

Eduardo Colom Sienes

# Nanoestructuración e hibridación de polímeros conjugados con nanoestructuras de carbono

Director/es

Maser, Wolfgang Karl Antonius  
Benito Moraleja, Ana María

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

# NANOESTRUCTURACIÓN E HIBRIDACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS CON NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Autor

Eduardo Colom Sienes

Director/es

Maser, Wolfgang Karl Antonius  
Benito Moraleja, Ana María

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024





**Universidad**  
Zaragoza

## Tesis Doctoral

# NANOESTRUCTURACIÓN E HIBRIDACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS CON NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Autor

Eduardo Colom Sienes

Director/es

Wolfgang K. Maser  
Ana M. Benito Moraleja

Universidad de Zaragoza  
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio  
Ambiente  
2024





**Universidad**  
Zaragoza

NANOESTRUCTURACIÓN E HIBRIDACIÓN DE  
POLÍMEROS CONJUGADOS CON  
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

TESIS DOCTORAL

Eduardo Colom Sienes

2024



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
(CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



# NANOESTRUCTURACIÓN E HIBRIDACIÓN DE POLÍMEROS CONJUGADOS CON NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Ingeniería  
Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,  
para optar al grado de Doctor por:

Eduardo Colom Sienes

Junio 2024

Directores:

Wolfgang K. Maser

Ana M. Benito Moraleja



Wolfgang K. Maser y Ana M. Benito Moraleja

Profesor de Investigación e Investigadora Científica de Consejo Superior  
de Investigaciones Científicas

CERTIFICAN

Que la Memoria, titulada

**“Nanoestructuración e hibridación de polímeros conjugados con nanoestructuras de carbono”**

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC) por D. Eduardo Colom Sienes, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza, a 19 de junio de 2024

Prof. Wolfgang Maser

Dra. Ana María Benito Moraleja



# Agradecimientos

Quiero empezar agradeciendo a mis directores, Ana y Wolfgang por vuestra confianza, vuestra paciencia y vuestro apoyo. Gracias también por toda la libertad que me habéis dado a la hora de trabajar, así como por el trato diario, amable y cercano. En un mundo tan frenético y competitivo como la ciencia actual, por desgracia, no es lo habitual encontrarse con estos ambientes de trabajo, y por ello merece la pena ser remarcado.

Gracias a todo el grupo de investigación del G-CNN. A José por ser compañero de aventuras científicas y de despacho, por todos los consejos y por echar una mano siempre que lo he necesitado. A Alejandro Ansón, por estar siempre dispuesto a escuchar y aportar una perspectiva diferente, que muchas veces ha sido necesaria. A Enrique, por encontrar siempre un enfoque distinto para la ciencia en el grupo. A Javi, por las lecciones de electroquímica, de música y su disposición permanente a medir impedancias sin quejas. A Alejandro Galán, por ayudarme muchas veces a darle el empujón que les faltaba a los trabajos, muchos no habrían salido adelante sin ti. A mis compañeros de despacho y de Tesis, Víctor, Miguel y Charlie, ha sido un placer trabajar con vosotros todos estos años, gracias por los consejos, los ratos de desahogo y los cafés, ánimo en lo que os queda.

Gracias también a los becarios del ICB, por los ratos de café y comidas en el Nivola, han hecho estos años mucho más agradables. En especial, a la gente del Grupo de Conversión de Combustibles. Nico, Laura, Antonio, Pedro, Irene, gracias por todos estos años de compañía y risas.

A mi familia por haber estado todos estos años acompañándome. A Juan, mi padre y a Marta, mi hermana, por la paciencia y el cariño que habéis demostrado conmigo en esta etapa de la vida. A María José, mi madre, sé que habrías estado orgullosa. A mis tíos Mariano y Nieves, gracias por haberme apoyado siempre.

A Clara, por partida doble. Compañera de trabajo y de vida, ahora te toca a ti terminar y a mí apoyarte. Cuando l'uno caye, l'otro a devantar.

# Índice

Agradecimientos.....	i
Índice .....	ii
Resumen .....	iv
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Dispositivos electrónicos. Materiales, importancia y desarrollo .....	2
1.2. Polímeros conductores .....	7
1.2.1. Politiofeno no sustituido (PTh) .....	15
1.2.2. Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).....	16
1.2.3. Poli(3,4-etilenedioxitiofeno) (PEDOT).....	21
1.3. Combinación de los polímeros conductores con otras nanoestructuras .....	23
1.3.1. Óxido de Grafeno (GO) .....	24
1.3.2. Nanocelulosa cristalina (NCC).....	29
1.4. Bibliografía .....	35
<b>2. Nuevo material híbrido P3HT-GO con propiedades de transporte de carga mejoradas.....</b>	<b>47</b>
2.1. Resumen .....	48
2.2. Introducción .....	48
2.3. Experimental .....	50
2.4. Resultados y Discusión .....	54
2.5. Conclusiones.....	74
2.6. Bibliografía.....	74
<b>3. Efecto de la nanoestructuración del P3HT en sus propiedades electrocrómicas..</b>	<b>79</b>
3.1. Resumen .....	80
3.2. Introducción .....	80
3.3. Experimental .....	82
3.4. Resultados y Discusión .....	85
3.5. Conclusiones.....	95
3.6. Bibliografía.....	95
<b>4. Modificación de la estructura de agregados interna del P3HT con diferentes alomorfos de nanocelulosa cristalina .....</b>	<b>99</b>
4.1. Resumen .....	100
4.2. Introducción .....	100
4.3. Experimental .....	103
4.4. Resultados y Discusión .....	104
4.5. Conclusiones.....	112
4.6. Bibliografía.....	113
<b>5. PEDOT dopado con nanocelulosa como alternativa al PSS en capas de extracción de huecos. Influencia del tipo de nanocelulosa cristalina (tipo I y tipo II) .....</b>	<b>117</b>
5.1. Resumen .....	118
5.2. Introducción .....	118
5.3. Experimental .....	120
5.4. Resultados y Discusión .....	122

5.5. Conclusiones.....	133
5.6. Bibliografía.....	134
<b>6. Hibridación de politiofeno con óxido de grafeno como vía a la síntesis de politiofenos (no sustituidos) dispersables .....</b>	<b>137</b>
6.1. Resumen .....	138
6.2. Introducción .....	138
6.3. Experimental .....	140
6.4. Resultados y Discusión .....	143
6.5. Conclusiones.....	153
6.6. Bibliografía.....	154
<b>7. Conclusiones generales.....</b>	<b>157</b>

# Resumen

Los polímeros conductores han sido durante muchos años un pilar fundamental de la investigación en nuevos dispositivos optoelectrónicos. Tras la constante búsqueda de mejoras en su procesado y rendimiento se han alcanzado límites que son difíciles de superar manteniendo el enfoque tradicional. Para vencer estos obstáculos, se han propuesto diversos enfoques como la nanoestructuración y la combinación con otros materiales para formar híbridos. En esta Tesis Doctoral se presentan una serie de ejemplos basados en esta metodología y los resultados obtenidos.

En la introducción se realiza un recorrido extenso por el desarrollo de los dispositivos optoelectrónicos desde una perspectiva histórica y la necesidad permanente de encontrar nuevas vías para mejorar su rendimiento. Además, se analiza en profundidad la utilidad de los polímeros conductores en este tipo de compuestos, haciendo especial hincapié en los politiofenos empleados en este trabajo. Por otro lado, también se explican ampliamente las nanoestructuras elegidas para ser combinadas con ellos, el óxido de grafeno (GO) y la nanocelulosa cristalina (NCC).

En el capítulo 2 se muestra un nuevo material híbrido nanoestructurado P3HT-GO sintetizado mediante el método de miniemulsión, donde el GO actúa como surfactante. Este proceso da lugar a un material con propiedades muy interesantes de transferencia de carga cuya caracterización completa se presenta, además de un análisis extenso de sus propiedades electrónicas.

En el capítulo 3 se presenta una metodología nueva basada en la nanoestructuración del P3HT como forma de solucionar los múltiples inconvenientes que presenta la deposición tradicional de películas de este polímero para su uso en dispositivos electrocrómicos. Estas películas nanoestructuradas se comparan con las obtenidas por *spin-coating* a partir de disoluciones de polímero y se caracterizan completamente, además de medir su eficiencia como componentes electrocrómicos.

En el capítulo 4 se estudia el efecto de la adición de NCC de tipos I y II en la síntesis de nanopartículas de P3HT y las consecuencias para las propiedades de los híbridos resultantes en cada uno de los casos. Esta combinación conlleva la formación de un tipo de agregados específicos en el P3HT al utilizarse la NCC (II) que resultan difíciles de

sintetizar por otras vías. El estudio y la caracterización de estos agregados y sus propiedades optoelectrónicas se aborda de manera exhaustiva en este apartado.

En el capítulo 5 se describe la síntesis de un nuevo material híbrido PEDOT-NCC basado en la idea de la sustitución del poliestireno-sulfonato por materiales de origen renovable. Aquí se presenta la caracterización completa de los híbridos en diferentes proporciones y tipos de cristalinidad de la NCC y su estudio fotoelectroquímico como parte de un fotoelectrodo funcional para demostrar el potencial de estos híbridos.

En el capítulo 6 se trata la síntesis y caracterización de un nuevo híbrido de politiofeno (PTh) con GO. La metodología empleada durante la síntesis permite que el híbrido, a diferencia del PTh inicial, sea dispersable en agua y otros disolventes habituales. Esta mejora de sus propiedades de procesado permite su incorporación en dispositivos de película fina y se han podido estudiar de este modo sus propiedades optoelectrónicas.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Dispositivos electrónicos. Materiales, importancia y desarrollo.

El campo de investigación de la optoelectrónica es, hace más de un siglo, uno de los principales puntos de interés de la ciencia tanto teórica como experimental. Desde el desarrollo de la teoría cuántica a principios del siglo XX<sup>1</sup> y la descripción del efecto fotoeléctrico y el efecto Compton,<sup>2-4</sup> la búsqueda de materiales y aplicaciones prácticas que incorporaran estos descubrimientos ha sido incesante, lo que ha supuesto a su vez el desarrollo de un gran número de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos. En la **Figura 1** se muestra una línea temporal del desarrollo histórico de este campo.

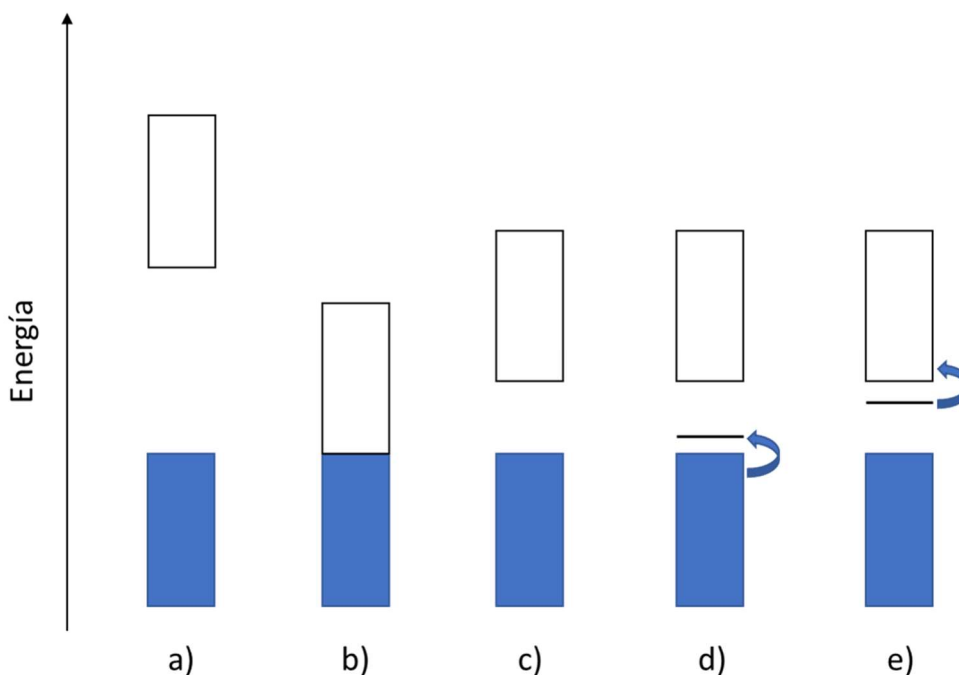


**Figura 1.** Línea temporal detallada del desarrollo de la optoelectrónica y los descubrimientos más importantes.

Los primeros semiconductores sintetizados durante la década de 1930 y 1940 no alcanzaban los requerimientos de pureza necesarios para cumplir las expectativas de rendimiento que les otorgaba la teoría,<sup>5</sup> hasta que a finales de los años 40, J. Bardeen y W.Brattain desarrollaron el primer transistor,<sup>6</sup> lo que les valió el premio Nobel de Física en 1956. Los semiconductores iniciales consistían en elementos puros del grupo IV como Si o Ge o combinaciones de elementos III-V como el GaAs. La propiedad principal que los caracteriza es la existencia de un ancho de banda prohibido, una separación energética entre su banda de valencia y su banda de conducción.<sup>7</sup> Generalmente, esta separación suele ser de entre 0 eV (en este caso se hablaría de semimetales) y 4 eV. A

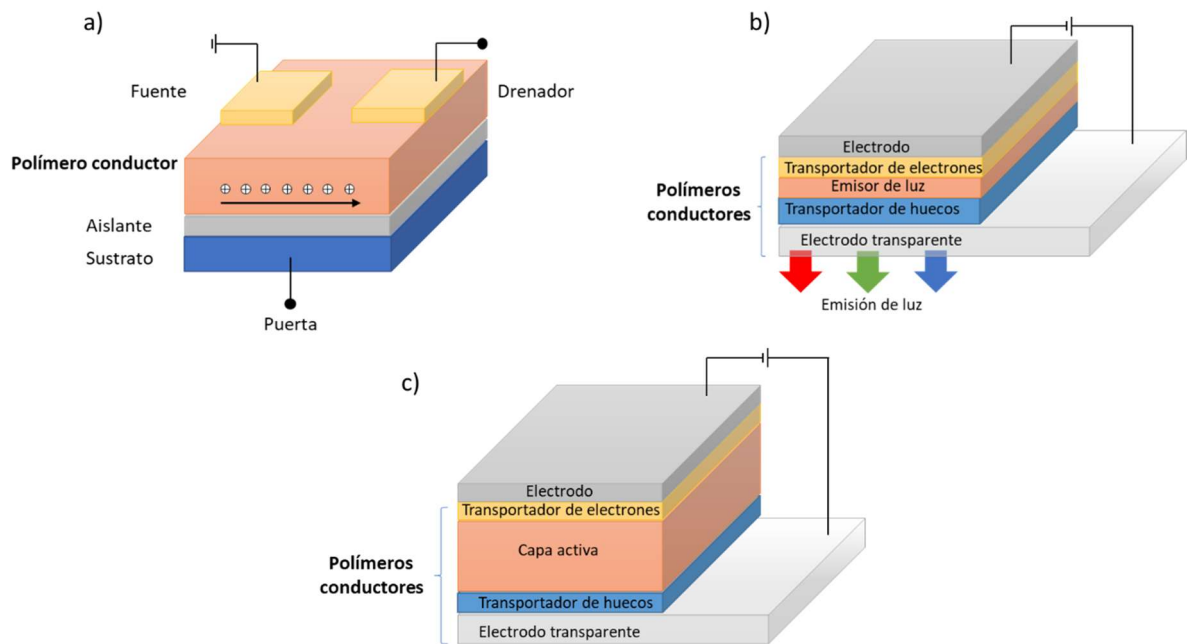
modo de ejemplo, el ancho de banda del Si tiene un valor de 1,14 eV. La representación visual de estos valores de energía se muestra en la **Figura 2**.

La existencia de esta separación energética es clave en sus potenciales aplicaciones optoelectrónicas. Cuando se incide un semiconductor con una radiación con una energía mayor que la de su ancho de banda prohibido (*“Band-gap”* en inglés), se produce una promoción electrónica, excitando electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. A nivel local, esto provoca la generación de una formación llamada excitón, que consiste en la generación de un par electrón-hueco atraído por fuerzas electrostáticas. Los excitones son capaces de trasladarse por la red cristalina del semiconductor y por lo tanto son responsables directos de la movilidad de los electrones en los semiconductores.<sup>8</sup> Consecuentemente, la capacidad de generar grandes concentraciones de excitones tiene un efecto directo en el rendimiento del semiconductor.<sup>9</sup> Los límites de estos materiales quedaban por lo tanto fijados por la propia naturaleza de los componentes y la modificación de las propiedades resultaba profundamente complicada. Tradicionalmente, se ha utilizado el dopaje de los semiconductores para alterar los niveles de energía del compuesto. Una forma habitual de hacerlo consiste en introducir impurezas para generar subniveles de energía vacíos cercanos a la banda de valencia (tipo p) o llenos cercanos a la de conducción (tipo n), variando así las transiciones de energía,<sup>10</sup> como se muestra en las **Figuras 2d** y **2e**. Sin embargo, la capacidad de modificar la estructura electrónica de un semiconductor inorgánico tiene unos límites claros marcados por la composición y la pureza del propio semiconductor.



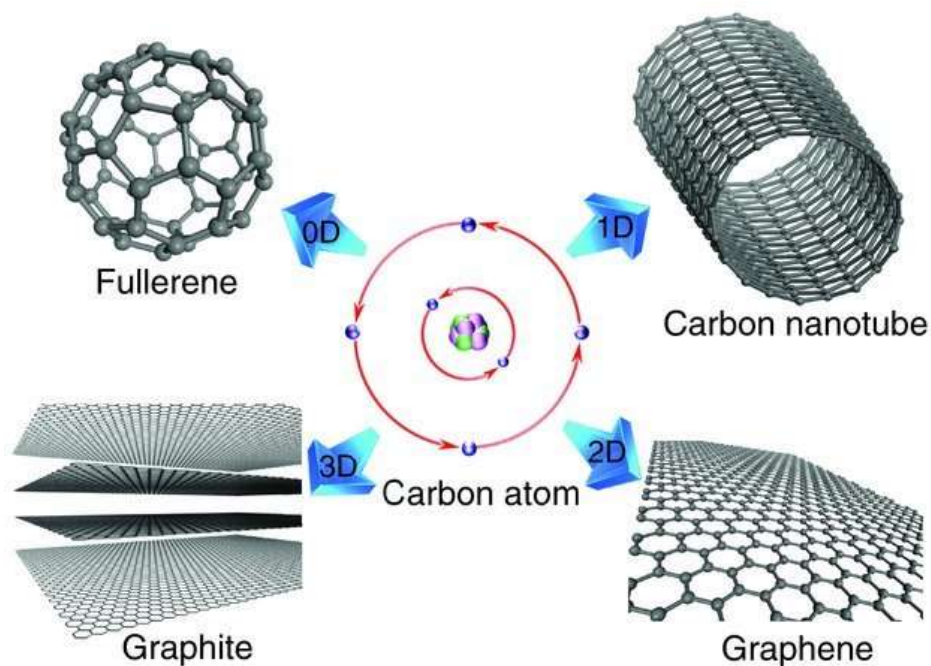
**Figura 2.** Separación energética entre bandas de a) un aislante, b) un semimetal, c) un semiconductor, d) un semiconductor con dopaje tipo p y e) un semiconductor con dopaje tipo n. Adaptado de <sup>11</sup>© Pearson 2012.

El desarrollo de los polímeros conductores en la década de 1970 abrió un nuevo camino para solucionar estos inconvenientes.<sup>12</sup> Los polímeros son en su mayoría materiales aislantes debido a su estructura molecular como es el caso de los más empleados de manera cotidiana, como el polietileno, el poliestireno o el polipropileno.<sup>13</sup> Sin embargo, existe una variedad de polímeros, conocidos como polímeros conductores, que debido a su estructura electrónica presentan propiedades de semiconductor o incluso de conductividad metálica.<sup>14,15</sup> Su desarrollo permitió la utilización de una nueva familia de semiconductores cuya variabilidad en composición y procesado permite una capacidad de modificación inalcanzable para los semiconductores clásicos. En la actualidad, los polímeros conductores se emplean como componentes en un gran número de dispositivos optoelectrónicos orgánicos, como son los transistores de emisión de campo orgánicos (OFET), los dispositivos de emisión de luz orgánicos (OLED), las celdas solares orgánicas (OPV) o los dispositivos electrocrómicos (**Figura 3**). A esta familia de compuestos, debido a su importancia en esta tesis doctoral, se dedicará un apartado específico.



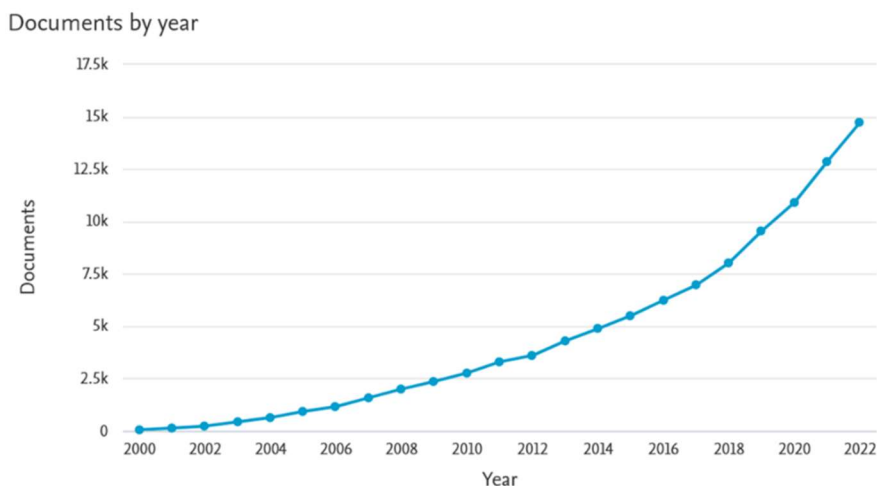
**Figura 3.** Ejemplo de dispositivos electrónicos donde se emplean polímeros conductores a) OFET b) OLED y c) OPV.

A partir de los años 80, en gran parte debido a los avances en las técnicas de microscopía y caracterización estructural, se produjo otro gran empuje en el campo al incorporar las nanoestructuras a los dispositivos. Esto supuso un salto cuantitativo en términos de rendimiento de los mismos.<sup>16</sup> Así, la posibilidad de utilizar estructuras compactas de tamaño tan reducido permitió disminuir las distancias de contacto electrónico, lo que en última instancia desemboca en procesos más eficientes y de menor coste para estos dispositivos nanoestructurados.<sup>17</sup> Gracias a la sistematización de los métodos de nanoestructuración, se pudieron aplicar a un gran número de materiales, lo que expandió notablemente sus posibilidades.<sup>18</sup> En especial, el desarrollo de las nanoestructuras de carbono, como los fullerenos,<sup>19</sup> los nanotubos de carbono<sup>20</sup> o el grafeno<sup>21</sup> y otros derivados han supuesto un empuje importante al avance en este campo.



**Figura 4.** Estructuras 0D (Fullereno), 1D (Nanotubo de carbono), 2D (grafeno) y 3D (grafito). Reproducido de <sup>22</sup>, © Wiley 2011.

El interés por los materiales nanoestructurados no ha dejado de crecer desde su aparición, como se muestra en la **Figura 5**, y suponen un nuevo salto cualitativo para superar las propiedades de los materiales tradicionales, incluyendo una fuerte contribución de materiales 2D como son las de la familia de grafeno y las de dicalcogenuros de metales de transición. El empleo de nanoestructuras como componente en materiales híbridos será tratado en el apartado 1.3 debido a su importancia para esta Tesis Doctoral.

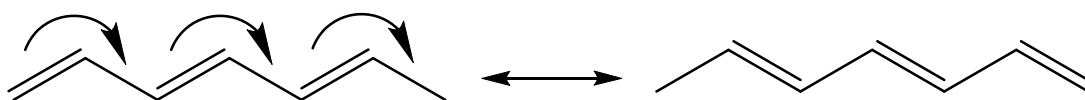


**Figura 5.** Número de documentos por año en temática de nanomateriales. Datos obtenidos de [www.scopus.com](http://www.scopus.com), consultado a fecha de 20 de octubre de 2023.

