: SIGMA-ALDRICH Solubilidad: Agua, metanol y acetonitrilo. ⁷²

DibutilProDOT

La síntesis de dibutilProDOT se desarrolló mediante una metodología ya reportada.⁴⁴ El esquema de la reacción se muestra en la Figura 2.4, este consiste resumidamente en un “diol” que se acopla a la molécula de 3,4-dimetoxitiofeno para la formación del monómero. El diol utilizado en esta síntesis es conocido como 2,2-dibutilpropano-1,2-diol (dibutildiol). Este método tiene la versatilidad de que es posible cambiar el diol a utilizar para obtener distintas moléculas.

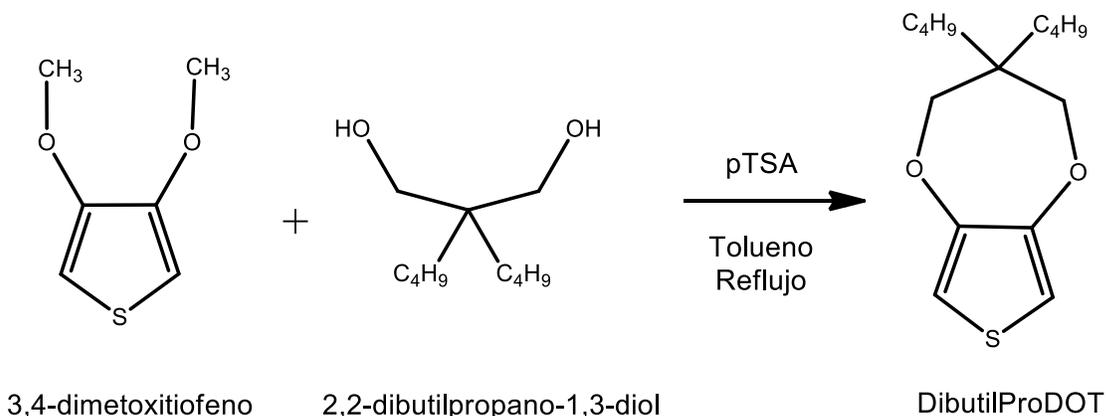


Figura 2.4 Esquema de reacción síntesis de dibutilProDOT

La reacción de síntesis de dibutilProDOT se llevó a cabo mezclando el diol, 2,2-dibutilpropano-1,3-diol (16 mmol) con dimetoxitiofeno (8 mmol), y ácido p-toluensulfónico (0.78 mmol) como catalizador. Esta reacción se efectuó en atmosfera inerte, utilizando tolueno anhidro como disolvente. La reacción se mantuvo en condiciones de reflujo por 72 horas. Después de que transcurrió el tiempo de reflujo, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se separó la fase acuosa de la orgánica mediante extracciones líquido-líquido con agua y tolueno. Finalmente el producto obtenido fue purificado utilizando una cromatografía de columna utilizando sílice y una mezcla de hexano:diclorometano en relación 3:2. El producto final consiste en un producto aceitoso, ligeramente amarillo que es el DibutilProDOT. Rendimiento 0.85 g (39%). Peso molecular teórico 268.41 g/mol. Densidad estimada 0.99 g/cm³.

DihexilProDOT

En el caso de la síntesis de dihexilProDOT, la reacción es similar a la mostrada en la

Figura 2.4, con la diferencia que en esta reacción el diol a utilizar será el 2,2-dihexilpropano-1,2-diol ó dihexildioliol (etapa 3). Para ésta síntesis se sintetizó primeramente, la molécula de dihexildioliol a partir de la reducción de dihexidiona (etapa 2) que fue primeramente sintetizada a partir de dietil malonato (etapa 1).⁴⁵ El esquema de reacción se muestra a continuación.

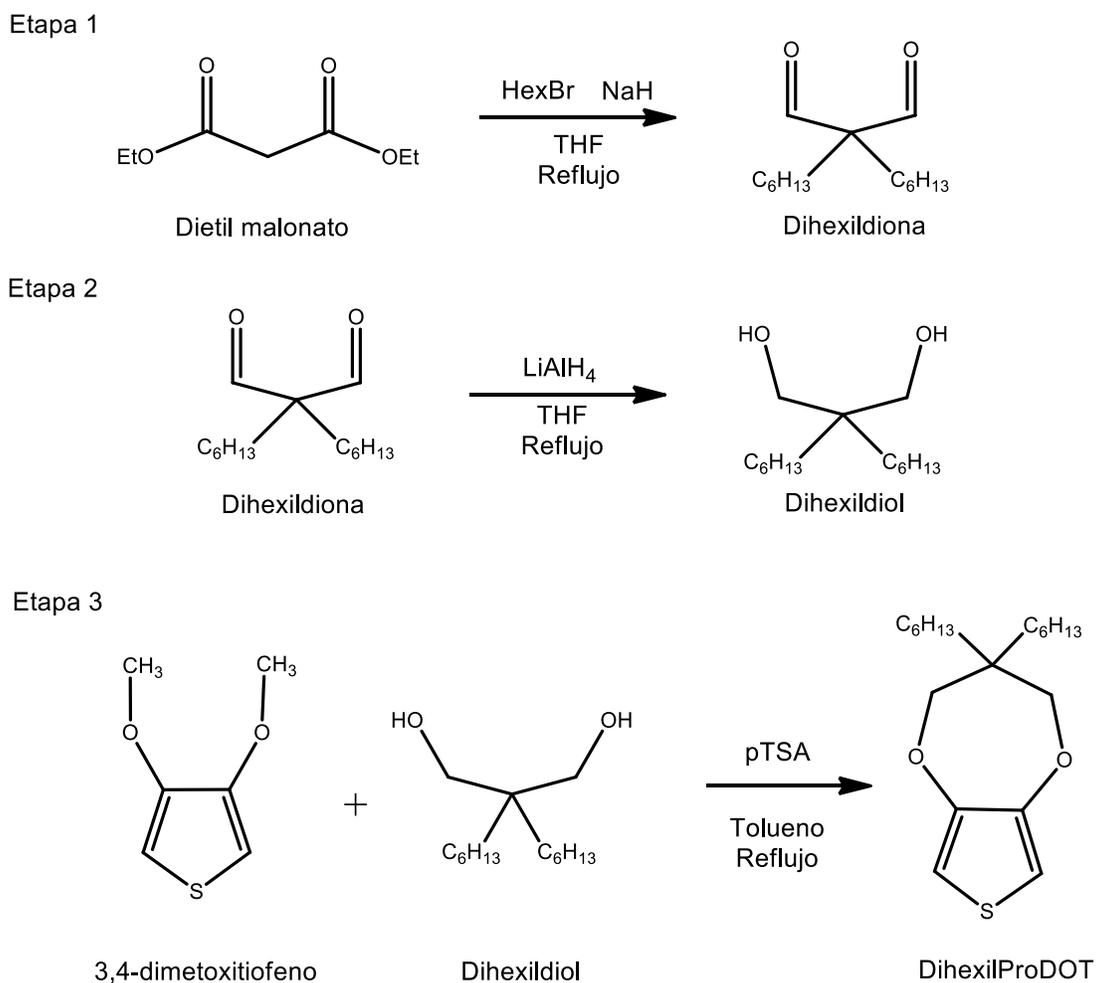


Figura 2.5 Esquema de reacción de síntesis de DihexilProDOT

La síntesis de dihexilproDOT se llevó a cabo en tres etapas (Figura 2.5). La primera etapa consiste en la mezcla de 0.095 moles de bromuro de hexilo (HexBr) y de hidruro de sodio (NaH) en una mezcla en 60 ml de tetrahidrofurano anhidro. El dietil malonato (0.031 moles) fue añadido por medio de un embudo de adición. Esta reacción se llevó a cabo en atmosfera inerte, en condiciones de reflujo a 90°C por 72 horas. Después, el matraz fue enfriado en un baño de hielo y la solución fue mezclada con salmuera sobresaturada, Posteriormente se llevaron a cabo varias extracciones líquido-líquido con tolueno y agua. La fase orgánica de producto que contiene tolueno y tetrahidrofurano como solventes fue removida mediante evaporación rotatoria. El producto obtenido consiste en un líquido amarillo claro denominado como dihexildiona. Rendimiento, 7.6 gramos (99.9%), peso molecular teórico 240.21 g/mol.

La segunda etapa consiste en hacer reaccionar la mezcla de la dihexildiona obtenida con 0.056 moles de hidruro de litio y aluminio LiAlH_4 . Esta reacción

también fue llevada a cabo en atmósfera inerte utilizando THF anhidro como disolvente. La dihexildiona fue añadida poco a poco mediante un embudo de adición a 0° C por las condiciones exotérmicas de la reacción, la cual, posteriormente mantuvo en condiciones de reflujo por 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se le añadió agua al sistema para detener la reacción, después, se añadió tolueno y luego se separaron las sales mediante filtración. El solvente utilizado fue removido mediante evaporación rotatoria para obtener el producto final que consiste en un líquido amarillo aceitoso que fue denominado como dihexildioliol. Rendimiento 3.54 g (46%), peso molecular teórico 244.24 g/mol.

Finalmente, la última etapa, la reacción de síntesis de dihexilProDOT se llevó a cabo de la misma manera que para dibutilProDOT. Mezclando ahora el dihexildioliol (14.5 mmol) con dimetoxitiofeno (7.23 mmol), utilizando ácido p-toluensulfónico (0.7 mmol) como catalizador. Obteniendo un producto aceitoso, ligeramente amarillo que es DiHexilProDOT. Rendimiento 1.7 g (72%). Peso molecular teórico 324.21 g/mol. Densidad estimada 0.96 g/cm³.

Polimerización de DibutilProDOT y DiHexilProDOT

Las polimerización de dibutilProDOT y de dihexilProDOT se llevaron a cabo utilizando p-toluensulfonato de hierro y tri-fluorometano sulfonato como agentes oxidantes siguiendo la metodología reportada.^{73,74} Se utilizó una relación molar 1:2.3 de monómero:oxidante para la polimerización con tosilato de hierro y una relación 1:1.4 para la polimerización con triflato férrico. Ambas reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en agitación continua por 14 horas, posteriormente el sólido resultante fue lavado y secado para después ser comprimido en pastillas.

2.4 Técnicas de Caracterización utilizadas

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para determinar la estructura cristalina de los átomos de una muestra.

Los rayos X son generados mediante un dispositivo conocido como tubo de rayos X que consiste en un cátodo con un filamento de Tungsteno que emite los electrones que son acelerados mediante un voltaje aplicado. El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, denominado ánodo que generalmente es de cobre o molibdeno. La radiación incide sobre la muestra y posteriormente pasara a un detector. Mediante la medición de los ángulos y la intensidad de esos rayos

difractados se obtiene un difractograma experimental el cual indica la estructura cristalina de dicho material. La información que puede ser obtenida mediante esta técnica son análisis tanto cualitativos como cuantitativos, como puede ser la identificación de las fases cristalinas y su cuantificación para obtener, por ejemplo la pureza de las muestras. El equipo que se utilizó para dichos análisis fue un difractor D8 Advance Bruker Axs perteneciente al LINAN IPICYT con una radiación monocromática de cobre de 1.54 Å. En la mayoría de los análisis realizados, las muestras fueron analizadas como la película depositada en los sustratos, sin embargo, para evitar la influencia del sustrato de vidrio algunas muestras fueron analizadas en forma de polvo. La información que se busca obtener tanto de PEDOT:Tosilato como de PEDOT:PSS es el grado de orden o cristalinidad de estas muestras para identificar sus propiedades estructurales.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica no destructiva ampliamente utilizada para la identificación de moléculas y materiales. El principio de dicha técnica es la interacción de la luz con la materia al incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático. Consiste en el fenómeno inelástico de dispersión de luz que permite el estudio de los modos vibracionales moleculares. El análisis mediante espectroscopia Raman consiste en incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra y examinar la luz dispersada por la misma. Cuando los fotones del haz de luz inciden sobre la muestra, la mayor parte de estos la atraviesan pero una pequeña parte de estos son dispersados. Este fenómeno de dispersión puede ser interpretado como que el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón donde la frecuencia del fotón emitido dependerá del salto energético realizado por la molécula. En el caso de que la molécula vuelva a un estado superior al de partida, los fotones emitidos tendrán menor energía que los del láser, estos fotones “tipo Stokes” representan dicha diferencia de energía la cual es conocida convencionalmente como corrimiento o desplazamiento Raman. Por otro lado, también se puede presentar el efecto Anti-stokes, en el que la molécula puede volver a un estado energético menor que el estado de partida, en ese caso los fotones emitidos tienen más energía que los del láser. A pesar de que las regiones Stokes y Anti-stokes son simétricas, generalmente solo se muestran las líneas Stokes por ser más numerosas y por lo tanto más intensas. Esta técnica fue utilizada para identificar los espectros obtenidos tanto de PEDOT:Tos como de PEDOT:PSS. El equipo utilizado para analizar las muestras fue un Microraman

Renishaw perteneciente al LINAN IPICYT, utilizando tanto el láser de 514 nm y el de 633 nm utilizando el segundo de manera más frecuente. La potencia del láser se modificó entre 0.5 y 5 mW.

Espectroscopia de infrarrojo en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Otra técnica espectroscópica utilizada fue la de absorción de radiación infrarroja. Esta técnica está basada en el hecho de que las moléculas absorben cierta radiación en el espectro infrarrojo que proporciona información característica de su estructura. Esta se ha convertido en una herramienta poderosa para caracterizar moléculas orgánicas. Correspondiente al dispositivo experimental, existen dos tipos principales de espectrofotómetros, los de tipo dispersivos y los de transformada de Fourier, siendo éstos últimos, mejor conocidos como F-TIR por sus iniciales (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) los más utilizados debido a que su arreglo óptico permite que el análisis sea más rápido y a que no necesite rendijas adicionales para limitar la cantidad de energía que llega al detector, además de dicho arreglo evita que aparezcan contribuciones por emisión de la muestra. Para el análisis mediante transmisión, la muestra requiere una preparación que puede ser mediante compactación en una pastilla de bromuro de potasio (KBr) o una celda de Cloruro de sodio (NaCl), esto puede ocasionar modificación de la muestra por múltiples factores como alguna reacción con la celda o incluso por efecto de la presión sometida. Debido a esto y a otros factores externos se utilizó la técnica de Reflectancia Total Atenuada mejor conocida como FTIR-ATR. Consiste en el paso de radiación infrarroja a través de un cristal de alto índice de refracción lo que permite al cristal reflejarse en múltiples ocasiones. El principio físico de este fenómeno se debe a las ondas evanescentes, las cuales son un tipo de onda con una intensidad que muestra un decaimiento exponencial con distancia desde el límite en el cual la onda se produjo. El rayo alterado (atenuado) de cada onda sale por la parte final del cristal y es dirigida al detector, el detector, registra el rayo atenuado como una señal la cual genera un espectro infrarrojo similar al de transmisión. El equipo utilizado para éste análisis es un espectrofotómetro NICOLET 6700-FT-IR Thermo Scientific en modalidad de Reflectancia Total Atenuada ATR utilizando una punta de diamante, este equipo pertenece al laboratorio de Análisis Instrumental de la división de Ciencias Ambientales del IPICYT.

Microscopía óptica

La mayor parte de las imágenes obtenidas de las muestras de este trabajo fueron obtenidas utilizando un microscopio metalográfico de objetivos invertidos, NIKON

MA 200 utilizando aumentos de 5x, 10x y 20x. Este equipo perteneciente al LINAN IPICYT se aprendió a utilizar durante el período de la maestría. Para obtener una imagen de buena calidad utilizando el microscopio óptico son necesarios múltiples factores, uno de ellos es la lente utilizada, la cual determina el aumento. La distancia de trabajo, que está definida como la distancia entre la muestra y el objetivo. La profundidad de campo también es un factor a considerar, que es el espacio por delante y por detrás del plano enfocado. La técnica de microscopía óptica fue utilizada para identificar la morfología de las películas obtenidas. En el caso del análisis de espesores, solamente se utilizó para espesores mayores a 100 micras.

Espectroscopia de Absorción UV-Vis

Las propiedades ópticas de las muestras obtenidas fueron identificadas con ayuda de la espectroscopia de absorción UV-Vis, la cual utiliza radiación electromagnética del espectro ultravioleta, visible y el infrarrojo cercano. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. El principio de ésta técnica es la interacción de la luz con la materia, al interactuar pueden ocurrir fenómenos como la transmisión, la dispersión y la absorción. La absorción de radiación provoca que las moléculas pasen de un estado de menor energía a un estado excitado. Estas transiciones pueden ser cuantificadas mediante un espectro donde comúnmente se representa la absorbancia en función de la longitud de onda utilizada⁷⁵. Estos análisis generalmente consisten en el paso de radiación a través de una celda o en nuestro caso sobre una película sólida. El equipo utilizado para el análisis de las muestras fue un espectrofotómetro UV-Vis Cary Agilent Technologies con lámpara de Xe/Hg el cual pertenece a la División de Materiales Avanzados del IPICYT. Las muestras fueron analizadas en sólido, en forma de películas delgadas. El estudio óptico completo, tanto de la transmitancia, absorbancia y reflectancia de estas muestras nos proporciona información de sus características ópticas y estructurales.

Espesor de película

Para la medición del espesor de película, se utilizaron métodos directos e indirectos. Los métodos directos se denominan así porque consisten en medir el espesor con algún instrumento, a diferencia de los indirectos donde se mide generalmente otra variable. Las mediciones directas se realizaron ya sea con el microscopio óptico poniendo la muestra en forma transversal o mediante un

vernier o calibres especializados para la medición de espesores. Para superficies, películas, pastillas y sustratos cuyo espesor se encontró entre 50 y 2500 micras, se utilizó un medidor de espesores directo PERMASCOPE® MP0. Este dispositivo funciona mediante el método de inducción magnética, este consiste en que cuando la punta se pone encima del sustrato, el campo magnético es alterado, ese cambio es proporcional al espesor de la película y consiste en la señal que se obtiene en la pantalla. Desafortunadamente, estas técnicas son recomendables para espesores del orden de micras hasta milímetros. Puesto que el espesor de las películas de PEDOT:Tosilato y PEDOT:PSS se encuentran en el orden de unas pocas micras, resulta muy complicado visualizar el espesor mediante microscopía óptica, utilizando calibres en los mejores casos la medición se encuentra en el último dígito de su límite de resolución. Es por eso que se realizó un método indirecto que es conocido como el método gravimétrico. Este método consiste en identificar el espesor teniendo una geometría conocida mediante una diferencia de peso entre el sustrato y el sustrato con recubrimiento el cual puede medirse fácilmente con la ayuda de una balanza analítica. El espesor fue calculado mediante la ecuación 2.1.⁷⁶

$$t = \frac{\Delta W}{\rho A} \quad (2.1)$$

Donde “*t*” es el espesor de la película, “ ΔW ” representa la diferencia de peso entre el sustrato y el sustrato con la película, “ ρ ” es la densidad del material, “*A*” es la superficie del recubrimiento. Debido a que las películas tienen una geometría cuadrada esta aproximación puede ser aplicada, sin embargo es necesario suponer que se trata de una superficie homogénea por lo que esta medición se considerada solamente como una aproximación.

Densidades

La densidad relaciona la masa de un compuesto con el volumen que ocupa. Las relaciones estequiométricas de las reacciones químicas generalmente se expresan en moles o gramos en lugar de unidades de volumen. Como la mayoría de las moléculas orgánicas se encuentran en estado líquido es necesario conocer su densidad. Para realizar la cuantificación estequiométrica de la reacciones de polimerización de dihexilProDOT y dibutilProDOT, Fue necesario conocer la densidad de las moléculas orgánicas que se sintetizaron, estas fueron estimadas mediante una sencilla y precisa correlación (ecuación 2.2) para moléculas orgánicas.⁷⁷

$$\rho = \frac{Mw}{5Vs} \quad (2.2)$$

Donde “Mw” relaciona el peso molecular de la sustancia, “Vs” es el volumen de los átomos que lo conforman, este valor se calcula considerando el volumen específico del átomo de hidrógeno como un valor unitario y aproximando para átomos de mayor tamaño mediante la Tabla 2.6. El número 5 es una constante para dimensionar unidades y obtener el resultado en g/cm³.

Tabla 2.6 Volúmenes relativos de los átomos de los 3 primeros periodos de la tabla periódica

Periodo	Volumen Relativo
1 H	1
2 Li-F	2
3 Na-Cl	4

De acuerdo a la referencia consultada, en el caso de moléculas que presenten dos anillos fusionados, como es el caso de los monómeros derivados de ProDOT, se debe añadir un factor de 1.15 a los cálculos. Utilizando EDOT como referencia, la densidad estimada es de 1.26 g/cm³ y el valor real es de 1.33 g/cm³, esto coincide con la precisión del método reportada que es de aproximadamente 0.1 g/cm³. Cabe mencionar que este método solamente es válido para moléculas orgánicas. Para el caso de los sistemas poliméricos de PEDOT:Tosilato y PEDOT:PSS, la densidad fue medida experimentalmente, comprimiendo el polvo en una pastilla, pesándolo y posteriormente, midiendo su diámetro y espesor. El valor obtenido fue de 1.3 g/cm³ para ambos casos.

Caracterización Eléctrica

Método de Van der Pauw

La caracterización eléctrica del sistema PEDOT:Tos y PEDOT:PSS se realizó utilizando el método de 4 puntas de Van der Pauw o método de las transresistencias⁷⁸, Los requisitos que la muestra debe presentar es que esta sea uniforme, que no tenga agujeros y sea homogénea, además de que los cuatro contactos se encuentren en el borde de la muestra y la superficie de dichos contactos sea al menos un orden de magnitud menor que la superficie de la muestra a analizar. El teorema de Van de Pauw se muestra en la ecuación 2.3.

$$\exp\left[\frac{-\pi \cdot t \cdot R_1}{\rho}\right] + \exp\left[\frac{-\pi \cdot t \cdot R_2}{\rho}\right] = 1 \quad (2.3)$$

Donde “t” es el espesor de la muestra, “R₁” y “R₂” representan las resistencias transversales vertical y horizontal respectivamente y “ρ” es la resistividad eléctrica (que no se debe confundir con mismo símbolo, utilizado para designar a la densidad). La conductividad eléctrica se puede obtener directamente ya que por definición es el inverso de la resistividad. Para este análisis se utilizó una unidad de fuente medida (SMU) KEITHLEY 2400 perteneciente al laboratorio ELORO de la división de materiales avanzados del IPICYT.

Las condiciones de medición consistieron en utilizar la unidad de fuente y medida midiendo el voltaje en dos puntos al aplicar una corriente en los dos restantes, graficando los datos obtenidos se obtiene el valor de las transresistencias, y conociendo el espesor de la película se puede calcular mediante un método iterativo el valor de la resistividad y posteriormente el de la conductividad. Además del método iterativo, Van der Pauw propuso un método para obtener la resistividad por un método analítico. El método matemático para llegar a esta fórmula se encuentra en la referencia 78. La resistividad por el método analítico está dada por la ecuación 2.4:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} f \quad (2.4)$$

Donde “f” es un factor dado por la relación de transresistencias, si R₁ ≈ R₂ dicho factor es igual a 1, sin embargo a medida que R₁ es más grande que R₂, el valor disminuye, este valor como estimación se puede aproximar a una línea recta o mediante la interpolación en el gráfico de la referencia mencionada.

Para hacer más fácil el tratamiento de los datos, se realizó un software mediante MATLAB para obtener la conductividad, el código del algoritmo empleado se muestra en el anexo 1 al final de este trabajo.

Espectroscopia de Impedancia

Otra técnica de caracterización eléctrica utilizada fue la de espectroscopia de impedancia, A diferencia de métodos que utilizan corriente directa como el de Van der Pauw, la relación entre el voltaje, la corriente y la oposición al flujo de corriente o resistencia, se puede representar mediante la ley de Ohm (Ecuación 2.5). Sin embargo, para el caso de mediciones de corriente alterna, como es el caso de la espectroscopia de impedancia, esta tiene un carácter de onda por lo que presenta

amplitud y fase, la ecuación análoga a la Ley de Ohm se presenta en la ecuación 2.6

$$\text{Corriente directa (DC)} \quad V = I R \quad (2.5)$$

$$\text{Corriente alterna (AC)} \quad V = I Z \quad (2.6)$$

Donde “ V ” representa la diferencia de potencial aplicado, “ I ” representa el flujo de corriente tanto en corriente directa como en corriente alterna, “ R ” representa la resistencia y “ Z ” representa la impedancia del circuito. La impedancia puede ser expresada mediante un número complejo donde la resistencia representa la parte real mientras que la capacitancia y/o la inductancia representan la parte imaginaria.⁷⁹ Cuando una señal sinusoidal de voltaje que tiene una frecuencia, es aplicada sobre una celda que en nuestro caso sería la muestra, se obtiene una corriente que puede presentar una diferencia de fase.

$$V(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad (2.7)$$

$$\nu = \omega / 2\pi \quad (2.8)$$

$$I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (2.9)$$

Donde “ $V(t)$ ” e “ $I(t)$ ” representa el voltaje y corriente instantáneos respectivamente. “ V_m ” e “ I_m ” representan los valores de voltaje y corriente a una máxima amplitud. “ ν ” y “ ω ” representan la frecuencia linear y angular respectivamente; y “ θ ” representa el cambio de fase en radianes. En función del voltaje y la corriente obtenidos es posible calcular el valor de la impedancia, sin embargo, este valor de impedancia tiene su componente real e imaginaria la cual solamente es cero en un caso completamente resistivo y cuando la diferencia de fase es cero. De ahí que la impedancia, voltaje y corriente se deba representar en término de sus componentes reales (Z') e imaginarias (Z''). Denotando $j = \sqrt{-1}$ como la componente imaginaria para evitar confusiones con i frecuentemente utilizada para denominar a la corriente.

$$Z_{total} = Z' + Z''j \quad (2.10)$$

$$Z' = |Z| \cos(\theta) \quad (2.11)$$

$$Z'' = |Z| \text{sen}(\theta) \quad (2.12)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.13)$$

El equipo que fue utilizado para estas mediciones fue un espectrómetro dieléctrico Novocontrol GmbH Concept 40. Este equipo pertenece al servicio de caracterización del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC). Las mediciones se realizaron en un intervalo de 10^2 a 10^7 Hz y utilizando una amplitud de voltaje de 20 mV. El diámetro del electrodo fue de 1 cm y la muestras de fueron comprimidas en pastillas de aproximadamente 1 mm de espesor y un 1.3 cm de diámetro.