## 1.2 Polímeros conductores

Como se ha comentado en el apartado anterior, la aparición de los polímeros conductores amplió notablemente el abanico de materiales disponibles como semiconductores en los dispositivos optoelectrónicos.

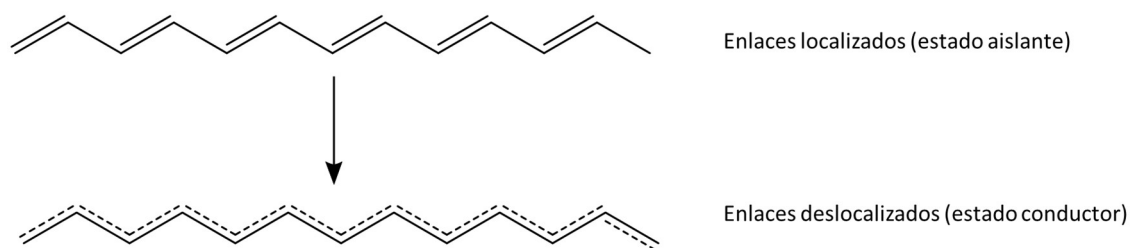
La explicación de la conductividad que presentan estos polímeros puede ser entendida de manera sencilla mediante el análisis de la **Figura 6**, donde se presenta la estructura del poliacetileno como el modelo más simple de polímero conductor. Esta estructura de dobles enlaces conjugados permite el “salto” de un doble enlace a la siguiente posición, lo que implica el movimiento del doble enlace posterior y así sucesivamente a lo largo de toda la estructura.<sup>23</sup>



**Figura 6.** Movilidad de los enlaces en el poliacetileno.

Esto permite la existencia de una nube de electrones  $\pi$ -conjugados a lo largo de toda la cadena que diferencia claramente el comportamiento de estos polímeros conductores sobre los polímeros clásicos. Sin embargo, la movilidad de los electrones a lo largo de la estructura no es tan evidente, ya que se deben vencer ciertas barreras energéticas para que estos fenómenos tengan lugar y la transferencia de carga sea efectiva. De este modo, los polímeros conductores poseen una forma con los enlaces localizados, en la

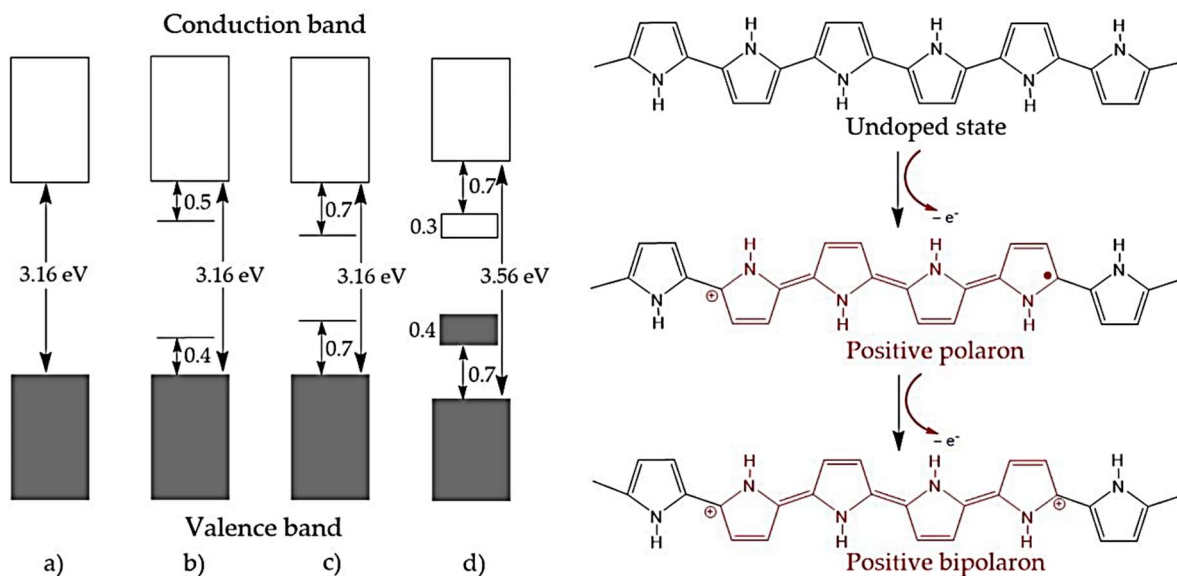
cual los electrones están más localizados y una forma ideal, con todos los enlaces deslocalizados que permitiría una movilidad total de los electrones a lo largo de la cadena de polímero, como se muestra en la **Figura 7**. Sin embargo, las situaciones de deslocalización total son extremadamente difíciles de conseguir y se han observado sólo en circunstancias muy específicas (alta cristalinidad, moléculas pequeñas y valores de temperatura cercanos al 0 absoluto).<sup>24</sup>



**Figura 7.** Cadena de poliacetileno con los enlaces localizados (arriba) y con una deslocalización total (abajo).

En la mayoría de casos, las transferencias de carga que ocurren a lo largo de una cadena de polímero conjugado responden a una alteración de la estructura electrónica que genera un defecto puntual de cargas. Este defecto puntual genera un hueco o un exceso de carga que facilita la movilidad de los dobles enlaces anteriormente comentada y permite por lo tanto que se produzcan los fenómenos de conductividad a lo largo del polímero. Para generar estos defectos en las estructuras, la estrategia más común es el dopaje de polímeros mediante tratamientos oxidantes o reductores. Este concepto se ilustra en la **Figura 8** utilizando como ejemplo el polipirrol. En ella, se observa cómo la oxidación del polipirrol genera una carga positiva puntual en una zona de la cadena, que a su vez genera la aparición de un electrón desapareado en otra zona de la misma. Esta formación, conocida como polarón, surge de la interacción la carga libre con la red cristalina, tiene capacidad de transportarse a lo largo de la cadena y de generar procesos de conducción a lo largo de la cadena del polímero. La subsiguiente eliminación de este electrón mediante otro proceso de oxidación, genera un fragmento de cadena doblemente cargado, conocido como bipolarón. Estos procesos de dopado del polímero, modificando la estructura de enlaces del mismo, conllevan unos cambios en la estructura de bandas tal y como se muestra en la **Figura 8**. Esto influye directamente en

los valores de la banda ocupada con mayor energía (banda de valencia) y la banda desocupada con menor energía (banda de conducción), cuya diferencia es directamente el ancho de banda de los compuestos.

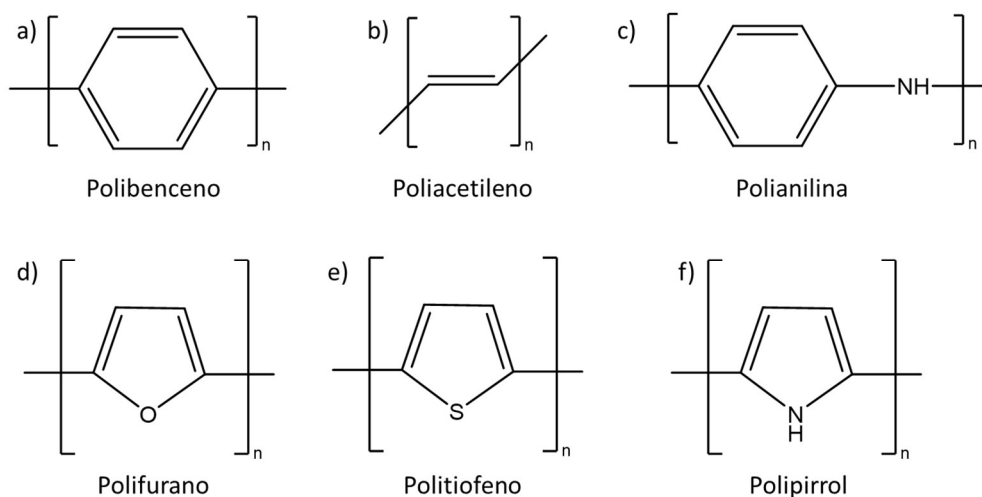


**Figura 8.** A la izquierda, valores de la banda de valencia y de conducción para un polipirrol a) neutro, b) con un polaron, c) con un bipolaron y d) completamente dopado. A la derecha, estructura del polipirrol en estado neutro, con un polarón y un bipolarón, respectivamente. Reproducido de <sup>23</sup>MDPI

Estos cambios en los valores de energía de las bandas nos muestran cómo se modifica la conductividad con el dopaje del polímero y son claves para entender su funcionamiento y la capacidad que tenemos de influir sobre las propiedades de estos materiales mediante diferentes tratamientos.

Los polímeros conductores pueden ser dopados mediante métodos muy diversos para conseguir alterar sus propiedades electrónicas. Por un lado, la forma tradicional de lograr el dopaje estos polímeros consiste en llevar a cabo una reacción redox, ya sea por medio de una reacción química o por oxidación o reducción electroquímica.<sup>25,26</sup> Además, existen otros fenómenos que permiten modificar la estructura electrónica de estos polímeros, como por ejemplo, el dopaje con un ion que quede unido al polímero conductor, haciéndole adoptar una conformación cargada (positiva o negativa) y estabilizando la forma conductora.<sup>27,28</sup> Este tipo de dopaje es la base para el trabajo realizado en los capítulos 4 y 5, donde se verán ejemplos de estos fenómenos en los diferentes politiofenos que se han probado.

Por otro lado, la existencia de procesos de dopaje mediante efectos fotoelectrónicos es otra de las grandes ventajas que presentan estos polímeros. Cuando un polímero conductor está iluminado con una radiación de una energía correspondiente a la de su banda prohibida, los electrones de la banda de valencia saltan a la banda de conducción, generando polarones, compuestos por un electrón desapareado y el correspondiente hueco (cargas positivas puntual). Estos estados excitados son accesibles durante cortos periodos de tiempo, por lo que aumentar su estabilidad es fundamental para su aplicación efectiva. Esto se puede lograr mediante modificaciones en el polímero,<sup>29</sup> dopaje<sup>30</sup> o la adición de otros materiales<sup>31</sup> que generen procesos de transferencia de carga. Con todo lo mencionado anteriormente, se observa claramente el potencial y las capacidades que tienen este tipo de materiales para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Algunos de los ejemplos más notables de este tipo de polímeros se presentan en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Principales ejemplos de polímeros conductores.

Todos estos polímeros han sido ampliamente estudiados<sup>32-35</sup> y su importancia tanto en investigación como en aplicaciones ya comercializadas a escala industrial ha quedado sobradamente demostrada. Tomando como base las investigaciones anteriores del grupo G-CNN (Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología del Instituto de Carboquímica),<sup>36-38</sup> el trabajo realizado en el desarrollo de esta tesis se focalizó fundamentalmente en el politiofeno y sus derivados. Este polímero conductor ha sido uno de los más estudiados a través de los años<sup>39-41</sup> y se emplea como un ejemplo modélico para estudiar el funcionamiento de este tipo de materiales y su implantación

en dispositivos optoelectrónicos. Las ventajas asociadas al politiofeno son fundamentalmente su alta versatilidad tanto en los procesos de síntesis como de modificación de la estructura,<sup>42</sup> que, combinados con una gran estabilidad, ofrece un campo muy variado donde realizar cambios tanto estructurales como electrónicos en el propio polímero y que permite adaptarlo a las cualidades que requiera cada aplicación en concreto. De forma genérica, los principales parámetros a controlar en un polímero conductor se presentan en la **Figura 10** y son la solubilidad, la movilidad de las cargas, los niveles de energía, la absorción de la luz y la morfología.



**Figura 10.** Representación visual de los principales parámetros de interés de los polímeros conductores. Adaptado de <sup>43</sup>, © Elsevier 2023

La **solubilidad** juega un papel crucial en la aplicabilidad de los polímeros conductores. A diferencia de los semiconductores clásicos, la capacidad de modificar la estructura química de los polímeros conductores hace posible modular la solubilidad de los polímeros. Así, el politiofeno no sustituido (PTh), estudiado como la unidad básica en este trabajo, presenta una solubilidad nula en cualquier disolvente. De este modo, las aplicaciones para las que ha sido funcional a lo largo de los años consistían en electrodos donde el PTh se crecía directamente sobre el dispositivo a emplear. Esto evidentemente conlleva una serie de desventajas en cuanto a tratamientos posteriores, combinación con otros materiales e incluso de rendimiento, al no ser muchas veces la manera más óptima para depositar un polímero sobre otro sustrato. Sin embargo, se han

desarrollado a lo largo de los años diferentes estrategias para solucionar este problema de solubilidad. Una de las opciones implica la funcionalización del anillo de tiofeno con diferentes sustituyentes para obtener politiofenos solubles.

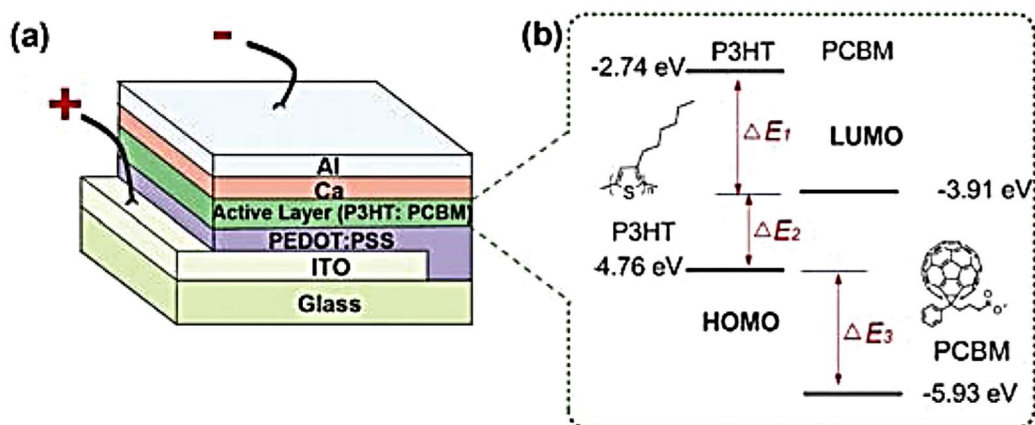
Una de las familias de politiofeno más empleada es la de los poli-3-alkiltiofenos (P3AT), cuya síntesis se realiza a partir del monómero de tiofeno con una cadena alquílica en la posición 3 del anillo. La adición de esta cadena aumenta notablemente la solubilidad de estos materiales en disolventes orgánicos (cloroformo, clorobenceno, THF, etc). La longitud de la cadena es de especial interés ya que determina otras propiedades físicas como el ancho de banda o la morfología de las cadenas de polímero cuando se depositan. Existen multitud de politiofenos desarrollados con este método, siendo ejemplos destacados el poli-3-metiltiofeno (P3MT), el poli-3-hexiltiofeno (P3HT), el poli-3-octiltiofeno (P3OT) o el poli-3-decil tiofeno (P3DT). En el desarrollo de esta tesis, de entre todos los P3AT, hemos focalizado nuestro estudio en el P3HT, que ha destacado notablemente en el campo de los dispositivos optoelectrónicos, por su solubilidad, facilidad de procesado y modificabilidad de la estructura.

Otra estrategia consiste en la adición de grupos funcionales que mejoren la solubilidad de los politiofenos en agua, lo cual supone una importante ventaja a la hora de convertir determinados procesos de fabricación en sostenibles al eliminar los disolventes orgánicos. Durante años se han desarrollado una gran cantidad de politiofenos solubles en agua.<sup>39</sup> De entre estos ejemplos cabe destacar el ácido poli(tiofeno-3-acético)<sup>44</sup> (PTAA) o el poli(3,4-etilenedioxi-tiofeno) (PEDOT).<sup>45</sup> Este último tiene una gran importancia tanto a escala de laboratorio como a escala industrial y se tratará más en profundidad.

Siguiendo con la **Figura 10**, otro parámetro importante es la **movilidad** de las cargas en los polímeros conjugados. La habilidad de estos materiales de generar una separación de cargas y promover el transporte a lo largo de la cadena es una de las características más buscadas para obtener un buen rendimiento cuando se emplean en dispositivos optoelectrónicos. La estructura del propio polímero es un factor importante a la hora de favorecer la movilidad, siendo posible diseñar sintéticamente polímeros más eficientes en la separación de cargas.<sup>46,47</sup> Otra vía posible para mejorar este parámetro, se basa en reducir la recombinación del electrón desapareado con el hueco generado en la cadena

del electrón, aumentando así el tiempo de vida del estado excitado y permitiendo un transporte más eficaz de la carga.<sup>48-50</sup> Una forma habitual de evitar los fenómenos de recombinación consiste en generar una transferencia de carga hacia otro componente que sea aceptor de huecos o electrones, lo cual favorece, a su vez, la movilidad electrónica a la largo de la cadena.<sup>37,51,52</sup> Esta es la base empleada para el material híbrido P3HT-GO que se presentará en el capítulo 2 y cuyo objetivo es mejorar la transferencia de carga.

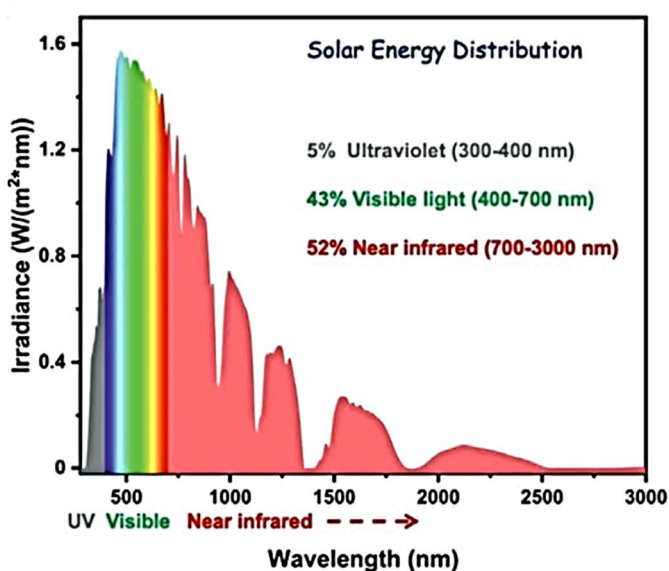
El siguiente parámetro a tener en cuenta son los **niveles de energía** del polímero. Los valores de energía de los orbitales del polímero tienen una influencia clave en su viabilidad para combinarlos con otros materiales, ya que son responsables directos de la capacidad de transferencia de carga que exista entre el HOMO del dador y el LUMO del aceptor. Dado que los materiales semiconductores clásicos tienen anchos de banda fijados por su composición y estructura, resulta difícil realizar modificaciones. Sin embargo, estos polímeros pueden ser modificados mediante la adición de grupos funcionales en la síntesis, lo cual puede ser de vital importancia a la hora de combinar materiales con valores de energía adecuados. Un ejemplo clásico de esto lo encontramos en el empleo de P3HT en las celdas solares en combinación con el [6,6]fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico metil éster (PCBM), un derivado de fullereno ampliamente estudiado (**Figura 11**).



**Figura 11.** Esquema de una celda solar orgánica. B) niveles de energía del P3HT y el PCBM en la lámina del híbrido. Reproducido de <sup>53</sup>, © American Chemical Society 2012.

Relacionado con los niveles de energía, encontramos también el parámetro de la **absorción de la luz** por parte del polímero. Por un lado, esta absorción de la luz va a

estar directamente relacionada con la energía de los orbitales HOMO y LUMO y va a determinar la funcionalidad o no del polímero en el dispositivo propuesto. Por otro lado, la amplitud del espectro de absorción va a determinar también el rango de funcionamiento y la capacidad que tendrá el polímero de transformar la radiación incidente en corriente en dispositivos como celdas solares. En este caso, la capacidad de modificar la absorción de los polímeros permite también aprovechar zonas del espectro de radiación generalmente infrutilizadas por los materiales semiconductores habituales (ZnO, TiO<sub>2</sub>, etc.). Esta radiación, como se muestra en la **Figura 12**, es la que posee una mayor irradiancia solar y, por lo tanto, cuyo aprovechamiento resulta más interesante.



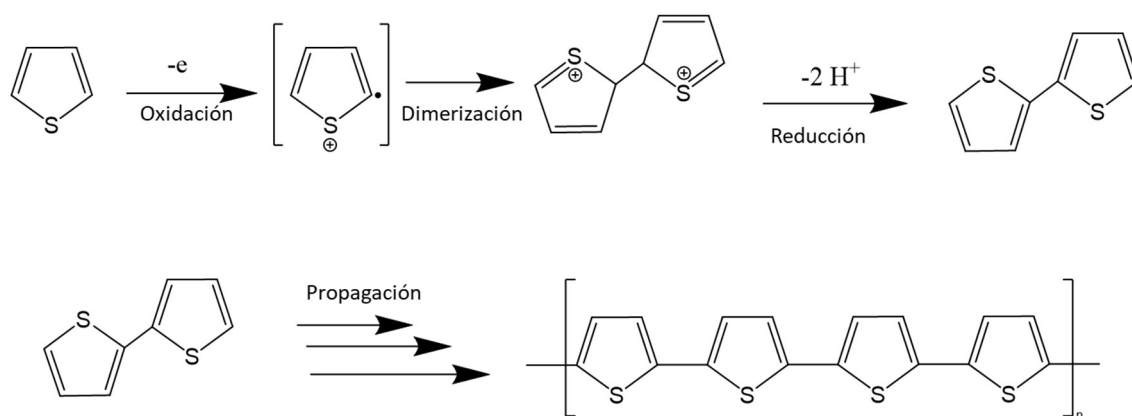
**Figura 12.** Irradiancia solar en función de su energía. Reproducido de<sup>54</sup>, © Wiley 2021.

El último parámetro, relacionado en gran medida con todos los anteriores, es la **morfología** del polímero. Las propiedades electrónicas que presentan los polímeros conjugados, dependen en gran medida de parámetros como la cristalinidad, el modo de empaquetamiento, las separaciones entre fases cristalinas y amorfas y la orientación y disposición de las cadenas.<sup>45,55,56</sup> Estas propiedades son completamente dependientes de la estructura molecular que presentan los polímeros conjugados. La modificación de todos estos parámetros afecta de manera directa al rendimiento y a las características de los polímeros obtenidos y, por lo tanto, es de especial importancia tener el mayor control posible sobre todos ellos.

### 1.2.1 Politiofeno no sustituido (PTh)

El politiofeno no sustituido (PTh) es uno de los principales polímeros conductores y uno de los primeros en ser descrito y estudiado en profundidad. El PTh atrajo un gran interés desde los primeros años del desarrollo de los polímeros conductores, ya que ofrecía una plataforma sencilla para el estudio de los fenómenos de transporte de carga en los polímeros conductores.<sup>41,57</sup>

En la **Figura 13**, se muestra cómo la polimerización del monómero es sencilla una vez que se ha producido la formación de la especie con el tiofeno cargada, la cual se propaga al siguiente monómero formando la cadena paulatinamente. Esto explica la existencia de una amplia variedad de métodos de polimerización y electropolimerización que permiten la modificación de las propiedades del PTh obtenido.<sup>58,59</sup> Por otro lado, el PTh presenta un elevado interés teórico, puesto que resulta fácil de representar como modelo a partir del cual realizar los cálculos pertinentes.<sup>60,61</sup> Además, a lo largo de los años ha demostrado su validez como componente en multitud de dispositivos optoelectrónicos, ya sea en celdas solares<sup>62</sup> o como parte de electrodos o supercapacitores.<sup>63-65</sup>



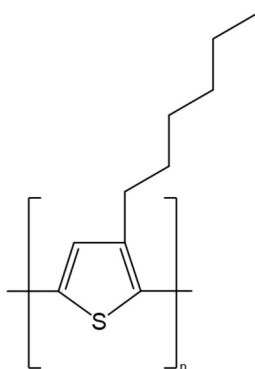
**Figura 13.** Esquema de síntesis del PTh.