En función de los datos obtenidos se pueden graficar distintas variables en un plano dimensional y analizar los datos de impedancia. Generalmente son dos los gráficos más utilizados: el gráfico de Nyquist, también conocido como gráfico de Cole Cole o de plano complejo. En él se representan la componente real e imaginaria de la impedancia (Z' vs Z''), este tipo de gráficos es muy útil para representar el circuito equivalente que representa la muestra a analizar así como la facilidad del cálculo de la resistencia óhmica. Sin embargo, tiene la desventaja que no es tan sencillo visualizar la frecuencia además que a medida que la impedancia de la muestra es menor, este tipo de gráficos proporciona mayor dificultad de interpretación. Es por eso que también se calculó la conductividad de las muestras en función de la frecuencia por medio de la impedancia utilizando la ecuación 2.14.

$$\sigma = \frac{1}{|Z|} \cdot \frac{t}{A} \quad (2.14)$$

Donde “ t ” representa el espesor de la muestra, que se puede medir fácilmente mediante métodos directos debido a que en encuentra entre 100 y 1000 micras. “ $|Z|$ ” es la impedancia total del sistema y “ A ” representa la superficie del electrodo que fue en todos los casos se utilizó un electrodo circular de un milímetro de diámetro.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear es una técnica de caracterización utilizada para identificar moléculas orgánicas. Consiste básicamente en la interacción de los protones de los átomos en presencia de un campo magnético.⁵⁰ En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos se encuentran orientados al azar pero al aplicarse un cambio magnético externo, los átomos adquieren una orientación que puede ser de menor energía (espín α) de mayor energía (espín β).

Esta diferencia energética es detectada y registra estas señales por medio de un gráfico de frecuencias contra intensidades. Debido a que es muy complicado esta diferencia energética al que los diferentes protones absorben, ya que es muy pequeña, generalmente se miden por medio de desplazamientos químicos respecto a un compuesto de referencia que se añade a la muestra. El desplazamiento químico (δ) está definido como.

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{desplazamiento del campo respecto a referencia (Hz)}}{\text{frecuencia del espectrómetro (MHz)}} \quad (2.15)$$

Generalmente el compuesto de referencia es el tetrametilsilano (TMS). Para el caso de una molécula con múltiples protones en su estructura, la nube de electrones que rodea a cada núcleo resulta que el campo magnético en el núcleo es de menor magnitud que el campo externo y por lo tanto se dice que está apantallado. Por ejemplo, con una molécula que presente un grupo funcional hidroxilo, El efecto de átomos más electronegativos como el oxígeno, permite que la densidad electrónica de la molécula se encuentre en mayor proporción en el oxígeno y en menor proporción en el hidrógeno, lo que permite que el átomo se encuentre menos apantallado y por consiguiente necesitará un campo magnético menor. Para el análisis de moléculas orgánicas, ésta técnica es utilizada en la mayoría de los casos respecto al átomo de hidrógeno o de protón. ($^1\text{H-RMN}$), sin embargo, también es muy utilizada esta técnica respecto al átomo de carbono, que es conocida como ($^{13}\text{C-RMN}$). En éste caso, el átomo de carbono no presenta un spin debido a que tiene un número par de electrones, sin embargo, su isótopo si, el carbono 13, que representa menos del 1% de la cantidad de átomos de carbono en una muestra. Esta técnica es complementaria a la de protón aunque su sensibilidad y tiempo de análisis es menor, y puede ser muy útil para poder detectar grupos funcionales que no tengan hidrógenos como carbonilos, alquinos entre otros.

Comúnmente se utilizan disolventes deuterados, que son solventes orgánicos de gran solubilidad cuyos protones han sido cambiados por deuterios. Estos son utilizados para corregir la inestabilidad del campo magnético y optimizar la homogeneidad de la muestra a analizar. El equipo que fue utilizado para los análisis tanto de $^1\text{H-RMN}$ como los de $^{13}\text{C-RMN}$ fue un espectrómetro Bruker Avance AV 400 MHz Ultrashield, perteneciente al Centro de Química Orgánica “Lora-Tamayo” de CSIC. Todos los espectros fueron realizados utilizando una frecuencia de 400 MHz y las muestras fueron realizadas disolviéndolas en cloroformo deuterado por lo que los espectros están referenciados por el pico de cloroformo residual ($\delta = 7.26$ ppm).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las propiedades térmicas de los sistemas PEDOT:Tosilato y PEDOT:PSS fueron medidas por medio de Análisis Termogravimétrico conocido como TGA. El principio de ésta técnica se basa en la medición de la masa en una atmósfera específica con respecto al tiempo y a condiciones de temperatura controladas. Un equipo de TGA generalmente consiste en una microbalanza de alta precisión, un horno con un sensor y programador de temperatura y un controlador de atmósfera que puede ser de aire, Hidrógeno, CO₂ o algún gas inerte como nitrógeno, argón o helio dependiendo de la información y condiciones que se requieran.

Esta técnica fue utilizada para identificar la estabilidad térmica de los compuestos que fueron sintetizados. El equipo que fue utilizado fue un TA-Q500 de TA Instruments perteneciente al servicio de caracterización del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC). Se utilizó una atmósfera inerte de helio y nitrógeno en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 800° C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

CAPITULO 3: PEDOT:Tosilato

3.1 Resultados y Análisis

Comenzando con la caracterización estructural de PEDOT:Tosilato, la difracción de rayos X fue utilizada para poder determinar la estructura cristalina de este polímero cuando es depositado en un sustrato de vidrio, adicionalmente, también fue utilizada para la determinación de impurezas en el sistema. En la Figura 3.1 se muestra el difractograma experimental de las películas de PEDOT:Tos con las condiciones experimentales mostradas anteriormente (muestra 1:25), este difractograma muestra la importancia de realizar lavados de las películas para evitar la formación y cristalización de distintas sustancias obtenidas por productos secundarios en la reacción. En el mismo difractograma experimental mencionado se pueden observar distintos picos asociados a fases cristalinas presentes en la película. Se puede ver que no se encuentra la presencia del sustrato (vidrio amorfo) probablemente debido a que la película es lo suficientemente gruesa, esta fue medida utilizando microscopía óptica obteniendo un espesor promedio de $150 \pm 50 \mu\text{m}$. Utilizando la base de datos PDF -4+ y la ayuda del software X'pert High Score Plus se identificaron algunas de las fases presentes en esta estructura, la cual se muestra en la misma figura del lado derecho. La carta cristalográfica número PDF -4+ 00-049-2458 corresponde a la estructura cristalina del p-toluensulfonato de hierro (II), por lo que se puede afirmar que parte de los productos secundarios de la reacción cristalizan en la película de acuerdo al mecanismo de reacción del PEDOT:Tos mostrado anteriormente en la Figura 2.1.

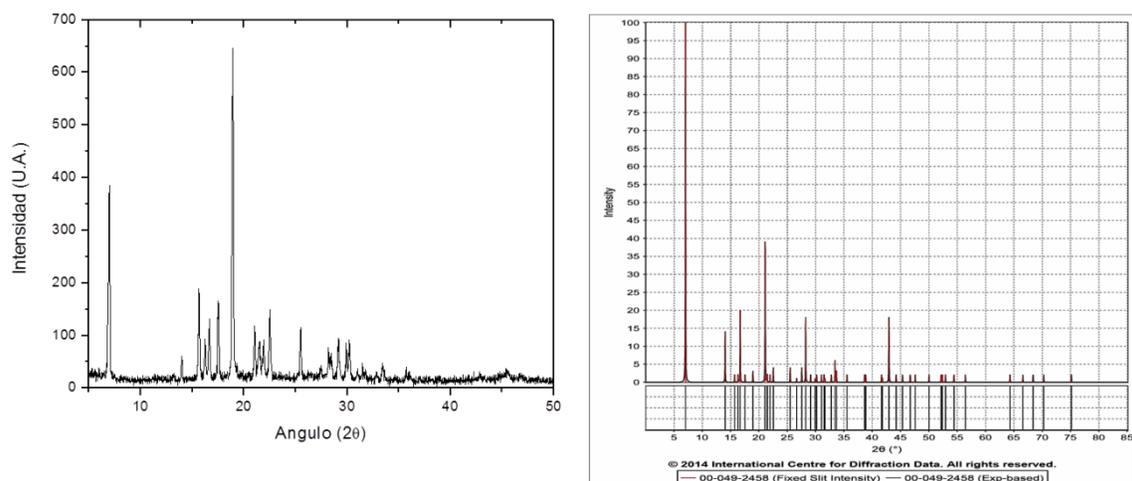


Figura 3.1 Difractograma experimental de las películas de PEDOT:Tos con la presencia de impurezas (izquierda) y carta cristalográfica de iron bis(toluen-p-sulfonate) hexahydrate

Se encuentran también otros picos de difracción correspondientes a otras fases cristalinas orgánicas derivadas del tosilato de hierro y el imidazol. La presencia de dichas fases cristalinas en la muestra tiene un efecto en la morfología de las películas, como se verá más adelante en las micrografías de microscopía óptica, de aquí la importancia de la modificación del método propuesto utilizando lavados con solventes orgánicos para remover dichas impurezas. Este procedimiento de lavados se debe realizar con cuidado para evitar que la película se rompa o se despegue del sustrato.

La estructura cristalina de este tipo de polímeros está constituida por el fenómeno conocido como chain folding, en el cual las cadenas poliméricas se empaquetan debido a fuerzas intermoleculares como los puentes de hidrógeno⁸⁰.

En la Figura 3.2 se presenta el difractograma experimental correspondiente a las películas de PEDOT:Tos después del proceso de lavado. Se muestra un difractograma totalmente distinto, no se encuentran la mayoría de los picos presentados en el difractograma de la figura anterior (3.1). Se identifican solamente 3 picos de difracción en esta muestra, el primero se encuentra en un ángulo de aproximadamente 6.1°; el segundo en 12.2° y el tercero, se encuentra en una curva mucho más ancha, la cual se sitúa en un ángulo de 25°. La estructura cristalina del PEDOT utilizando como contraion el ion Tosilato ya ha sido previamente estudiada^{33,34,37}. Este orden atómico, en estas películas, es atribuido al efecto conocido como “ π stacking”. Este consiste en interacciones de atracción características de moléculas aromáticas, en este caso, los tiofenos y dopantes utilizados forman ese tipo de interacción lo que forma un empaquetamiento entre las moléculas.

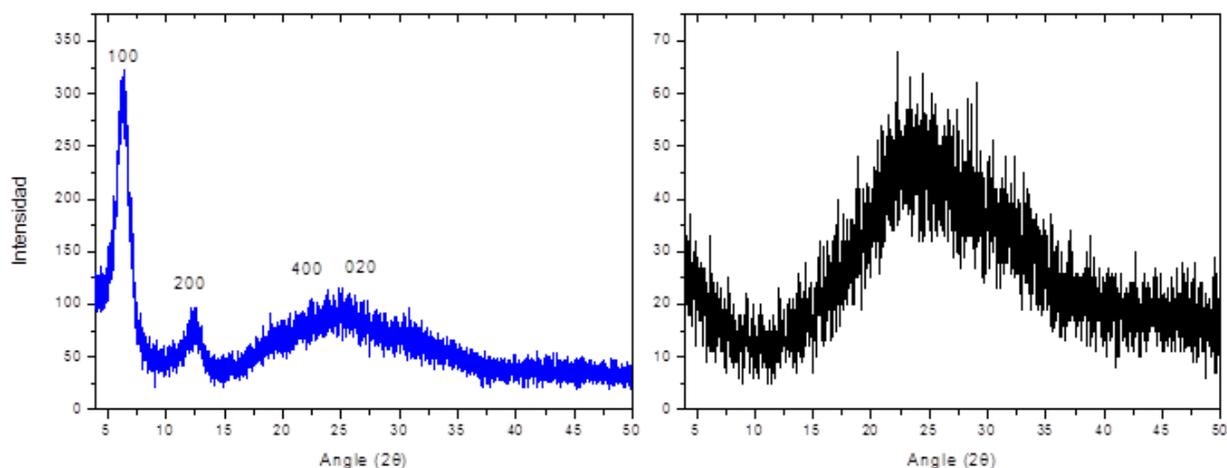


Figura 3.2 Difractograma experimental del sistema PEDOT:Tos sin la presencia de impurezas (izquierda). Difractograma experimental del sustrato de vidrio (derecha)

En el estudio realizado por Aasmundtveit et al,^{33,34} mediante radiación sincrotrón y utilizando el software PowderCell se determinó la estructura cristalina del sistema PEDOT:Tos, este corresponde a una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 14.0 \text{ \AA}$, $b = 6.8 \text{ \AA}$ y $c = 7.8 \text{ \AA}$. Dicha estructura propuesta contiene cuatro moléculas de EDOT y una de tosilato por celda unitaria. Las cadenas de PEDOT se encuentran apiladas, y entre ellas, se encuentran los iones tosilato lo que le da cierto orden atómico a este tipo de polímeros donde la representación esquemática de estas estructuras se muestra en la Figura 3.3.

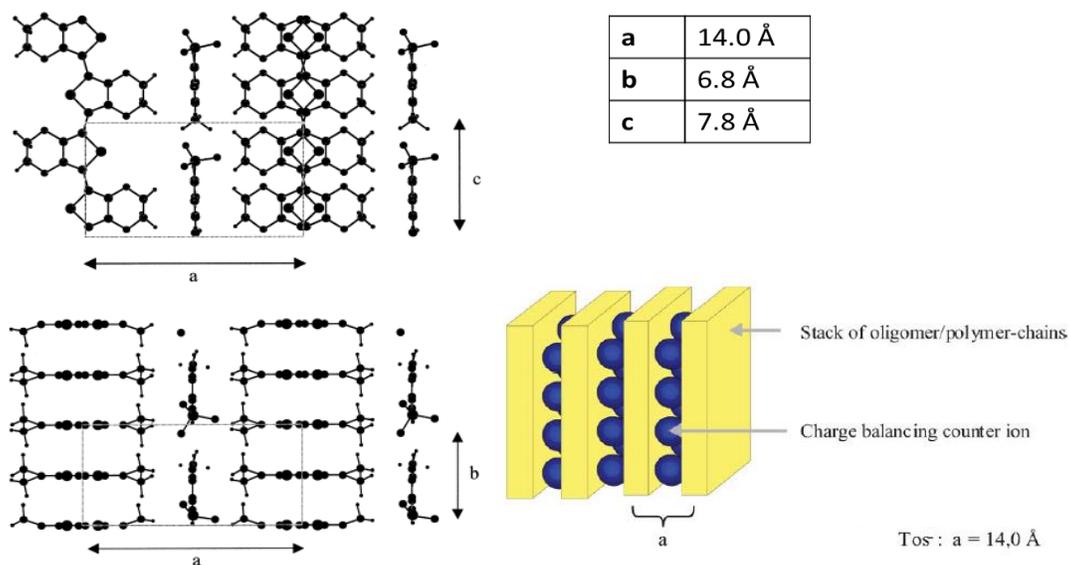


Figura 3.3 Estructura cristalina propuesta para el sistema PEDOT:Tos. Imagen adaptada de referencias 33 y 55.

Es importante mencionar, que esta estructura es característica únicamente del sistema PEDOT utilizando como contraión el ion tosilato. Se ha demostrado que la distancia entre las capas PEDOT-contraión depende de la molécula utilizada como dopante. Donde la distancia interplanar se encuentra entre 15 y 11 Å.³⁷ Para el caso del ion tosilato este presenta una distancia interplanar de 14 Å, lo cual coincide con el valor obtenido experimentalmente utilizando la Ley de Bragg. (Ecuación 3.1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Los picos de difracción correspondientes a los planos difractados coinciden con los planos (100), (200), y en la curva más ancha existe una contribución posiblemente de los planos (400), (020) y de la estructura amorfa del vidrio

utilizado como sustrato, mostrado en la misma figura. Adicionalmente, se llevó a cabo el análisis de la muestra en polvo, ya que de ésta forma, los pequeños cristales se encuentran distribuidos aleatoriamente y, por consiguiente se eliminan las orientaciones preferenciales sobre algún plano cristalino.

La Figura 3.4 muestra los difractogramas experimentales de los experimentos de PEDOT:Tosilato a distintas condiciones experimentales representadas en la Tabla 2.2. Los gráficos obtenidos indican que no existe una influencia en función de la concentración de oxidante, por lo cual se entiende que la estructura ordenada es la misma, sin embargo, estos muestran diferencias notables respecto a la muestra que fue obtenida directamente en forma de película. Esto es debido, probablemente, a que no existe una orientación preferencial al tener la muestra en polvo por lo que las moléculas de PEDOT se encuentran aleatoriamente separadas del ion tosilato, a diferencia de cuando se presenta en película delgada y debe existir un mayor grado de orden molecular.

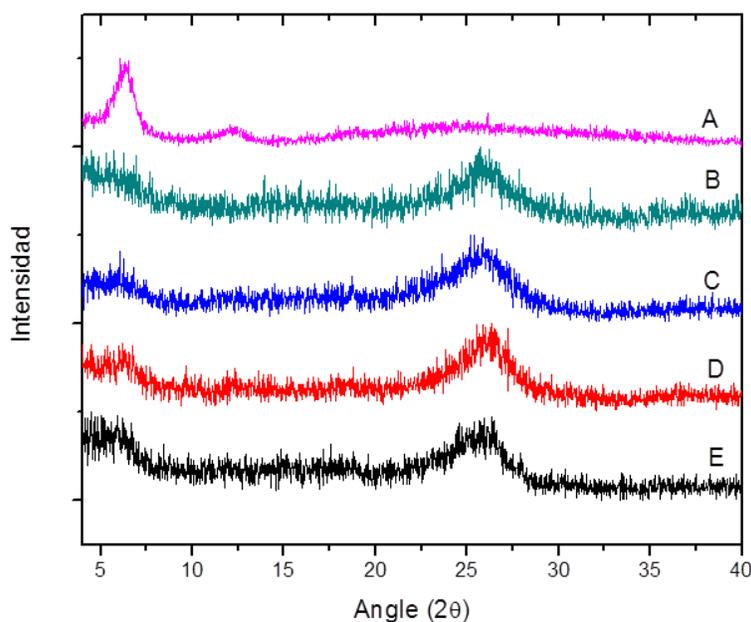


Figura 3.4 Difractograma experimental de PEDOT:Tosilato 1:25 en forma de película sobre sustrato de vidrio (A), y polvo de PEDOT:Tos 1:40 (B), 1:25 s/imidazol (C), 1:25 (D) y 1:10 (E).

La técnica de microscopía óptica se utilizó con la finalidad de identificar la morfología de las películas obtenidas. En la sección anterior, correspondiente al análisis mediante difracción de rayos X, se determinó la presencia de partículas que cristalizaban en la superficie de las películas de PEDOT:Tos, estas partículas son impurezas en el sistema que se generan en la superficie lo que tiene por consecuencia una rugosidad y variación de relieves en las películas, esto

disminuyó considerablemente al realizar los lavados como se muestra en la Figura 3.5.

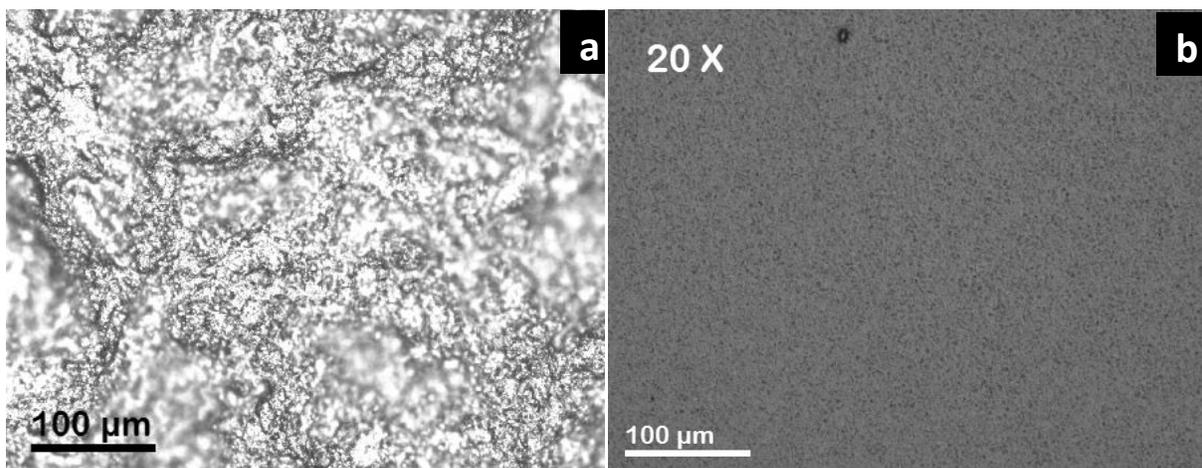


Figura 3.5 Micrografías ópticas de las películas de PEDOT:Tos con la presencia sales de hierro (a) y sin la presencia de sales de hierro (b)

Como se aprecia en esta última figura, existen diferencias considerables en la morfología de las películas con y sin estas impurezas, en la Figura 3.5 (a), no fue posible enfocar completamente la muestra debido a la diferencia de alturas y relieves en las muestras, a diferencia de la Figura 3.5 (b) donde se aprecia una alta homogeneidad en la superficie. El espesor de película fue medido también para las películas que presentaron las impurezas de sales férricas, la película de la Figura 3.5 (a), como era de esperarse, presentó una mayor variación de espesores; que fue de aproximadamente 150 ± 50 micrómetros, por lo que se identifica un efecto muy claro en la morfología con la presencia de estas impurezas. El espesor de la muestra de la Figura 3.5 (b) no fue posible medir mediante microscopía óptica, lo que supondría que es un espesor menor de aproximadamente 10 micras, otras mediciones que se realizaron más adelante ayudaron a corroborar la suposición.

El estudio del grado de oxidación del sistema PEDOT:Tosilato tiene un efecto notable en la morfología de las películas conductoras. En la Figura 3.6 se muestra las micrografías ópticas de las muestras analizadas, es evidente que el imidazol juega un papel fundamental para obtener una película homogénea. Es probable que la reacción de polimerización del EDOT es tan rápida, que incluso desde antes de la deposición la reacción ya tiene un grado de polimerización considerable, esto provoca que la película no se pueda formar de la mejor manera. Por otro lado, la concentración del oxidante en exceso también presenta un efecto negativo en la morfología de la película, puede ser debido a la sobresaturación de la película o por consecuencia de una mayor cantidad de lavados que tuvieron que

realizarse para remover las sales indeseables. De ahí que las muestras más homogéneas sean las que presenten una relación 1:10 y 1:25 de oxidante tosilato de hierro.

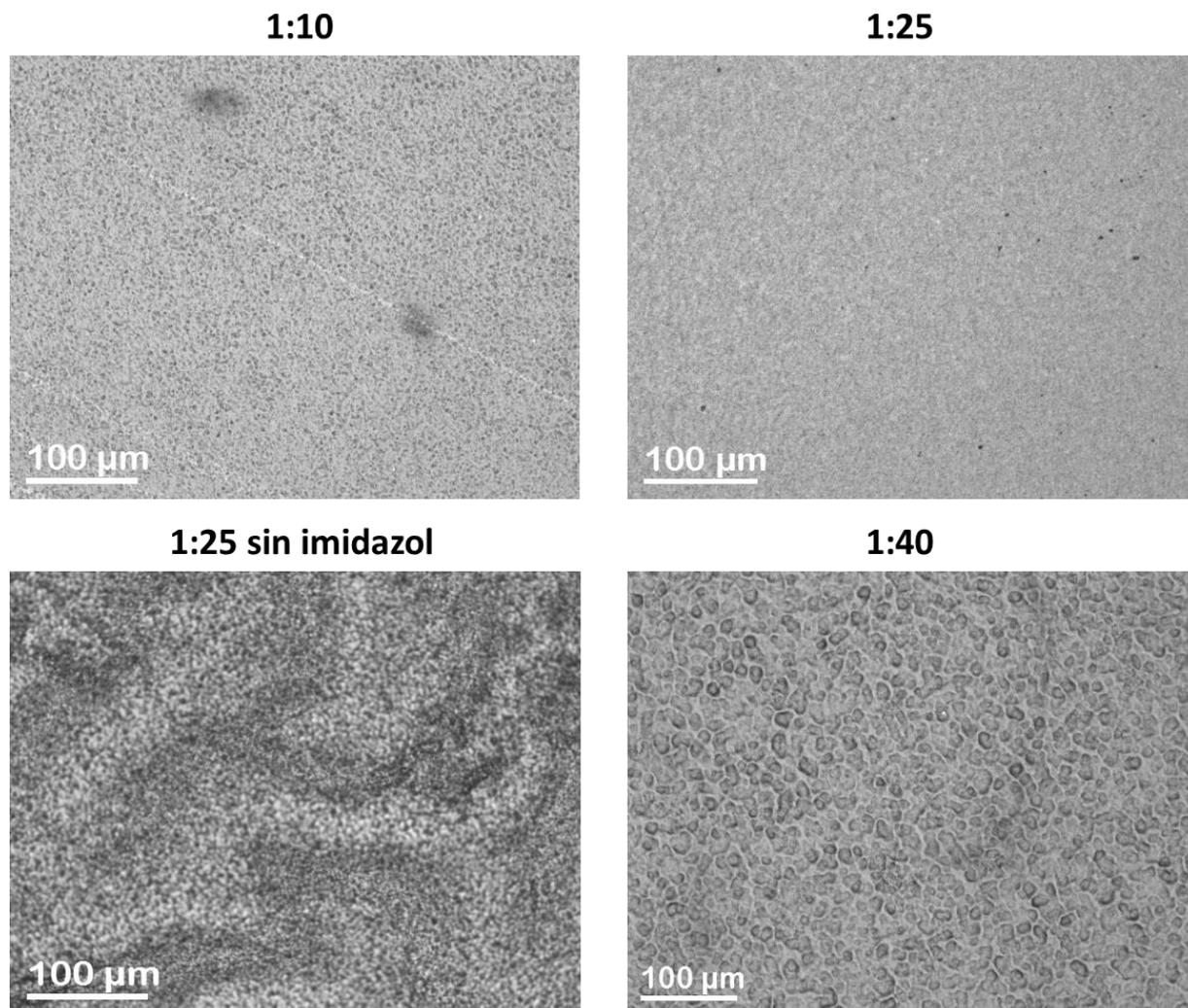


Figura 3.6 Micrografías ópticas utilizando aumento de 20X de las películas de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de reactantes.

Una vez identificada la morfología de las películas y se mejoró el método para remover las impurezas, se proseguirá a la espectroscopía vibracional. La finalidad de estos tipos de análisis, tanto Raman como infrarrojo fue obtener los espectros característicos de la molécula de PEDOT y así demostrar la formación del compuesto.

El espectro Raman obtenido de la película de PEDOT:Tosilato 1:25 se muestra en la Figura 3.7, el cual concuerda con los espectros reportados previamente para el PEDOT dopado.⁸¹⁻⁸⁸ Se identifican múltiples picos en este espectro los cuales han sido previamente reportados atribuidos a distintos modos vibracionales de la

moléculas mostrados en la Tabla 3.1. Es importante notar, que la mayoría de los valores que se encuentran en la literatura fueron realizados utilizando una longitud de onda de excitación de 1064 nm (infrarrojo), no obstante, el equipo que fue utilizado en LINAN IPICYT cuenta con dos fuentes de excitación, 514 nm (verde) y 633 nm (rojo). Se realizaron mediciones con ambas fuentes y los picos coinciden en prácticamente la misma posición. Sin embargo, las mediciones que fueron realizadas con el láser de 514 nm (no mostradas) no permitieron la obtención de espectros con una intensidad aceptable. Las mejores condiciones experimentales de éstos análisis fueron utilizando una radiación del láser He/Ne de 633 nm y una potencia de 5 mW.

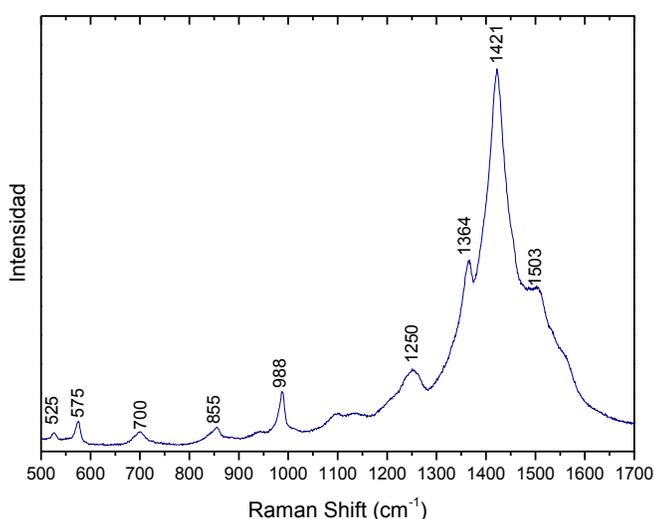


Figura 3.7 Espectro Raman del sistema PEDOT:Tos 1:25

Tabla 3.1 Atribución de los modos vibracionales en función de las bandas Raman obtenidas para el PEDOT:Tos

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribución	Referencia
1503	Modo de tensión asimétrico (stretching) del enlace C=C	83
1421	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C=C	81,83
1364	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C-C	81
1250	Torsión fuera del plano (twisting) del enlace CH ₂	82
988	Deformación del anillo oxietileno	81,82
855	Deformación del enlace O-C-C	83
700	Deformación simétrica del enlace C-S-C	81
575	Deformación del anillo oxietileno	81
525	Reportado pero no atribuido	81,83

La explicación posible de la baja señal obtenida al utilizar una fuente de menor longitud de onda, es que, además de posibles efectos de fluorescencia, es probable que se deba a la longitud de onda a la que absorbe el PEDOT dopado. El PEDOT neutro, presenta un pico de absorción aproximadamente en 600 nm, el cual es característico de las transiciones π - π^* , sin embargo, a medida que el grado de oxidación aumenta, el pico de absorción se corre hacia el infrarrojo. Puesto que el láser de 633 nm se encuentra más cercano al espectro infrarrojo, y por consecuencia de la transición energética del PEDOT dopado, esto resultará en una mayor intensidad de la señal por el efecto de resonancia con la estructura.⁸¹

El pico obtenido en 1421 cm^{-1} es atribuido al modo de tensión simétrico del enlace C=C del anillo del politiofeno, este es el pico más intenso del espectro debido a que este anillo es el más afectado durante el proceso de dopado, generalmente dicho pico es el más característico de este espectro.

El estudio del espectro Raman a distintos grados de oxidación se muestra en la Figura 3.8. Se esperaría que existiera una dependencia del grado de oxidación en el pico que se encuentra en 1421 cm^{-1} , este pico puede presentar corrimientos o modificación de su ancho, estas variaciones están relacionados con el grado de dopaje y por ende con la conductividad y estructura molecular de PEDOT.⁸⁸ En los espectros mostrados en la Figura 3.8, si bien existen pequeñas diferencias tanto en el ancho como en la posición del pico de los espectros obtenidos, no es argumento suficiente para adjudicar estas diferencias a cambios en su estructura química. Se calculó el ancho de altura media (Full Width Half Maximum – FWHM) para estos espectros mostrados en la Tabla 3.2, el valor es muy similar para todas las muestras salvo para la que no se utilizó imidazol, por lo que en este caso sería el único donde podría relacionar la disminución del ancho del pico de la muestra con un decremento en la conductividad, la caracterización eléctrica mostrada más adelante confirma esta aseveración. La muestra 1:40 presenta dos picos en 1530 y 1564 cm^{-1} , estos picos son atribuidos a los modos de tensión -C=C- de los anillos aromáticos, debido a que es posible que exista una mayor concentración de iones tosilato en esta muestra.

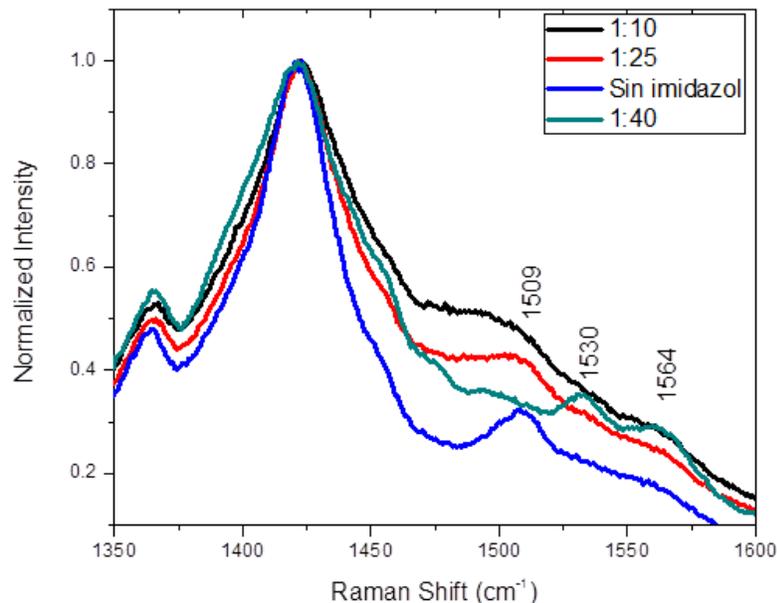


Figura 3.8 Espectro Raman de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de oxidante.

Tabla 3.2 Ancho de altura media medido de las películas de PEDOT:Tosilato

Muestra PEDOT:Tosilato	FWHM (cm ⁻¹)
1:10	85 ± 5
1:25	75 ± 5
1:25 sin imidazol	60 ± 5
1:40	85 ± 5

Para complementar la información obtenida mediante espectroscopia Raman, se utilizó la técnica de Espectroscopia de Absorción Infrarroja (Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy F-TIR), en su modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR), que como se mencionó en la metodología experimental, esta tiene la ventaja de eliminar la preparación de la muestra por lo que permite obtener el espectro de las muestras en su estado natural, no obstante, es posible que el espectro obtenido presente variaciones como algunos corrimientos y la posible no identificación de algunos picos sobre todo en zonas que presenten longitudes de onda más cortas.⁸⁹ Debido a esto, los análisis se llevaron a cabo en regiones que no presenten variaciones considerables, es decir, a números de onda menores a 3000 cm⁻¹.

Con fines de caracterización, el monómero 3,4-etiléndioxitiofeno (EDOT) también fue analizado por ambas técnicas espectroscópicas mostradas en la Figura 3.9, A

pesar de que el monómero EDOT no fue sintetizado en este trabajo, analizarlo mediante ésta técnica nos permitió obtener el grado de conversión. El espectro F-TIR obtenido del monómero EDOT mostrado en la misma figura presenta unos picos observados en 1136 y 890 cm^{-1} , los cuales son atribuidos al modo de deformación del enlace $=\text{C}-\text{H}$.⁶³ Ambos picos aparecen en el espectro Raman, más claramente el obtenido en 890 cm^{-1} mostrado anteriormente, el resto de los picos modos fueron identificados en la Tabla 3.3. Como se puede apreciar en el espectro del PEDOT:Tosilato, ninguno de estos picos aparece, lo cual se puede aseverar como una completa conversión del monómero.

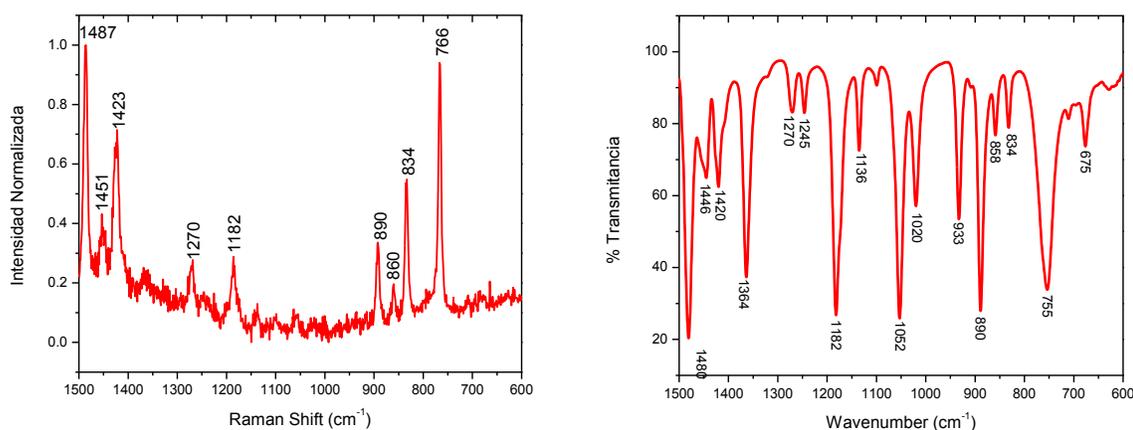


Figura 3.9 Espectro Raman (izquierda) e infrarrojo (derecha) del monómero EDOT.

Tabla 3.3 Atribución de los modos vibracionales del espectro infrarrojo de EDOT y comparación con los atribuidos del espectro Raman.

Número de onda infrarrojo (cm^{-1})	Número de onda Raman (cm^{-1})	Atribución	Referencia
1480	1487	Modo de tensión asimétrico (stretching) del enlace $\text{C}=\text{C}$	82
1446	1451	Modo de tijereteo (scissoring) del enlace CH_2	82
1420	1423	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace $\text{C}=\text{C}$	82
1364	-	Modo de tensión del enlace $\text{C}-\text{C}$ del anillo de tiofeno	90
1270	1270	Torsión fuera del plano (twisting) del enlace CH_2	82
1245	-	Torsión fuera del plano (twisting) del enlace CH_2	82
1182	1182	Balaceo en el plano del enlace CH_2	82
1136	-	Deformación del enlace $=\text{C}-\text{H}$	63
1052	-	Tensión del anillo oxietileno	90
1020	-	Deformación del anillo	82
933	-	Modo de tensión del enlace $\text{C}-\text{S}$	90
890	890	Deformación del enlace $=\text{C}-\text{H}$	81
858	860	Deformación simétrica del enlace $\text{C}-\text{S}-\text{C}$	81
834	834	Deformación del anillo oxietileno	82

755	766	Deformación del enlace C-S-C	81,82
675	-	Deformación del enlace C-S	63

En la Figura 3.10 se muestra un comparativo del espectro infrarrojo obtenido de las muestras de PEDOT:Tos utilizando una concentración de monómero:oxidante de 1:25 y el espectro del monómero EDOT. Se identificaron distintos picos atribuidos a los modos vibracionales estudiados previamente.^{90,91} La identificación de los picos se muestran en la Tabla 3.4, el espectro obtenido fue útil para complementar la información proporcionada mediante espectroscopia Raman. El pico más significativo en el estudio de este espectro es el que se encuentra en 1266 cm^{-1} , que es un pico que se forma por el proceso de dopaje.^{92,90} Es importante mencionar que, las referencias reportadas en la que se basaron los análisis espectroscópicos vibracionales de F-TIR, fueron realizados mediante un método electroquímico, esto debido a que los autores realizaron un estudio del grado de oxidación al variar distintos potenciales de oxidación durante la polimerización de PEDOT. A pesar de utilizar un método distinto, los espectros obtenidos son muy parecidos.

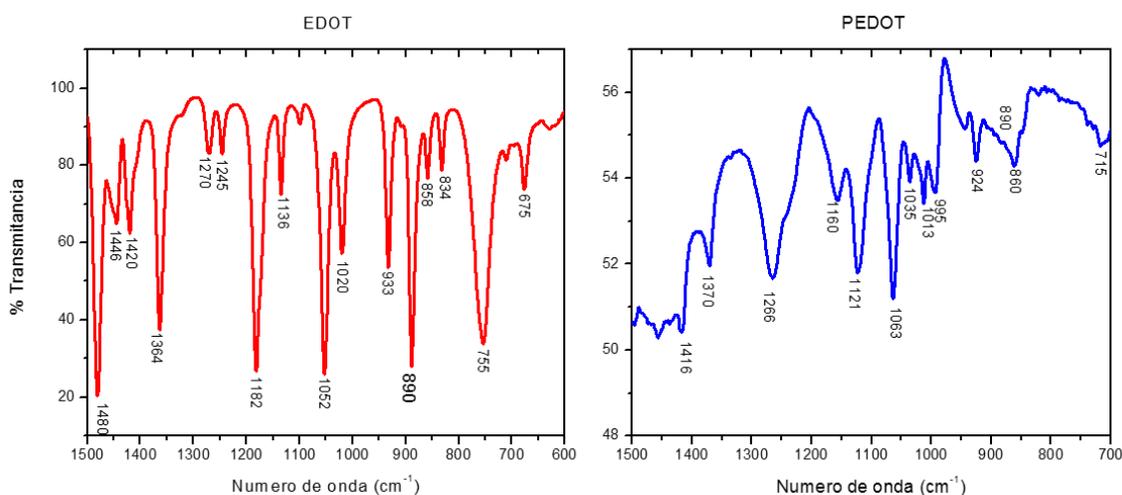


Figura 3.10 Espectros F-TIR ATR de EDOT (izquierda) y PEDOT:Tosilato (derecha)

Tabla 3.4 Atribución de los modos vibracionales en función de los picos obtenidos del espectro infrarrojo ATR obtenidos para el PEDOT:Tos

Número de onda (cm^{-1})	Atribución	Referencia
1416	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C=C	81,83
1370	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C-C	81,83
1266	Banda inducida por el proceso de doping	90,92
1160	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C-C	90
1121	Deformación del anillo oxietileno	81,82

1063	Deformación del enlace C–O–C	81
1035	Deformación del enlace C–S–C	83
1013	Banda inducida por el proceso de doping	90
995	Deformación del anillo oxietileno	81,82
924	Tensión del enlace C–S	83
860	Deformación del enlace O–C–C	830
715	Balanceo en el plano (rocking) del enlace CH ₂	83

Para finalizar la caracterización vibracional de PEDOT:Tosilato, el comparativo del espectro infrarrojo a distintas concentraciones se muestra en la Figura 3.11. La transmitancia fue normalizada con fines de comparación. En ninguna de las cuatro muestras se identifica el pico de 890 cm⁻¹, lo que indica la conversión completa del monómero en las cuatro polimerizaciones.

El pico mostrado en 1270 cm⁻¹ la figura, corresponde al grado de dopaje en la estructura de PEDOT. A diferencia de los estudios mediante espectroscopia Raman, en este caso si fue posible obtener información del grado de dopaje a distintas concentraciones. De los espectros mostrados en esta figura, se aprecia un pico más definido en las muestras que presentan una concentración de oxidante 1:10 y 1:25, en función de esto se puede aseverar que el decremento de la intensidad de este pico viene relacionada por una sobreoxidación de la estructura. Esto también explica el efecto inhibitor de la adición de imidazol en la reacción, por lo que los resultados de F-TIR ATR indican que estas dos muestras potencialmente deben tener una mayor conductividad lo cual se comprobó cabalmente durante la caracterización eléctrica.

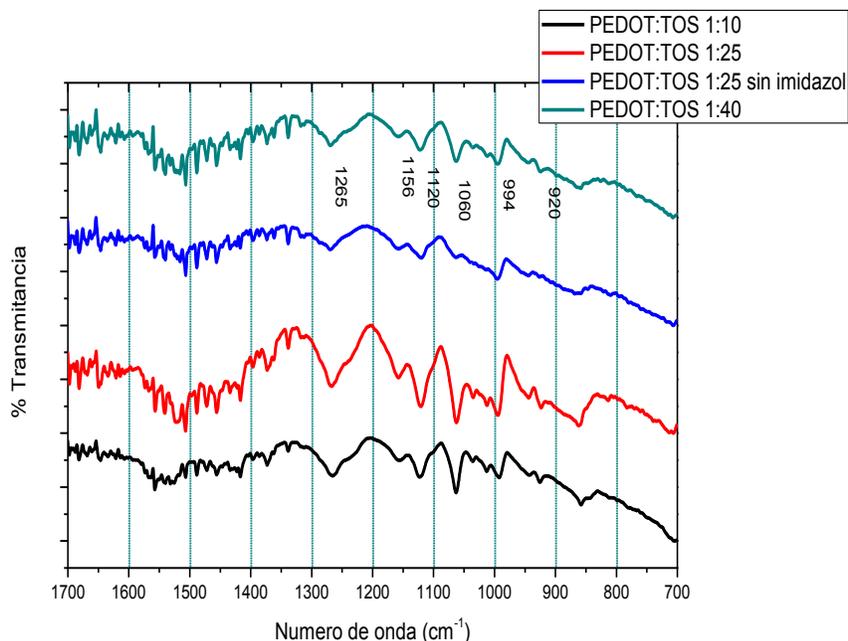


Figura 3.11 Espectro F-TIR de las películas de PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones de agente oxidante.

Una vez que mediante los espectros Raman y F-TIR se determinó que se estaba obteniendo el compuesto deseado, las propiedades ópticas de PEDOT:Tosilato fueron analizadas mediante espectroscopia de UV-Vis. Quizá una de las más notables diferencias de otros polímeros conductores como el polipirrol y la polianilina respecto a PEDOT es que éste presenta unas interesantes propiedades ópticas ya que cuando es depositado en una película delgada es casi transparente. Una de las problemáticas que se tuvo en este trabajo fue consecuencia del método de deposición. Desafortunadamente mediante la técnica de drop-casting, la posibilidad de obtener películas homogéneas conductoras tanto de PEDOT como de PEDOT:PSS es muy limitada. El espesor de las películas que se mostrará más adelante indica que las muestras depositadas son de unas cuantas micras, que es un espesor relativamente grande y por consecuencia las películas depositadas no presentan transparencia si no por el contrario un color azul oscuro. A pesar de ello, las películas se midieron mediante espectroscopia de absorción UV-Vis, que por limitaciones técnicas propias del carácter de la muestra, ambos gráficos solo se muestran en el espectro visible.

El espectro de transmitancia y absorbancia del sistema PEDOT:Tos se muestra en la Figura 3.12, estos espectros nos proporcionan información de las propiedades ópticas del PEDOT. En el espectro de absorbancia, se distingue que la absorbancia de la muestra aumenta considerablemente a medida que se acerca en el espectro infrarrojo, obteniendo un mínimo de absorbancia en 400 nm.

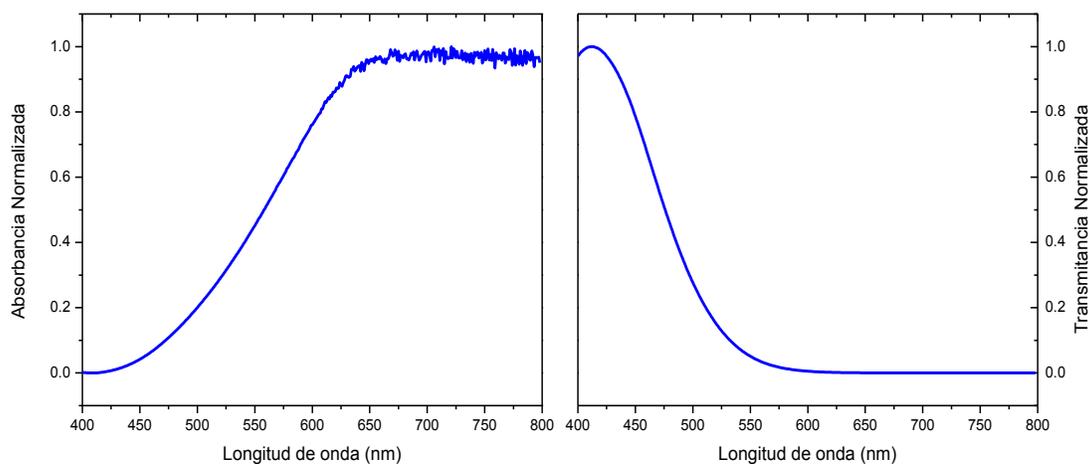


Figura 3.12 Espectro UV-Vis de Absorbancia (izquierda) y Transmitancia (derecha) para las películas de PEDOT:Tos

Como se mencionó en la sección de análisis mediante espectroscopia Raman, el espectro de absorción de PEDOT, en su estado neutro, no conductor, se

encuentra en aproximadamente 600 nm, lo cual lo hace muy absorbente en el espectro visible.⁸¹ En el estudio mencionado se demostró que, variando el grado de oxidación, el pico desaparece gradualmente y se identifica solo una larga banda que tiene un máximo de absorción en 1200 nm.