A pesar de todo el potencial que ofrece este polímero, su estructura extremadamente rígida hace que su solubilidad sea prácticamente nula en todos los disolventes. Esto conlleva una dificultad añadida a la hora de trasladar sus propiedades teóricas a dispositivos funcionales, ya que los métodos de deposición del polímero en películas quedan totalmente excluidos y la única manera de hacerlo funcionar es la polimerización *in-situ* sobre el material con el que se desee trabajar.<sup>66,67</sup>

Por todo ello, el PTh, a pesar de sus prometedoras prestaciones, ha sido paulatinamente abandonado en favor de politiofenos derivatizados (como se ha comentado en la sección anterior), que permiten mejorar sustancialmente la procesabilidad de los materiales obtenidos y favorecen su incorporación en los diferentes dispositivos. No obstante, se han seguido realizando investigaciones para conseguir solventar estos problemas sin alterar su estructura molecular. En el año 2019, se publicó un nuevo método de síntesis directa de PTh mediante reacción del monómero en un sistema de dos disolventes que permitía la obtención de nanopartículas dispersables de PTh y abría nuevamente un abanico de posibilidades a este polímero.<sup>68</sup> La obtención de un complejo derivado dispersable de PTh-GO gracias a esta técnica, es uno de los trabajos desarrollados en esta Tesis Doctoral y se describirá en el capítulo 6.

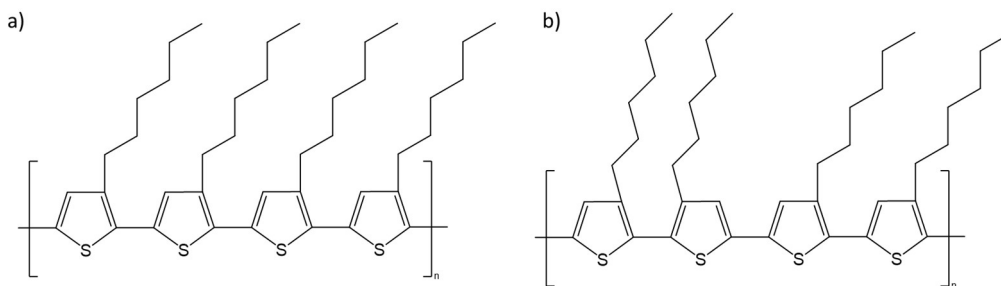
### 1.2.2 Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)

Uno de los principales polímeros desarrollados para solventar las problemáticas asociadas al PTh es el P3HT. Este polímero tiene una cadena alquílica en el tiofeno que le confiere solubilidad adicional con respecto al PTh y su estructura se presenta en la **Figura 14**.



**Figura 14.** Estructura básica del P3HT

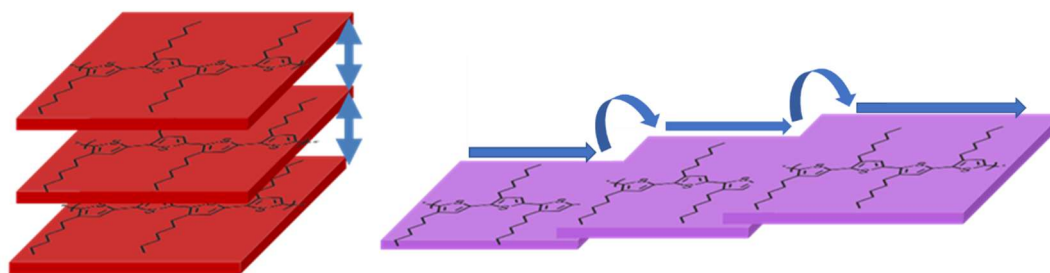
La adición de esta cadena implica la existencia dos regioisómeros diferentes que pueden ser obtenidas mediante síntesis dependiendo del método empleado,<sup>69</sup> que son el regioregular (P3HT-rr) y el regioaleatorio (P3HT-ra) como se muestra en la **Figura 15**.



**Figura 15.** Estructuras posibles del P3HT. a) Regioregular (P3HT-rr). b) Regioregular (P3HT-ra).

La obtención de una forma regioregular o una regioregular, influye directamente en las propiedades del polímero obtenidas, ya que el P3HT-rr se empaqueta de manera más eficiente, permitiendo la existencia de dominios cristalinos en el polímero.<sup>70</sup> Además, esta cristalinidad está también controlada por otros parámetros como son la masa molecular del polímero, el método de deposición del material sobre el dispositivo y los tratamientos post-deposición.<sup>71,72</sup> La aparición de dominios amorfos o cristalinos dentro de la estructura polimérica determina en gran medida la eficiencia de la movilidad de la carga en la cadena de polímero, siendo las zonas cristalinas generalmente aquellas que transportan la carga de manera más eficiente,<sup>73</sup> por lo que la obtención de dominios cristalinos o amorfos debe ser también examinada con cuidado.

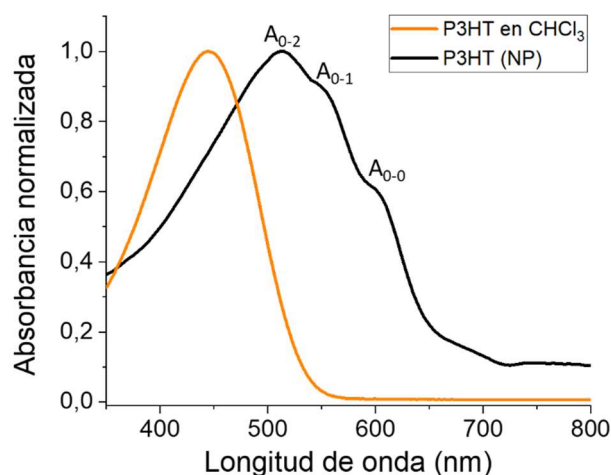
Otro parámetro fundamental relacionado con la morfología del P3HT es la estructura interna de agregados del polímero. Cuando el P3HT se encuentra en disolución y las cadenas son libres de moverse, esta interacción es inapreciable, sin embargo, cuando el P3HT tiene una estructura inmóvil, ya sea dentro de una nanopartícula o depositado en una película, las cadenas de polímero se disponen de manera que interactúan con las cadenas de polímero anexas. La existencia de estos fenómenos de interacción ha sido ampliamente descrito y estudiado, tanto de manera teórica como experimental,<sup>74,75</sup> debido a las consecuencias que las estructuras de agregados de P3HT tienen en las propiedades finales que presentan los polímeros. Éstas se pueden separar en dos modos fundamentales, que son los llamados agregados tipo H y agregados tipo J, los cuales se muestran de manera esquemática en la **Figura 16**.



**Figura 16.** Representación esquemática de los diferentes tipos de agregados en el P3HT. Tipo H (izquierda, color rojo) y tipo J (derecha, color morado).

En esta figura se representan las dos interacciones fundamentales que pueden existir entre cadenas de polímero. Los agregados de tipo H presentan interacciones fundamentales *inter-cadena*, adoptando una configuración de cadenas de polímeros apiladas, donde el transporte de carga se produce preferentemente hacia las cadenas anexas. Sin embargo, los agregados de tipo J, (**Figura 16b**) presentan un modelo de interacción *intra-cadena*, en el cual el transporte de carga se produce preferentemente a lo largo de la cadena de polímero antes de interactuar con la siguiente.

A diferencia de las cadenas de polímero no ordenadas en disolución, la existencia de interacciones en los agregados de polímero da lugar a una serie de bandas de absorción en el espectro de UV-vis estructuradas que corresponden a las transiciones vibrónicas de la estructura cristalina. Estos picos reciben la denominación de  $A_{0-0}$ ,  $A_{0-1}$  y  $A_{0-2}$  y aparecen en los espectros de absorción tal y como se muestra en la **Figura 17**.



**Figura 17.** Disolución de P3HT en CHCl<sub>3</sub> (naranja) y dispersión de nanopartículas de P3HT (negro).

Esta estructura vibrónica de los agregados ha sido modelizada de manera teórica en profundidad por el Prof. Spano y su grupo de investigación.<sup>76,77</sup> Gracias a estos estudios, se ha desarrollado una ecuación que relaciona la intensidad de los picos de absorción  $A_{0-0}$  y  $A_{0-1}$  con la constante de acoplamiento entre las cadenas poliméricas en las estructuras de agregados (**Ecuación 1**).

$$\frac{IA_{0-0}}{IA_{0-1}} = \frac{(1-0.24W/E_p)^2}{(1+0.073W/E_p)^2} \quad (1)$$

Donde  $E_p$  se corresponde con la vibración intramolecular C=C con un valor promedio de 0.18 eV, que domina el acoplamiento a la transición electrónica. Con los valores obtenidos de los espectros de absorción de los dos compuestos, puede calcularse el valor de  $W$ , que hace referencia al valor de energía de excitón formado entre los agregados. El valor de la constante de acoplamiento entre las cadenas de polímero corresponde a  $W=4J_0$ . De este modo, con los valores de absorbancia obtenidos en los espectros de absorción se pueden calcular de manera sencilla las constantes de acoplamiento  $J_0$ . En el caso de los agregados de tipo H y tipo J, se pueden averiguar las interacciones dominantes en el polímero ya que las interacciones *inter-cadena* tienen una constante de acoplamiento de signo positivo mientras que las *intra-cadena* tienen un signo negativo.<sup>74</sup> Resolviendo la **Eq.1** podemos inferir, por lo tanto, que un aumento en la ratio  $A_{0-0}/A_{0-1}$  hasta el punto en el que este sea mayor que 1, conlleva un cambio total en el régimen de agregados presente, pasando de agregados H a J debido al carácter del acoplamiento en el polímero.

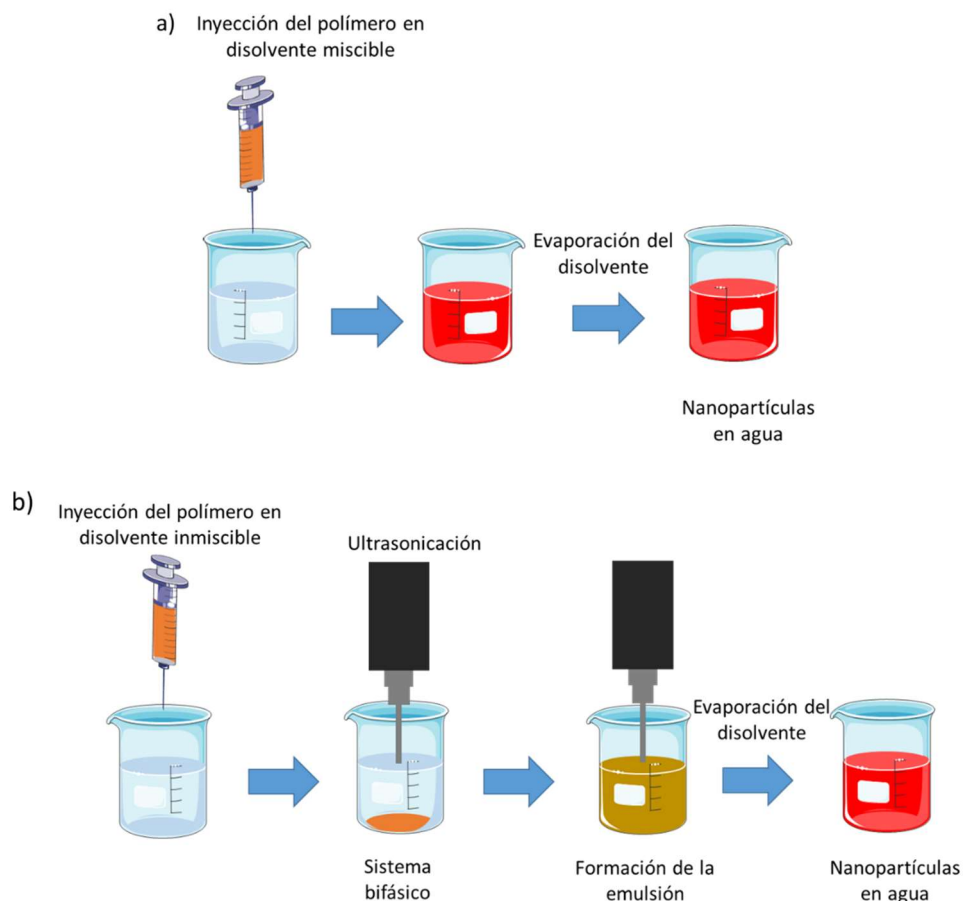
La existencia de agregados de tipo J o H dentro del P3HT puede ser un parámetro clave a la hora de su eficacia para transferir la carga en dispositivos optoelectrónicos<sup>78</sup> y su consecución no es trivial,<sup>79,80</sup> de modo que la generación de polímero con estructura de agregados J es un objetivo importante en este campo de investigación.<sup>81</sup> En esta Tesis Doctoral se presenta un trabajo, correspondiente al capítulo 4, en el cual se ha aprovechado una nanoestructura como es la nanocelulosa cristalina (NCC) para generar nanopartículas de P3HT con agregados de tipo J.

Todos estos parámetros hacen que sea complicado el trabajar de manera consistente con el P3HT ya que cualquier mínima variación del procesado resulta en cambios drásticos en la capacidad de generación de corriente y en la movilidad de cargas del

polímero. Para minimizar esta variabilidad, una solución que ha sido empleada satisfactoriamente ha sido el empleo de las nanopartículas de P3HT,<sup>82,83</sup> ya que permite preformar la estructura interior de agregados del P3HT, la cual se mantiene al depositar el polímero en forma de película.<sup>84</sup> La síntesis de nanopartículas de P3HT ha sido descrita ampliamente y existen una variedad de métodos que permiten su obtención con diferentes características según la aplicación deseada.<sup>85-87</sup> En esta Tesis Doctoral, los métodos empleados han sido el de reprecipitación y el de miniemulsión, cuya proceso se presenta de manera esquemática en la **Figura 18**.

El método de reprecipitación, como se observa en la **Figura 18a**, consiste en disolver el polímero en un disolvente en el que sea completamente soluble para después inyectarlo de manera rápida en un disolvente miscible en el cual el polímero sea insoluble. Esto hace que el polímero tienda a minimizar el contacto con la fase insoluble, generándose así nanopartículas esféricas. De este modo, al eliminar los restos del primer disolvente, éstas quedan dispersas en el segundo. Este método ha sido utilizado en los capítulos 3 y 4 de esta Tesis Doctoral.

El método de miniemulsión, representado en la **Figura 18b**, consiste en disolver el polímero completamente en un disolvente y mezclarlo con un disolvente completamente inmiscible, generando un sistema bifásico. A continuación, se aplican ultrasonidos para conseguir generar una emulsión. De ésta se evaporan los restos del disolvente inicial para dejar el polímero en dispersión. La ventaja principal de este método es que la combinación de disolventes que se pueden emplear está mucho menos limitada que en el caso de la reprecipitación. Por el contrario, la estabilización de las nanopartículas generadas por este método requiere frecuentemente del empleo de surfactantes que pueden repercutir en las propiedades de las dispersiones de nanopartículas poliméricas. Este método se ha empleado para sintetizar los híbridos del capítulo 2 y se describirán ahí los detalles experimentales.



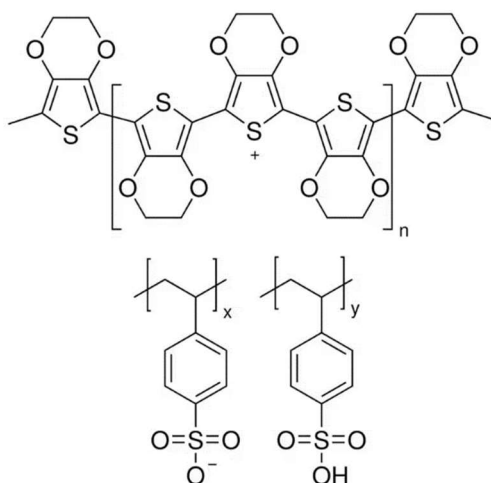
**Figura 18.** Representación esquemática de los métodos de síntesis a) reprecipitación y b) miniemulsión.

La ventaja fundamental asociada al empleo de las nanopartículas es fundamentalmente el empleo de un material con una estructura prefijada, cuyo rendimiento va a resultar consistente independientemente de los procesos posteriores, eliminando todas las variabilidades asociadas al procesado. Con esta motivación se ha realizado el trabajo correspondiente al capítulo 3 de la tesis, en el cual se compara la robustez del empleo de las nanopartículas de P3HT con el empleo de diferentes métodos de deposición y variación del disolvente en el campo del electrocromismo.

### 1.2.3 Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT)

El PEDOT es otro polímero derivado del PTh cuya estructura hace posible generar especies altamente dispersables en agua, solventando de este modo el principal inconveniente del PTh. Este polímero es estable, fácil de sintetizar mediante reacciones de oxidación y posee grupos funcionales que le hacen fácilmente susceptible de ser oxidado. Las reacciones básicas de síntesis de PEDOT consisten en la polimerización

catiónica del monómero (EDOT) mediante la adición de un oxidante.<sup>88</sup> Una vez se genera la forma catiónica del polímero, tal y como se muestra en la **Figura 19**, la adición de un contraión (el más empleado es el sulfonato de poliestireno (PSS)) hace posible su estabilización en agua y se vuelve un polímero altamente conductor y soluble, fácil de procesar y cuya implantación a escala industrial ha sido amplia desde hace ya varios años.<sup>89,90</sup>



**Figura 19.** Estructura del PEDOT/PSS, comercializado bajo el nombre Clevios®

La estructura electrónica del PEDOT, cuando se estabiliza en forma iónica, favorece como hemos visto la deslocalización de la carga por toda la cadena, obteniendo valores de conductividad muy elevados en el campo de los polímeros conductores.<sup>90</sup> Por otro lado, su obtención en forma de dispersiones estables en agua permite su utilización en dispositivos de película fina, ya que su deposición es sumamente sencilla.<sup>91,92</sup> Esto, unido a su elevada conductividad, permite trabajar con películas conductoras suficientemente delgadas como para ser transparentes, lo que le convierte en un compuesto de gran interés para campos como las celdas solares orgánicas, sensores u OFETs.<sup>93-95</sup>

Sin embargo, el empleo del PSS como contraión conlleva una serie de desventajas tanto medioambientales como de costes asociados a su procesamiento, que han derivado en la búsqueda de sustitutos más eficientes para reemplazarlo.<sup>96,97</sup> En esta Tesis Doctoral se presenta en el capítulo 5 un derivado de PEDOT sobre nanocelulosa cristalina (NCC) en un intento por conseguir híbridos de PEDOT conductores, dispersables en agua y que

podrían sustituir el PSS por un material cuya obtención es medioambientalmente más sostenible.

### **1.3. Combinación de los polímeros conductores con otras nanoestructuras**

Como ya se ha visto en el anterior apartado, los polímeros conductores poseen propiedades muy interesantes de cara a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, pero, a su vez, presentan una serie de inconvenientes que limitan su rendimiento.

Una de las estrategias empleadas con más éxito para mejorar estos materiales hasta límites de otra manera inalcanzables con métodos tradicionales (modificaciones de la síntesis, procesos post-deposición...) es su combinación con otros materiales, especialmente a la nanoescala. Existen numerosos ejemplos de materiales híbridos basados en polímeros conductores que han supuesto mejoras sustanciales de rendimiento. Algunos de los ejemplos más conocidos han sido la combinación de P3HT con PCBM<sup>98</sup> que se comercializa actualmente como producto para celdas solares orgánicas, al igual que la anteriormente mencionada mezcla comercial de PEDOT/PSS<sup>99</sup>.

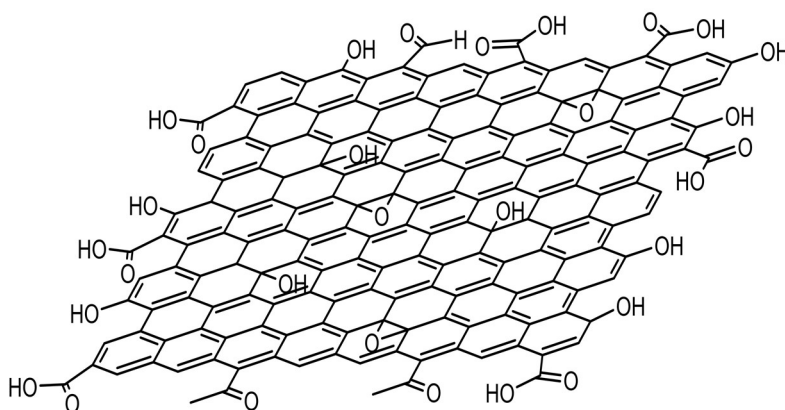
Enfocándonos en el campo de la investigación, la mejora de propiedades de los polímeros conductores gracias a su combinación con nanoestructuras de carbono ha supuesto avances destacables en el campo. En este sentido, caben destacar los híbridos de diferentes materiales poliméricos con nanotubos de carbono,<sup>100,101</sup> con láminas de grafeno<sup>102</sup> o con materiales 2D de última generación como los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs)<sup>44,103</sup> o los MXenes.<sup>104,105</sup> Todos estos trabajos tienen en común la necesidad inherente del campo de superar los límites impuestos en el rendimiento de los polímeros conductores, ya sea mejorando la conductividad, optimizando la estructura o generando mejoras en la transferencia de carga de los polímeros.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral, las nanoestructuras elegidas para su combinación han sido el óxido de grafeno (GO) y la nanocelulosa cristalina (NCC). A continuación, se presenta una descripción detallada de las características de ambos materiales y de los motivos que nos han llevado a centrarnos en cada uno de ellos, así como de las

propiedades que se ha pretendido mejorar en cada caso con cada material polimérico combinado con ellos.

### 1.3.1 Óxido de Grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) es una nanoestructura de carbono fabricada generalmente a partir de la oxidación del grafito y su posterior exfoliación en láminas individuales. El interés por este compuesto ha crecido notablemente en los últimos años, debido a su utilización como precursor de materiales de tipo grafénico como el óxido de grafeno reducido (rGO).<sup>106</sup> Debido a los métodos de síntesis utilizados, la estructura del óxido de grafeno no tiene una forma definida, sino que alterna dominios de carbonos  $sp^2$  y carbonos  $sp^3$  con grupos oxigenados a lo largo de toda su estructura. Una representación de la estructura química comúnmente aceptada se presenta en la **Figura 20**.

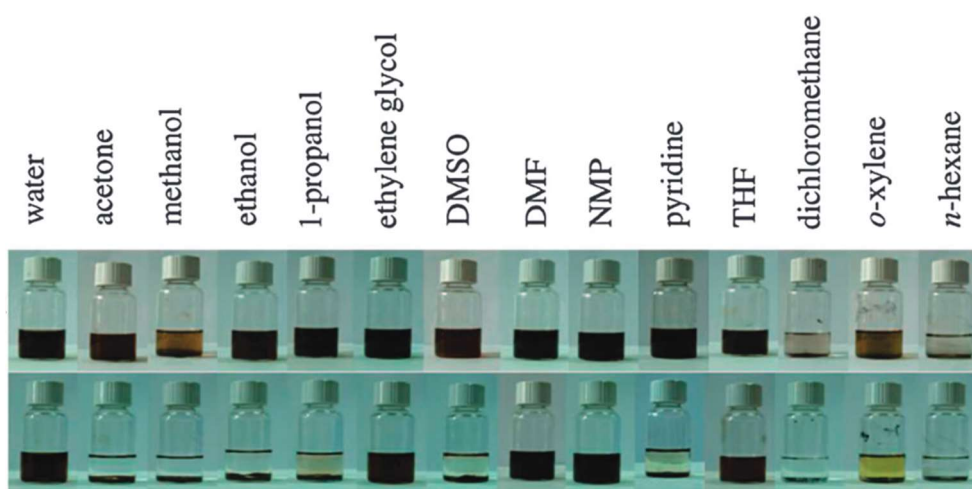


**Figura 20.** Estructura de una lámina de GO

Como se puede observar en la **Figura 20**, en la estructura del GO existen tanto dominios  $sp^2$  de estructura hexagonal con dobles enlaces conjugados, como defectos estructurales y diferentes grupos funcionales oxigenados. La aparición de grupos de tipo alcohol (-OH), ácido (-COOH), carbonilo (C=O) o incluso epóxido (C-O-C) viene marcada por la oxidación requerida para su síntesis y las ratios de cada uno de ellos varían dependiendo de los métodos empleados.<sup>107,108</sup> En esta Tesis Doctoral se ha empleado GO sintetizado mediante el método de Hummers modificado y los detalles experimentales aparecen en los capítulos 2 y 6.