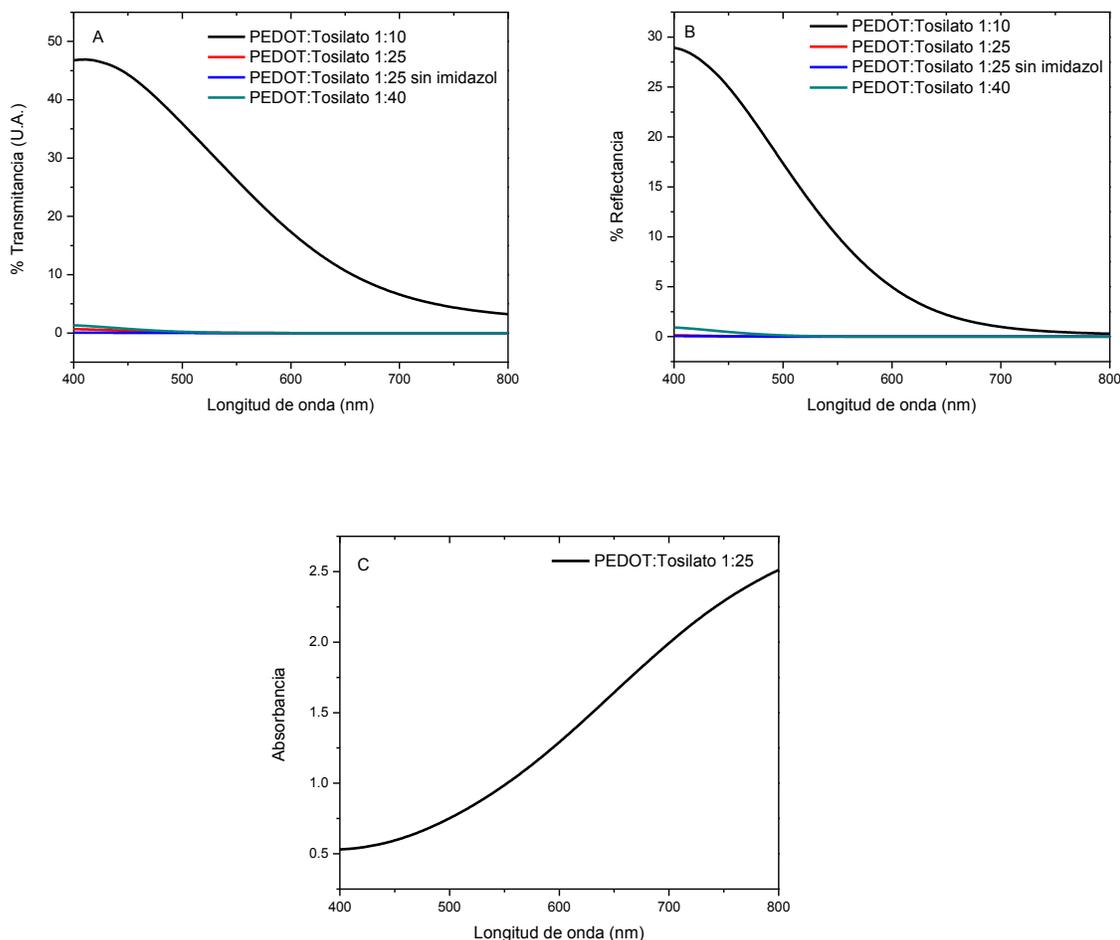


Figura 3.13 Espectro de % de Transmitancia (A), % de Reflectancia (B) y Absorbancia (C) para PEDOT:Tosilato a distintas concentraciones

En el espectro de PEDOT:Tos obtenido, no es posible identificar dicho pico debido a que solo fue posible la medición en el espectro visible. A pesar de esto, es muy claro el aumento drástico de la absorbancia a medida que se aleja del espectro visible y se acerca al infrarrojo. Este comportamiento se atribuye a la existencia de polarones y bipolarones en el material producto del proceso de oxidación-doping,⁹³ lo que provoca que el band gap disminuya convirtiendo el material en conductor. Estas altas absorciones en el espectro infrarrojo cercano coinciden con la Ley de Beer que muestra una dependencia con el espesor de la muestra.⁷⁵ A pesar de

esta notable diferencia en el espesor, el espectro de transmitancia normalizado obtenido presenta la misma tendencia que los reportados. La única muestra que presenta propiedades ópticas interesantes es la muestra 1:10, mostrada en la **Figura 3.13**, debido a que la estructura se encuentra menos dopada. Es por eso que es la única de la cual fue posible obtener señal de absorbancia aceptable. El estudio completo de absorbancia, reflectancia y transmitancia las muestras analizadas mostrado indica que dicha muestra es la única que muestra las propiedades descritas para PEDOT.

Se proseguirá ahora al análisis térmico. Las propiedades térmicas de PEDOT:Tosilato también fueron identificadas utilizando análisis termogravimétrico. En la **Figura 3.14** se muestra la curva de TGA del sistema PEDOT:Tosilato utilizando una atmósfera inerte de helio a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. A estas condiciones, PEDOT:Tosilato presenta una temperatura de descomposición de 383°C, de acuerdo al pico de la curva de la derivada; sin embargo, la descomposición acelerada comienza en el rango de 300-600°C. Esta información nos dice, que el intervalo de temperaturas a las que este polímero se descompone se encuentra muy por encima de las condiciones ambientales. No obstante, hay un pequeño incremento que se encuentra en la curva de la derivada que resulta en una pérdida de peso de 5 %. Este es atribuido a la humedad del ambiente y por consecuencia el agua que pudo adquirir la muestra. Esta curva nos indica que el producto obtenido se encuentra libre de impurezas por lo que se comprobó la información descrita en los difractogramas de rayos X. Además, resulta interesante que el sistema completo se descompone prácticamente a la misma temperatura, por lo que es difícil determinar cuándo se descompone el polímero y los iones tosilato individualmente.

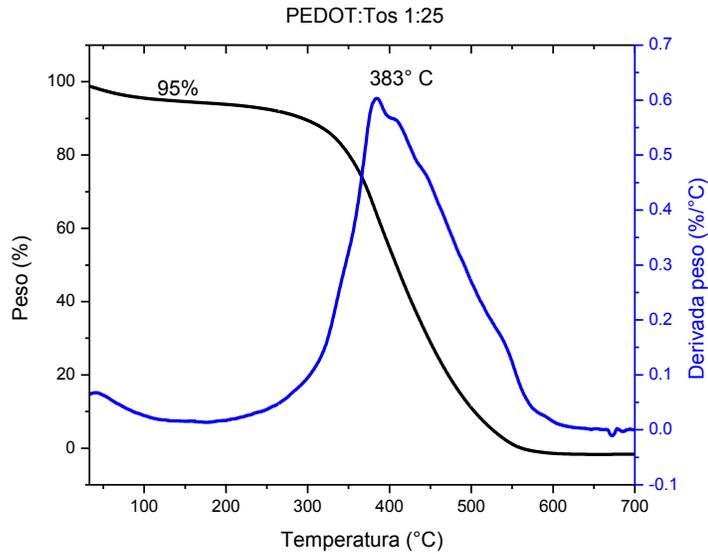


Figura 3.14 Curva de TGA y derivada de la pérdida de peso para PEDOT:Tosilato

Caracterización eléctrica

Para finalizar la caracterización de PEDOT:Tosilato, se midió la conductividad eléctrica de las películas y compuestos obtenidos. Esto se realizó por dos métodos; el primero, un método en el que se utilizó corriente directa como el de Van der Pauw, que es un método empleado para la medición de la conductividad en películas delgadas; y el otro método utilizado es un método que utiliza corriente alterna, conocido como Espectroscopia de Impedancia, el cual se utilizó para corroborar y complementar la información obtenida.

La Figura 3.15 muestra los valores de conductividad calculados para las películas de PEDOT:Tosilato, los cuales, se encuentran en la Tabla 3.5, en esta misma se muestran los valores de la transresistencia obtenida y el espesor de la película. Los valores obtenidos de conductividad son mucho menores a los reportados en la literatura, esto fue principalmente atribuido a la hipótesis de que, se debe al método de deposición utilizado, ya que mediante microscopía óptica se demostró que las superficies no son totalmente homogéneas.

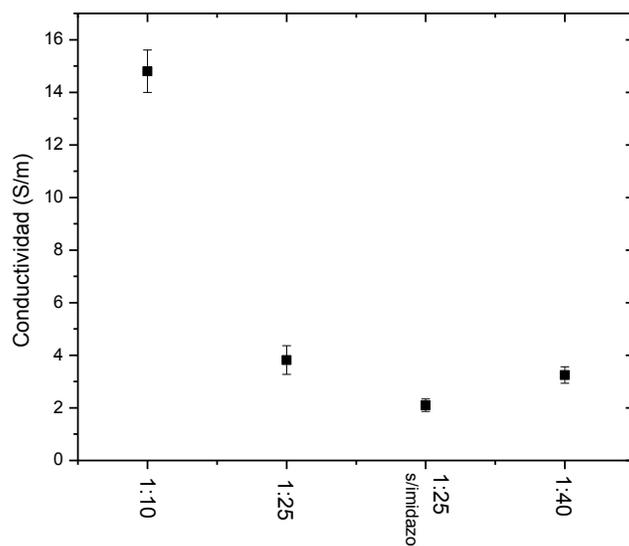


Figura 3.15 Gráfico de la conductividad eléctrica obtenida por el método de Van der Pauw para PEDOT:Tosilato

Tabla 3.5 Conductividad, Transresistencia y espesor para las películas de PEDOT:Tosilato

Muestra	Conductividad (S/m)	Transresistencias promedio (K Ω)	Espesor (μ m)
1:10	14.8 ± 0.8	20.122 ± 0.024	1.0 ± 0.1
1:25	3.82 ± 0.5	20.276 ± 0.394	2.9 ± 0.4
1:25 sin imidazol	2.1 ± 0.2	20.278 ± 0.257	5.1 ± 0.8
1:40	3.25 ± 0.3	20.212 ± 0.251	3.4 ± 0.4

Los resultados esta tabla indican que, la conductividad de la muestra 1:10 es un orden de magnitud mayor que el resto de las muestras; esto resulta controversial ya que esta reportado que la concentración 1:25 es la que da mejores resultados en términos de su conductividad.³⁰ Además de, que la muestra 1:10, representa una relación equimolar de monómero oxidante, por lo que en principio la estructura se encuentra menos dopada. Esto se explica de la forma siguiente, como puede observarse, los valores obtenidos de transresistencias son prácticamente los mismos para las tres muestras, y el valor que representa un mayor cambio es el espesor. Volviendo a la ecuación 2.4 para obtener la resistividad por el método de Van der Pauw.

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} f \quad (2.4)$$

Suponiendo que $R_1 \approx R_2 \approx 20000 \Omega$ que coincide con los datos experimentales, el factor “ f ” es igual a 1. Invertiendo la ecuación para obtener la conductividad, obtenemos la ecuación 3.2, esta ecuación empírica fue utilizada para predecir la conductividad eléctrica de éste tipo de películas, dependiendo únicamente del espesor.

$$\sigma = \frac{\ln(2) \cdot 10^6}{2 \times 10^4 \cdot \pi \cdot t} = \frac{50 \cdot \ln(2)}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{t}\right) = \frac{11.031}{t} \quad (3.2)$$

Donde “ σ ” es la conductividad en S/m y “ t ” es el espesor en micras añadiendo un factor de conversión. Por esta simple ecuación podemos ver el comportamiento de la conductividad en función del espesor mostrado en la Figura 3.16.

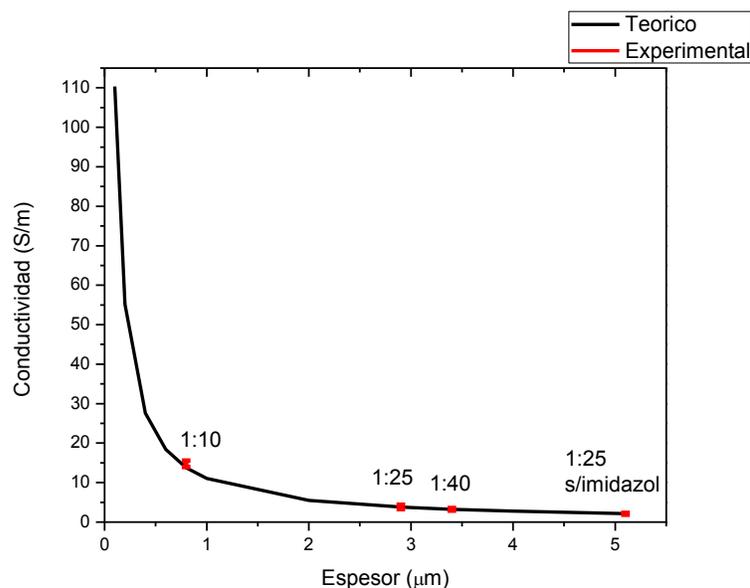


Figura 3.16 Comparativo de la aproximación teórica de la conductividad para PEDOT:Tosilato

Los valores obtenidos experimentalmente concuerdan perfectamente con la aproximación realizada, es de notar que la ecuación obtenida tiene un comportamiento asintótico, por lo que a medida que el espesor sea cada vez más pequeño, sobre todo para mediciones de espesores menores de una micra y del orden de nanómetros, la conductividad aumentará cada vez más y en mayor proporción. Este gráfico indica que no existe una influencia en la conductividad eléctrica con la concentración de oxidante, si no que guarda una relación inversamente proporcional al espesor. Como el espesor de la película depende de

muchos factores, pero principalmente, del método de deposición se corrobora la hipótesis mencionada anteriormente. En el caso del método de deposición por casting o goteo, es muy difícil controlar los parámetros de deposición, el único parámetro que es posible controlar es la concentración del polímero, que como se revisó anteriormente, se espera que por la alta conversión sea prácticamente la misma que la de monómero. Para analizar esta situación, se calculó la cantidad inicial de sustancia de los componentes utilizados para la polimerización cuyos datos son mostrados en la Tabla 3.6. Para estos cálculos, se considera que para la formación de una película de PEDOT:Tosilato es necesario depositar 0.1 mililitros de mezcla reactiva. Por medio de esta tabla se puede explicar el hecho de que las películas de PEDOT:Tosilato de la muestra 1:10 tengan un menor espesor. Debido a que la relación molar de monómero tosionato es de 1:1, la reacción de polimerización se lleva a cabo completamente, sin embargo el proceso de dopado, es menor en esta muestra, por consiguiente, una mayor cantidad de iones tosionato se quedan unidos a la estructura de PEDOT resultando en un mayor espesor.

Tabla 3.6 Cantidad de moles y peso iniciales en las películas de PEDOT:Tosilato

Muestra	Moles (mmol)			Peso (mg)		
	EDOT	Tos Fe	Imidazol	EDOT	Tos Fe	Imidazol
1:10	0.07	0.07	0.07	9.60	38.44	4.60
1:25	0.03	0.07	0.03	3.98	39.86	1.91
1:25 s/imidazol	0.03	0.07	0.00	4.05	40.60	0.00
1:40	0.02	0.07	0.02	2.53	40.71	1.21

Espectroscopia de impedancia

Esta técnica fue muy útil para corroborar los valores de conductividad, esta vez utilizando una técnica de corriente alterna. La Figura 3.17 (A) muestra el gráfico de la dependencia de la conductividad en función de la frecuencia. La conductividad independiente de la frecuencia de la muestra de PEDOT:Tosilato fue de aproximadamente 55 S/m que comparado con el valor máximo obtenido mediante Van der Pauw, de aproximadamente 14 S/m, se puede afirmar que la conductividad medida se encuentra en el orden de magnitud por ambos métodos. Estos resultados indican que existe una dependencia de la geometría de la muestra, ya en el método de Van der Pauw, se midió una película uniforme de unas pocas micras, a diferencia de este método, la muestra fue analizada en forma de pastilla, de 1.3 cm de diámetro y el espesor medido de la muestra fue de 1.1 ± 0.1 milímetros. La poca dependencia de la conductividad a frecuencias bajas indica el comportamiento óhmico de este sistema, no obstante, como se mencionó

en la sección 1.3, a altas frecuencias se encuentra un incremento de la conductividad que esto se debe al mecanismo de la conductividad que rige a este tipo de politiofenos conductores. En sistemas que presentan un mecanismo de conductividad por medio de saltos o hopping, en la región de bajas frecuencias la conductividad se mantiene estable, independiente de la frecuencia, sin embargo, a frecuencias más altas presenta una dependencia alta y por lo tanto un incremento de la conductividad.^{53,94} En el gráfico inferior de la misma figura se muestra el diagrama de Nyquist para este sistema, se identifican unos puntos orientados al azar, por lo que no es posible obtener mayor información. Esto concuerda con lo reportado, indicando que a medida que la muestra es más conductora no es posible ver una tendencia en los puntos para este tipo de sistemas poliméricos conductores.⁹⁵

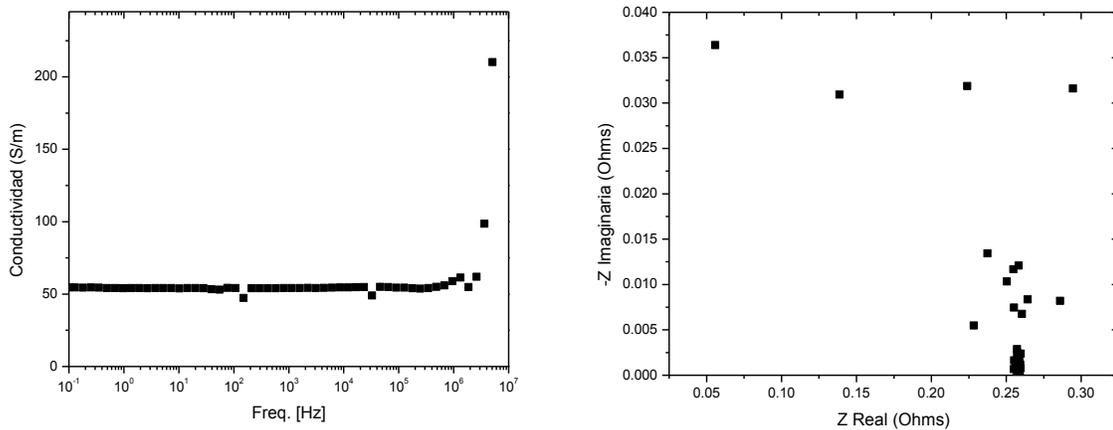


Figura 3.17 Gráfico de conductividad en función de la frecuencia (arriba) y gráfico de Nyquist para el sistema PEDOT:Tosilato

CAPÍTULO 4: PEDOT:PSS

4.1 Resultados y Análisis

Durante la reacción de polimerización de PEDOT:PSS, se siguió su progreso mediante la medición del pH, ya que de acuerdo al esquema propuesto anteriormente (Figura 2.2), durante la reacción se liberan iones H^+ como producto secundario de la dimerización de los monómeros y su subsecuente polimerización, obteniendo por consecuencia, un incremento de la concentración de estos iones, y por ende la acidificación del medio. Para este efecto, se llevó a cabo el monitoreo constante del pH de la reacción a distintas condiciones experimentales mostradas en la sección experimental (Tabla 2.4), cuyos datos se muestran a continuación. Es importante resaltar que durante el lapso de 7 a 22 horas, la mayoría de los datos fueron interpolados a partir de la tendencia que presentaban los datos experimentales.

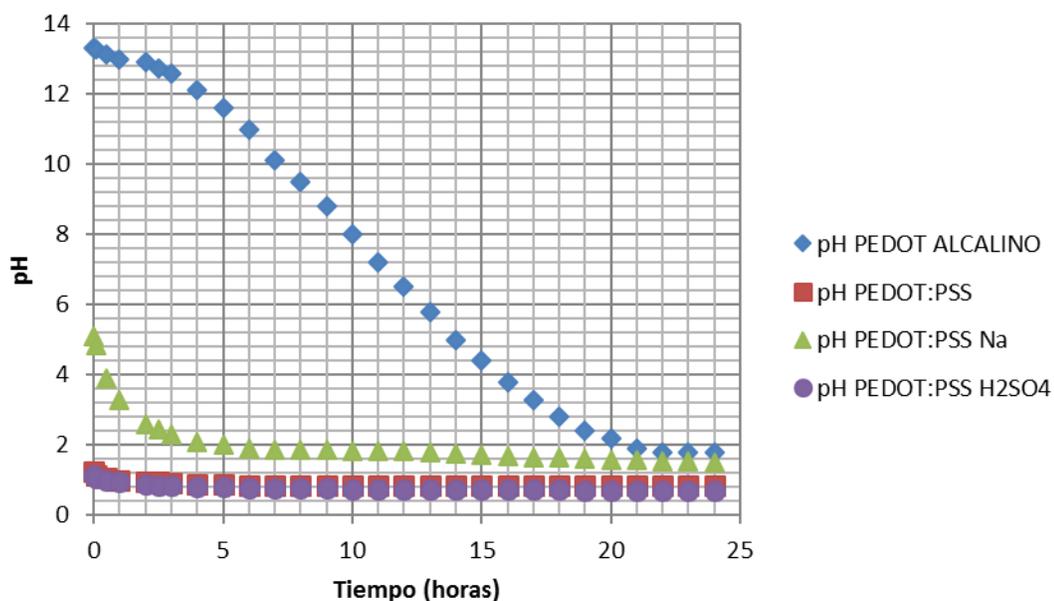
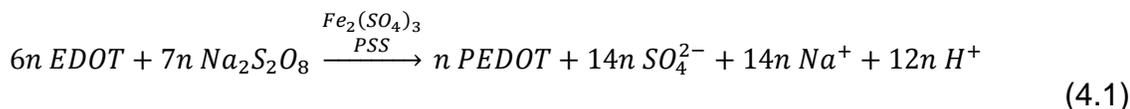


Figura 4.1 Mediciones de pH de la síntesis de PEDOT:PSS a partir de distintas condiciones experimentales.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se planteó la ecuación 4.2 que fue utilizada para calcular la concentración del monómero en función del tiempo, de acuerdo a la coordenada de reacción que resulta de la condición estequiométrica planteada (ecuación 4.1). Fue considerada una aproximación de volumen de reacción constante que es adecuada, ya que la reacción se llevó a cabo en medio acuoso y condiciones ambientales de temperatura (21-25°C).



$$[\text{EDOT}] = [\text{EDOT}_{\text{INICIO}}] - \frac{[\text{H}^+] - [\text{H}^+]_{\text{INICIO}}}{2} \quad (4.2)$$

$$\% \text{ de conversión}(X_A) = 1 - \frac{[\text{EDOT}]}{[\text{EDOT}_{\text{INICIO}}]} \quad (4.3)$$

Considerando una concentración inicial de 0.29 mol/L de monómero EDOT y obteniendo la concentración de iones H^+ por medio de la definición matemática de pH, se obtuvo el diagrama de la concentración de monómero en función del tiempo mostrado en la Figura 4.2. Los resultados obtenidos nos proporcionaron interesante información. En el caso de la reacción de PEDOT:PSS utilizando un pH alcalino, el porcentaje de conversión del monómero, calculado mediante la ecuación 4.3, es relativamente bajo (27%), esto concuerda con la literatura, que indica que a medida que el pH de la reacción sea menor, este tiene efectos catalíticos en la reacción.⁵⁵ Para la reacción que se utilizó la sal de sodio (PSS- Na^+) en lugar de PSS, cuya muestra fue denominada como PEDOT:PSS Na^+ , el pH inicial fue de aproximadamente 5. Conforme la reacción transcurre, el pH va disminuyendo hasta llegar a un medio ácido, a pesar de eso, ambas reacciones que no se llevaron a cabo en un medio ácido, después de 24 horas de reacción se obtienen conversiones menores al 100%, indicadas en la Tabla 4.1. Esto a diferencia de las dos reacciones restantes, donde se obtiene la completa conversión del monómero. Es de notar, que la reacción de polimerización se lleva a cabo prácticamente durante las primeras dos horas de reacción. Esto se corroboró mediante espectroscopia UV-Vis, disminuyendo la absorbancia en el espectro visible durante dicho periodo de tiempo. Adicionalmente, se calculó la constante de velocidad de reacción para PEDOT:PSS, que es de aproximadamente 1.4 s^{-1} y se determinó que se trata de una reacción de primer orden. Datos de pH y absorbancia UV-Vis fueron obtenidos para calcular las concentraciones y para corroborar dicho valor.