Esta diversidad en la composición implica directamente una variabilidad importante en sus propiedades electrónicas.<sup>109</sup> La conductividad de las láminas de GO, por ejemplo,

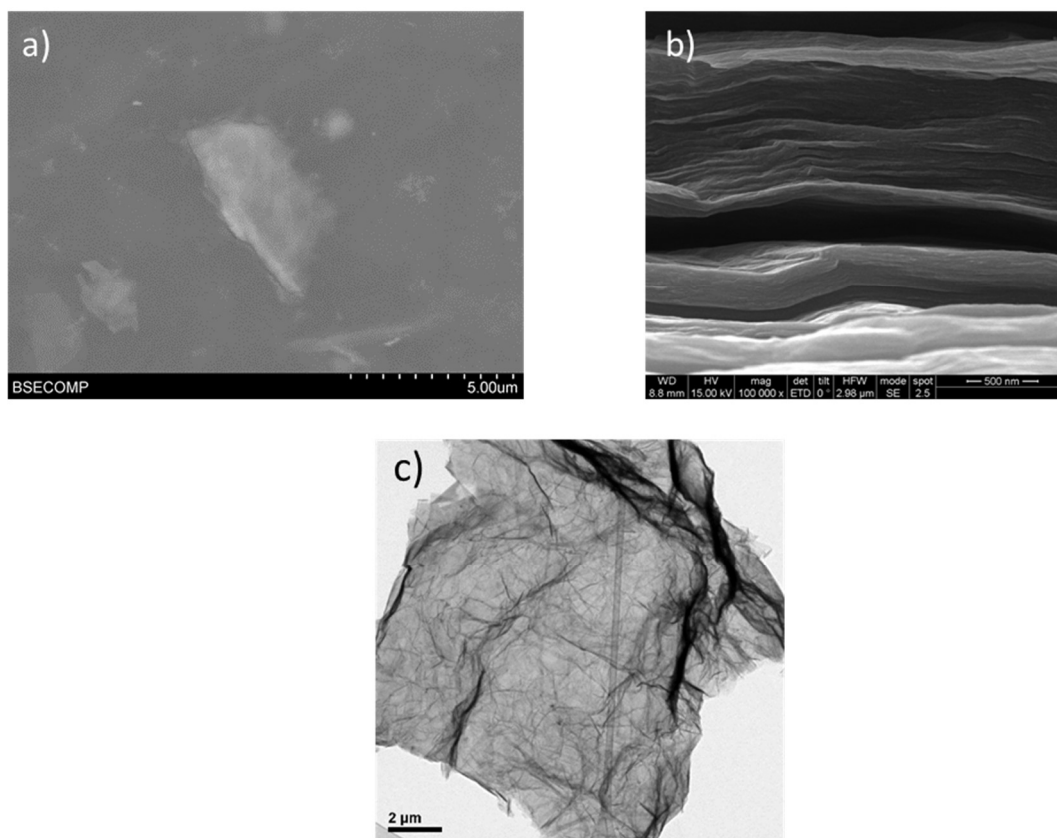
depende en gran medida del grado de defectos existente sobre las mismas y la cantidad de grupos con  $C sp^3$  que aumentan su carácter aislante e interrumpen las transferencias electrónicas entre los dominios conjugados. Esto provoca que el GO sea un material inherentemente semiconductor con un ancho de la banda prohibida dependiente de los procesos de oxidación o reducción a los que se ha sometido y, por lo tanto, modificable fácilmente.<sup>110,111</sup> Además, la cantidad de grupos oxigenados presentes en el GO también aumenta de manera sustancial su hidrofiliicidad, mientras que los carbonos  $sp^2$  le confieren cierta estabilidad en disolventes apolares.<sup>112</sup> En la **Figura 21** se observa la enorme variedad de disolventes en la cual el GO es dispersable y estable.<sup>111</sup>



**Figura 21.** Dispersabilidad y estabilidad de las dispersiones de GO en diferentes disolventes. Arriba, recién preparadas y abajo al cabo de tres semanas. Reproducido de <sup>113</sup>© Royal Society of Chemistry 2009.

Dada la ausencia de una composición química definida, y, por lo tanto, su gran variabilidad, es importante realizar una caracterización exhaustiva del GO para asegurar un conocimiento lo más completo posible del material y una repetibilidad en el uso del mismo para los diferentes experimentos que se quieran llevar a cabo.

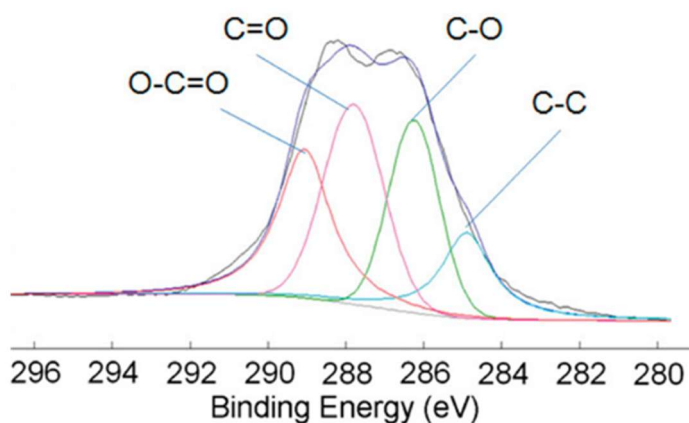
La caracterización morfológica se realiza generalmente mediante microscopía electrónica, tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM). Las imágenes obtenidas de GO generalmente corresponden a las que se muestran en la **Figura 22**.



**Figura 22.** Imágenes de microscopía de láminas de óxido de grafeno. a) microscopía SEM de láminas de GO aisladas. b) microscopía SEM de un corte transversal de un apilamiento de láminas de GO. c) microscopía TEM de una lámina de GO aislada.

En la **Figura 22a** se observan láminas aisladas de óxido de grafeno con un tamaño aproximado de unas pocas micras, mientras que en la **Figura 22b** se aprecia claramente la estructura del óxido de grafeno como un apilamiento de láminas finas. Es importante destacar que, a diferencia de otros materiales como el grafeno, la ausencia de largos dominios de carbono  $sp^2$  hace que estas láminas no tengan estructuras planas y estén retorcidas, dándole ese aspecto característico.

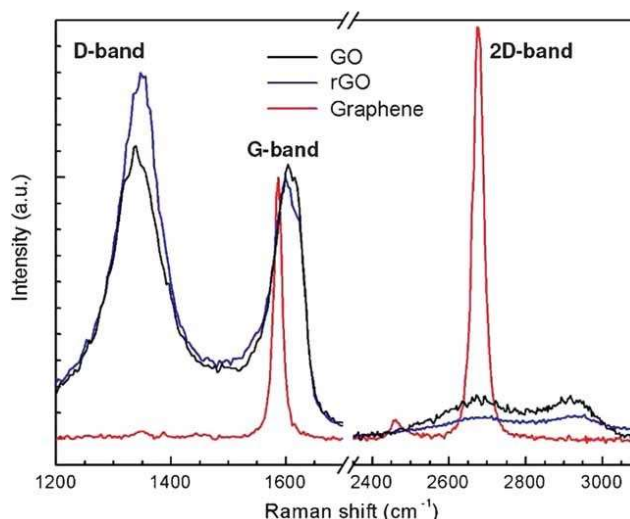
Para realizar un estudio de su composición química y de los diferentes grupos funcionales, la técnica más empleada es la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Mediante esta técnica se pueden analizar los enlaces y el entorno químico de una especie atómica determinada. A modo de ejemplo, se presenta un espectro de XPS en la **Figura 23**.



**Figura 23.** Espectro de XPS de una muestra de GO. Reproducido de <sup>114</sup>, © American Chemical Society 2010.

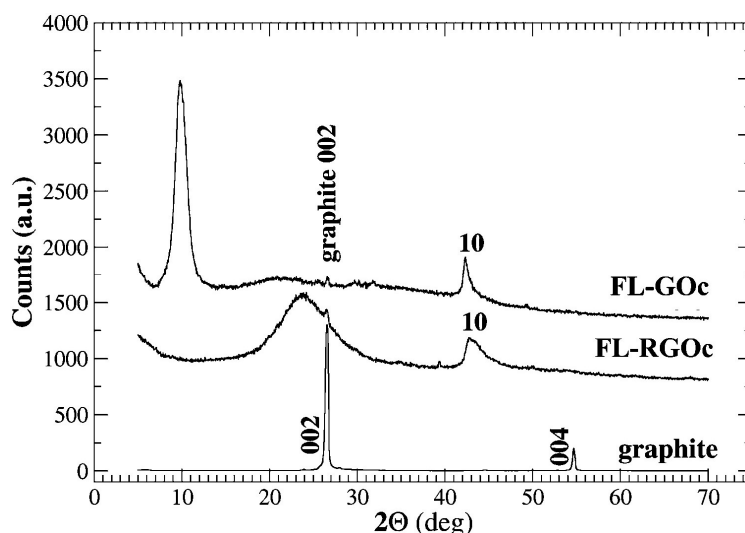
En el caso del GO, el análisis de los orbitales 1s del carbono proporciona información sobre los diferentes grupos funcionales oxigenados existentes en la muestra, así como su proporción y la de grupos C=C que permanecen en la muestra tras el proceso de oxidación.<sup>115</sup>

Otra de las técnicas disponibles que generalmente se relacionan con la cantidad de carbono  $sp^2$  y los defectos en la estructura, es la espectroscopía Raman.<sup>116</sup> En la **Figura 24** se muestra un espectro típico del GO en comparación con el grafeno y el óxido de grafeno reducido (rGO). Tanto en el espectro de GO como en el de rGO aparecen bandas intensas a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , llamadas bandas D, que se relacionan con el desorden estructural en el GO y el rGO, en contraposición con la ausencia de este pico en el grafeno. El pico en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  se denomina banda G y corresponde a la vibración de los carbonos  $sp^2$  en los anillos. La relación de intensidades entre los picos D y G nos da una idea de la distorsión de la estructura y de la cantidad de defectos presentes, lo cual se puede relacionar con el grado de oxidación del GO. Por otro lado, aparecen también un pico a  $2700\text{ cm}^{-1}$  que es el segundo armónico de la banda G y por eso es más prominente en el grafeno y el pico pequeño a  $2900$ , denominado D+D' que es una vibración activada por la existencia de defectos.



**Figura 24.** Espectro Raman de GO, rGO y grafeno. Reproducido de <sup>109</sup>, © Wiley 2010.

Otra de las técnicas comúnmente empleadas es la difracción de rayos X (XRD) que proporciona información sobre las características estructurales del material, su cristalinidad, disposición de las láminas hexagonales de GO, presencia de grupos funcionales y de moléculas de agua intercaladas.<sup>117</sup> En la **Figura 25** se muestran claramente las diferencias en los patrones de difracción. El pico intenso de (002) alrededor de  $26,5^\circ$ , característico del grafito cristalino, proporciona información del apilamiento en el eje z de las láminas de grafito y de la distancia entre las mismas. Este pico desaparece en el óxido de grafeno debido a la pérdida de ordenamiento durante la oxidación. Simultáneamente, aparece un pico intenso a  $2\theta=10^\circ$  en el GO (001) cuya posición proporciona información sobre la introducción de grupos funcionales oxigenados (oFGs) e intercalación de moléculas de agua quimisorbidas entre las capas de grafeno, con la consiguiente expansión de la distancia interplanar entre las láminas de grafeno. En el proceso de reducción en el que se eliminan oFGs y moléculas de H<sub>2</sub>O, la señal de difracción (001) desaparece y reaparece el pico (002) aunque con menor intensidad y a menores ángulos  $2\theta$  que el pico original del grafito, indicando apilamiento desordenado de las láminas de grafeno y evidenciando la no completa eliminación de oFGs y de H<sub>2</sub>O.<sup>118</sup>



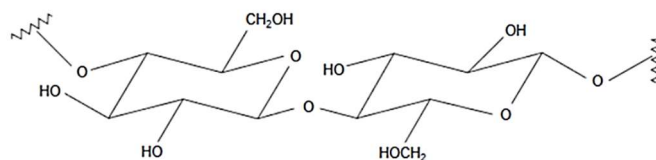
**Figura 25.** Patrones de difracción de rayos X para GO, rGO y grafito. Reproducido de <sup>117</sup>, Elsevier 2014.

Haciendo uso de las diferentes técnicas de síntesis y caracterización disponibles, se puede lograr, por lo tanto, una nanoestructura con un gran potencial para modificar sus propiedades físicas. Por un lado, la capacidad de generar láminas de óxido de grafeno con mayor o menor grado de oxidación permite ajustar sus propiedades de transferencia de carga y de conductividad,<sup>119</sup> convirtiéndolo en un material idóneo como aceptor de cargas o huecos en dispositivos optoelectrónicos en combinación con otros materiales.<sup>120</sup> Por otro lado, esto mismo tiene implicaciones directas en su potencial superficial, lo cual le hace especialmente útil debido a la multitud de disolventes en los que puede ser dispersado, como ya se ha comentado anteriormente.

Estas dos características fundamentales son la base que se ha utilizado en esta Tesis Doctoral para elegir al GO como nanoestructura a combinar tanto con el P3HT en el capítulo 2 como con PTh en el capítulo 6.

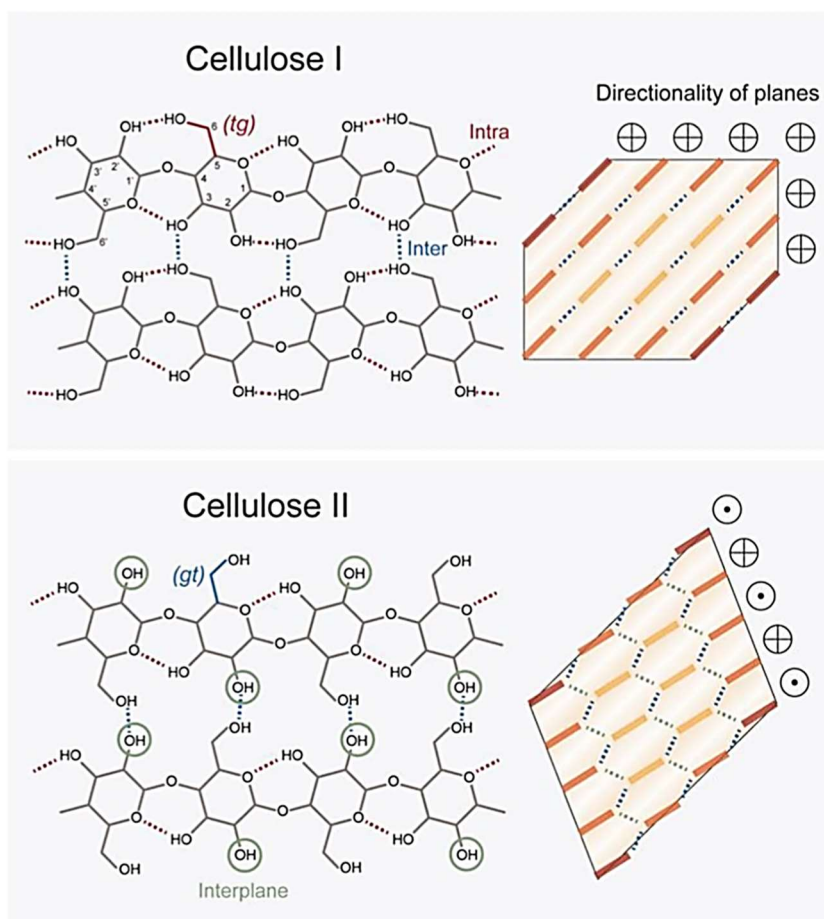
### 1.3.2 Nanocelulosa cristalina

La celulosa es uno de los polímeros de origen natural más importantes y uno de las fuentes de materiales renovables a escala industrial más prometedoras en la actualidad.<sup>121,122</sup> Su composición química consta de cadenas poliméricas compuestas de moléculas de D-glucopiranosas unidas por enlace  $\beta$ -1,4-glucosídico, tal y como se muestra en la **Figura 26**.



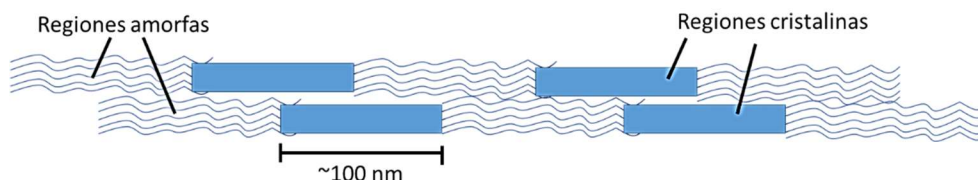
**Figura 26.** Unidad básica de la celulosa. Reproducido de <sup>123</sup>, © Springer Nature B.V. 1997.

Estas cadenas poliméricas se agrupan para formar parte de la estructura fibrilar que presenta la celulosa. Debido a la direccionalidad que presentan las cadenas de celulosa, existen hasta 6 alomorfos diferentes.<sup>124</sup> Los dos más habituales son la celulosa de tipo I (con cadenas orientadas en paralelo) y la celulosa de tipo II, con las cadenas en orientación antiparalela, como se muestra en la **Figura 27**. La diferencia en la orientación de estas cadenas provoca una reorganización de los enlaces de hidrógeno entre los grupos OH y afecta de manera decisiva a sus propiedades.



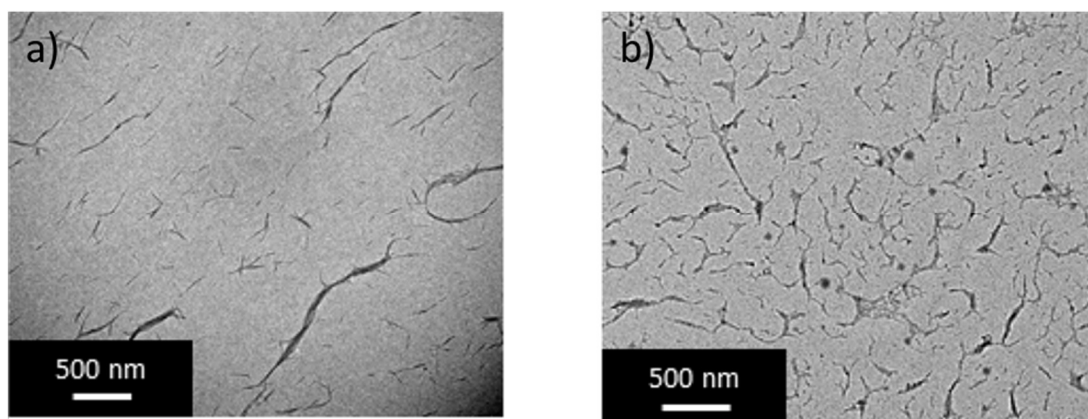
**Figura 27.** Enlaces de hidrógeno y direccionalidad de los planos de celulosa en los dos principales alomorfos de celulosa. Arriba tipo 1, abajo tipo 2. Reproducido de <sup>125</sup>, © Springer Nature B.V. 2022.

Estas cadenas de celulosa se agrupan formando microfibras con zonas alternas de alta cristalinidad y zonas amorfas de unos cientos de nanómetros cada una. En la **Figura 28** se incluye una representación esquemática de la estructura de las fibras de celulosa. Esta distribución puede aprovecharse para *cortar* mediante reacciones de hidrólisis las zonas amorfas y generar lo que se conoce como nanocelulosa cristalina (NCC).



**Figura 28.** Representación esquemática de las regiones cristalinas y amorfas de la celulosa

La NCC es un material de gran interés en el campo de la biomedicina debido a sus propiedades de solubilidad y baja toxicidad.<sup>126</sup> Además, la existencia de planos cristalinos hidrófilos e hidrófobos le confieren gran valor como estabilizante de emulsiones.<sup>127</sup> Por último, su rigidez y propiedades mecánicas se han utilizado también como refuerzo en composites poliméricos.<sup>128</sup> Estos nanocristales varían su forma y sus propiedades dependiendo del tipo cristalino de la celulosa obtenida. En la **Figura 29** se presentan imágenes de TEM de los dos principales alomorfos. Para la nanocelulosa cristalina de tipo I (NCC-I) (**Figura 29a**), estas estructuras tienen forma de aguja de unos 200-300 nm de longitud y una anchura típica de 5-10 nm. Sin embargo, la nanocelulosa cristalina de tipo II (NCC-II) (**Figura 29b**) presenta longitudes más cortas, de entre 50 y 100 nm y unos cristales más anchos (entre 15 y 20 nm). Estas diferencias morfológicas hacen que ciertas propiedades físicas como su dispersabilidad, sus planos cristalinos y su afinidad con otras estructuras, varíen entre ambos alomorfos, lo que da lugar a un mayor abanico de posibilidades a la hora de diseñar nuevos materiales.

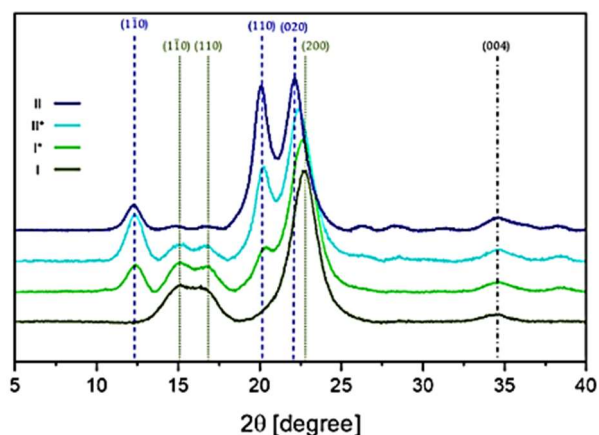


**Figura 29.** Imágenes de TEM de a) NCC-I y b) NCC-II Reproducidas de <sup>129</sup>, © American Chemical Society 2023.

Tradicionalmente, la NCC-I ha dominado la literatura ya que es el alomorfo existente mayoritario en la naturaleza y el de más fácil obtención a partir de reacciones de hidrólisis directa sobre las fibras de celulosa. Sin embargo, el alomorfo termodinámicamente más estable, a pesar de su escasez en la naturaleza, es el tipo cristalino II. Las alternativas durante años para la obtención de NCC-II han sido costosos procesos de mercerización, que conllevan una etapa intermedia de reacción en medios muy básicos para permitir una reestructuración de las cadenas de celulosa de modo paralelo a antiparalelo.<sup>130</sup> Estas dificultades han hecho que la NCC-II haya sido poco investigada a lo largo de los años, ya que este paso extra dificulta la obtención de los nanocristales de una manera sostenible medioambientalmente. Sin embargo, gracias al trabajo desarrollado en el grupo G-CNN, se ha publicado una nueva metodología que implica un único paso de hidrólisis ácida en la que, controlando bien las condiciones de agitación, temperatura y tiempo de reacción, se consigue de manera selectiva el tipo cristalino deseado.<sup>131</sup> Para poder diferenciar los tipos cristalinos obtenidos una vez realizado el proceso de síntesis, las principales herramientas han sido la caracterización por rayos X de la NCC obtenida, la medida de las propiedades de radio hidrodinámico y  $\zeta$ -potencial y la caracterización mediante microscopía de transmisión de electrones (TEM).

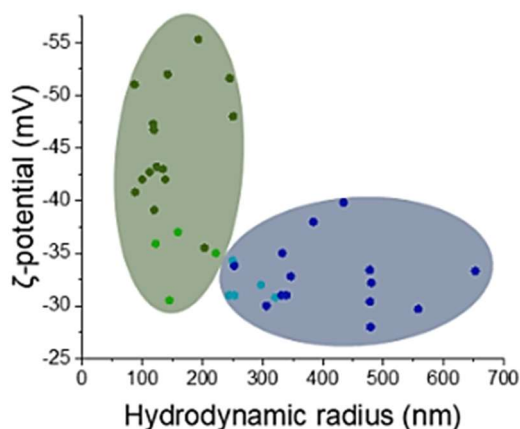
El análisis de las muestras mediante difracción de rayos X se presenta en la **Figura 30**. En ella se puede observar cómo para la NCC-I aparece un pico dominante, correspondiente al plano (200) a  $22,5^\circ$  y dos picos menos intensos a  $15^\circ$  y  $16^\circ$  correspondientes a los planos (1-10) y (110). Sin embargo, para el alomorfo de NCC-II,

los picos principales aparecen a 20 y 22 ° y corresponden a los planos (110) y 020) respectivamente. Además, aparece otro pico característico correspondiente al plano (1-10) a 12 ° que la diferencia también de la NCC-I. Estas diferencias en el difractograma tienen su explicación en el diferente modo de empaquetamiento de los cristales con las cadenas paralelas y antiparalelas, apareciendo nuevos planos cristalinos y modificando el valor de los ya existentes.



**Figura 30.** Perfiles de rayos X de NCC-I y NCC-II Reproducido de <sup>129</sup>, © American Chemical Society 2023.

Para el análisis del radio hidrodinámico y ζ-potencial, se presentan resultados típicos en la **Figura 31**. Aquí se comprueba cómo existen dos grupos de datos principales en función de estos dos valores. Un grupo posee potenciales más negativos y radios más pequeños y el otro potenciales más grandes y radios mayores. Esto puede ser asociado con las diferencias encontradas en los planos cristalinos, ya que la exposición de mayor o menor número de grupos OH en la superficie puede modificar sustancialmente las propiedades de potencial superficial de la NCC).



**Figura 31.** Datos de radio hidrodinámico y ζ-potencial para muestras de NCC-I y NCC-II. Reproducido de <sup>129</sup>, © American Chemical Society 2023.

Todas estas diferencias se han traducido en una gran variabilidad del comportamiento demostrado por cada tipo cristalino cuando se ha probado en aplicaciones o en la interacción con otros materiales. Por ejemplo, se han descrito rendimientos muy diferentes para un híbrido de nanotubos de carbono con NCC-II en relación con el sintetizado con NCC-I, como compuestos activos contra el cáncer de colon<sup>132,133</sup> o como componentes de sensores.<sup>134</sup> La accesibilidad encontrada gracias al nuevo método de síntesis para la NCC-II en comparación con la que existía anteriormente, resulta especialmente interesante a la hora de combinar ambos alomorfos con otros nanomateriales y comparar sus rendimientos. En el caso de esta Tesis Doctoral, ambos tipos cristalinos de celulosa se han combinado durante la síntesis del PEDOT para intentar encontrar un sustituto viable al PEDOT:PSS tal y como se explica en el capítulo 5. Además, se han combinado tanto la NCC-I como la NCC-II con P3HT durante el proceso de síntesis de nanopartículas por reprecipitación, con el objetivo de establecer interacciones diferenciales y modificar la estructura de agregados, como se explicará en el capítulo 4. Ambos trabajos son sólo una muestra del potencial de este nanomaterial cuyo interés sigue aumentando día tras día.

## 1.4 Bibliografía

- (1) Planck, M. Ueber Irreversible Strahlungsvorgänge. *Ann Phys* 1900, 306 (1), 69–122. <https://doi.org/10.1002/ANDP.19003060105>.
- (2) Einstein, A. Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt. *Ann Phys* **1905**, 322 (6), 132–148. <https://doi.org/10.1002/ANDP.19053220607>.
- (3) Millikan, R. A. A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h." *Physical Review* **1916**, 7 (3), 355–388. <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.7.355>.
- (4) Compton, A. H. A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements. *Physical Review* **1923**, 21 (5), 483–502. <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.21.483>.
- (5) Sweeney, S.; Adams, A. Optoelectronic Devices and Materials. *Springer Handbooks* **2007**, 887–916. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7\\_37](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_37). ISBN 978-0-387-26059-4
- (6) Bardeen, J.; Brattain, W. H. The Transistor, a Semi-Conductor Triode [14]. *Physical Review* **1948**, 74 (2), 230–231. <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.74.230>.
- (7) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics and Properties of Semiconductors—A Review. *Physics of Semiconductor Devices* **2006**, 5–75. <https://doi.org/10.1002/9780470068328.CH1>.
- (8) Sze, S. M.; Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. *Physics of Semiconductor Devices* **2006**. <https://doi.org/10.1002/0470068329>. ISBN:9780470068328
- (9) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. **2017**. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>. ISBN978-3-319-48933-9
- (10) Mishra, U. K.; Singh, J. Semiconductor Device Physics and Design. *Semiconductor Device Physics and Design* **2008**, 1–559. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6481-4>. ISBN: 978-1-4020-6481-4
- (11) Housecroft, C.; Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Pearson, 2012. ISBN: 978-1292134147
- (12) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J Chem Soc Chem Commun* **1977**, No. 16, 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- (13) Beghetto, V.; Sole, R.; Buranello, C.; Al-Abkal, M.; Facchin, M. Recent Advancements in Plastic Packaging Recycling: A Mini-Review. *Materials* **2021**, Vol. 14, Page 4782 **2021**, 14 (17), 4782. <https://doi.org/10.3390/MA14174782>.
- (14) MacDiarmid, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, 40 (14), 2581–2590. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40).
- (15) Reynolds, J. R.; Thompson, B. C.; Skotheim, T. A. Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications* **2019**, 1–828. <https://doi.org/10.1201/9780429190520>.

## Capítulo 1. Introducción

- (16) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 3843–3858. <https://doi.org/10.1021/CM000843P>.
- (17) Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanochemistry and Nanomaterials for Photovoltaics. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (21), 8304–8338. <https://doi.org/10.1039/C3CS60054H>.
- (18) Ozin, G. A. Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions. *Advanced Materials* **1992**, *4* (10), 612–649. <https://doi.org/10.1002/ADMA.19920041003>.
- (19) Kroto, H. W. The Stability of the Fullerenes C<sub>n</sub>, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* **1987**, *329* (6139), 529–531. <https://doi.org/10.1038/329529A0>.
- (20) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056A0>.
- (21) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat Mater* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/NMAT1849>.
- (22) Biswas, C.; Lee, Y. H. Graphene versus Carbon Nanotubes in Electronic Devices. *Adv Funct Mater* **2011**, *21* (20), 3806–3826. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201101241>.
- (23) Le, T. H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* **2017**, Vol. 9, Page 150 **2017**, *9* (4), 150. <https://doi.org/10.3390/POLYM9040150>.
- (24) Hendrik Schön, B. J.; Kloc, C.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G.; Schön, J. H.; Kloc, C.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G.; thank Batlogg, W. B.; Bao, Z.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A. Gate-Induced Superconductivity in Oligophenylenevinylene Single Crystals\*\*. *Adv. Mater* **2001**, *13* (16). <https://doi.org/10.1002/1521-4095>.
- (25) Heinze, J.; Frontana-Urbe, B. A.; Ludwigs, S. Electrochemistry of Conducting Polymers-Persistent Models and New Concepts. *Chem Rev* **2010**, *110* (8), 4724–4771. <https://doi.org/10.1021/CR900226K>.
- (26) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (11), 3378–3379. <https://doi.org/10.1021/JA039772W>.
- (27) Xing, K. Z.; Fahlman, M.; Chen, X. W.; Inganäs, O.; Salaneck, W. R. The Electronic Structure of Poly(3,4-Ethylene-Dioxythiophene): Studied by XPS and UPS. *Synth Met* **1997**, *89* (3), 161–165. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)81212-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)81212-X).
- (28) Müller, L.; Nanova, D.; Glaser, T.; Beck, S.; Pucci, A.; Kast, A. K.; Schröder, R. R.; Mankel, E.; Pingel, P.; Neher, D.; Kowalsky, W.; Lovrincic, R. Charge-Transfer-Solvent Interaction Predefines Doping Efficiency in p-Doped P3HT Films. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (12), 4432–4439. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.6B01629>.
- (29) Braun, D.; Staring, E. G. J.; Demandt, R. C. J. E.; Rikken, G. L. J.; Kessener, Y. A. R. R.; Venhuizen, A. H. J. Photo- and Electroluminescence Efficiency in Poly(Dialkoxy-p-Phenylenevinylene). *Synth Met* **1994**, *66* (1), 75–79. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)90164-3).

- (30) Yang, Q.; Yu, S.; Fu, P.; Yu, W.; Liu, Y.; Liu, X.; Feng, Z.; Guo, X.; Li, C. Boosting Performance of Non-Fullerene Organic Solar Cells by 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Doped PEDOT:PSS. *Adv Funct Mater* **2020**, *30* (15). <https://doi.org/10.1002/ADFM.201910205>.
- (31) Sakai, J.; Kawano, K.; Yamanari, T.; Taima, T.; Yoshida, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M. Efficient Organic Photovoltaic Tandem Cells with Novel Transparent Conductive Oxide Interlayer and Poly(3-Hexylthiophene): Fullerene Active Layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94* (2), 376–380. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2009.08.008>.
- (32) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys Rev Lett* **1977**, *39* (17), 1098–1101. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.39.1098>.
- (33) Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Synth Met* **2001**, *125* (1), 23–42. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00509-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00509-4).
- (34) Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1981**, *129* (1–2), 115–132. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80008-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80008-3).
- (35) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. *Faraday Discuss Chem Soc* **1989**, *88* (0), 317–332. <https://doi.org/10.1039/DC9898800317>.
- (36) Palacios-Lidón, E.; Istif, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Colchero, J. Nanoscale J-Aggregates of Poly(3-Hexylthiophene): Key to Electronic Interface Interactions with Graphene Oxide as Revealed by KPFM. *Nanoscale* **2019**, *11* (23), 11202–11208. <https://doi.org/10.1039/c9nr01491h>.
- (37) Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E. P.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Fratta, G.; Large, M. J.; Dalton, A. B.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (23). <https://doi.org/10.1002/adfm.201707548>.
- (38) Istif, E.; Kagkoura, A.; Hernandez-Ferrer, J.; Stergiou, A.; Skaltsas, T.; Arenal, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Tagmatarchis, N. Self-Assembled Core-Shell CdTe/Poly(3-Hexylthiophene) Nanoensembles as Novel Donor-Acceptor Light-Harvesting Systems. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (51), 44695–44703. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B13506>.
- (39) Das, S.; Chatterjee, D. P.; Ghosh, R.; Nandi, A. K. Water Soluble Polythiophenes: Preparation and Applications. *RSC Adv* **2015**, *5* (26), 20160–20177. <https://doi.org/10.1039/C4RA16496B>.
- (40) McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials* **1998**, *10* (2), 93–116. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F).
- (41) Kaloni, T. P.; Giesbrecht, P. K.; Schreckenbach, G.; Freund, M. S. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (24), 10248–10283. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B03035>.

- (42) Jaymand, M.; Hatamzadeh, M.; Omid, Y. Modification of Polythiophene by the Incorporation of Processable Polymeric Chains: Recent Progress in Synthesis and Applications. *Prog Polym Sci* **2015**, *47*, 26–69. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2014.11.004>.
- (43) Liu, C.; Shao, L.; Chen, S.; Hu, Z.; Cai, H.; Huang, F. Recent Progress in  $\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Photovoltaics: Solar Cells and Photodetectors. *Prog Polym Sci* **2023**, *143*, 101711. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101711>.
- (44) Canton-Vitoria, R.; Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Tagmatarchis, N. Integrating Water-Soluble Polythiophene with Transition-Metal Dichalcogenides for Managing Photoinduced Processes. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B18435>.
- (45) Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; Demadrille, R.; Simonato, J. P. Progress in Understanding Structure and Transport Properties of PEDOT-Based Materials: A Critical Review. *Prog Mater Sci* **2020**, *108*, 100616. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2019.100616>.
- (46) Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (23), 7246–7247. <https://doi.org/10.1021/JA071760D>.
- (47) Yu, G.; Heeger, A. J. Charge Separation and Photovoltaic Conversion in Polymer Composites with Internal Donor/Acceptor Heterojunctions. *J Appl Phys* **1995**, *78* (7), 4510–4515. <https://doi.org/10.1063/1.359792>.
- (48) Karki, A.; Vollbrecht, J.; Gillett, A. J.; Selter, P.; Lee, J.; Peng, Z.; Schopp, N.; Dixon, A. L.; Schrock, M.; Nádaždy, V.; Schauer, F.; Ade, H.; Chmelka, B. F.; Bazan, G. C.; Friend, R. H.; Nguyen, T. Unifying Charge Generation, Recombination, and Extraction in Low-Offset Non-Fullerene Acceptor Organic Solar Cells. *Adv Energy Mater* **2020**, *10* (29), 2001203. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001203>.
- (49) Baran, D.; Gasparini, N.; Wadsworth, A.; Tan, C. H.; Wehbe, N.; Song, X.; Hamid, Z.; Zhang, W.; Neophytou, M.; Kirchartz, T.; Brabec, C. J.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. Robust Nonfullerene Solar Cells Approaching Unity External Quantum Efficiency Enabled by Suppression of Geminate Recombination. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04502-3>.
- (50) Wilken, S.; Scheunemann, D.; Dahlström, S.; Nyman, M.; Parisi, J.; Österbacka, R. How to Reduce Charge Recombination in Organic Solar Cells: There Are Still Lessons to Learn from P3HT:PCBM. *Adv Electron Mater* **2021**, *7* (5), 2001056. <https://doi.org/10.1002/aelm.202001056>.
- (51) Arvind, M.; Tait, C. E.; Guerrini, M.; Krumland, J.; Valencia, A. M.; Cocchi, C.; Mansour, A. E.; Koch, N.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Behrends, J.; Neher, D. Quantitative Analysis of Doping-Induced Polarons and Charge-Transfer Complexes of Poly(3-Hexylthiophene) in Solution. *Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124* (35), 7694–7708. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.0C03517>.
- (52) Stanfield, D. A.; Wu, Y.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. Controlling the Formation of Charge Transfer Complexes in Chemically Doped Semiconducting Polymers. *Chemistry of Materials* **2021**, *33* (7), 2343–2356. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04471>.

- (53) Li, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. *Acc Chem Res* **2012**, *45* (5), 723–733. <https://doi.org/10.1021/AR2002446>.
- (54) Qin, Z.; Gao, H.; Dong, H.; Hu, W. Organic Light-Emitting Transistors Entering a New Development Stage. *Advanced Materials* **2021**, *33* (31), 2007149. <https://doi.org/10.1002/adma.202007149>.
- (55) Łuzny, W.; Bańka, E. Relations between the Structure and Electric Conductivity of Polyaniline Protonated with Camphorsulfonic Acid. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 425–429. <https://doi.org/10.1021/MA9913663>.
- (56) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; De Leeuw, D. M. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401*:6754 **1999**, *401* (6754), 685–688. <https://doi.org/10.1038/44359>.
- (57) Roncali, J. Conjugated Poly(Thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem Rev* **1992**, *92* (4), 711–738. <https://doi.org/10.1021/CR00012A009>.
- (58) McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials* **1998**, *10* (2), 93–116. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199801\)10](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10).
- (59) Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chem Rev* **1997**, *97* (1), 173–205. <https://doi.org/10.1021/CR950257T>.
- (60) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Bongini, A.; Antolini, L. The Deformability of the Thiophene Ring: A Key to the Understanding of the Conformational Properties of Oligo- and Polythiophenes. *Advanced Materials* **1993**, *5* (11), 834–838. <https://doi.org/10.1002/ADMA.19930051110>.
- (61) Fagerström, J.; Stafström, S. Inter- and Intrachain Electron-Hole Recombination in Polythiophene. *Synth Met* **1997**, *85* (1–3), 1065–1068. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80151-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80151-8).
- (62) Gevorgyan, S. A.; Krebs, F. C. Bulk Heterojunctions Based on Native Polythiophene. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (13), 4386–4390. <https://doi.org/10.1021/CM800431S>.
- (63) Senthilkumar, B.; Thenamirtham, P.; Kalai Selvan, R. Structural and Electrochemical Properties of Polythiophene. *Appl Surf Sci* **2011**, *257* (21), 9063–9067. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.05.100>.
- (64) Laforgue, A.; Simon, P.; Sarrazin, C.; Fauvarque, J. F. Polythiophene-Based Supercapacitors. *J Power Sources* **1999**, *80* (1–2), 142–148. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00258-4).
- (65) Tourillon, G.; Garnier, F. Structural Effect on the Electrochemical Properties of Polythiophene and Derivatives. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1984**, *161* (1), 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80249-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80249-1).
- (66) Zhu, Y.; Xu, S.; Jiang, L.; Pan, K.; Dan, Y. Synthesis and Characterization of Polythiophene/Titanium Dioxide Composites. *React Funct Polym* **2008**, *68* (10), 1492–1498. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2008.07.008>.

- (67) Karim, M. R.; Lee, C. J.; Lee, M. S. Synthesis and Characterization of Conducting Polythiophene/Carbon Nanotubes Composites. *J Polym Sci A Polym Chem* **2006**, *44* (18), 5283–5290. <https://doi.org/10.1002/POLA.21640>.
- (68) Thanasamy, D.; Jesuraj, D.; Konda kannan, S. K.; Avadhanam, V. A Novel Route to Synthesis Polythiophene with Great Yield and High Electrical Conductivity without Post Doping Process. *Polymer (Guildf)* **2019**, *175*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2019.03.042>.
- (69) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; Mccullough, R. D. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-Alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. **2001**. <https://doi.org/10.1021/MA001677>.
- (70) Hugger, S.; Thomann, R.; Heinzl, T.; Thurn-Albrecht, T. Semicrystalline Morphology in Thin Films of Poly(3-Hexylthiophene). *Colloid Polym Sci* **2004**, *282* (8), 932–938. <https://doi.org/10.1007/S00396-004-1100-9>.
- (71) Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *J Polym Sci B Polym Phys* **2011**, *49* (17), 1218–1233. <https://doi.org/10.1002/POLB.22310>.
- (72) Yang, H.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-Hexyl Thiophene) in Thin-Film Transistors. *Adv Funct Mater* **2005**, *15* (4), 671–676. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200400297>.
- (73) Joseph Kline, B. R.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; J Frøchet, J. M.; McGehee, M. D.; Kline, R. J.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; J Frøchet, J. M. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **2003**, *15* (18), 1519–1522. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200305275>.
- (74) Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu Rev Phys Chem* **2014**, *65* (1), 477–500. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639>.
- (75) Ghosh, R.; Spano, F. C. Excitons and Polarons in Organic Materials. *Acc Chem Res* **2020**, *53* (10), 2201–2211. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00349>.
- (76) Spano, F. C. Modeling Disorder in Polymer Aggregates: The Optical Spectroscopy of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122* (23). <https://doi.org/10.1063/1.1914768/901122>.
- (77) Yamagata, H.; Spano, F. C. Interplay between Intrachain and Interchain Interactions in Semiconducting Polymer Assemblies: The HJ-Aggregate Model. *J Chem Phys* **2012**, *136* (18), 184901. <https://doi.org/10.1063/1.4705272>.
- (78) Niles, E. T.; Roehling, J. D.; Yamagata, H.; Wise, A. J.; Spano, F. C.; Moulé, A. J.; Grey, J. K. J-Aggregate Behavior in Poly-3-Hexylthiophene Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3* (2), 259–263. <https://doi.org/10.1021/JZ201509H>.
- (79) Gao, J.; Stein, B. W.; Thomas, A. K.; Garcia, J. A.; Yang, J.; Kirk, M. L.; Grey, J. K. Enhanced Charge Transfer Doping Efficiency in J-Aggregate Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 54. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05191>.
- (80) Martin, T. P.; Wise, A. J.; Busby, E.; Gao, J.; Roehling, J. D.; Ford, M. J.; Larsen, D. S.; Moulé, A. J.; Grey, J. K. Packing Dependent Electronic Coupling in Single Poly(3-Hexylthiophene)

H- and J-Aggregate Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (16), 4478–4487. <https://doi.org/10.1021/JP308586K>.

(81) Yamagata, H.; Pochas, C. M.; Spano, F. C. Designing J-and H-Aggregates through Wave Function Overlap Engineering: Applications to Poly(3-Hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (49), 14494–14503. <https://doi.org/10.1021/JP309407R>.

(82) MacFarlane, L. R.; Shaikh, H.; Garcia-Hernandez, J. D.; Vespa, M.; Fukui, T.; Manners, I. Functional Nanoparticles through  $\pi$ -Conjugated Polymer Self-Assembly. *Nature Reviews Materials*. Nature Research January 1, 2021, pp 7–26. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00233-4>.

(83) Shimizu, H.; Yamada, M.; Wada, R.; Okabe, M. Preparation and Characterization of Water Self-Dispersible Poly(3-Hexylthiophene) Particles. *Polym J* **2008**, *40* (1), 33–36. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2007043>.

(84) Nagarjuna, G.; Baghgar, M.; Labastide, J. a; Algaier, D. D.; Barnes, M. D.; Venkataraman, D.; Amherst, M.; Street, N. P.; States, U. Tuning Aggregation of Poly-. *ACS Nano* **2012**, No. 12, 10750–10758.

(85) Neto, N. M. B.; Silva, M. D. R.; Araujo, P. T.; Sampaio, R. N. Photoinduced Self-Assembled Nanostructures and Permanent Polaron Formation in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene). *Advanced Materials* **2018**, *30* (16). <https://doi.org/10.1002/adma.201705052>.

(86) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M. A Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene:Fullerene Solar Cells. *Nat Mater* **2006**, *5* (3), 197–203. <https://doi.org/10.1038/nmat1574>.

(87) Huang, J.-H.; Yang, C.-Y.; Hsu, C.-Y.; Chen, C.-L.; Lin, L.-Y.; Wang, R.-R.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. Solvent-Annealing-Induced Self-Organization of Poly(3-Hexylthiophene), a High-Performance Electrochromic Material. **2009**. <https://doi.org/10.1021/am900573q>.

(88) Corradi, R.; Armes, S. P. Chemical Synthesis of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Synth Met* **1997**, *84* (1–3), 453–454. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80828-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80828-4).

(89) Kirchmeyer, S.; Reuter, K. Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *J Mater Chem* **2005**, *15* (21), 2077–2088. <https://doi.org/10.1039/B417803N>.

(90) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P. H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. Electrochemistry of Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials* **2003**, *15* (11), 855–879. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200300376>.

(91) Ouyang, J.; Chu, C. W.; Chen, F. C.; Xu, Q.; Yang, Y. High-Conductivity Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Adv Funct Mater* **2005**, *15* (2), 203–208. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200400016>.

(92) Kim, Y. H.; Sachse, C.; MacHala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv Funct Mater* **2011**, *21* (6), 1076–1081. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201002290>.