Tabla 4.1 Porcentaje de conversión de las muestras de PEDOT:PSS

Muestra	% de Conversión (X_A)
PEDOT:PSS	100%
PEDOT:PSS H_2SO_4	100%
PEDOT:PSS Na^+	55%
PEDOT:PSS pH alcalino	27%

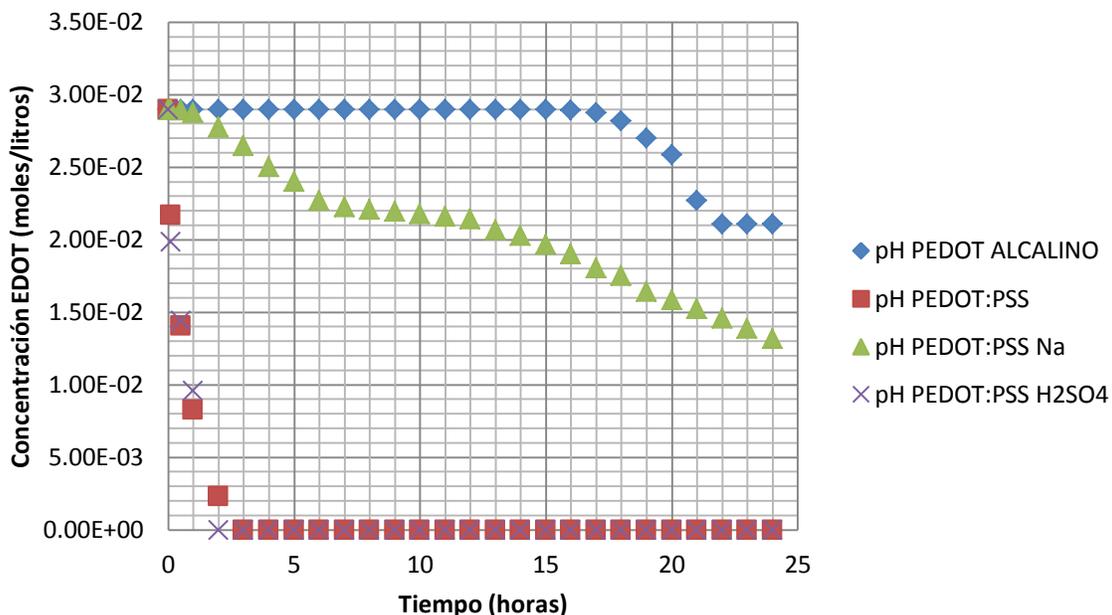


Figura 4.2 Concentración del monómero EDOT en función del tiempo para la reacción de síntesis de PEDOT:PSS

Para entender mejor la estructura del sistema PEDOT:PSS, primeramente conviene introducir el término de polielectrolito complejo, este consiste en un compuesto polimérico que en solución acuosa presenta múltiples cargas eléctricas tanto positivas como negativas. Usualmente se definen estos sistemas por medio de un polielectrolito huésped y un polielectrolito anfitrión que está determinado por el que se encuentra en mayor proporción. Estructuralmente en función de la forma en que están distribuidas las cargas, se han descrito dos tipos de arreglos que pueden formar estos polielectrolitos complejos, el arreglo de escalera (ladder type) y el de huevo revuelto (scrambled egg). En el primero existe un acomodo de las cargas opuestas de una manera ordenada en forma de pares, por otro lado, el de tipo scrambled egg presentan interacciones aleatorias entre las cargas positivas y negativas de los compuestos. De acuerdo a la descripción planteada, el sistema PEDOT:PSS ha sido definido como un polielectrolito complejo en el que el ácido poliestireno sulfónico (PSS) es el que actúa como polielectrolito anfitrión y el PEDOT dopado es el polielectrolito huésped, con una estructura de tipo scrambled egg, debido a la deslocalización de las cargas en la molécula de PEDOT.⁴⁹

Para el estudio de su estructura molecular, las películas de PEDOT:PSS fueron analizadas mediante difracción de rayos X. Para evitar la contribución del sustrato amorfo del vidrio, se optó por analizar el producto final en forma de polvo sólido y seco. El difractograma experimental del polvo analizado se muestra en la Figura 4.3, en dicho difractograma no se distingue ningún pico de difracción, lo cual

difiere considerablemente con el sistema PEDOT:Tos donde si se considera un sistema parcialmente cristalino, sobre todo cuando fue depositado en películas. Esto se puede explicar debido al carácter amorfo de la molécula de PSS, por lo que desde un principio no se esperaba que estas muestras presenten un orden molecular o grado de cristalinidad ya que difractogramas de rayos X reportados previamente de la molécula de PEDOT:PSS indican su carácter amorfo.⁹⁶

Es posible que durante la reacción de polimerización pudieran haber surgido productos secundarios y que pudieran haber cristalizado en la superficie de las películas, semejante a lo ocurrido en las películas de PEDOT:Tosilato, sin embargo, en el difractograma experimental no se identifican picos de difracción correspondientes a sales de sodio o de hierro que pudieran formarse en la superficie; de ahí, que se puede afirmar la homogeneidad, y la ausencia de otras fases en el producto final.

Otra de las hipótesis particulares planteadas durante este trabajo es que la estructura molecular de este sistema podría estar regida por la conductividad de este, esto quiere decir, que a medida que la muestra tenga un mayor grado de cristalinidad, se esperaría que un material semicristalino como PEDOT:Tosilato tuviera mayor conductividad que PEDOT:PSS, eso es algo de esperarse y la caracterización eléctrica mostrada más adelante lo corrobora, sin embargo, al analizar ambos sistemas en forma de polvo no se aprecia una notable diferencia en los difractogramas obtenidos, por lo que esa diferencia en conductividad es más probable que sea atribuida a la inserción de PSS aislante que rodea a PEDOT en el sistema en lugar de diferencias en el orden de la estructura molecular de ambos.

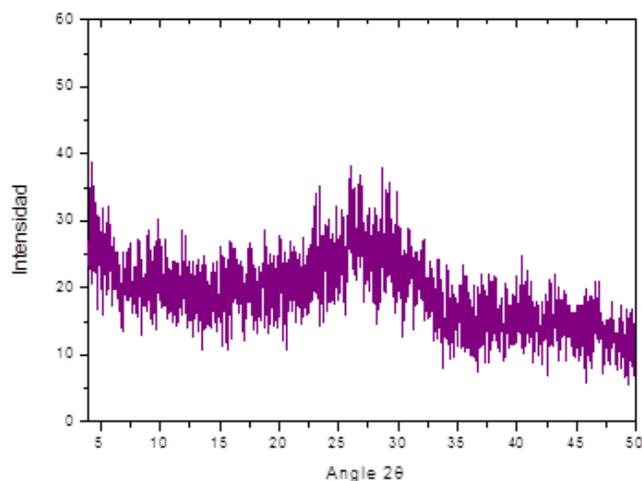


Figura 4.3 Difractograma experimental de PEDOT:PSS

Con la finalidad de identificar la morfología del PEDOT:PSS se analizó mediante microscopía óptica utilizando como referencia el PEDOT:PSS comercial CLEVIOS P™. Las micrografías comparativas de PEDOT:PSS sintetizado y el producto comercial se muestran en la Figura 4.4 Se identifican algunas zonas más oscuras en el producto obtenido a diferencia de CLEVIOS P. En dicha referencia también se identifican algunos puntos oscuros más pequeños, aunque son significativamente menores que en el PEDOT:PSS sintetizado. Estas zonas más oscuras fueron identificadas como aglomeraciones del sistema, realizando análisis de espectroscopia Raman sobre dichas zonas se corroboró dicha afirmación.

La razón de que el producto sintetizado se presente una mayor cantidad de aglomeraciones se explica por la velocidad de agitación. En la literatura se encontró un estudio de la polimerización del PEDOT:PSS y se identificó claramente que a medida que la velocidad de agitación es incrementada, estas aglomeraciones sobre las películas desaparecen.³⁶ En el caso de PEDOT:PSS sintetizado, con nuestras condiciones óptimas, la velocidad de agitación sería inferior a 1200 rev/min, a diferencia de velocidades de agitación mayores a 1600 rev/min que fueron las que se utilizaron en el estudio mencionado. Esto nos hace suponer que si fuera posible aumentar la velocidad de agitación del sistema probablemente obtendríamos una mayor homogeneidad y menos aglomeraciones en las películas depositadas.

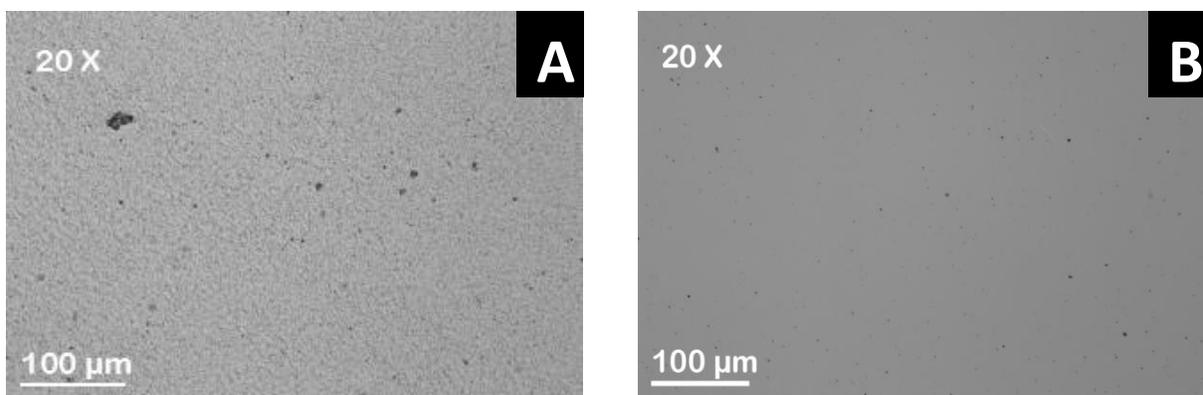


Figura 4.4 Micrografías de microscopía óptica del PEDOT:PSS sintetizado (A) y del producto CLEVIOS P (B)

Durante la síntesis de PEDOT:PSS, se modificaron algunos parámetros experimentales tales como añadir una pequeña cantidad de ácido sulfúrico a la reacción y el uso de la sal de sodio PSS Na⁺. Las películas formadas variando estos parámetros se muestran en la Figura 4.5, es interesante el hecho que en las tres dispersiones, la de PEDOT:PSS, PEDOT:PSS-H₂SO₄ y PEDOT:PSS Na⁺, cuando se encuentran en estado líquido en la dispersión, en apariencia se ven prácticamente iguales, no obstante, estas muestras al depositarse en películas se

obtienen morfologías totalmente distintas. PEDOT:PSS Na⁺ incluso a simple vista se distingue que no se forma una morfología homogénea, probablemente debido a la alta concentración de iones sodio en el medio, es probable que estos iones formen sales que formen cristales junto con el polímero. PEDOT:PSS H₂SO₄ presenta una morfología similar salvo por la presencia de pequeños puntos más oscuros, lo cual nuevamente se adjudicó a aglomeraciones del polímero. Esto nos indica que solamente las películas de PEDOT:PSS y PEDOT:PSS-H₂SO₄ presentan una morfología homogénea.

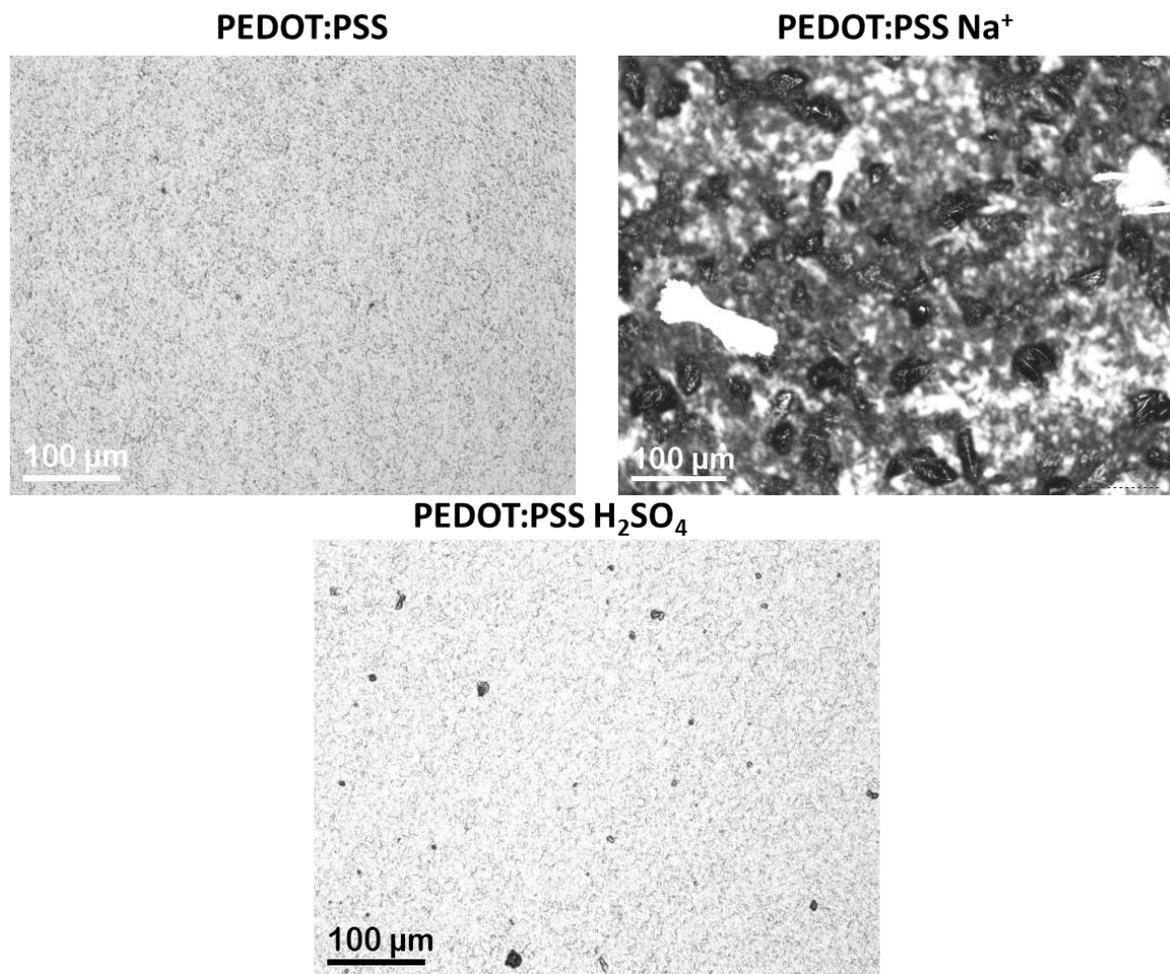


Figura 4.5 Micrografías ópticas de las distintas muestras de PEDOT:PSS

Una vez que se identificó la estructura y morfología de las películas, se realizaron los correspondientes análisis espectroscópicos. Los estudios de espectroscopia Raman también fueron de gran utilidad para identificar la estructura molecular de PEDOT:PSS, los análisis se realizaron de forma idéntica, utilizando las mismas condiciones de análisis, a la sección anterior, donde el espectro obtenido se

muestra en la Figura 4.6. Comparando con el producto comercial CLEVIOS P™, se puede ver claramente, que los espectros mostrados son prácticamente idénticos. Con esto se puede evidenciar que el producto sintetizado es PEDOT:PSS, y que la metodología experimental fue llevada a cabo de forma correcta. El análisis se realizó en distintos puntos de la película obteniéndose prácticamente el mismo espectro, demostrando la homogeneidad de la muestra. Además, el espectro de los puntos más oscuros mostrados en la Figura 4.4 observados por microscopía óptica también es similar, por lo que se comprobó que se trataban de aglomeraciones de la muestra. La Tabla 4.2 muestra las asignaciones en relación con las principales bandas.

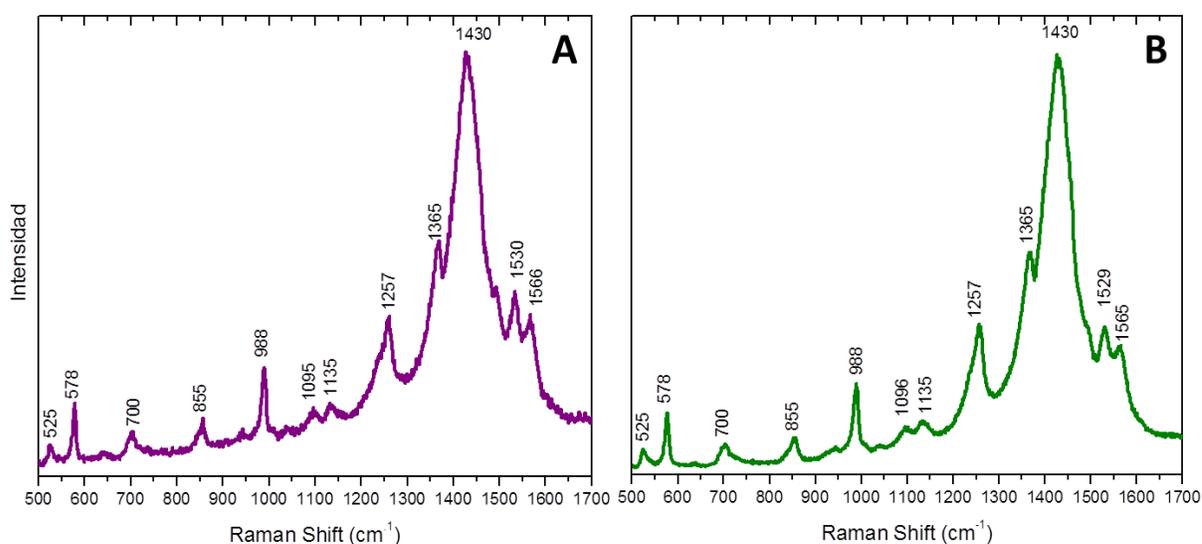


Figura 4.6 Espectro Raman del PEDOT:PSS sintetizado (A) y del producto comercial CLEVIOS P (B)

Tabla 4.2 Identificación de las bandas atribuidas a los modos vibracionales del PEDOT:PSS

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribución	Referencia
1565	Modo de tensión (stretching) del enlace C=C en compuestos aromáticos	97
1530	Modo de tensión (stretching) del enlace C=C en compuestos aromáticos	97
1430	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C=C	81,83
1365	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C-C	81,83
1257	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C-C	81,83
1135	Modo de tensión del enlace C-C	83
1095	Deformación del anillo oxietileno	82
988	Deformación del anillo oxietileno	81, 82

855	Deformación del enlace O–C–C	83
700	Deformación simétrica del enlace C–S–C	81
578	Deformación del anillo oxietileno	81,83
525	Reportado pero no atribuido	81,83

El espectro Raman de PEDOT:PSS es muy similar al del PEDOT realizado mediante polimerización in-situ del capítulo anterior (Figura 3.7), es por eso que se utiliza la misma referencia bibliográfica para la identificación de ambos espectros. No obstante, se identifican dos picos que no se encuentran en el espectro de PEDOT:Tosilato (solamente se identificaron en la muestra 1:40) en 1530 y 1565 cm^{-1} , los cuales fueron identificados como pertenecientes a la molécula del ácido poliestiréno sulfónico (PSS), ya que de acuerdo a la literatura, los picos mencionados pueden corresponder al modo de tensión del enlace -C=C- en compuestos aromáticos, presentes en la molécula de PSS y en el caso de PEDOT:Tosilato, sólo aparecieron en la muestra 1:40 ya que es en la que el dopante, el ion paratoluensulfonato se encuentra en mayor concentración.

El comparativo de los espectros Raman de distintas condiciones experimentales de PEDOT:PSS se muestra en la Figura 4.7, Los espectros son muy similares, sin embargo, el espectro obtenido de PEDOT:PSS Na^+ , presenta un pico más ancho que los demás, es probable que se trate de una molécula distinta, que no es de mucho interés ya que como se identificó en los análisis anteriores, se trata de una película poco homogénea, con impurezas y que por el ancho de banda probablemente tenga una conductividad más baja, además de una incompleta conversión. Bajo esa excepción, los resultados indican que PEDOT:PSS y PEDOT:PSS- H_2SO_4 tienen el mismo espectro que la referencia utilizada. El espectro Raman de PEDOT:PSS alcalino (no mostrado) no presenta este espectro característico reportado en la literatura, lo cual indica es nuevamente asignado al bajo rendimiento. El espectro de F-TIR ATR de PEDOT:PSS en comparación con CLEVIOS P se muestra en la Figura 4.8, a pesar de que los espectros presentan algunas diferencias notables, Se identifican claramente los principales picos que coinciden casi en su totalidad, la asignación de los principales picos característicos de este sistema se presentan en la Tabla 4.3, donde se complementa la información obtenida mediante espectroscopia Raman.

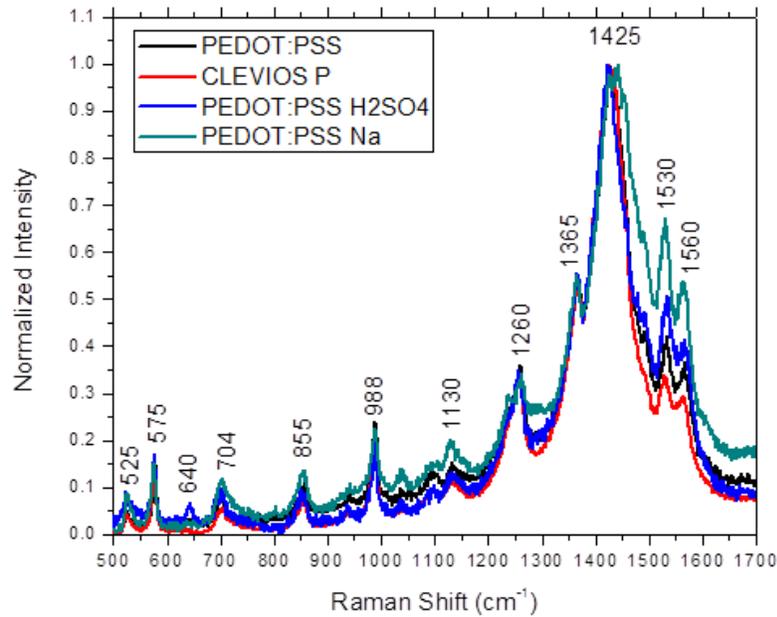


Figura 4.7 Espectro Raman de películas de PEDOT:PSS

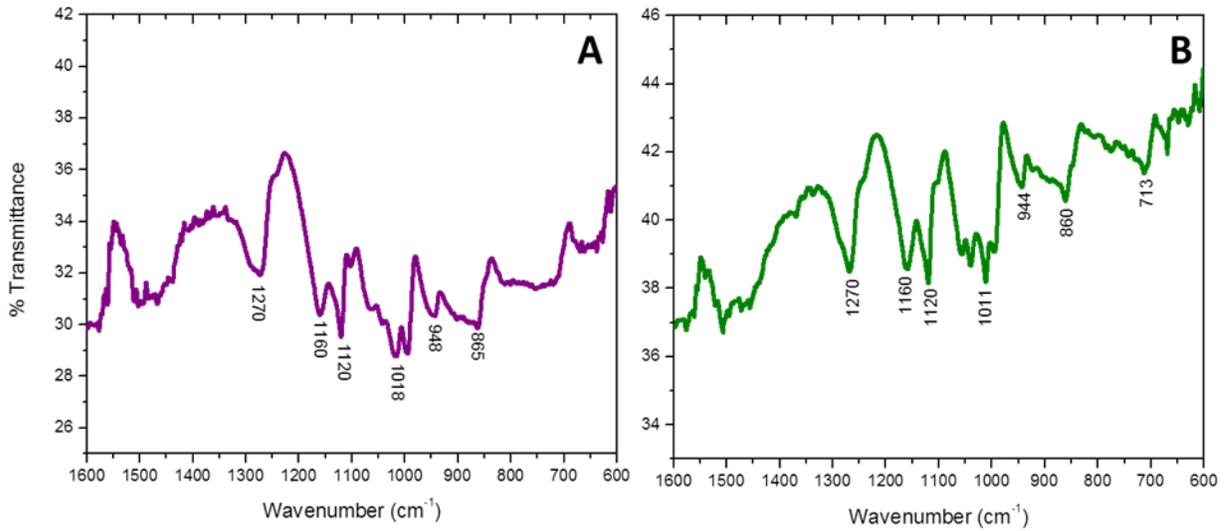


Figura 4.8 Espectro infrarrojo de PEDOT:PSS (A) y comparativo con la referencia CLEVIOS P (B)

Tabla 4.3 Identificación de los modos vibracionales característicos del espectro infrarrojo del PEDOT:PSS

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribución	Referencia
1270	Banda inducida por el proceso de doping	90
1160	Modo de tensión simétrico (stretching) del enlace C–C	90
1120	Deformación del anillo oxietileno	81,82

1063	Deformación del enlace C–O–C	81
1035	Deformación del enlace C–S–C	83
1018,1011	Banda inducida por el proceso de doping	90
944	Modo de tensión (stretching) del enlace C-S	90
860	Deformación del enlace O-C-C	83
715	Balaceo en el plano (rocking) del enlace CH ₂	83

De la misma manera que para el compuesto PEDOT:Tosilato, esta técnica nos ayudó a identificar que realmente estábamos obteniendo el compuesto deseado. El espectro concuerda con los modos vibracionales asignados y estudiados en la literatura.^{90,91,98} Adicionalmente, se realizó un estudio de las otras muestras mediante esta técnica espectroscópica mostrados en la Figura 4.9, los espectros obtenidos de la muestra PEDOT:PSS y PEDOT:PSS H₂SO₄ son muy similares a la referencia CLEVIOS P, esto a diferencia de las últimas muestras tanto PEDOT:PSS en pH alcalino y PEDOT:PSS-Na⁺, indicando que no se obtuvo PEDOT:PSS en ninguna de las dos muestras, lo cual nuevamente está relacionado con la poca conversión del monómero y que probablemente se obtengan oligómeros o productos secundarios indeseados de la reacción de polimerización.

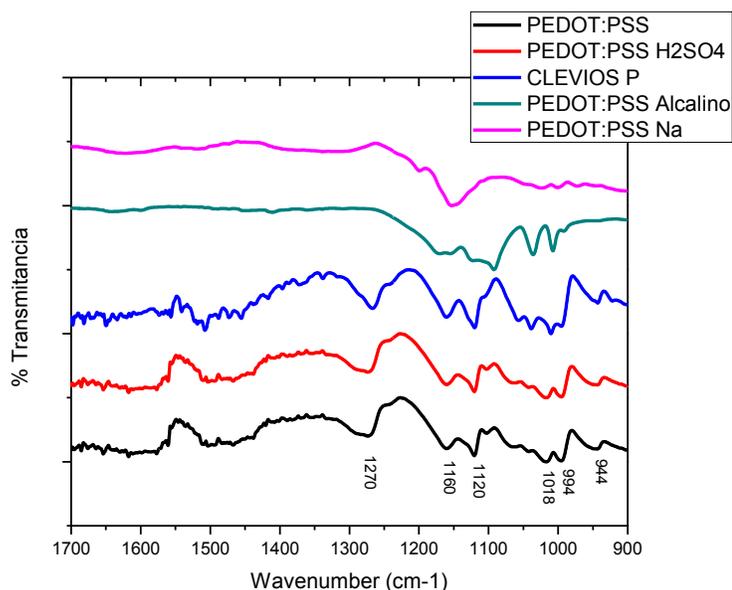


Figura 4.9 Espectro infrarrojo de las muestras de PEDOT:PSS

El comparativo de las propiedades ópticas de PEDOT:PSS que se sintetizó respecto al producto utilizado de referencia se muestra en la Figura 4.10, específicamente la Transmitancia y la Absorbancia. Podemos apreciar que dichas propiedades son muy similares. Por lo que de la misma forma que mediante otras

técnicas espectroscópicas, se demuestra que la metodología que se llevó a cabo fue la adecuada para obtener nuestro producto final.

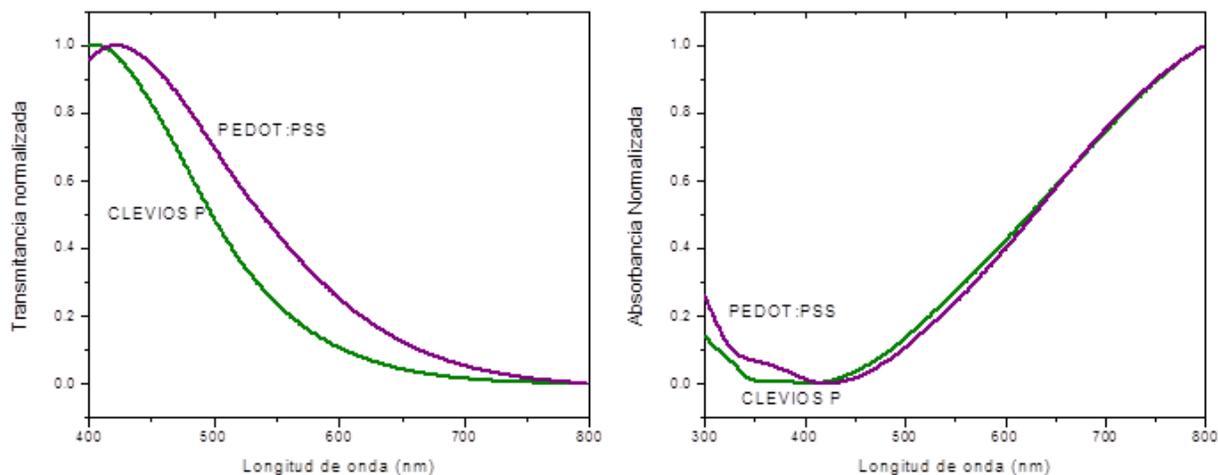


Figura 4.10 Espectro de Transmitancia y absorbancia normalizada para PEDOT:PSS

Asimismo, las propiedades ópticas de PEDOT:PSS sintetizado son muy similares a las que PEDOT:PSS utilizando ácido sulfúrico, lo que corrobora que no existe una diferencia en las propiedades utilizando este compuesto. Para esto se realizó un análisis de sus propiedades ópticas considerando la Absorbancia (A), la Transmitancia (T) y la Reflectancia (R) que no se había considerado en las mediciones anteriores. Esto considerando la ecuación 4.4.¹

$$A + T + R = 1 \quad (4.4)$$

Esta ecuación indica que cuando interacciona un haz de luz con la materia, parte de la radiación puede ser absorbida, transmitida o reflejada, considerando el valor total la radiación incidente como la unidad o el 100%. Los gráficos de estas tres propiedades muestran que ambas películas absorben aproximadamente la mitad de la radiación mientras que la otra mitad es transmitida y reflejada. De la misma manera que PEDOT:Tosilato, probablemente utilizando otro método de deposición, es posible que las películas tengan una menor absorbancia y que sean casi transparentes en el espectro visible. La diferencia de intensidades de las tres propiedades ópticas entre las dos muestras, es atribuida el espesor de la película.

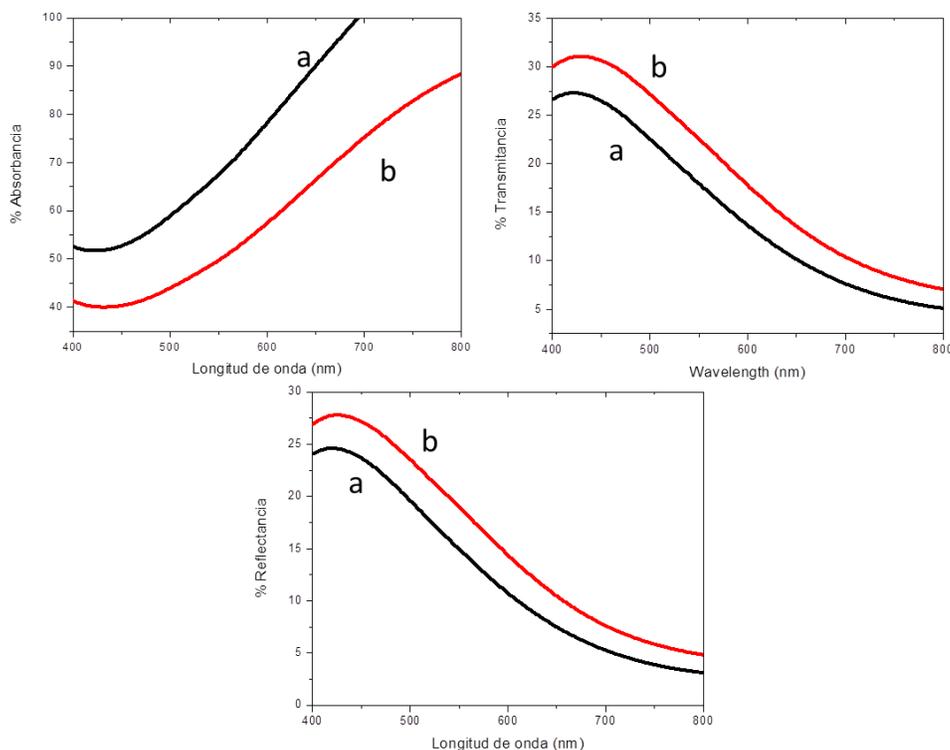


Figura 4.11 Espectros de % de Absorbancia, Transmittancia y Reflectancia para PEDOT:PSS (a) y PEDOT:PSS H₂SO₄ (b)

Al normalizar los espectros obtenidos, los cuales no fueron mostrados, ambos espectros son prácticamente iguales por lo que no existen diferencias significativas en las propiedades ópticas de los dos polímeros sintetizados. Para realizar un mejor análisis de estas propiedades, existen dos opciones, la primera es utilizar un método de deposición que permita obtener películas más delgadas del orden de unos pocos nanómetros que permitiría identificar la transparencia y otras propiedades de PEDOT:PSS. La otra opción, podría ser realizar estos análisis mediante una esfera integradora, que permita por su arreglo óptico coleccionar toda la luz que interacciona con la muestra.

Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de PEDOT:PSS fueron medidas de la misma manera que PEDOT:Tosilato, mediante el método de Van der Pauw y el de espectroscopia de impedancia. Debido a que las condiciones necesarias para poder utilizar la técnica de Van der Pauw son que la muestra deba ser homogénea, regular y uniforme, las únicas películas que cumplen dicha condición son las muestras de PEDOT:PSS y PEDOT:PSS H₂SO₄. Para realizar el cálculo mediante el teorema

de Van der Pauw (ecuación 2.3), primeramente se obtuvo el espesor de las películas y posteriormente su conductividad. La Tabla 4.4 representa los valores obtenidos de transresistencia, espesor y conductividad. En ambas muestras es obtuvieron conductividades muy similares, aproximadamente 1.2 S/m, por lo que se concluye que no existen diferencias desde el punto de vista eléctrico en ambas muestras.

Tabla 4.4 Conductividades, transresistencia y espesor de las películas de PEDOT:PSS

Muestra	Conductividad (S/m)	Transresistencia (kΩ)	Espesor (μm)
PEDOT:PSS	1.2 ± 0.2	36.234 ± 8.159	4.8 ± 0.6
PEDOT:PSS H ₂ SO ₄	1.2 ± 0.3	47.630 ± 13.146	3.9 ± 0.8

Espectroscopia de Impedancia

La espectroscopia de impedancia fue utilizada para corroborar los valores de la conductividad obtenida de PEDOT:PSS, asimismo, fue utilizada también para caracterizar el polímero depositado sobre sustratos de celulosa con la finalidad de obtener un papel conductor. Se utilizaron dos tipos de sustratos de celulosa, comúnmente denominados como papel filtro; el de acetato de celulosa y el filtro Whatman que ambos filtros a pesar de ser de celulosa presentan propiedades mecánicas, hidrofóbicas y estructurales distintas.

En la Figura 4.12 se muestra el gráfico de conductividad respecto a la frecuencia de las muestras de PEDOT:PSS, se puede ver en dicha figura, que como era de esperarse, la muestra que consiste solamente en PEDOT:PSS presenta una mayor conductividad que las muestras de papeles conductores, esto debido a la naturaleza eléctricamente aislante de la celulosa. La conductividad que fue medida para PEDOT:PSS fue de 0.4 S/m, que comparándola con la conductividad obtenida mediante el método de Van der Pauw, el valor obtenido fue de 1.2 S/m, de ahí que podamos comparar que las mediciones son similares y, nuevamente vemos un efecto de la geometría de la muestra cómo se vio en las muestras analizadas de PEDOT:Tosilato del capítulo anterior, corroborando las mediciones obtenidas por ambos métodos.

A diferencia de los gráficos de impedancia del capítulo anterior, Las muestras de PEDOT:PSS presentan una dependencia considerable de la conductividad en la zona de bajas frecuencias, lo que indica un comportamiento no netamente resistivo atribuido a su conductividad iónica. La muestra que fue depositada sobre

acetato de celulosa es la que presenta una mayor dependencia de su conductividad en dicha región de frecuencias menores a 100 Hertz.

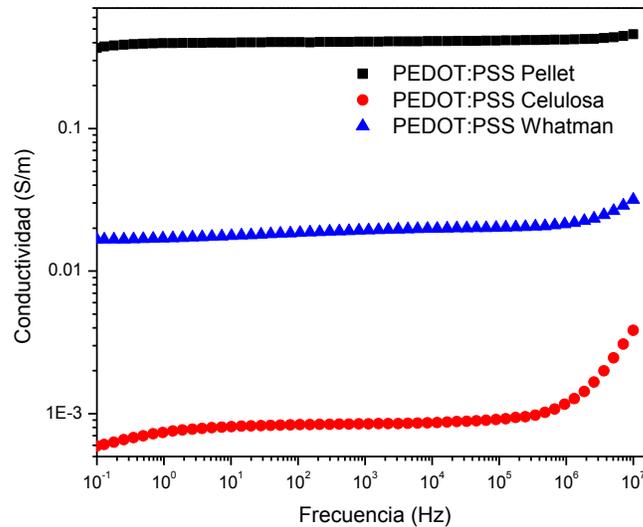


Figura 4.12 Gráfico de frecuencia vs conductividad de muestras de PEDOT:PSS

Para una mejor interpretación de este comportamiento de las muestras en el gráfico y profundizar en el análisis obtenido, se obtuvieron los gráficos de Nyquist para las tres muestras, (Figura 4.13). A este tipo de gráficos generalmente se les asigna un circuito equivalente, con la finalidad de entender mejor los fenómenos que ocurren en la interfase de los electrodos al interactuar con el campo eléctrico. En casos simples e ideales, estos sistemas se pueden entender mediante circuitos únicamente de arreglos simples de resistencias y capacitores.

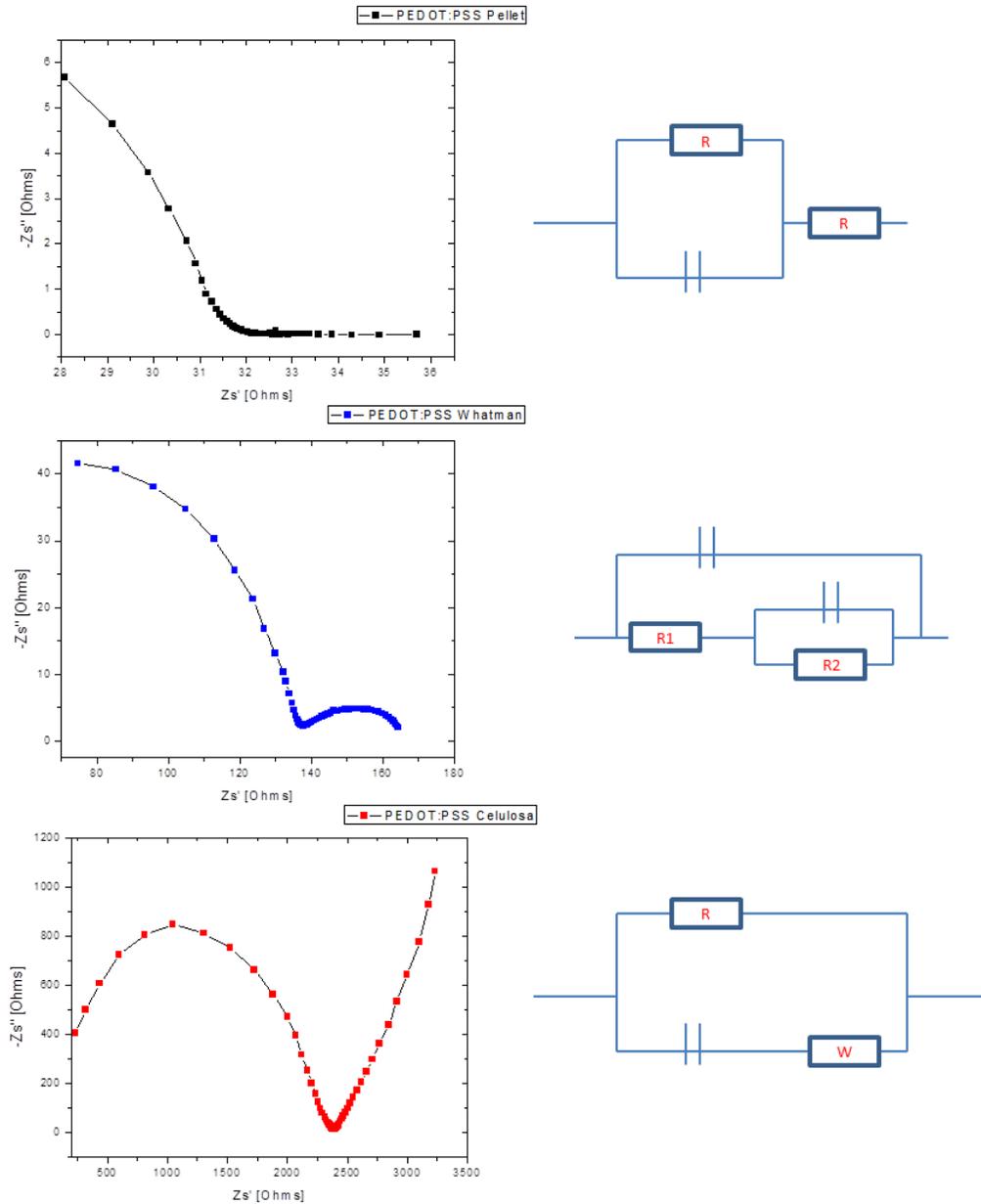


Figura 4.13 Gráficos de Nyquist para PEDOT:PSS y películas depositadas sobre papel y su atribución a sus correspondientes circuitos eléctricos equivalentes.

El diagrama de Nyquist de la pastilla de PEDOT:PSS muestra un semicírculo a altas frecuencias y posteriormente, presenta un comportamiento netamente resistivo, eso significa que a altas frecuencias la conductividad es eléctrica y no existe una componente imaginaria de la impedancia. El circuito equivalente se puede modelar mediante una resistencia en paralelo con un capacitor y posteriormente una resistencia en serie. Este semicírculo obtenido es característico de PEDOT:PSS y puede ser asignado a movilidad iónica del PSS y

otros iones o impurezas que se presenten la muestra. En el segundo caso, el de papel filtro de celulosa Whatman, se distinguen dos semicírculos en el gráfico, el segundo círculo es de magnitudes similares al que se mostró en PEDOT:PSS, de ahí que sea atribuido a este, el semicírculo más grande es asignado a la impedancia de la celulosa, correspondiendo al circuito equivalente de acuerdo a la referencia consultada.⁹⁹ Finalmente, el último gráfico de impedancia, el de PEDOT:PSS sobre papel de acetato de celulosa, se puede observar el semicírculo característico de la celulosa, y además, se identifica una zona que presenta una dependencia lineal de la conductividad. Este fenómeno es conocido como impedancia de Warburg y se atribuye a la polarización de los electrodos.¹⁰⁰ Esto es debido a que la hidrofobicidad de este tipo de papel hace que se forme una estructura de tres capas sobre el papel, que consiste en polímero/celulosa/polímero, a diferencia del papel Whatman que es muy absorbente y por consecuencia, no se distinguen estas fases. El circuito equivalente se atribuyó de acuerdo a la referencia para la impedancia de Warburg. Este fenómeno es también observado en PEDOT:PSS de bajas conductividades y alto contenido de PSS.⁹⁵

Para finalizar la caracterización de PEDOT:PSS, se identificaron algunas propiedades térmicas mediante análisis térmico gravimétrico (TGA) para identificar su estabilidad en función de la temperatura así como determinar la presencia de impurezas. La curva de TGA utilizando una rampa de calentamiento y atmósfera inerte de nitrógeno se muestra en la Figura 4.14. A diferencia de la curva de PEDOT:Tosilato, esta presenta múltiples pérdidas de peso, que de acuerdo a los picos de la derivada de dichas pérdidas, se buscó asignar a la distintos compuestos presentes en la muestra.

Primeramente, la muestra analizada pierde el 12.5% de su peso hasta 120° C atribuyéndose al exceso de humedad de la muestra debido a que el PSS es higroscópico. De ahí que el primer pico se adjudique a la humedad y el otro a moléculas de agua insertadas intersticialmente en la molécula de PSS. Posteriormente, hasta una temperatura de 400° C, se ha perdido el 60% del material, estas pérdidas de entre 200 y 600°C son atribuidas tanto a la descomposición del PSS así como a la oxidación del carbono¹⁰¹. Donde la molécula de PSS envuelve a PEDOT descomponiéndose el primero a menores temperaturas. Después de 700° C la muestra experimenta una pérdida de peso considerable atribuido a impurezas y sales de la muestra como sulfato de sodio entre otras¹⁰².

En función de esta curva, se puede inferir que las películas de PEDOT:PSS pueden mantenerse estables hasta una temperatura de 200° C sin embargo, a

pesar de que mediante otras técnicas no habíamos detectado una contribución importante a la presencia de impurezas, por lo que por medio de este análisis pudimos identificar que la muestra presenta una cantidad importante de impurezas, probablemente sales de sodio, o sulfatos en su estructura. Lo cual es muy importante, ya que puede influir en diversas propiedades del compuesto formado, principalmente su conductividad eléctrica, que mediante los diagramas de Nyquist presentados en la sección anterior, se puede justificar los resultados e interpretación a dichas impurezas.

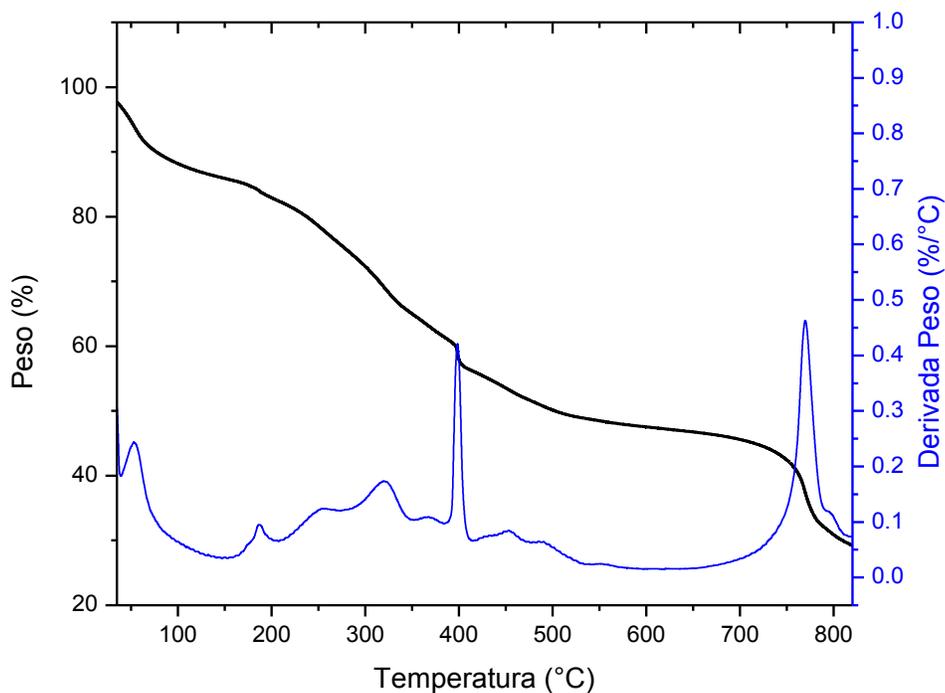


Figura 4.14 Curva de TGA para PEDOT:PSS

CAPITULO 5: DERIVADOS DE POLIPRODOT

5.1 Resultados y Análisis

La última parte y capítulo de éste trabajo se enfocará en la síntesis de otros polialquilendioxitiofenos, los derivados de 3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT), que se sintetizaron durante el último periodo de este proyecto. La importancia y aplicaciones de ProDOT se enfoca principalmente en dispositivos electrocrómicos debido a sus interesantes propiedades, sin embargo la poca solubilidad del polímero presenta un inconveniente en su procesamiento, a pesar de esto, con la motivación de mejorar sus propiedades de solubilidad se propuso añadir sustituyentes alquilo a la molécula con la finalidad de que los polímeros formados puedan ser solubles en solventes orgánicos. Además de las reacciones de polimerización, se realizó la síntesis orgánica de los monómeros siguiendo la metodología mostrada en la sección 2.3, debido a que los derivados alquilados de ProDOT no son productos comerciales. En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de impedancia.

Síntesis de monómeros

DibutilProDOT y DihexilProDOT

La Resonancia Magnética Nuclear es una técnica muy poderosa para poder identificar moléculas orgánicas, ya que nos brinda información de la molécula y su entorno químico. Esta técnica puede ser de Resonancia Magnética Nuclear de protón ^1H -RMN o de Carbono ^{13}C -RMN. Generalmente la ^1H -RMN nos proporciona información suficiente pero la Resonancia de carbono nos puede proporcionar información complementaria de átomos que no estén enlazados con moléculas de hidrógeno. Esta técnica se utilizó en este trabajo para caracterizar las moléculas y polímeros sintetizados. La Figura 5.1 muestra los espectros de resonancia magnética de la molécula de Dibutilprododot, los picos obtenidos para el espectro de ^1H -RMN (0.9, 1.1-1.4, 3.82 y 6.4 ppm) coinciden con la referencia utilizada.⁴⁴ Estos picos fueron asignados a los correspondientes desplazamientos químicos, característicos de los distintos entornos y efectos de apantallamiento de los átomos de hidrógeno. El pico observado en 7.2 ppm corresponde al cloroformo deuterado, esto ya que fue el solvente utilizado como referencia para las caracterizaciones.

Para complementar la información obtenida se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear de carbono, el espectro se muestra en la misma figura en la parte inferior,

los picos se encontraron en 14.2, 23.7, 25.5, 31.7, 43.8, 104.5 y 150 ppm. El solvente utilizado fue también cloroformo deuterado por lo que la señal de cloroformo se encuentra en la muestra, pero en 77 ppm. Esta técnica corroboró la información obtenida, y adicionalmente se identificaron átomos de carbono que no presentan hidrógenos en su estructura, como los que fueron asignados con la letra *f* y *g*. Con base a estos espectros, podemos afirmar que estamos obteniendo el producto deseado, el DibutilproDOT con un alto grado de pureza, que después fue utilizado para polimerizarlo. Desafortunadamente, el rendimiento de la reacción fue bajo (39%), sin embargo, se espera que mejorando la técnica experimental sea posible obtener mayores rendimientos. A pesar de que la ^{13}C -RMN complementa la información de la otra resonancia, no es proporcional información relevante, es por eso que no se utilizó posteriormente para caracterizar las muestras restantes. Por lo que de aquí en adelante, cuando se trate de Resonancia Magnética Nuclear nos referiremos a ^1H -RMN.