- (93) Hong, K.; Yang, S. Y.; Yang, C.; Kim, S. H.; Choi, D.; Park, C. E. Reducing the Contact Resistance in Organic Thin-Film Transistors by Introducing a PEDOT:PSS Hole-Injection Layer. *Org Electron* **2008**, *9* (5), 864–868. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2008.06.008>.
- (94) Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* **2007**, *7*, 267–307. <https://doi.org/10.3390/s7030267>.
- (95) Emmott, C. J. M.; Urbina, A.; Nelson, J. Environmental and Economic Assessment of ITO-Free Electrodes for Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *97*, 14–21. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2011.09.024>.
- (96) Li, Y.; Yu, W.; Xie, X.; Li, Y.; Chen, R.; Qiu, X.; Huang, W. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Sulfonated Acetone-Formaldehyde: Preparation, Characterization and Performance as a Hole Injection Material. *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4* (34), 8077–8085. <https://doi.org/10.1039/c6tc01756h>.
- (97) Li, Y.; Hong, N. An Efficient Hole Transport Material Based on PEDOT Dispersed with Lignosulfonate: Preparation, Characterization and Performance in Polymer Solar Cells. *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3* (43), 21537–21544. <https://doi.org/10.1039/c5ta05167c>.
- (98) Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Lett* **2005**, *5* (4), 579–583. <https://doi.org/10.1021/NL048120I>.
- (99) Sun, Z.; He, Y.; Xiong, B.; Chen, S.; Li, M.; Zhou, Y.; Zheng, Y.; Sun, K.; Yang, C. Performance-Enhancing Approaches for PEDOT:PSS-Si Hybrid Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (10), 5036–5055. <https://doi.org/10.1002/anie.201910629>.
- (100) Hernández-Ferrer, J.; Ansón-Casaos, A.; Martínez, M. T. Electrochemical Synthesis and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes/Polypyrrole Films on Transparent Substrates. *Electrochim Acta* **2012**, *64*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.075>.
- (101) Goutam, P. J.; Singh, D. K.; Giri, P. K.; Iyer, P. K. Enhancing the Photostability of Poly(3-Hexylthiophene) by Preparing Composites with Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (5), 919–924. <https://doi.org/10.1021/JP109900M>.
- (102) Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J. K. Highly Aligned Graphene/Polymer Nanocomposites with Excellent Dielectric Properties for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. *Advanced Materials* **2014**, *26* (31), 5480–5487. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201305293>.
- (103) Cho, K.; Pak, J.; Chung, S.; Lee, T. Recent Advances in Interface Engineering of Transition-Metal Dichalcogenides with Organic Molecules and Polymers. *ACS Nano* **2019**, *13* (9), 9713–9734. <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.9B02540>.
- (104) Zhu, M.; Huang, Y.; Deng, Q.; Zhou, J.; Pei, Z.; Xue, Q.; Huang, Y.; Wang, Z.; Li, H.; Huang, Q.; Zhi, C. Highly Flexible, Freestanding Supercapacitor Electrode with Enhanced Performance Obtained by Hybridizing Polypyrrole Chains with MXene. *Adv Energy Mater* **2016**, *6* (21). <https://doi.org/10.1002/AENM.201600969>.
- (105) Qin, L.; Tao, Q.; Liu, X.; Fahlman, M.; Halim, J.; Persson, P. O. Å.; Rosen, J.; Zhang, F. Polymer-MXene Composite Films Formed by MXene-Facilitated Electrochemical Polymerization

for Flexible Solid-State Microsupercapacitors. *Nano Energy* **2019**, *60*, 734–742. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2019.04.002>.

(106) Pei, S.; Cheng, H. M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon N Y* **2012**, *50* (9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.11.010>.

(107) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/JA01539A017>.

(108) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/NN1006368>.

(109) Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials* **2010**, *22* (22), 2392–2415. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200903689>.

(110) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. Graphene Oxide as a Chemically Tunable Platform for Optical Applications. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (12), 1015–1024. <https://doi.org/10.1038/nchem.907>.

(111) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry January 14, 2010, pp 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.

(112) Kim, J.; Cote, L. J.; Huang, J. Two Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide. *Acc Chem Res* **2012**, *45* (8), 1356–1364. <https://doi.org/10.1021/ar300047s>.

(113) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem Soc Rev* **2009**, *39* (1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>.

(114) Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V. C.; Cha, K.; Hall, A. S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R. B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3845–3852. <https://doi.org/10.1021/NN100511A>.

(115) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon N Y* **2013**, *53*, 38–49. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.10.013>.

(116) Lee, A. Y.; Yang, K.; Anh, N. D.; Park, C.; Lee, S. M.; Lee, T. G.; Jeong, M. S. Raman Study of D\* Band in Graphene Oxide and Its Correlation with Reduction. *Appl Surf Sci* **2021**, *536*, 147990. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.147990>.

(117) Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Studied by the XRD, TEM and Electron Spectroscopy Methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **2014**, *195*, 145–154. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPE.2014.07.003>.

(118) Rouzière, S.; Núñez, J. D.; Paineau, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Launois, P. Intercalated Water in Multi-Layered Graphene Oxide Paper: An X-Ray Scattering Study. *J Appl Crystallogr* **2017**, *50* (3), 876–884. <https://doi.org/10.1107/S1600576717006227>.

- (119) Jung, I.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Ruoff, R. S. Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures. *Nano Lett* **2008**, *8* (12), 4283–4287. <https://doi.org/10.1021/NL8019938>.
- (120) Li, S. S.; Tu, K. H.; Lin, C. C.; Chen, C. W.; Chhowalla, M. Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3169–3174. <https://doi.org/10.1021/NN100551J>.
- (121) Dhali, K.; Ghasemlou, M.; Daver, F.; Cass, P.; Adhikari, B. A Review of Nanocellulose as a New Material towards Environmental Sustainability. *Science of the Total Environment* **2021**, 775. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145871>.
- (122) McNamara, J. T.; Morgan, J. L. W.; Zimmer, J. A Molecular Description of Cellulose Biosynthesis. *Annu Rev Biochem* **2015**, *84*, 895–921. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-BIOCHEM-060614-033930>.
- (123) O’Sullivan, A. C. Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Cellulose 1997 4:3* **1997**, *4* (3), 173–207. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>.
- (124) Kim, N. H.; Imai, T.; Wada, M.; Sugiyama, J. Molecular Directionality in Cellulose Polymorphs. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (1), 274–280. <https://doi.org/10.1021/BM0506391>.
- (125) Wohler, M.; Bensefelt, T.; Wågberg, L.; Furó, I.; Berglund, L. A.; Wohler, J. Cellulose and the Role of Hydrogen Bonds: Not in Charge of Everything. *Cellulose* **2022**, *29* (1), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-04325-4>.
- (126) Heise, K.; Kontturi, E.; Allahverdiyeva, Y.; Tammelin, T.; Linder, M. B.; Nonappa; Ikkala, O. Nanocellulose: Recent Fundamental Advances and Emerging Biological and Biomimicking Applications. *Advanced Materials* **2021**, *33* (3). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202004349>.
- (127) Dai, H.; Wu, J.; Zhang, H.; Chen, Y.; Ma, L.; Huang, H.; Huang, Y.; Zhang, Y. Recent Advances on Cellulose Nanocrystals for Pickering Emulsions: Development and Challenge. *Trends Food Sci Technol* **2020**, *102*, 16–29. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2020.05.016>.
- (128) Ilyas Rushdana, A.; Sapuan Salit, M.; Lamin Sanyang, M.; Ridzwan Ishak, M. Nanocrystalline Cellulose As Reinforcement For Polymeric Matrix Nanocomposites And Its Potential Applications: A Review. *Curr Anal Chem* **2017**, *13*. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003155624>.
- (129) Calvo, V.; Álvarez Sánchez, M. Á.; Güemes, L.; Martínez-Barón, C.; Baúlde, S.; Criado, A.; González-Domínguez, J. M.; Maser, W. K.; Benito, A. M. Preparation of Cellulose Nanocrystals: Controlling the Crystalline Type by One-Pot Acid Hydrolysis. *ACS Macro Lett* **2023**, *12* (2), 152–158. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.2C00705>.
- (130) Jin, E.; Guo, J.; Yang, F.; Zhu, Y.; Song, J.; Jin, Y.; Rojas, O. J. On the Polymorphic and Morphological Changes of Cellulose Nanocrystals (CNC-I) upon Mercerization and Conversion to CNC-II. *Carbohydr Polym* **2016**, *143*, 327–335. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2016.01.048>.
- (131) Calvo, V.; Álvarez Sánchez, M. Á.; Güemes, L.; Martínez-Barón, C.; Baúlde, S.; Criado, A.; González-Domínguez, J. M.; Maser, W. K.; Benito, A. M. Preparation of Cellulose Nanocrystals: Controlling the Crystalline Type by One-Pot Acid Hydrolysis. *ACS Macro Lett* **2023**, *12* (2), 152–158. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.2C00705>.

(132) González-Domínguez, J. M.; Grasa, L.; Frontiñán-Rubio, J.; Abás, E.; Domínguez-Alfaro, A.; Mesonero, J. E.; Criado, A.; Ansón-Casaos, A. Intrinsic and Selective Activity of Functionalized Carbon Nanotube/Nanocellulose Platforms against Colon Cancer Cells. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2022**, 212. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2022.112363>.

(133) González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Grasa, L.; Abenia, L.; Salvador, A.; Colom, E.; Mesonero, J. E.; García-Bordejé, J. E.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants. *Biomacromolecules* **2019**, 20 (8), 3147–3160. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00722>.

(134) Dorte, S.; Sierra, T.; Álvarez-Sánchez, M.; González-Domínguez, J. M.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Crevillen, A. G.; Escarpa, A. Effect of Nanocellulose Polymorphism on Electrochemical Analytical Performance in Hybrid Nanocomposites with Non-Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Microchimica Acta* **2022**, 189 (2). <https://doi.org/10.1007/S00604-021-05161-W>.



## **2. NUEVO MATERIAL HÍBRIDO P3HT-GO CON PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE CARGA MEJORADAS**

## 2.1 Resumen

Los nanohíbridos compuestos por nanopartículas de polímeros conjugados con láminas de óxido de grafeno representan una clase de materiales muy prometedores ya que esta combinación facilita su dispersabilidad en medios acuosos, lo que resulta especialmente relevante para el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas más sostenibles. Además, la combinación de estos materiales favorece interacciones entre ellos que dan como resultado nanohíbridos con propiedades optoelectrónicas diferentes o mejoradas. En este capítulo se describe el desarrollo de un nuevo material híbrido combinación del P3HT y el GO mediante el método de miniemulsión. Es importante señalar que la miniemulsión, método de síntesis utilizado para la preparación de nanopartículas de polímeros conjugados, no se había utilizado previamente para la preparación de nanohíbridos de P3HT<sub>NPs</sub> y GO, y resultado de este trabajo es la demostración de la importancia de la estrategia de síntesis elegida en las propiedades finales del nanohíbrido. El objetivo principal fue aprovechar la capacidad dispersante del GO, y su conocida habilidad de interactuar con otros nanomateriales para modificar las propiedades electrónicas del P3HT. Se presenta la caracterización morfológica y optoelectrónica de las nanoestructuras individuales, así como la descripción de los cambios observados en las propiedades del material nanohíbrido formado por la interacción de los dos componentes, P3HT y GO. Se describen también sus características tanto en fase líquida como en película fina y su potencial como material aplicable en dispositivos optoelectrónicos.

## 2.2 Introducción

El P3HT es un polímero ampliamente utilizado como sistema estándar en los dispositivos optoelectrónicos. Desde el desarrollo de los polímeros conductores a partir de los años 90. Con el objeto de optimizar sus propiedades de separación y generación de carga,<sup>1,2</sup>, así como de facilitar su procesado,<sup>3</sup> se han llevado a cabo diferentes estrategias de autoensamblado, mediante las cuales los polímeros conjugados adquieren la forma de nanofibras o nanopartículas esféricas.<sup>4-8</sup> Esto permite la obtención de nanopartículas en fase líquida, lo cual facilita el empleo de técnicas medioambientalmente sostenibles para la fabricación de dispositivos.

Por otro lado, los procesos de autoensamblado facilitan nuevas vías de combinar P3HT<sub>NP5</sub> con diferentes tipos de materiales funcionales y diseñar híbridos de materiales a la nanoescala, como nanopartículas Dador-Aceptor de tipo *Core-Shell* de P3HT-PCBM y P3HT-CdSe<sup>9,10</sup> o complejos de transferencia de carga de P3HT<sub>NP5</sub> con diferentes dicalcogenuros de metales de transición, como P3HT<sub>NP5</sub>-MoS<sub>2</sub> and P3HT<sub>NP5</sub>-WS<sub>2</sub>.<sup>11</sup>

Un material que ha sido empleado recientemente para su combinación con P3HT en este tipo de procesos ha sido el óxido de grafeno (GO). Usado en combinación con el P3HT durante los procesos de formación de nanopartículas por el método de reprecipitación, es capaz de establecer interacciones con el polímero y favorece la formación de cadenas de P3HT con una conformación más plana.<sup>12</sup> Mientras que los procesos de reprecipitación en presencia de láminas de GO se han estudiado con éxito, la influencia del GO en procesos de miniemulsión, que requieren de la presencia de surfactantes para llevarse a cabo, todavía es un campo inexplorado. En este capítulo hemos empleado por primera vez procesos de miniemulsión donde el GO, debido a su carácter anfílico, funciona como surfactante en la fase acuosa y permite la formación de híbridos nanoestructurados.

El proceso de síntesis que se ha desarrollado, ha sido optimizado para conseguir las dispersiones con la máxima concentración posible con el objetivo de ser aplicable en dispositivos de película fina mediante técnicas de depositado de *spray-coating*. Este método conlleva el establecimiento de una serie de nuevas interacciones entre el P3HT y el GO que han sido estudiadas y descritas en profundidad mediante diferentes técnicas de caracterización. Además, hemos abordado el estudio de las propiedades del material como película fina con el objetivo de evaluar su potencial de ser un material utilizable en dispositivos electrónicos.

## 2.3 Experimental

### *Síntesis de óxido de grafeno.*

El óxido de grafito se preparó usando el método de Hummers modificado.<sup>13,14</sup> En este caso, 5 g de copos de grafito se mezclaron con 170 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 3,75 g de NaNO<sub>3</sub>, refrigerado en un baño de hielo. Después de agitar 30 min, 25 g de KMnO<sub>4</sub> se añadieron lentamente. La reacción se mantuvo a 0°C durante 30 min. Después se retiró el baño de hielo y la mezcla se calentó a 35-40°C y se mantuvo a esa temperatura con agitación toda la noche. La reacción se detuvo añadiendo lentamente 250 mL de agua desionizada y después 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). La dispersión resultante se filtró y el material en polvo obtenido se lavó repetidamente con 400 mL de HCl diluido en agua (1:10 v/v) para eliminar restos de iones metálicos. Posteriormente se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el óxido de grafito obtenido se secó a temperatura ambiente. El óxido de grafeno se obtuvo por sonicación en baño (45 kHz) de una dispersión acuosa de óxido de grafito (1 mg/mL) durante 30 minutos, obteniéndose una dispersión de color marrón. Con el objeto de obtener láminas de GO de dimensiones más pequeñas, las dispersiones de GO de 1 mg/mL se sonicaron a 3 diferentes tiempos (1 h, 2 h y 4 h) mediante punta de ultrasonidos a 400 W, 24 kHz.

### *Síntesis del híbrido*

Para la síntesis del híbrido P3HT<sub>NPS</sub>-GO, P3HT se disolvió en CHCl<sub>3</sub> (1mg/mL) y se agitó durante 20 min. A continuación, 1 mL de esta disolución se transfirió a 10 mL de una de las dispersiones acuosas de GO (0,1 mg/mL) anteriormente obtenidas tras sonicar con punta. La mezcla se sonicó en punta (400 W, 24 kHz) durante 2 min hasta que se transformó en una emulsión marrón. Esta emulsión se calentó a 65°C con agitación vigorosa para eliminar el cloroformo mediante evaporación, momento en que la dispersión cambió de color marrón a morado. Finalmente, se filtró la dispersión resultante para eliminar los restos de polímero no dispersados. Esta metodología se aplicó para las 3 dispersiones de GO obtenidas tras sonicar a 3 tiempos de punta (1 h, 2 h y 4 h)

### *Cálculo de la constante de acoplamiento de los agregados*

El cálculo de la constante de acoplamiento se realiza de acuerdo con lo discutido en la introducción. Las ratios obtenidas entre las absorbancias correspondientes a las transiciones  $A_{0-0}$  y  $A_{0-1}$  sirvieron para calcular las constantes de acoplamiento Coulómbico  $J_0$  entre las cadenas de polímero según la **Ecuación 1**

$$\frac{IA_{0-0}}{IA_{0-1}} = \frac{(1-0.24W/E_p)^2}{(1+0.073W/E_p)^2} \quad (1)$$

Donde  $E_p$  se corresponde con la vibración intramolecular C=C con un valor promedio de 0,18 eV, que domina el acoplamiento a la transición electrónica. Con los valores obtenidos de los espectros de absorción de los dos compuestos, puede calcularse el valor de  $W$ , que hace referencia al valor de energía de excitón formado entre los agregados. El valor de la constante de acoplamiento entre las cadenas de polímero corresponde a  $W=4J_0$ .

### Técnicas de caracterización

*Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) (en inglés, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy):* Las dispersiones originales del híbrido de P3HT<sub>NP5</sub>-GO se diluyeron 1:100 y se depositaron por *drop-casting* sobre rejillas de TEM de *lacey carbon*. La caracterización por TEM y EDS se realizó en un equipo de sonda corregida Thermo Fisher Titan-Low-Base60-300 operando a 300 kV (equipado con una sonda-Cs correctora (CESCOR de CEOS GmbH)). Los datos de EDS se registraron en un espectrómetro Oxford Instruments Ultim Max TLE 100.

*Microscopía electrónica de barrido (SEM):* Las dispersiones de GO se depositaron diluidas 1:100 sobre sustratos de cobre y se analizaron en un equipo SEM Hitachi S-3400 N de presión variable con analizador EDS Röntec XFlash de Si(Li). El análisis de los tamaños de las láminas se realizó mediante la aplicación del software de imagen *ImageJ* para realizar el conteo y tamaño de cada partícula, así como el tamaño medio de las mismas.

*Espectroscopía de Absorción UV-vis:* Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC usando cubetas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. La

concentración de las dispersiones acuosas se ajustó para adquirir valores de absorbancia de 0,3 a 510 nm.

*Espectros de fotoluminiscencia (PL) de emisión:* se registraron en un Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P usando una longitud de excitación de 510 nm y empleando las dispersiones usadas en la espectroscopía UV-vis usando cubetas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Las medidas de PL se obtuvieron usando las mismas dispersiones usadas en UV-vis con un valor de absorbancia de 0,3 a 510 nm.

*Espectroscopía Raman:* Para los análisis de espectroscopía Raman, las dispersiones de P3HT<sub>NPs</sub>, P3HT<sub>NPs</sub>-GO y GO se depositaron sobre sustratos de vidrio por *spray-coating* y se midieron utilizando un láser de 532 nm de longitud de onda en un equipo Horiba Jobin-Yvon HRLAB HR 800 UV.

*AFM (microscopía de fuerzas atómicas) /KPFM (Microscopía de Fuerza de Sonda Kelvin):* Las muestras se prepararon por *drop-casting (depositado por goteo)* de disoluciones ultradiluidas (1:100 con respecto a las originales) de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO sobre sustratos de silicio altamente p-dopados (1-10  $\Omega \cdot \text{cm}$ , Siltronix) Antes de la deposición, la superficie se limpió con etanol para eliminar los contaminantes orgánicos y se lavó con agua desionizada. Posteriormente, la superficie se expuso a una atmósfera de ozono para hacer el sustrato más hidrofílico. Después de la deposición, las muestras se lavaron nuevamente con agua destilada y se calentó suavemente (entre 40 y 50 °C) durante unos 30 min para evaporar el agua adsorbida. Las medidas se realizaron con puntas recubiertas de platino (OMCL-AC240TM-R3, k=2 N/m) montadas en un sistema Nanotec SFM con un lazo de seguimiento de en condiciones ambiente (Humedad = 45 %, T = 25 °C). La topografía de las imágenes se obtuvo mediante la modulación de la amplitud del modo dinámico de no contacto (AM-DSFM) con una amplitud de oscilación de 10 nm y una distancia entre la punta y la muestra de entre 7nm y 10nm. Las imágenes de KPFM se obtuvieron en el modo de frecuencia modulada (FM-KPFM) con  $V_{AC} = 500$  mV y una frecuencia  $\nu_{AC} = 7$  kHz. El sustrato de silicio, medido con la punta de platino, tiene un potencial superficial de +600 mV. Todos los potenciales de superficie discutidos en este caso se referencian al del obtenido para el sustrato de silicio, que sirve como referencia interna en este trabajo.

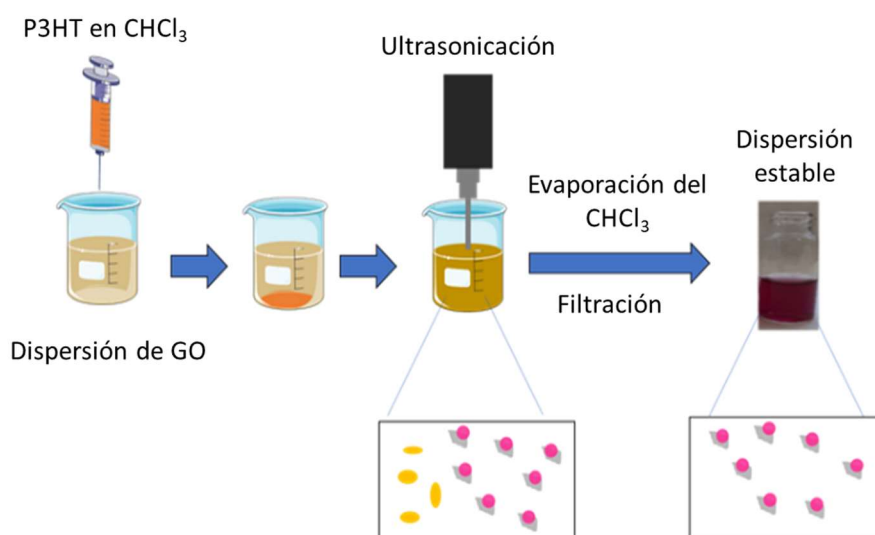
*Medidas de electroquímica:* se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N. Los estudios de voltametría cíclica (CV) se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una celda de tres electrodos, usando 0,1 M de NaClO<sub>4</sub> en acetonitrilo seco como electrolito. Las muestras se esprayaron sobre soportes de FTO y fueron usados como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron de Ag/AgCl (calibrado a 0,19 V vs NHE) y de carbono vítreo, respectivamente. Los experimentos de espectroscopía de impedancia (EIS) se llevaron a cabo sobre las mismas muestras, en el rango de frecuencias comprendido entre 0,1-10<sup>6</sup> Hz.

Para las medidas de electrocromismo, se usaron las dispersiones de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO para obtener varias películas de diferente grosor en cada caso. Los grosores se midieron en un perfilómetro Dektak 50. Las películas se depositaron por *spray-coating* empleando un aerógrafo Iwata Eclipse HP-BC con nitrógeno como gas portador (~0,8bar) sobre soportes de ITO (8-12 Ω/sq., 7 mm x 50 mm x 0,7 mm, Delta Technologies Ltd.) calentados a 120 °C.

Las medidas de espectroelectroquímica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos usando como electrolito 0,1 M de LiClO<sub>4</sub>, Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia, calibrado a 0,19 V vs NHE. El potenciostato utilizado fue un BioLogic SP-50 y el espectrofotómetro un Varian Cary 50. Las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo en un rango de voltajes entre -0,4 y 1,1 V y la velocidad de barrido empleada fueron 50 mV/s. Los valores de densidad de carga de las películas se obtuvieron mediante la integración de las curvas de voltametría cíclica. Los espectros de absorción se obtuvieron tanto para los estados neutro como para el oxidado y los valores de transmitancia a 510 nm se extrajeron de esos espectros.

## 2.4 Resultados y Discusión

El método de síntesis del nuevo híbrido se desarrolló como alternativa a los métodos anteriores empleados en el grupo<sup>12</sup>. El proceso empleado en este caso está detallado en la sección experimental y se representa en la **Figura 1**. Los métodos de miniemulsión requieren típicamente del uso de estabilizantes de las dispersiones para poder mantener éstas estables, tal y como se ha explicado en la introducción. En este caso, el GO se propuso a la vez como un agente estabilizante de las dispersiones y como un elemento funcional dentro del híbrido que modificase sus propiedades optoelectrónicas.



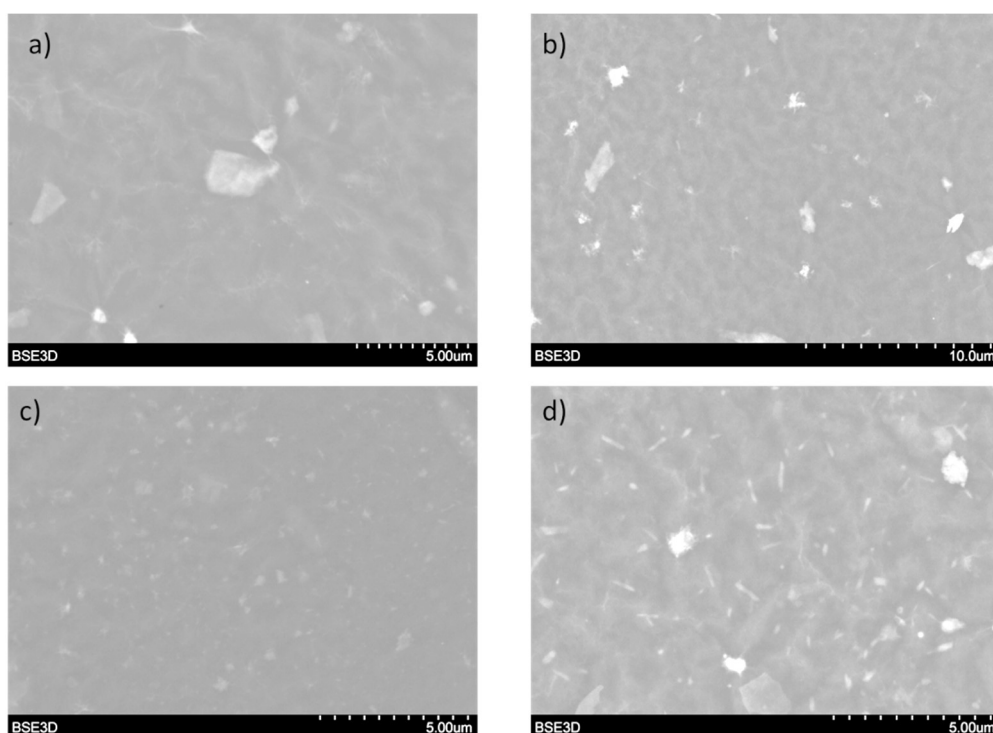
**Figura 1.** Esquema gráfico de la preparación de las dispersiones de P3HT<sub>Nps</sub>-GO.

Durante la síntesis del híbrido, el principal reto que hubo que solventar fue la precipitación excesiva del polímero en la dispersión inicial, haciendo que la concentración final fuese insuficiente para su posterior procesado en forma de película funcional. Esta situación hacía pensar que, o bien el GO no era capaz de dispersar adecuadamente el polímero, o las partículas resultantes de la interacción eran demasiado pesadas o electrónicamente inestables como para permanecer en dispersión. Con el fin de mejorar la estabilidad de las dispersiones, se decidió reducir el tamaño de las láminas de GO, lo que permitiría la formación de híbridos más pequeños capaces de mantenerse en dispersión en vez de precipitar. Para lograrlo, las dispersiones

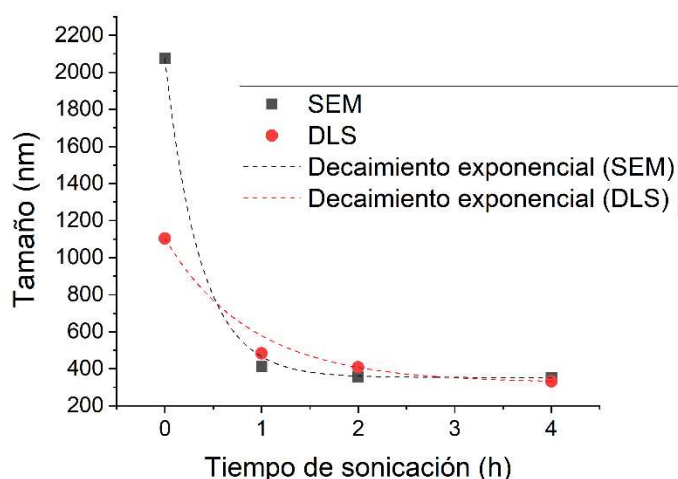
de GO a una concentración de 1 mg/mL se sometieron a sonicación a tres tiempos diferentes (1 h, 2 h y 4 h), según se detalla en la sección experimental.

El tamaño de las láminas de GO obtenidas a diferentes tiempos de sonicación se midió mediante microscopía SEM sobre las dispersiones depositadas por medio de *drop-casting* y las imágenes se muestran en la **Figura 2**. Aquí se observan láminas de GO con tamaño del orden de los 2  $\mu\text{m}$  para las láminas de GO sin sonicar (**Figura 2a**), mientras que en el resto de imágenes las láminas de GO poseen tamaños significativamente más pequeños, del orden de los cientos de nanómetros (**Figuras 2b, 2c y 2d**).

También se realizaron medidas de dispersión de luz dinámica (DLS) de las dispersiones preparadas. Los datos obtenidos de estas medidas, así como la comparativa con los obtenidos del análisis de las imágenes de SEM se muestran en la **Figura 3**.



**Figura 2.** Imágenes de microscopía SEM de GO sonicado (a) 0h, (b) 1h, (c) 2h y (d) 4h.

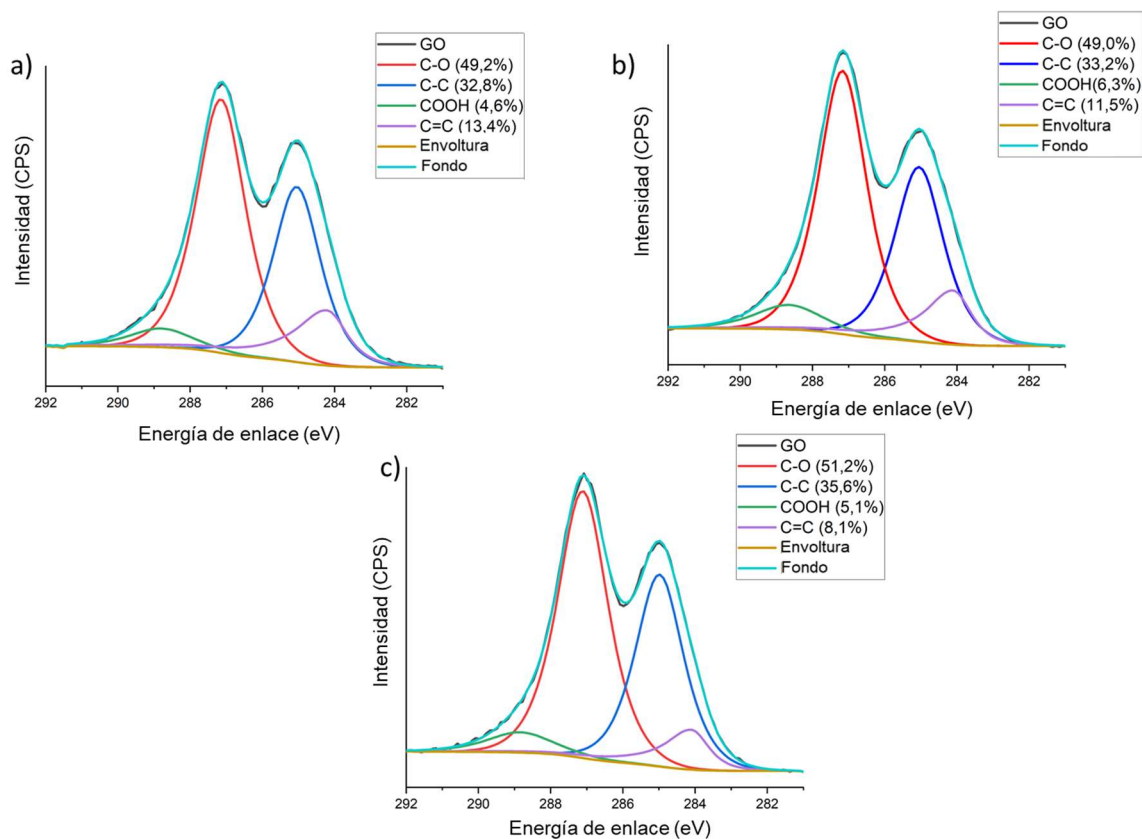


**Figura 3.** Tamaño de lámina de GO medido por DLS y microscopía SEM según el tiempo de sonicación.

Mediante ambas técnicas empleadas se observa con claridad la reducción de tamaño de lámina de GO con el tiempo de sonicación. La diferencia obtenida, sobre todo para los datos del GO no sonicado, puede explicarse por la limitación inherente a la técnica del DLS, que mide el radio hidrodinámico de las partículas, considerándolas como esferas. Al realizar esta aproximación sobre una partícula de 2D se comete un error que se ve acentuado en los tamaños de partícula más grandes. Así pues, aunque los datos obtenidos por DLS no puedan ser utilizados de manera absoluta, sí que sirven para establecer una comparación relativa entre las muestras.

Por otro lado, se llevaron a cabo estudios de XPS, como se muestra en la **Figura 4**, sobre los materiales de GO con diferentes tamaños para verificar que la disminución de tamaño no afectaba de manera sustancial a la composición o al grado de oxidación del material. La región C1s del GO muestra dos picos anchos y solapados centrados a 287,5 y 285 eV, correspondiendo a enlaces de carbono con oxígeno y de carbono con carbono, respectivamente. La mayor intensidad del primer pico indica la fuerte oxidación del material de GO. El orbital C1s se deconvolucionó en 4 componentes localizados a energías de enlace de 289 eV (enlaces COOH), 287,5 eV (enlaces C-O, C=O), 285 eV (enlaces C-C  $sp^3$ ), 284,3 eV (enlaces C=C  $sp^2$ ). Comparando los porcentajes de cada tipo de enlace obtenidos para cada muestra, se observa que las composiciones son similares para todos los tamaños de lámina y las diferencias entre muestras son debidas probablemente a desviaciones estadísticas dentro de la técnica. Las diferencias entre las

contribuciones son pequeñas y no siguen una progresión sistemática con el tiempo de sonicación, lo que refuerza la hipótesis de que la modificación de la capacidad de dispersión de las láminas de GO se debe principalmente al tamaño de las mismas y no a su composición química.



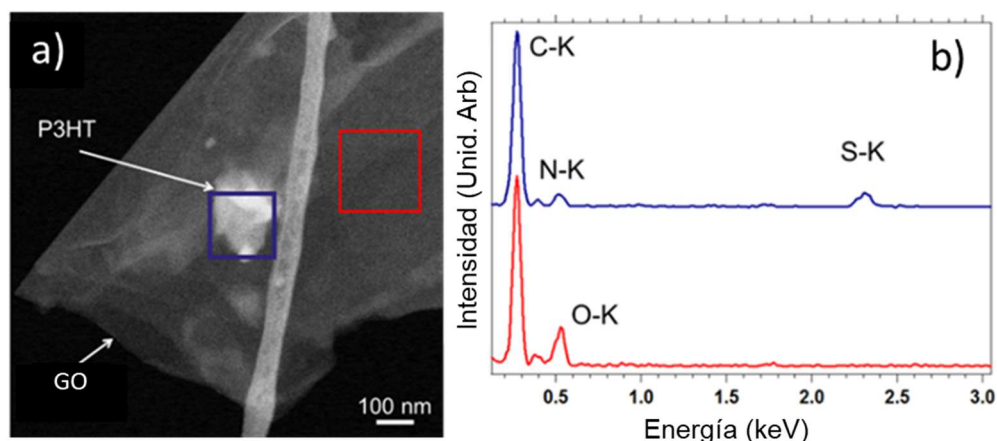
**Figura 4.** XPS (C 1s) para muestras de GO a) sin sonicar, b) sonicadas 1h y c) sonicadas 4h. En la leyenda se muestra los porcentajes en composición de grupos funcionales.

Tras obtener GO con láminas de diferentes tamaños, se llevó a cabo la síntesis de los materiales híbridos GO-P3HT<sub>NP</sub> con cada una de ellas, obteniéndose dispersiones con diferentes intensidades de coloración (**Figura 5**), sugiriendo, las coloraciones más intensas, contenidos mayores del polímero en la dispersión. Estos resultados evidencian que el tamaño de las láminas de GO tiene un marcado efecto en la cantidad de polímero que permanece en la dispersión después de la evaporación del disolvente y el subsiguiente filtrado, siendo más favorable el uso de láminas de GO de tamaño reducido para la estabilización del polímero. En consecuencia, se decidió continuar el estudio utilizando las láminas de GO sonicadas durante 4 h como agente dispersante.



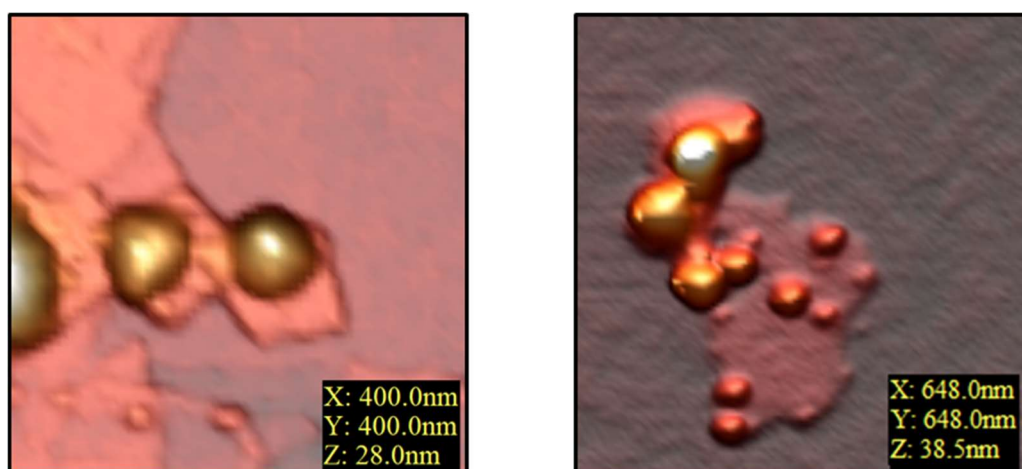
**Figura 5.** Estabilidad de las dispersiones en función del tamaño de partícula de GO. De izquierda a derecha, P3HT con GO sonicado 4 h, 2 h, 1 h y sin sonicar.

La caracterización morfológica de los híbridos se realizó mediante microscopía electrónica HAADF-STEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido en Modo de Campo Oscuro de Alto Ángulo) y estudios de EDX STEM sobre depósitos obtenidos a partir de dispersiones muy diluidas del híbrido en rejillas de TEM. En la **Figura 6a**, se observa una nanopartícula brillante adherida a la superficie de una lámina de GO de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Dado que la intensidad de las imágenes HAADF es proporcional a la densidad del material y al número atómico de los elementos presentes en la región analizada,<sup>15,16</sup> es razonable asumir que la estructura observada en las láminas de GO corresponde a una nanopartícula de P3HT<sub>NP</sub>. Efectivamente, el análisis de EDX, **Figura 6b**, de cada una de las dos zonas señaladas en la imagen de TEM muestra claramente la presencia de azufre en la zona en la que está localizada la nanopartícula, azufre que está ausente en la región señalada de GO. Estas observaciones confirman que se ha formado el híbrido P3HT<sub>NP</sub>-GO y que éste está formado por P3HT<sub>NP</sub> distribuidas por la superficie del GO.

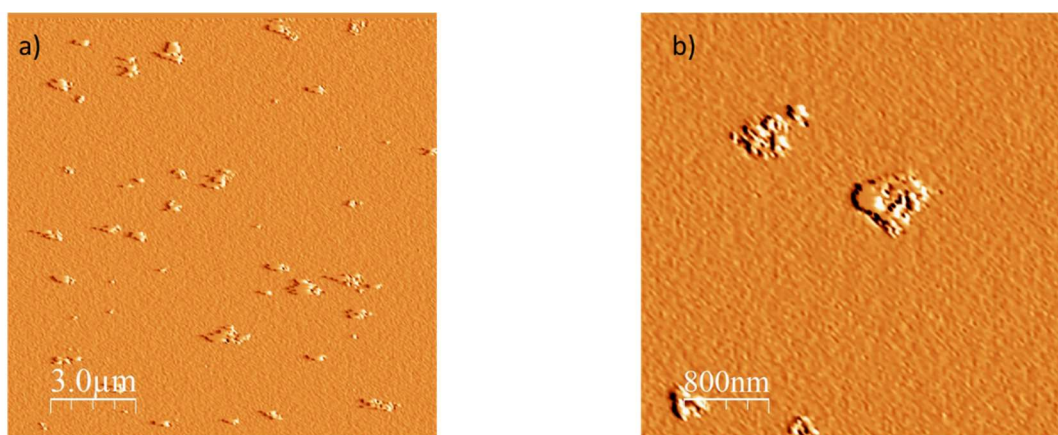


**Figura 6.** (a) Imagen de microscopía HAADF-STEM de una nanoestructura del híbrido P3HT<sub>NP</sub>-GO. (b) espectro EDX STEM de una región relacionada con P3HT<sub>NP</sub> localizada sobre GO (área azul) y una zona de la misma lámina de GO sin P3HT (área roja).

Estos resultados se confirmaron mediante medidas de AFM del híbrido resultante (**Figura 7**), en donde se observa la existencia de pequeñas partículas de P3HT localizadas sobre las láminas de GO, del mismo modo que ocurría en la imagen de TEM. Además, las medidas de AFM realizadas a mayor resolución (**Figura 8**) revelan que las partículas tienen tamaños que oscilan entre 200 nm y 1 micra, tamaños considerablemente mayores que los de las nanopartículas de polímero original (aproximadamente 60nm). Con lo cual, las partículas que se observan son de híbrido, y el polímero no unido al GO no permanece en la dispersión y precipita, probando la buena eficacia del GO para facilitar la dispersión del polímero.



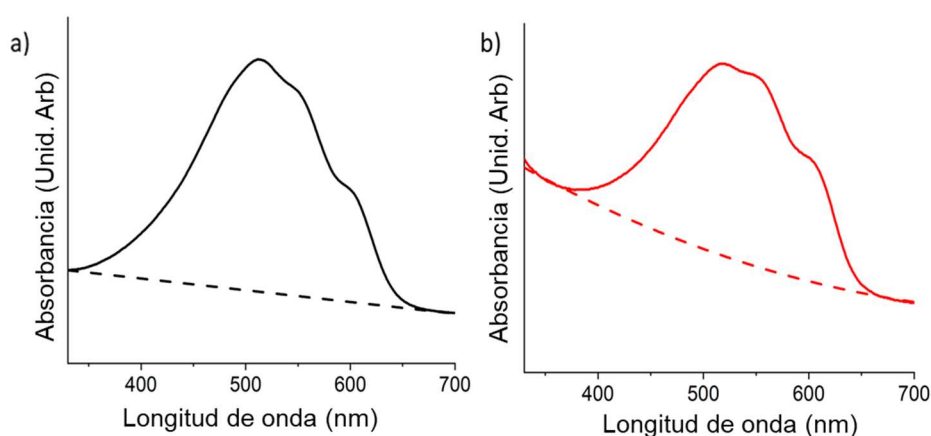
**Figura 7.** Imágenes de AFM de nanoestructuras aisladas del híbrido.



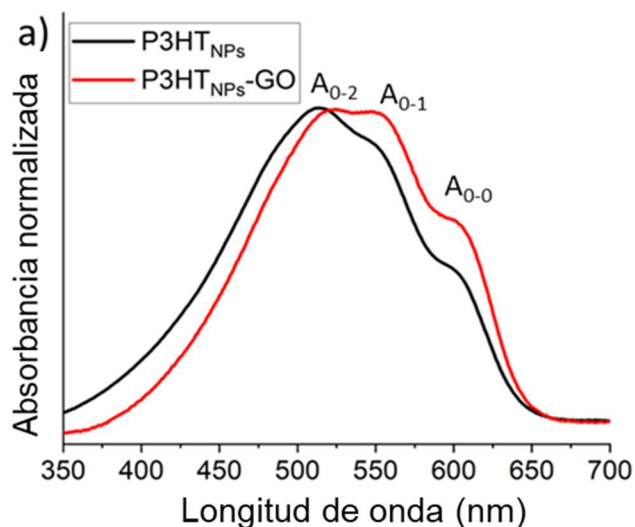
**Figura 8.** Imágenes de AFM del depósito del híbrido a mayor escala (a) 15x15  $\mu\text{m}$  y (b) 4x4  $\mu\text{m}$ .

Para analizar las propiedades ópticas de los híbridos, se realizaron medidas de espectroscopía de absorción UV-vis y fluorescencia de las dispersiones obtenidas.

Los espectros UV-vis de P3HT<sub>NP5</sub> and P3HT<sub>NP5</sub>-GO (**Figura 9**) muestran una banda de absorción ancha entre 350 y 700 nm correspondiente a una transición  $\pi$ - $\pi^*$ . Esta banda, además, exhibe tres picos bien definidos a 520, 560 y 620 nm, que corresponden a las transiciones vibrónicas fundamentales  $A_{0-2}$ ,  $A_{0-1}$  y  $A_{0-0}$ , indicativas de la presencia de acoplamiento de excitones entre las cadenas de polímero, tal como se ha descrito en la introducción. Además, se observa un efecto significativo de la dispersión de la luz por las nanopartículas presentes en la disolución, especialmente en el espectro del híbrido, lo que hace necesaria una corrección de la línea base (línea punteada en el espectro) para poder comparar cuantitativamente los espectros entre sí. Este espectro corregido se presenta en la **Figura 10**.



**Figura 9.** Espectros de absorción UV-vis (línea continua) y corrección de línea base (línea de puntos) para las dispersiones de (a) P3HT<sub>NP5</sub> y (b) P3HT<sub>NP5</sub>-GO.



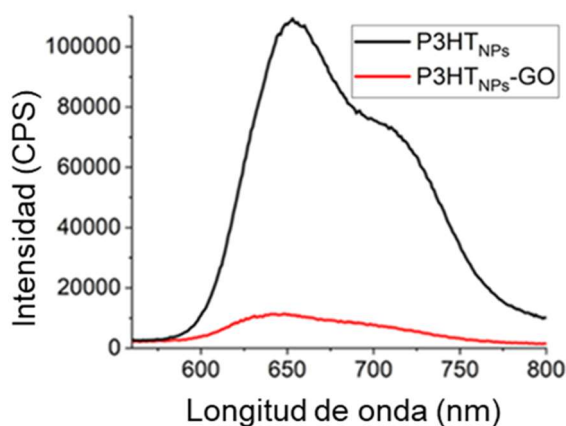
**Figura 10.** (a) Espectro de absorción UV-vis corregido y normalizado de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO.

La relación de intensidad entre las transiciones  $A_{0-0}$  y  $A_{0-1}$ , determinada a partir de estos espectros normalizados, siguiendo el procedimiento indicado en la sección experimental, proporciona información importante sobre el ordenamiento interno de las cadenas de polímero (**Tabla 1**). El valor de 0,55 para el caso de P3HT<sub>NPs</sub> sugiere una estructura de cadena polimérica típica con la formación de agregados H, donde las cadenas de P3HT adquieren una orientación cara a cara, mostrando interacciones entre cadenas. Esta relación aumenta a 0,65 para el caso de P3HT<sub>NPs</sub>-GO. Aunque este valor aún indica la presencia de agregados H, su mejora, paralela a la disminución en la constante de acoplamiento excitónico de 40 a 30 meV (**Tabla 1**), sugiere que existe una disminución en el orden de apilamiento intercadena y/o un aumento en las interacciones intracadena, lo que indica que hay un mayor grado de planaridad del esqueleto de la cadena polimérica. Esto probablemente es inducido por la presencia de GO y proporciona una primera indicación del establecimiento de interacciones estrechas entre P3HT<sub>NPs</sub> y GO en el nanohíbrido, lo que influye en la estructura electrónica de P3HT<sub>NPs</sub>.

**Tabla 1.** Relación de la intensidad de los picos  $IA_{0-0} / IA_{0-1}$  y valor de la constante de acoplamiento calculada para cada compuesto.