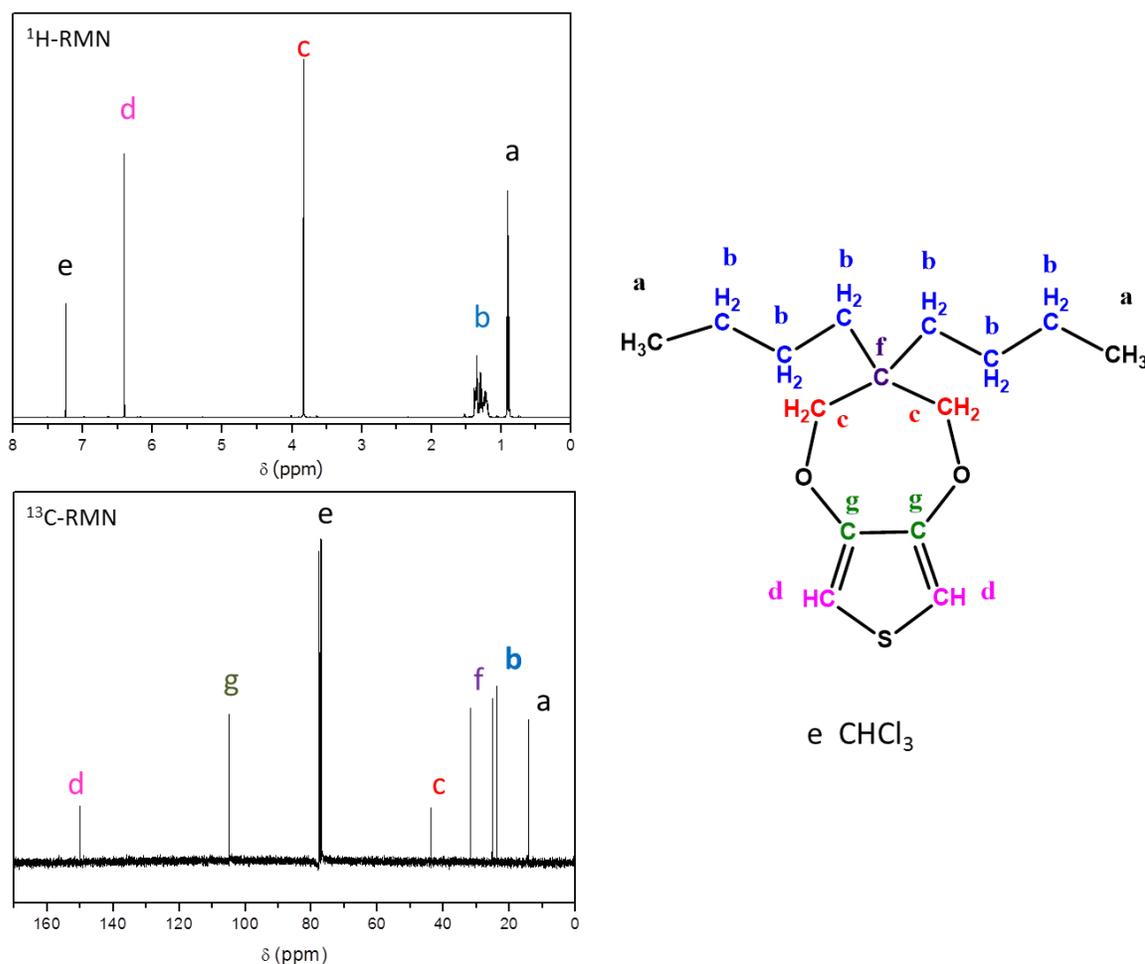


Figura 5.1 Espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de dibutilProDOT

El espectro de RMN de la molécula de DihexilProDOT se muestra en la Figura 5.2 obteniendo los picos en posiciones muy similares a la molécula de DibutilProDOT, con la diferencia de que existe una mayor intensidad de los picos en 1.1-1.5 ppm, ya que esta molécula presenta las cadenas alifáticas de mayor tamaño. Debido a que el espectro corresponde perfectamente con la referencia consultada,⁴⁵ no fue necesario realizar la resonancia magnética de carbono.

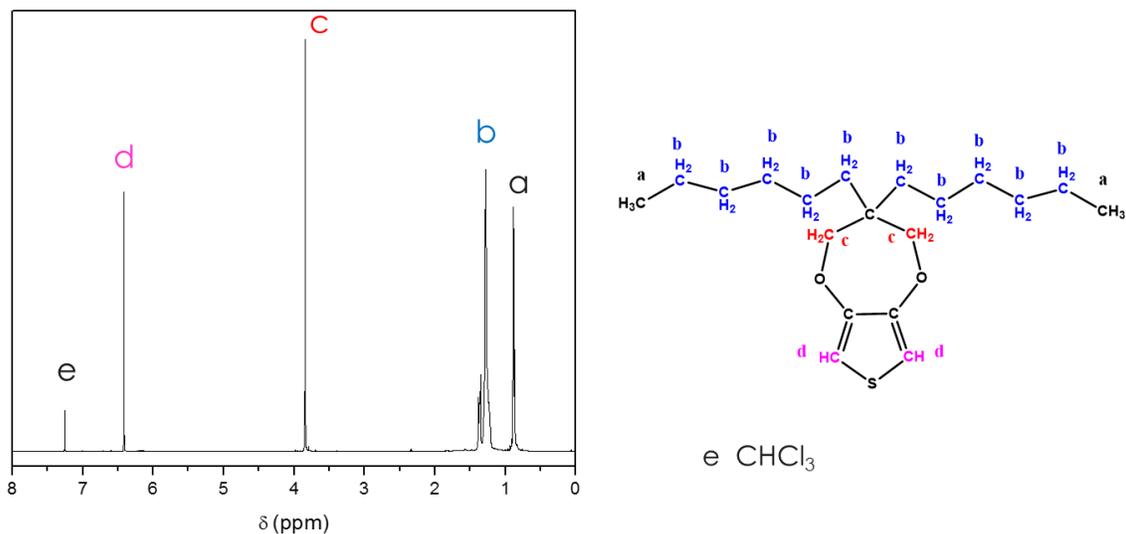


Figura 5.2 Espectros de ¹H-RMN de dihexilProDOT

Derivados de PoliProDOT

ProDOT:Tosilato

Posterior a la síntesis de los monómeros, se realizó la polimerización mediante la metodología experimental de la sección 2.3. La Figura 5.3 muestra el espectro de ¹H-RMN del polímero PolibutilProDOT:Tosilato que se desarrolló conforme a la metodología planteada. El desplazamiento químico de los picos coincide con los del monómero mostrado en la figura anterior, sin embargo, en este diagrama aparecen otros picos que son atribuidos por solventes utilizados en la purificación del polímero. Estos picos aparecen debido a la alta solubilidad de este compuesto en solventes orgánicos por lo que resulta difícil su separación. A pesar de eso, se distinguen los picos característicos de la molécula deseada por lo que se corrobora la obtención del polímero deseado.

En el caso de PolidihexilProDOT:Tosilato ocurrió una situación similar. La estructura química de polidihexilProDOT permite que el polímero sea soluble en solventes orgánicos siendo incluso más soluble que PolidibutilProDOT. Un ejemplo que se comprobó experimentalmente es que dibutilProDOT precipita en un solvente orgánico polar como metanol, a diferencia de PolidihexilProDOT el

cual si solubilizó en el mismo solvente. Lo que provoca que el polímero se mezcle con las sales y productos secundarios de la reacción dificultando su separación y obteniendo una gran cantidad de impurezas en el producto final. Esto se puede ver en el pico que se encuentra en aproximadamente 2 ppm, siendo más ancho que en la muestra de PolibutilProDOT:Tosilato atribuido a una mayor cantidad de solventes, principalmente acetona en esa posición.

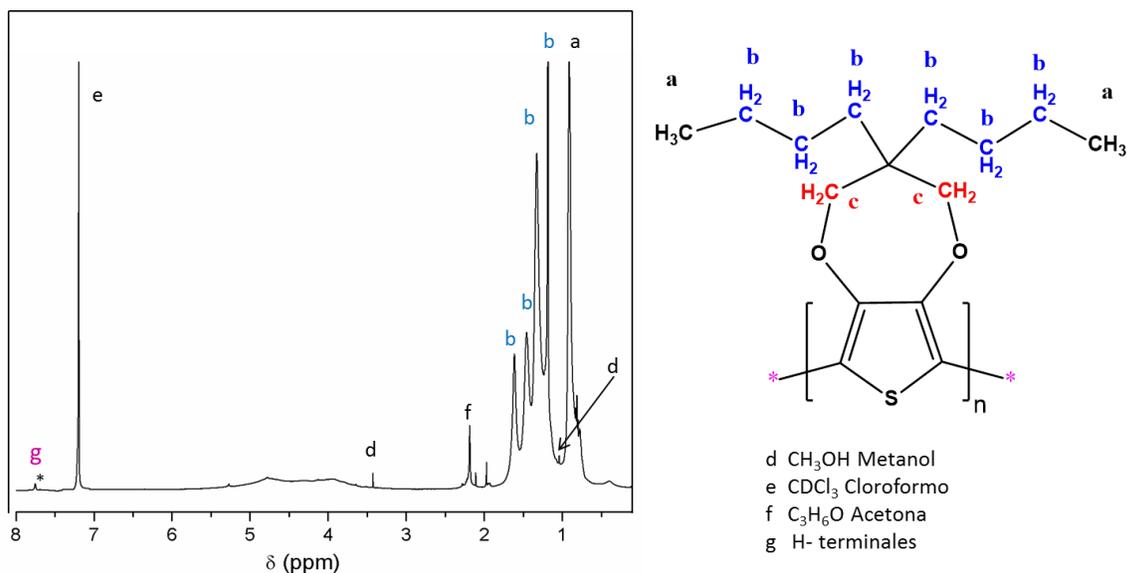


Figura 5.3 Espectro $^1\text{H-RMN}$ de PolidibutylProDOT:Tosilato

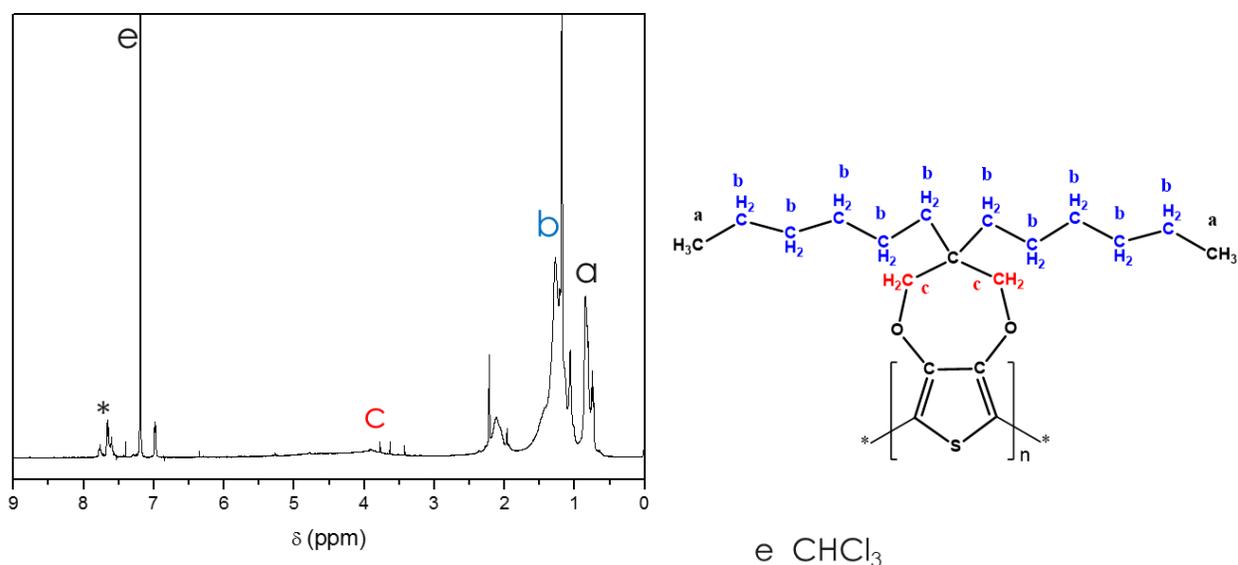


Figura 5.4 Espectro $^1\text{H-RMN}$ de PolihexylProDOT:Tosilato

PoliProDOT:Triflato

Para ver el efecto en el dopante utilizado, se realizó la polimerización utilizando como agente oxidante el trifluorometanosulfonato de hierro, conocido como triflato de hierro. En principio, de acuerdo a la referencia consultada, se esperaba que el compuesto formado presente una mayor conductividad que los sistemas poliméricos de poliProDOT estudiados anteriormente, sin embargo, al realizar la polimerización con triflato de hierro en el sistema de dibutilProDOT, el espectro analizado indica que no se llevó a cabo la reacción siendo muy similar al del monómero. Esto no sucede en el caso de la polimerización de dihexilProDOT, ya que realizando la polimerización y una posterior purificación, fue obtenido un compuesto de alta pureza mostrado en la misma figura (5.5 derecha). Esto puede resultar contradictorio, ya que en este caso, se esperaría que el rendimiento de la polimerización de molécula de dibutilProDOT sea mayor que dihexilProDOT debido a efectos estéricos de la reacción, ya que las cadenas alifáticas previenen el ataque del ión tosilato y por lo tanto su reactividad. Es posible, que en ambos casos el rendimiento de la polimerización sea bajo, por lo que al analizar la muestra, esta tenga una proporción de polímero y monómero por lo que la muestra analizada probablemente no es representativa. Es muy probable, que la reacción de triflato tenga un comportamiento similar a la polimerización con tosilato, en la cual la velocidad de reacción, depende fuertemente de la concentración del agente oxidante. A partir de esta hipótesis, se espera que al aumentar la concentración de triflato de hierro sea posible obtener una mayor conversión del monómero. Sin embargo, es probable que sea necesario un estudio del grado de oxidación, similar al que se realizó con PEDOT:Tosilato para obtener las mejores condiciones de polimerización.

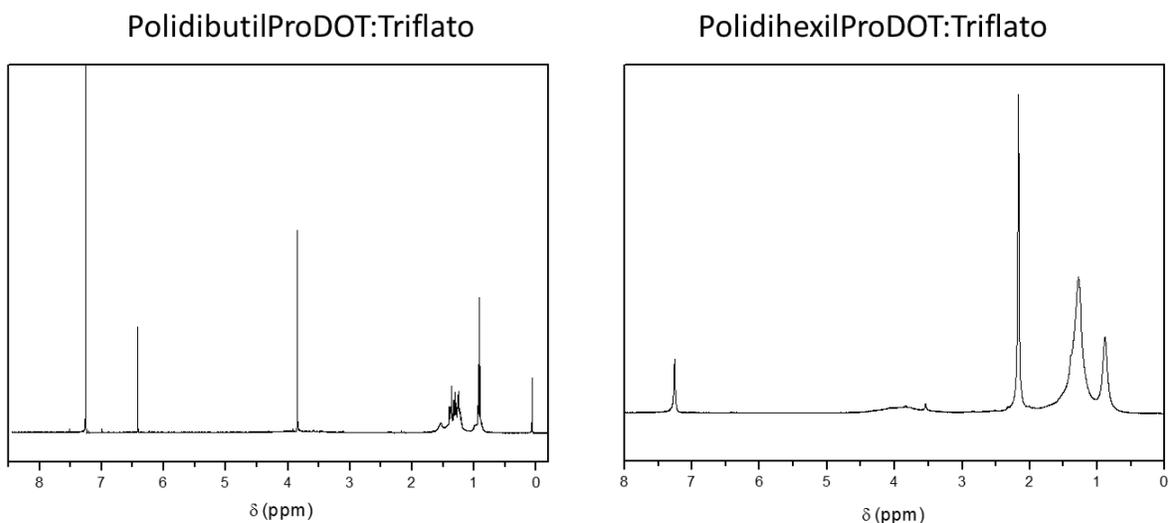
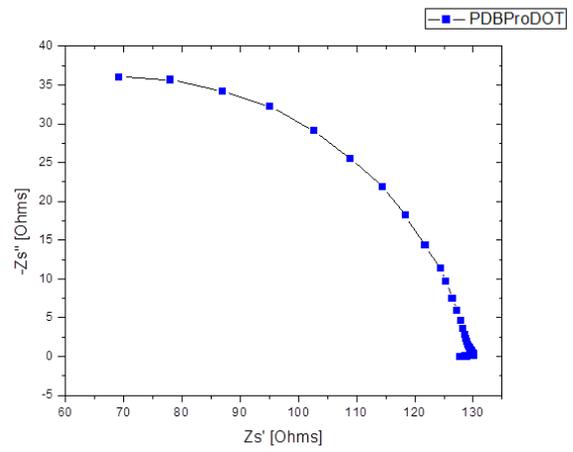
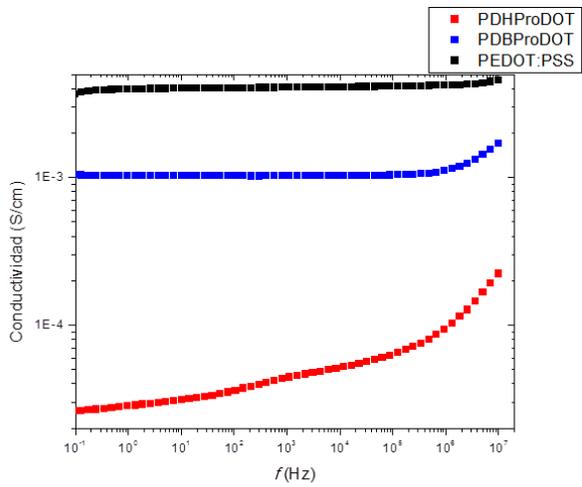


Figura 5.5 Espectros ¹H-RMN de PolibutilProDOT:Triflato y PolidihexilProDOT:Triflato

Espectroscopia de impedancia

El objetivo de trabajar con las moléculas derivadas de poliProDOT era la obtención de polímeros conductores que sean solubles en solventes orgánicos y que puedan tener propiedades similares a PEDOT:PSS. Por lo que se compararon las propiedades conductoras de los tres polímeros sintetizados en la Figura 5.6. Podemos apreciar, que PEDOT:PSS sigue presentando una mayor conductividad (0.4 S/m) que los derivados de poliProDOT, sin embargo, PolibutilProDOT:Tosilato se encuentra en el mismo orden de magnitud que PEDOT:PSS (0.1 S/m), por lo que se espera que removiendo algunas impurezas de la reacción de polimerización es posible que la conductividad sea comparable a PEDOT:PSS.

En el caso de PolidihexilProDOT, la conductividad es mucho menor que las otras dos muestras, que como era de esperarse, esto es debido a que presenta un mayor tamaño de cadenas alifáticas saturadas que presentan hibridación sp^3 , disminuyendo por tanto, su capacidad conductora; por esto, la conductividad eléctrica es casi dos órdenes de magnitud menor que los otros polímeros, que fue de 0.002 S/m tomando como referencia la intersección con el eje “y” a la menor frecuencia medida. Esta muestra presenta una dependencia de la frecuencia que se debe, a que posiblemente, la muestra presente una gran cantidad de impurezas característica de iones y sales presentes en la reacción. Adicionalmente, para corroborar el efecto de las impurezas en sus propiedades se muestra el gráfico de Nyquist de ambas muestras. En la muestra de PolidibutilProDOT, se identifica el semicírculo característico de estos sistemas, que a diferencia de PEDOT:PSS, no existe un comportamiento solamente resistivo en la zona de bajas frecuencias. En el gráfico de Nyquist de la muestra de PolidihexilProDOT, el diagrama obtenido presenta una interpretación más compleja, que es probablemente debido a que presenta una mayor cantidad de impurezas. Como se mencionó, desafortunadamente debido a los bajos rendimientos de la reacción utilizando triflato de hierro, no fue posible la preparación de la muestra y su análisis mediante esta técnica.



Muestra	Conductividad S/m
PEDOT:PSS Pastilla	0.4
DibutilProDOT Pastilla	0.1
DihexilProDOT Pastilla	0.002

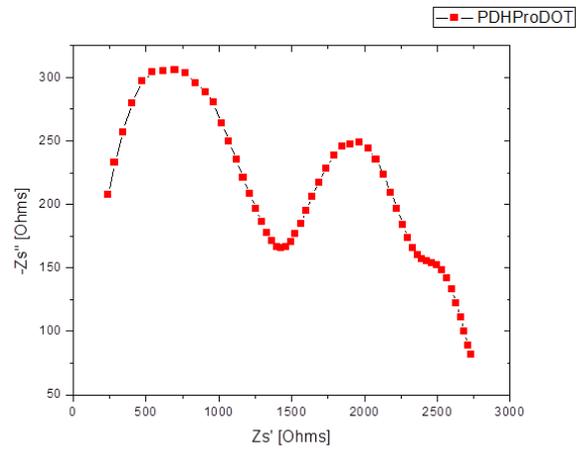


Figura 5.6 Gráficos de Conductividad vs Frecuencia y diagrama de Nyquist para PolidibutilProDOT:Tosilato, PoldihexilProDOT:Tosilato y PEDOT:PSS.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La presente tesis tuvo como objetivo la síntesis y caracterización de distintos sistemas constituidos por polialquilendioxitiofenos conductores. Los resultados que fueron obtenidos indican que se logró la síntesis del polietilendioxitiofeno (PEDOT) y polipropilendioxitiofeno (PoliProDOT) mediante las rutas propuestas. En el caso de PEDOT, se realizaron dos metodologías: la primera, mediante la polimerización “in-situ” sobre un sustrato de vidrio o PEDOT:Tosilato; la segunda, en una polidispersión acuosa conocida como PEDOT:PSS. Para PoliProDOT, se desarrolló la modificación de monómeros añadiendo cadenas alquiladas y realizando su posterior polimerización.

Respecto a PEDOT:Tosilato, se logró obtener un producto final que consistió en una película conductora y delgada de un espesor entre 1 y 5 micras, las propiedades de este producto fueron identificadas mediante distintas técnicas de caracterización. Mediante estudios de espectroscopia vibracional como Raman y F-TIR se demuestra la obtención del Polietilendioxitiofeno en estado oxidado. Los espectros Raman de PEDOT:Tosilato obtenidos, concuerdan con lo reportado en la literatura, por lo que se comprueba la polimerización de este compuesto. Al realizar un estudio del grado de oxidación o dopaje, no se observan corrimientos y efectos considerables en el pico de 1420 cm^{-1} atribuidos al modo de tensión simétrico del enlace -C=C- , que es el pico característico de PEDOT dopado. Por lo que al modificar el grado de oxidación propuesto, no se espera que muestren una estructura química muy distinta. A pesar de esto, cuando las muestras se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo ATR, además de identificar la molécula con la información de la literatura, es posible también, obtener información acerca del grado de dopaje mediante la absorción del pico observado en 1260 cm^{-1} . Mediante la Difracción de Rayos X fue posible identificar la estructura cristalina de PEDOT tanto en películas delgadas como en polvo. Las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio presentan un grado de orden atómico considerable identificándose los picos cristalinos de difracción en (100), (200), (400) y (020). Además que los difractogramas obtenidos muestran que no existen otras fases cristalinas identificadas como impurezas en estas películas. Al analizar las muestras en forma de polvos, dichos picos de difracción no fueron identificados de forma clara, a pesar de esto, lo que si se obtuvo fue que no existe un efecto del grado de dopaje en la estructura cristalina de este sistema.

La obtención de una muestra libre de impurezas fue corroborada mediante análisis termogravimétrico, además de identificar la estabilidad del polímero hasta 200° C . Mediante microscopia óptica se demostró que fue posible obtener películas

homogéneas, así como identificar el efecto del grado de oxidación y el compuesto imidazol en su morfología, donde se aprecia claramente que la adición de imidazol en la formulación, permite obtener mejores películas, asimismo, la influencia de utilizar concentraciones altas de oxidante tienen también un efecto negativo, tanto en la morfología como el espesor.

Finalmente, la caracterización eléctrica de la muestra fue medida mediante dos técnicas, Espectroscopia de Impedancia y por Van der Pauw. Los valores obtenidos fueron similares obteniendo conductividades del orden de 10^{-1} S/cm y las diferencias pueden ser atribuidas a la dependencia de la geometría de la muestra. El grado de oxidación de nuestras condiciones experimentales sorprendentemente tampoco tiene un efecto sobre la conductividad de las películas delgadas, ya que se demostró que la conductividad medida presenta únicamente una dependencia del espesor de película, por lo que a medida que se obtengan películas conductoras más delgadas, la conductividad se incrementará. Este fenómeno es debido a la rugosidad de las películas, ya que el método de deposición fue el de goteo o drop-casting. Este método a pesar de ser sencillo y económico, presenta la desventaja de que la formación de las películas generalmente no es homogéneo debido a que depende de la evaporación del solvente. Utilizando una cantidad equimolar de monómero oxidante, (relación 1:10 en peso) es posible obtener el menor espesor posible, debido a la dependencia del método de deposición con la concentración, este espesor va directamente relacionado con la transparencia en el espectro visible, que es una de las propiedades más interesantes de PEDOT, ya que mediante esta concentración se pudo obtener una película con casi el 50% de transmitancia que fue medido mediante espectroscopia UV-Vis.

El sistema PEDOT:PSS fue analizado prácticamente mediante las mismas técnicas de caracterización utilizadas para el sistema anterior, aunque este presenta diferencias considerables. Una de las más importantes es su estructura cristalina, que fue analizada mediante difracción de rayos X y no se identificó un orden molecular debido a que la molécula de ácido poliestireno sulfónico (PSS) envuelve a PEDOT mediante atracciones iónicas aleatorias que no permiten obtener algún tipo de orden molecular. Las técnicas espectroscópicas como Raman e infrarrojo permitieron identificar los espectros de PEDOT:PSS. Ambos espectros, tanto Raman como F-TIR de PEDOT:PSS sintetizado son prácticamente iguales al del producto comercial CLEVIOS P lo que indica la obtención del polímero buscado. En los únicos casos donde no fue posible obtener PEDOT:PSS, fue cuando se realizó la reacción en pH neutros o ácidos, obteniendo rendimientos de reacción bajos que se corroboraron con los

correspondientes análisis espectroscópicos. El hecho de cambiar el catalizador utilizado por un catalizador ácido (H_2SO_4) en lugar de un catalizador metálico no tiene efecto en la obtención de la molécula final. En ambos casos se obtienen películas de PEDOT:PSS con características espectroscópicas y eléctricas similares.

Las conductividades obtenidas fueron de 1.2 S/m y ambas películas, tanto PEDOT:PSS y PEDOT:PSS H_2SO_4 y además presentan parcial transparencia en el espectro visible. Esto a pesar de los problemas de la rugosidad y morfología descritos previamente en la sección anterior. La caracterización eléctrica de PEDOT:PSS se corroboró mediante espectroscopia de impedancia, el valor obtenido mediante esta técnica (0.4 S/m) es menor, pero se encuentra en el orden de magnitud validando ambos métodos.

El hecho de que la conductividad de PEDOT:PSS en bulto sea menor puede ser debido a la presencia de impurezas y sales de la reacción, estas sales fueron detectadas mediante análisis termogravimétrico y se determinó que tienen un efecto muy importante en las propiedades eléctricas de la muestra. El semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist, así como la dependencia de la conductividad en la región de bajas frecuencias puede ser atribuido a esas impurezas así como a la movilidad de los iones de PSS.

Respecto a PoliProDOT, se cumplió con el objetivo que consistió en el desarrollo de polímeros conductores derivados de poli(3,4-propilendioxitiofeno) que presenten solubilidad en solventes orgánicos. Esto se realizó a partir de la síntesis y modificación de monómeros derivados de ProDOT, las moléculas sintetizadas, tanto dibutilProDOT y dihexilProDOT, debido a las cadenas alifáticas que poseen, presentaron una consistencia aceitosa y se encuentran en estado líquido, a diferencia de ProDOT que de acuerdo a la literatura se encuentra en estado sólido. Ambos productos fueron caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) cuyos resultados indican que ambas moléculas fueron sintetizadas satisfactoriamente. Posteriormente, se realizó la polimerización de las moléculas mediante dos agentes oxidantes derivados de hierro como tosilato y triflato.

En el caso de las polimerizaciones con tosilato de hierro, los sistemas poliméricos formados, PolidibutilProDOT:Tos y PolidihexilProDOT:Tos resultaron en polímeros solubles en solventes orgánicos mediante ambas rutas de polimerización. De la misma forma que con los monómeros, los resultados de RMN indican la formación de ambos sistemas poliméricos. Por otro lado, desafortunadamente, el rendimiento de la polimerización con triflato fue bajo y no se pudo caracterizar de forma eléctrica mediante la preparación de muestra descrita. La conductividad obtenida mediante espectroscopia de impedancia de PEDOT:PSS (0.4 S/m) resultó ser

mayor que la de dibutilProDOT:Tosilato (0.1 S/m) y de dihexilProDOT:Tosilato (0.002 S/m). El hecho de que las conductividades sean menores que PEDOT:PSS es debido a las cadenas alifáticas con hibridación sp^3 que tiene la molécula así como a la presencia de impurezas, sobretodo en el caso de dihexilProDOT se encontró una mayor cantidad, debido a que esta molécula presenta cualitativamente una mayor solubilidad en solventes que fueron utilizados para remover las sales de la reacción.

Posteriormente al desarrollo de este trabajo, se busca continuar en el desarrollo de aplicaciones de la molécula de estos poliaquilendioxitofenos Además, se busca profundizar el estudio de las reacciones de polimerización que fueron desarrolladas durante este período, esto con la finalidad de mejorar las características del producto final mediante la mejora de parámetros como la concentración, el filtrado y el método de deposición. Se espera optimizar la purificación de PEDOT:PSS y los derivados de PoliProDOT ya que la presencia de impurezas se convirtió en una problemática que tiene un efecto notable en las propiedades eléctricas de los polímeros sintetizados.

Se comprobó que el método de deposición por casting no permite obtener la mejor calidad de películas de PEDOT, en términos de rugosidad y espesor. Por eso se buscará en un futuro depositar estas películas mediante otras técnicas como bar coating, spin coating o incluso a futuro ver si es posible utilizar alguna técnica con mayor grado de escalamiento como las técnicas de impresión.

Se espera que con el desarrollo del trabajo presentado, se hayan sentado las bases y las técnicas para la síntesis de poliaquilendioxitofenos de una manera simple, económica y escalable como es el Método de Oxidación Química ó Polimerización Redox. Esto se espera de la pauta para que sea posible la síntesis de otras moléculas y el desarrollo de aplicaciones de poliaquilendioxitofenos y otros polímeros conjugados.

REFERENCIAS

1. Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (8th Edition) (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (532-565). New York: Wiley.
2. Unión Internacional de Química Pura Aplicada IUPAC Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book edición online, recuperado de <http://goldbook.iupac.org/>, visitada en Agosto de 2014.
3. Morales, J. E. (2010). *Introducción a la ciencia y tecnología de los plásticos*, México, Trillas, 153-257.
4. Khan, M., (2010), *Introduction to the Physical Chemistry of Polymers*, recuperado de <http://www.slideshare.net/guest32ca93/polymer-course>, visitada en Enero de 2015.
5. *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), 2004
6. Mier Buenhombre, J. L., Artiaga Díaz, R., & García Soto, L. (1997). *Síntesis de Polímeros, Pesos moleculares. Conformación y configuración*. Elementos estructurales con materiales polímeros, Ángel Varela Lafuente (coord.), A Coruña: Universidade, 11-48.
7. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. (1977). *Phys Rev Lett*, 39(17), 1098–1101.
8. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. (1977). *J. Chem Soc, Chem Commun*, 578–580.
9. Nobelprize.org— The official Web site of the Nobel Prize. Recuperado de http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
10. Fox, R. T., Wani, V., Howard, K. E., Bogle, A., & Kempel, L. (2008). *Journal of applied polymer science*, 107(4), 2558-2566.
11. Krueger, Q. J., & King, J. A. (2003). *Advances in polymer technology*, 22(2), 96-111.
12. Naarmann, H., & Theophilou, N. (1987). *Synthetic Metals*, 22(1), 1-8.
13. Münstedt, H. (1988). *Polymer*, 29(2), 296-302.

-
14. Lee, J. Y., Kim, D. Y., & Kim, C. Y. (1995). *Synthetic Metals*, 74(2), 103-106.
 15. Fehse, K., Schwartz, G., Walzer, K., & Leo, K. (2007). *Journal of Applied Physics*, 101(12), 124509.
 16. Deshpande, P. P., Jadhav, N. G., Gelling, V. J., & Sazou, D. (2014). *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(4), 473-494.
 17. McCullough, R. D. (1998). *Advanced Materials*, 10(2), 93–116.
 18. F. Jonas, G. Heywang and W. Schmidtberg. DE 38 13 589 A1 (Bayer AG), Prior: April 22, 1988.
 19. F. Jonas, G. Heywang and W. Schmidtberg. DE 38 14 730 A1 (Bayer AG), Prior: April 30, 1988
 20. F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, and M. Dietrich. EP 339 340 (Bayer AG), Prior: April 22, 1988.
 21. G. Heywang, F. Jonas, J. Heinze and M. Dietrich. DE 38 43 412 A1 (Bayer AG), Prior: December 23, 1988.
 22. F. Jonas and W. Krafft. EP 440 957 (Bayer AG), Prior: February 8, 1990.
 23. V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron*, 1967, 23, 2437.
 24. Groenendaal, L., & Jonas, F. (2000). *Advanced Materials*, 12(7), 481–494.
 25. Yamamoto, T., & Abla, M. (1999). *Synthetic Metals*, 100(2), 237–239.
 26. Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., & Jonas, F. (1994). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369(1), 87-92.
 27. Łapkowski, M., & Proń, A. (2000). *Synthetic Metals*, 110(1), 79–83.
 28. Corradi, R., & Armes, S. (1997). *Synthetic Metals*, 84, 453–454.
 29. Leeuw, D. De, & Kraakman, P. (1994). *Synthetic Metals*, 66(3), 263–273.
 30. Ha, Y.-H., Nikolov, N., Pollack, S. K., Mastrangelo, J., Martin, B. D., & Shashidhar, R. (2004). *Advanced Functional Materials*, 14(6), 615–622.

-
31. Kim, T. Y., Park, C. M., Kim, J. E., & Suh, K. S. (2005). *Synthetic Metals*, 149(2-3), 169–174.
 32. Winther-Jensen, B., & West, K. (2006). *Reactive and Functional Polymers*, 66(5), 479-483.
 33. Aasmundtveit, K. E., Samuelsen, E. J., Inganas, O., Johansson, T., & Ferrer, S. (2000). *Synthetic Metals*, 113, 93–97.
 34. Aasmundtveit, K., & Samuelsen, E. (1999). *Synthetic Metals*, 101, 561–564.
 35. F. Jonas and G.-D. Wolf. EP 553671 (Bayer AG). Prior: January 29, 1992.
 36. Wang, J., Cai, G., Zhu, X., & Zhou, X. (2012). *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1), 109–115.
 37. Martin, D. C., Wu, J., Shaw, C. M., King, Z., Spanninga, S. a., Richardson-Burns, S., Hendricks J. & Yang, J. (2010). *Polymer Reviews*, 50(3), 340–384.
 38. Ali, M. A., Kim, H., Lee, C., Nam, H., & Lee, J. (2011). *Synthetic Metals*, 161(13), 1347-1352
 39. Lock, J. P., Im, S. G., & Gleason, K. K. (2006). *Macromolecules*, 39(16), 5326-5329.
 40. Duan, L., Zhao, Y., Guo, F., Liu, W., Hou, C., & Ni, Z. (2014). *Polymers for Advanced Technologies*, 25(8), 896-899.
 41. Ahonen, H. J., Kankare, J., Lukkari, J., & Pasanen, P. (1997). *Synthetic Metals*, 84(1), 215-216.
 42. Heywang, G., & Jonas, F. (1992). *Advanced Materials*, 4.
 43. Zong, K., Madrigal, L., & Reynolds, J. R. (2002). *Chemical Communications*, 21, 2498-2499.
 44. Welsh, D. M., Kloepfner, L. J., Madrigal, L., Pinto, M. R., Thompson, B. C., Schanze, K. S., Abboud, K. A., Powell, D. & Reynolds, J. R. (2002). *Macromolecules*, 35(17), 6517-6525.
 45. Reeves, B. D., Grenier, C. R., Argun, A. A., Cirpan, A., McCarley, T. D., & Reynolds, J. R., (2004), *Macromolecules*, 37(20), 7559-7569.
 46. Beaujuge, P. M., & Reynolds, J. R. (2010). *Chemical reviews*, 110(1), 268-320.

-
47. Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., & Reynolds, J. R., (2003), *Advanced Materials*, 15(11), 855-879.
48. Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2009). *Física para ciencias e ingeniería*, Volumen 2, 7a Edición, Cengage learning, 756.
49. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., & Reuter, K. (2010). *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press.
50. Wade, L. G. (1993). *Química Orgánica*. Prentice-Hall Hispanoamericana. Quinta Edición.
51. Guerrero, I. (2010), 12 *Carrier Transport Phenomena in semiconductor – conocimientos.com.ve*, Recuperado de <http://conocimientoscarriertransport.blogspot.mx/2010/06/semiconductores-organicos-transporte-de.html>
52. Dyre, J. C., Maass, P., Roling, B., & Sidebottom, D. L. (2009). *Reports on Progress in Physics*, 72(4), 046501.
53. Osak, A., & Piwowarczyk, J. (2011). *Studies of the dc and ac hopping electrical conductivity in ferroelectric Pb [(Fe [1/3] Sb [2/3])[x] Ti [y] Zr [z]] O [3]*. *Czasopismo Techniczne. Nauki Podstawowe*.
54. Heraeus Conductive Polymers. Applications. Recuperado de http://www.heraeus-clevios.com/en/applications/applications_1.aspx
55. Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21), 2077.
56. Agfa, Applications for Orgacon. Recuperado de http://www.agfa.com/sp/global/en/internet/main/solutions/orgacon_electronic_materials/applications_orgacon/index.jsp
57. Wang, Y. (2009). *Journal of Physics: Conference Series*, 152, 012023.
58. Elschner, A., & Lövenich, W. (2011). *Solution-deposited PEDOT for transparent conductive applications*. *MRS Bulletin*, 36(10), 794–798.
59. Padilla-Martínez, J., García-Valverde, R., Fernández-Romero, A., Urbina-Yeregui, A. (2010) *Polímeros conductores: su papel en el desarrollo energético sostenible*, Barcelona, Editorial Reverté

-
60. Liesa, F., Ocampo, C., Alemán, C., Armelin, E., Oliver, R., & Estrany, F. (2006). *Journal of Applied Polymer Science*, 102(2), 1592–1599.
61. Padilla, J., & Otero, T. F. (2007). *Anales de Química*, 103(4).
62. Moreno, K. J., Moggio, I., Arias, E., Llarena, I., Moya, S. E., Ziolo, R. F., & Barrientos, H. (2009). *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9(6), 3987-3992
63. Salsamendi, M., Marcilla, R., Döbbelin, M., Mecerreyes, D., Pozo-Gonzalo, C., Pomposo, J. a., & Pacios, R. (2008). *Physica Status Solidi (a)*, 205(6), 1451–1454.
64. Selvaganesh, S. V., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., & Yegnaraman, V. (2007). *Nanoscale Research Letters*, 2(11), 546–549.
65. Kumar, S. S., Kumar, C. S., Mathiyarasu, J., & Phani, K. L. (2007). *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 23(6), 3401–8.
66. Massoumi, B., Jaymand, M., Samadi, R., & Entezami, A. A. (2014). *Journal of Polymer Research*, 21(5), 442.
67. Han, Y., & Lu, Y. (2008). *Synthetic Metals*, 158(19-20), 744–748.
68. Murugan, A. V., Muraliganth, T., & Manthiram, A., (2008). *Electrochemistry Communications*, 10(6), 903-906.
69. Kempaiah, D. M., Rangappa, D., & Honma, I. (2012). *Chemical Communications*, 48(21), 2698-2700.
70. Conditioning of Substrates for CLEVIOS™ PEDOT:PSS Coatings. Recuperado de <http://www.heraeus-clevios.com/en/technology/substrate-conditioning.aspx>
71. F. Jonas and R. Dhein. DE 4229192 (Bayer AG) Prior: September 2, 1992.
72. Fang, P., & Hou, X. L. (2006). e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.
73. Kim, J., You, J., Kim, B., Park, T., & Kim, E. (2011). *Advanced Materials*, 23(36), 4168-4173.
74. Massonnet, N., Carella, A., de Geyer, A., Faure-Vincent, J., & Simonato, J. P. (2015). *Chemical Science*, 6(1), 412-417.

-
75. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*, España, Ed. McGraw-Hill.
76. K. Nakagawa and Y. Ishida. (1973), *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* , 11, 1503-1533.
77. Girolami, G. S. (1994). *Journal of Chemical Education*, 1994, 71(11), 962-964.
78. Van der Pauw, L. J. (1958). *Philips Res. Rep.*, 1958, 13, 1-9.
79. Basics of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Application Note AC-1, EG&G Princeton Applied Research, Princeton, NJ (1989).
80. How to analyze Polymers, ICDD Tutorials. Recuperado de <http://www.icdd.com/resources/tutorials/pdf/How%20to%20analyze%20polymers.pdf>
81. Garreau, S., Louarn, G., Buisson, J. P., Froyer, G., & Lefrant, S. (1999). *Macromolecules*, 32(20), 6807–6812.
82. Garreau, S., Louam, G., Lefrant, S., Buisson, J., & Froyer, G. (1999). *Synthetic Metals*, 101, 312–313.
83. Tran-Van, F., Garreau, S., Louarn, G., Froyer, G., & Chevrot, C. (2001). *Journal of Materials Chemistry*, 11(5), 1378–1382.
84. Chiu, W. W., Travaš-Sejdić, J., Cooney, R. P., & Bowmaker, G. A. (2006). *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(12), 1354-1361.
85. Chiu, W. W., Travaš-Sejdić, J., Cooney, R. P., & Bowmaker, G. A. (2005). *Synthetic Metals*, 155(1), 80-88.
86. Cruz-Cruz, I., Reyes-Reyes, M., & López-Sandoval, R. (2013). *Thin Solid Films*, 531, 385-390.
87. Łapkowski, M., & Proń, A. (2000). *Synthetic Metals*, 110(1), 79-83.
88. Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C.-W., Yang, Y., Li, G., & Shinar, J. (2004). *Polymer*, 45(25), 8443–8450.
89. Yugai, D., (2011) Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Analytical Spectroscopy*, 1-10.

-
90. Kvarnstrom, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H. J., Kankare, J., & Ivaska, A. (1999). *Electrochimica Acta*, 44, 2739–2750.
 91. Kvarnström, C., & Neugebauer, H. (2000). *Journal of Molecular Structure*, 521(1), 271–277.
 92. Hotta, S., Soga, M., & Sonoda, N. (1989). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(12), 4994-4998.
 93. Pettersson, L., Carlsson, F., Inganäs, O., & Arwin, H. (1998). *Thin Solid Films*, 313, 356–361.
 94. Cruz-Cruz, I., Reyes-Reyes, M., Aguilar-Frutis, M. A., Rodriguez, A. G., & López-Sandoval, R. (2010). *Synthetic Metals*, 160(13), 1501-1506.
 95. Stöcker, T., Köhler, A., & Moos, R. (2012). *Journal of polymer science part B: polymer physics*, 50(14), 976-983.
 96. Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E., & Joo, J. (2002). *Synthetic Metals*, 126(2), 311-316.
 97. Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
 98. Reyes-Reyes, M., Cruz-Cruz, I., & López-Sandoval, R. (2010). *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(47), 20220-20224.
 99. Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (Eds.). (2005). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons.
 100. Marzantowicz, M., Dygas, J. R., & Krok, F. (2008). *Electrochimica Acta*, 53(25), 7417-7425.
 101. Jin, Y., Chen, Q., & Lessner, P. (2013). *Electrochemistry*, 81(10), 801-803.
 102. Halle, J. C., & Stern, K. H. (1980). *The Journal of Physical Chemistry*, 84(13), 1699-1704.

ANEXO

Algoritmo de MATLAB para calcular la conductividad

```
clc
clear
disp('CONDUCTIVIDAD POR VAN DER PAUW')
prompt = 'Nombre de la muestra ' ;
name = input(prompt,'s');
disp(name)
disp(' ')
%DATOS TRANSRESISTENCIA 1 VERTICAL
%VOLTAJE EN VOLTS
prompt = {'Voltaje medido (V) a 1e-6 A:', '2e-6 A', '3e-6 A', '4e-6 A', '5e-6 A', '6e-6 A', '7e-6 A', '8e-6 A', '9e-6 A', '10e-6 A'};
dlg_title = 'TransR1';
num_lines = 1;
answer1 = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines);
v1 = str2num(answer1{1});
v2 = str2num(answer1{2});
v3 = str2num(answer1{3});
v4 = str2num(answer1{4});
v5 = str2num(answer1{5});
v6 = str2num(answer1{6});
v7 = str2num(answer1{7});
v8 = str2num(answer1{8});
v9 = str2num(answer1{9});
v10 = str2num(answer1{10});
v34=[v1 v2 v3 v4 v5 v6 v7 v8 v9 v10];
volt34=v34';
%CORRIENTE EN AMPERES
I12=[1e-6 2e-6 3e-6 4e-6 5e-6 6e-6 7e-6 8e-6 9e-6 1e-5];
format shortEng
CORRIENTE12=I12';
disp(' ')
disp('      CORRIENTE12(A)  VOLTAJE34(V)')
%A=[CORRIENTE12 VOLTAJE34];
A=[CORRIENTE12 volt34];
disp(A)
%DATOS TRANSRESISTENCIA 2 HORIZONTAL
disp(' ')
%CORRIENTE EN (A)
I34=[1e-6 2e-6 3e-6 4e-6 5e-6 6e-6 7e-6 8e-6 9e-6 1e-5];
CORRIENTE34=I12';
disp(' ')
%VOLTAJE EN (V)
prompt = {'Voltaje medido (V) a 1e-6 A:', '2e-6 A', '3e-6 A', '4e-6 A', '5e-6 A', '6e-6 A', '7e-6 A', '8e-6 A', '9e-6 A', '10e-6 A'};
dlg_title = 'TransR2';
num_lines = 1;
answer2 = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines);
u1 = str2num(answer2{1});
u2 = str2num(answer2{2});
u3 = str2num(answer2{3});
u4 = str2num(answer2{4});
u5 = str2num(answer2{5});
u6 = str2num(answer2{6});
u7 = str2num(answer2{7});
u8 = str2num(answer2{8});
u9 = str2num(answer2{9});
u10 = str2num(answer2{10});
u12=[u1 u2 u3 u4 u5 u6 u7 u8 u9 u10];
```

```

volt12=u12';
disp('      CORRIENTE34(A)  VOLTAJE12(V)')
B=[CORRIENTE34 volt12];
disp(B)
%DATOS DEL SUSTRATO
% PESO SUSTRATO
prompt = 'Peso sustrato en gramos  ';
w1 = input(prompt);
% PESO SUSTRATO CON PELÍCULA
prompt = 'Peso sustrato + película  ';
w2 = input(prompt);
% DENSIDAD PEDOT:TOSILATO
densidad=1.3;
%CALCULO TRANSRESISTENCIAS
%TRANSRESISTENCIA 1 Y AJUSTE LINEAL DATOS EXPERIMENTALES
p1 = polyfit(I12,v34,1);
R1=p1(1);
y1=R1*I12+p1(2);
plot(I12,v34,'d',I12,y1)
title('TRANSRESISTENCIAS')
xlabel('CORRIENTE (A)')
ylabel('VOLTAJE (V)')
hold on
%CALCULO COEFICIENTE DE REGRESION LINEAL
yresid1 = v34 - y1;
SSresid1 = sum(yresid1.^2);
SStotal1 = (length(y1)-1) * var(y1);
rsq1 = 1 - SSresid1/SStotal1;
% TRANSRESISTENCIA 2
%AJUSTE LINEAL DATOS EXPERIMENTALES
p2 = polyfit(I34,u12,1);
R2=p2(1);
y2=R2*I34+p2(2);
plot(I34,u12,'or',I34,y2)
xlabel('CORRIENTE (A)')
ylabel('VOLTAJE (V)')
legend('R1','R2')
%CALCULO COEFICIENTE DE REGRESION LINEAL
yresid2 = u12 - y2;
SSresid2 = sum(yresid2.^2);
SStotal2 = (length(y2)-1) * var(y2);
rsq2 = 1 - SSresid2/SStotal2;
%CALCULOS CONDUCTIVIDAD
W=R1/R2; %RELACION DE TRANSRESISTENCIAS
%FACTOR DE VAN DER PAUW (f)
if (W>0) & (W<=2)
    f=1;
elseif (W>2) & (W<=5)
    f=0.9;
elseif (W>5) & (W<=10)
    f=0.75;
elseif (W>10) & (W<=20)
    f=0.7;
elseif (W>20) & (W<=50)
    f=0.5;
elseif (W>50) & (W<=100)
    f=0.4;
else
    f=0.3;
end
A=(w1*6.45)/1.7054; %SUPERFICIE DE PELÍCULA
tcm=(w2-w1)/(densidad*A); %CALCULO DE ESPESOR DE PELICULA
tum=tcm*10000;
tm=tcm/100;
rho=((pi*tm)/(log(2)))*((R1+R2)/2)*f; %CALCULO DE RESISTIVIDAD
%POR EL METODO ANALITICO DE VAN DER PAUW

```

```

VDP=exp(-(pi*tm*R1)/rho)+exp(-(pi*tm*R2)/rho); %EVALUACION TEOREMA VAN DER PAUW
conduc=1/rho;
e=abs(1-VDP);
%ITERACIONES EN CASO DE QUE EL MÉTODO DE RESOLUCIÓN ANALÍTICO DEL TEOREMA
%NO SEA EL OPTIMO
if e <= 0.001
    conduc=1/rho;
else
    for rhox=[rho:0.001:rho+0.01]
        VDP=exp(-(pi*tm*R1)/rhox)+exp(-(pi*tm*R2)/rhox)
        e=abs(1-VDP);
        conduc=1/rhox;
    end
    if e<= 0.001
        end
    for rhox=[rho:-0.001:rho-0.01]
        VDP=exp(-(pi*tm*R1)/rhox)+exp(-(pi*tm*R2)/rhox)
        e=abs(1-VDP);
        conduc=1/rhox;
    end
    if e<= 0.001
        end
end
format short
disp('coeficientes R^2')
disp('')
Rsq=[rsq1 rsq2]
fprintf('ESPESOR DE PELICULA %5.2f micras', tum)
disp(' ')
fprintf('RESISTIVIDAD %5.2f Ohm-metro', rho)
disp(' ')
fprintf('CONDUCTIVIDAD %5.2f Siemens/metro', conduc)

```