	$IA_{0-0} / IA_{0-1}$	$J_0$ (meV)
<b>P3HT<sub>NP5</sub></b>	~ 0,55	~ 40
<b>P3HT<sub>NP5</sub>-GO</b>	~ 0,65	~ 30

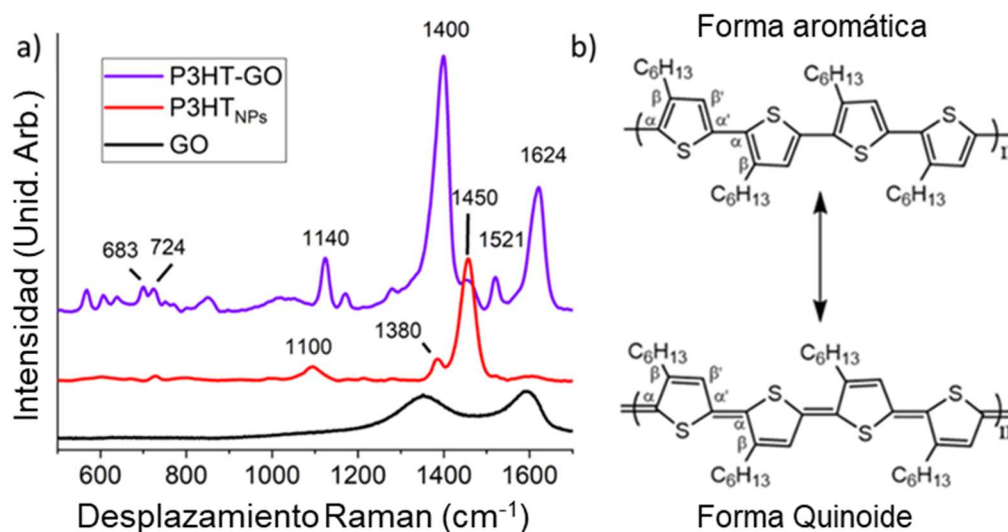
En la **Figura 11**, los espectros de emisión de fotoluminiscencia de P3HT<sub>NP5</sub> y del híbrido P3HT<sub>NP5</sub>-GO se caracterizan por dos picos intensos a 650 y 710 nm. La diferencia más notable entre estos materiales es la intensidad alcanzada por la emisión del híbrido P3HT-GO, que es un 90% menor que la observada para P3HT<sub>NP5</sub>. Este efecto tan significativo de desactivación de la fluorescencia se asocia generalmente a la existencia de transferencia de carga entre las cadenas de polímero y la nanoestructura de carbono correspondiente<sup>17</sup>. Por lo tanto, ambas espectroscopias, UV-vis y PL, claramente indican la existencia de una fuerte interacción entre la lámina de GO y las nanopartículas de polímero dentro del híbrido.



**Figura 11.** Espectro de emisión de fotoluminiscencia de P3HT<sub>NP5</sub> y P3HT<sub>NP5</sub>-GO

Una vez caracterizada la morfología del híbrido y demostrado mediante las medidas de absorción y fluorescencia que existe una fuerte interacción entre el P3HT y el GO, se procedió a estudiar los espectros de Raman realizados sobre películas de GO, P3HT-GO y P3HT<sub>NP5</sub> depositados sobre vidrio. Mediante estos experimentos, el objetivo es obtener datos acerca de las vibraciones existentes en las cadenas poliméricas y poder inferir la conformación estructural que adquiere la cadena de polímero en las

nanopartículas adheridas a las láminas de GO en el híbrido. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 12**.

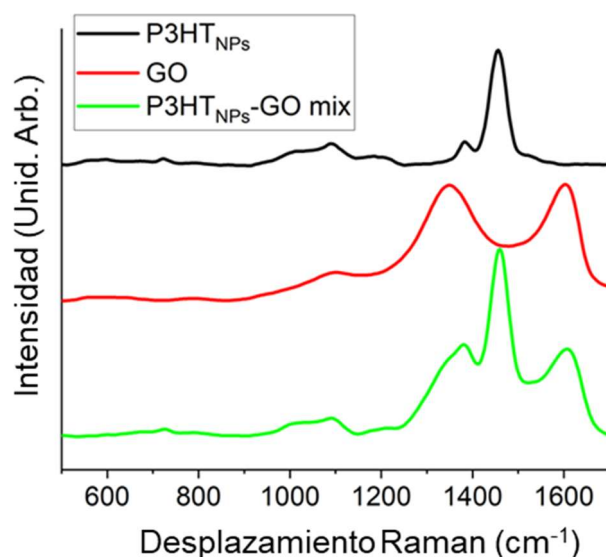


**Figura 12.** (a) Espectro de Raman de las películas de GO, P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO. (b) Formas aromática y quinoide del P3HT

El espectro Raman del GO (**Figura 12a**) muestra dos picos anchos atribuidos a las bandas D y G que aparecen a 1350 cm<sup>-1</sup> y 1550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>18</sup> En el caso de P3HT<sub>NPs</sub>, el espectro muestra una distribución típica de un Raman de P3HT,<sup>19,20</sup> con un pico principal en 1450 cm<sup>-1</sup> asignado a la vibración de alargamiento del enlace C<sub>α</sub>=C<sub>β</sub> en el anillo de tiofeno, un pico más pequeño a 1380 cm<sup>-1</sup> correspondiente con el modo de alargamiento del enlace C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub> y un pico ancho a 1100 cm<sup>-1</sup> asociado con el modo de vibración C-H.<sup>20</sup> En contraste con estos espectros más simples y conocidos, el espectro Raman del híbrido P3HT<sub>NPs</sub>-GO presenta un número mayor de vibraciones que surgen de las interacciones entre el polímero y las láminas de GO. En las zonas de bajas frecuencias (<1200 cm<sup>-1</sup>), se observan pequeños picos, como los localizados a 724 cm<sup>-1</sup> y 683 cm<sup>-1</sup>, que están relacionados con la deformación C<sub>α</sub>-S-C<sub>α'</sub> o los picos alrededor de 600 cm<sup>-1</sup> que se atribuyen a deformaciones del anillo de P3HT. Asimismo, el pico localizado a 1100 cm<sup>-1</sup> se ha desplazado a 1140 cm<sup>-1</sup>. Además, aparece un nuevo pico a 1280 cm<sup>-1</sup> que se corresponde con la vibración simétrica C<sub>α</sub>=C<sub>α</sub>.<sup>21</sup> Esto sugiere una redistribución importante de los modos de vibración C=C y C-C, indicativo de la existencia de distorsiones quinoideas pronunciadas. Además, en la zona de altas frecuencias, destaca la presencia de dos nuevos picos intensos, los picos localizados a

1521  $\text{cm}^{-1}$  y 1624  $\text{cm}^{-1}$ , que normalmente no son visibles en las cadenas de P3HT y que pueden ser asignados a la vibración de elongación del enlace  $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$  y a la vibración de la estructura quinoide, respectivamente. Además, las señales típicamente asociadas con el P3HT están también presentes, aunque sus intensidades y posiciones están modificadas. En este sentido, la intensidad del pico generalmente dominante a 1450  $\text{cm}^{-1}$  característico de  $\text{P3HT}_{\text{NPs}}$  disminuye apreciablemente. Asimismo, el pequeño pico a 1380  $\text{cm}^{-1}$  ahora se ha desplazado a 1400  $\text{cm}^{-1}$  y su intensidad ha aumentado notablemente. Estos resultados se corresponden con estudios teóricos llevados a cabo sobre diferentes oligómeros de sextiofeno llevados a cabo por Mansour *et al.*<sup>22</sup> En su trabajo, los datos calculados para la vibración asociada al enlace  $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$  también exhiben un desplazamiento hacia menores energías y una disminución de la intensidad del pico relacionado. Estos resultados se explican por una mayor contribución de la forma quinoide a la estructura del polímero, y por tanto de mayor planaridad, coincidiendo con los resultados de nuestro material híbrido  $\text{P3HT}_{\text{NPs}}\text{-GO}$ .

Para confirmar que todos estos picos observados en Raman corresponden a una interacción entre el P3HT y el GO producida durante la síntesis, se realizaron medidas adicionales de espectroscopia Raman sobre películas de  $\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ , GO y una mezcla de las dos disoluciones en una concentración de 0,1 mg/mL mezcladas en proporción 1:1. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio y los resultados se presentan en la **Figura 13**.

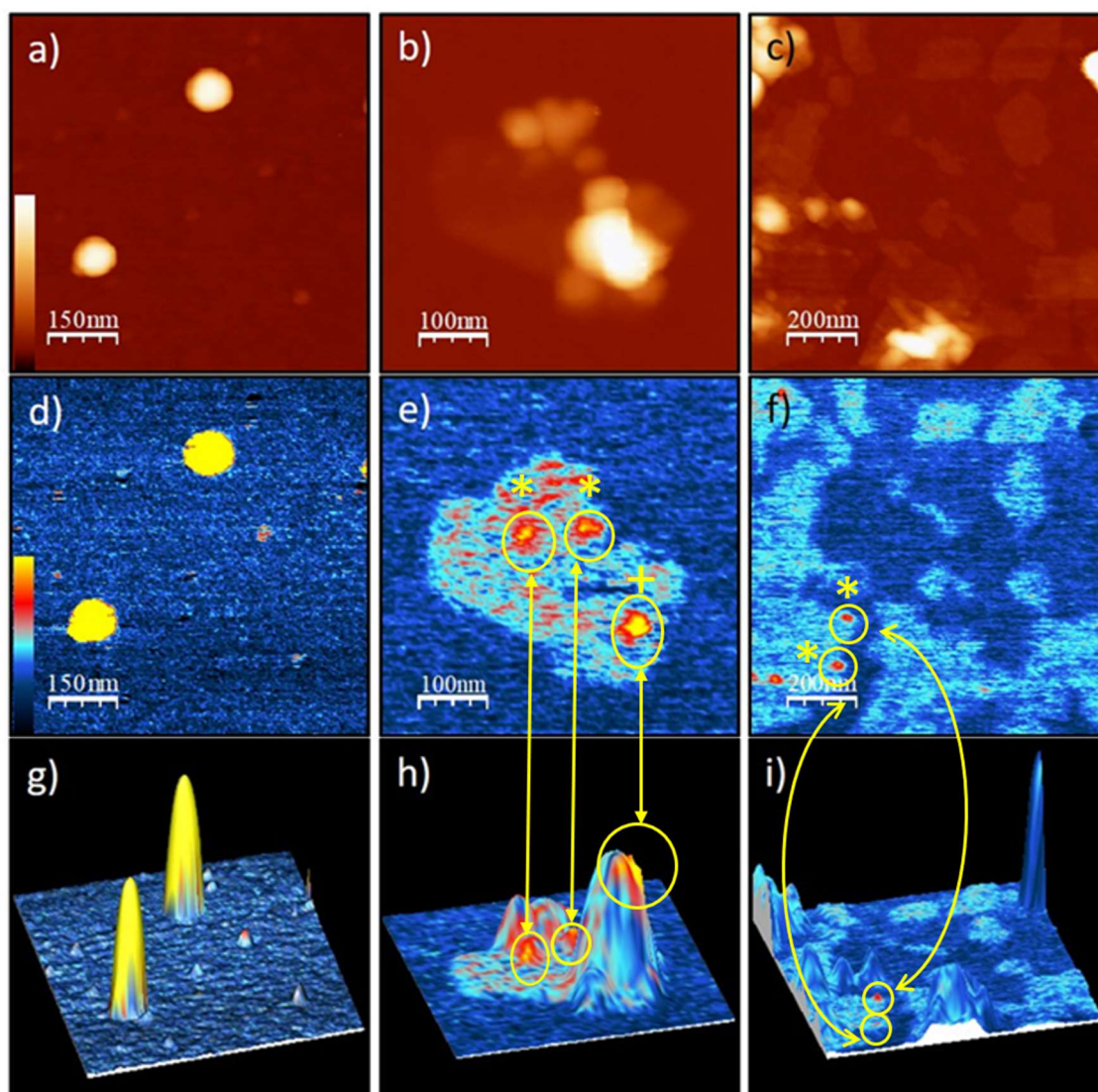


**Figura 13.** Espectro Raman de  $\text{P3HT}_{\text{NPs}}$ , GO y  $\text{P3HT}_{\text{NPs}}\text{-GO}$  medidos a una longitud de excitación de 532 nm.

La película de la mezcla P3HT<sub>NP5</sub>-GO muestra un espectro que es una superposición de los espectros característicos de Raman de GO (Bandas D y G a 1350 cm<sup>-1</sup> y 1550 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) y P3HT<sub>NP5</sub> ( $C_{\alpha} = C_{\beta}$  and  $C_{\beta} - C_{\beta'}$  a 1450 cm<sup>-1</sup> y 1380 cm<sup>-1</sup>, respectivamente). No se observan cambios en las posiciones de los picos, lo cual implica la ausencia de interacciones entre P3HT<sub>NP5</sub> y el GO en la mezcla. Esto, en contraste con las muestras preparadas por miniemulsión, confirman las interacciones fuertes encontradas entre las nanopartículas de P3HT<sub>NP5</sub> y GO en el material nanohíbrido.

Por lo tanto, las diferencias en los espectros Raman del híbrido P3HT<sub>NP5</sub>-GO y de las P3HT<sub>NP5</sub> apuntan hacia una deformación importante de las cadenas de P3HT. La clara aparición de los picos asociados a la estructura quinoide y la activación de modos vibracionales, que generalmente no se observan, excepto en condiciones de alto dopaje y *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS),<sup>20,21</sup> revelan que la interacción entre las P3HT<sub>NP5</sub> y el GO está modificando la estructura de enlace de las cadenas poliméricas de una conformación aromática a una quinoide.

Para entender mejor los efectos electrónicos causados por la deformación estructural observada en las cadenas poliméricas del material híbrido, se han ampliado los estudios de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y se ha empleado la Microscopía de Fuerzas de Kelvin (KPFM) para analizar la morfología y el potencial superficial (SP) de los nanohíbridos de P3HT<sub>NP5</sub>-GO, respectivamente. Esto permite establecer una relación entre la estructura y la localización de las cargas a escala nanométrica y permite entender mejor el comportamiento electrónico de nuestro material híbrido. Las muestras fueron preparadas a partir de dispersiones ultradiluidas y depositadas por *drop-casting* sobre sustratos de silicio de tipo p para poder analizar los objetos a la nanoescala como unidades aisladas. En la **Figura 14** se observan imágenes de nanopartículas de P3HT aisladas (columna de la izquierda), así como material híbrido P3HT<sub>NP5</sub>-GO en la columna central y P3HT<sub>NP5</sub>-GO mezclado con láminas de GO puro en la columna de la derecha.



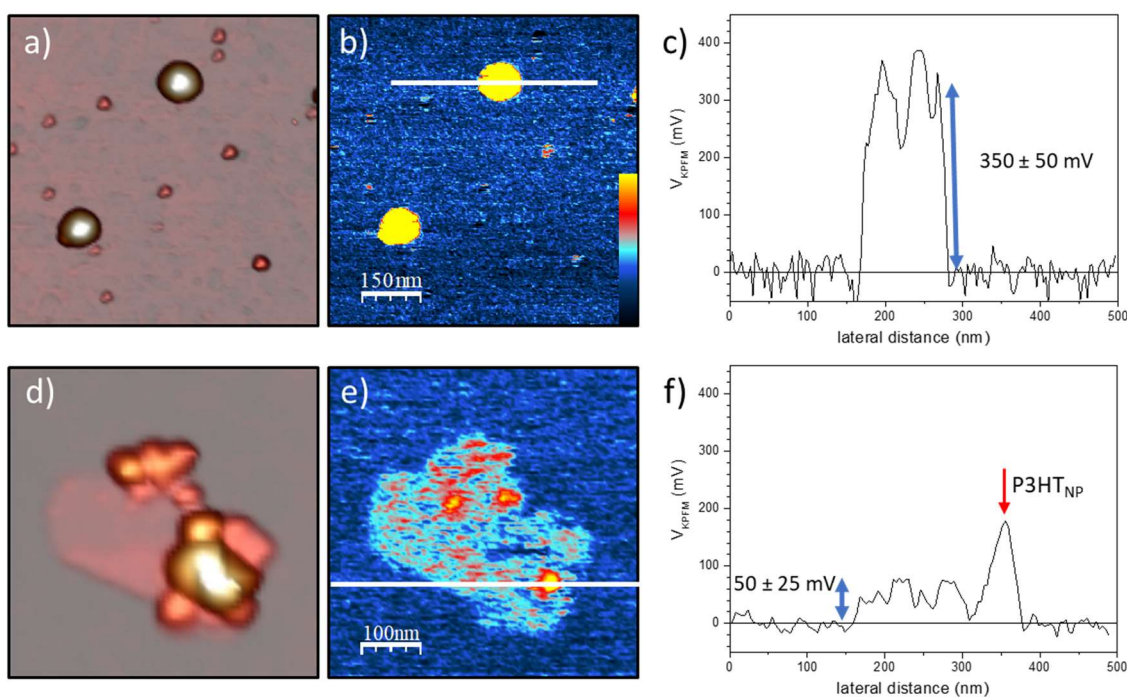
**Figura 14.** Imágenes (a)-(c) de topografía en AFM: escala  $z = 50$  nm. Imágenes (d)-(f) Imágenes de KPFM (rango  $z = -50$  (negro) a 200 mV (amarillo) con respecto al sustrato de silicio) de P3HT<sub>NPs</sub> (columna izquierda), nanohíbridos P3HT<sub>NPs</sub>-GO (columna central) y nanohíbridos P3HT<sub>NPs</sub>-GO junto con láminas de GO puro (columna derecha) depositados sobre un sustrato de silicio. Las imágenes (g)-(i) combinan datos topográficos y de SP, fusionados en una única imagen 3D de forma que los datos topográficos se representan como un relieve 3D, mientras que el SP se superpone como un mapa de color. Círculos marcados con \* y + en (e, f, h, i): zonas que representan un alto valor de SP y una baja topografía (sin correlación), y una zona de alto SP y alta topografía que muestra un ligero desplazamiento (sin correlación directa), respectivamente.

En primer lugar, se analiza la morfología de las muestras según las imágenes topográficas. La muestra de P3HT<sub>NPs</sub> individuales **Figura 14a** está compuesta por nanopartículas redondas que exhiben una forma bien definida con diámetros y alturas de unos 50-100 nm y 20-40 nm, respectivamente. La morfología de los nanohíbridos de

P3HT<sub>NP5</sub>-GO (**Figuras 14b y 14c**) concuerda con las observaciones por TEM, mostrando claramente que las P3HT<sub>NP5</sub> están situadas en la superficie de las láminas de GO, como ya se ha mencionado anteriormente. El tamaño lateral de las P3HT<sub>NP5</sub> sobre las láminas de GO es de unos 50 nm, típicamente más pequeñas que las P3HT<sub>NP5</sub> individuales, mientras que muestran una distribución lateral de tamaño y altura mucho más amplia, como se observa en la imagen. En las láminas de GO más pequeñas, normalmente se encuentra una única P3HT<sub>NP</sub>, mientras que en las partículas de GO más grandes la densidad de P3HT<sub>NP5</sub> es bastante alta, llegando a formar agregados. Es importante destacar que no se observaron P3HT<sub>NP5</sub> aisladas en la muestra, evidenciando que las nanopartículas están fuertemente unidas a GO.

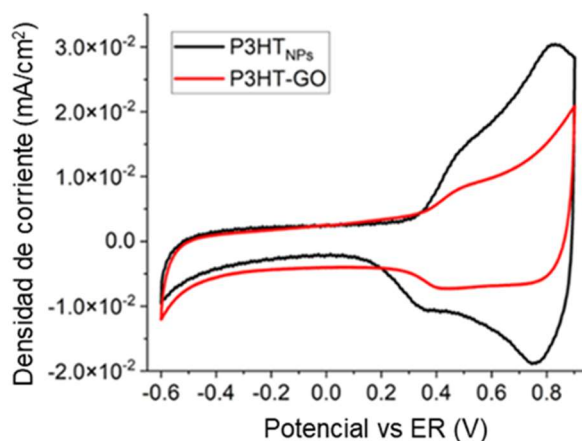
Las imágenes de KPFM (**Figuras 14d-f**) muestran el SP de las muestras correspondientes, es decir, la diferencia local del nivel de Fermi con respecto a la punta utilizada para la medición. Así, valores más positivos de KPFM (los colores más brillantes en la imagen) corresponden a regiones más positivamente cargadas.<sup>23</sup> Para simplificar la interpretación de los datos y la discusión, en lo siguiente, todos los valores de SP se proporcionan con respecto al sustrato de silicio, que sirve como estándar interno en este trabajo. Las imágenes de KPFM de las nanopartículas P3HT<sub>NP5</sub> muestran una excelente correlación entre la topografía y el potencial superficial, con una diferencia de SP de  $350 \pm 50$  mV. En contraste, las medidas de KPFM de los nanohíbridos de P3HT<sub>NP5</sub>-GO revelan una respuesta completamente distinta. En primer lugar, sólo una pequeña fracción de los híbridos de P3HT<sub>NP5</sub>-GO muestran una clara diferencia de SP en comparación con el valor medio observado para las láminas de GO ( $\Delta SP_{GO} = +50 \pm 20$  mV, color azul claro) mientras que el resto de las nanopartículas muestran un SP indistinguible del del GO. En la **Figura 15** se adjunta una imagen comparativa entre muestras de híbrido y de nanopartículas aisladas para una mejor comprensión de la diferencia de potenciales existentes entre ambos materiales. En segundo lugar, aquellas nanopartículas que presentan valores de SP claramente diferenciados del GO, sus valores más altos no sobrepasan los +150mV. Las imágenes combinadas en la representación 3D (**Figuras 14g-i**) muestran de manera clara la localización de los datos topográficos y los de potencial superficial. Es importante destacar que estas imágenes muestran que los valores de potencial superficial no están directamente correlacionados con la

morfología superficial. En particular, un potencial superficial alto (color rojo-amarillo) no siempre está asociado con las regiones topográficas más altas de las P3HT<sub>NP</sub>s en la lámina de GO, como claramente se indica con los círculos en la imagen. Aún más curioso, algunas regiones que muestran P3HT<sub>NP</sub>s situadas en láminas de GO exhiben esencialmente el mismo SP que el propio GO. Esto es especialmente evidente en la muestra compuesta por láminas de GO puras codepositadas con los nanohíbridos P3HT<sub>NP</sub>s-GO (**Figura 14f, 14i**). En esta muestra, el SP es el mismo para (a) las láminas de GO (el SP medido puede considerarse como un "potencial de referencia local para el GO"), (b) en la parte del nanohíbrido aislado no cubierta por P3HT<sub>NP</sub>s, y (c) la mayoría de las partes del nanohíbrido aislado cubiertas por P3HT<sub>NP</sub>s. Parece, entonces, que la mayoría de las P3HT<sub>NP</sub>s situadas en las láminas de GO en la muestra híbrida son transparentes en las imágenes de KPFM. Esto sugiere la ausencia de portadores de carga libres en las P3HT<sub>NP</sub>s del material híbrido. Este comportamiento anómalo implica que las P3HT<sub>NP</sub>s no están simplemente adsorbidas en la superficie del GO, sino que experimentan una fuerte interacción que involucra la modificación de su estructura electrónica. Posiblemente, este fenómeno está relacionado con la mayor estabilización de la conformación quinoide favorecida en el interior de las cadenas de P3HT<sub>NP</sub>s, como sugieren los resultados de espectroscopia Raman, que ya vendría establecida por la interacción ocurrida durante el proceso de síntesis por miniemulsión.



**Figura 15.** Imagen de la topografía por AFM de (a), P3HT<sub>NPs</sub> y (d) P3HT<sub>NPs</sub>-GO (escala en z=50 nm). (b), (e) Imagen de KPFM (rango de z = -50 (negro) a 200mV (amarillo) con respecto al sustrato de silicio) de (a) y (d) respectivamente. (c) y (f) perfil del potencial de las líneas en las imágenes de KPFM (b) y (e).

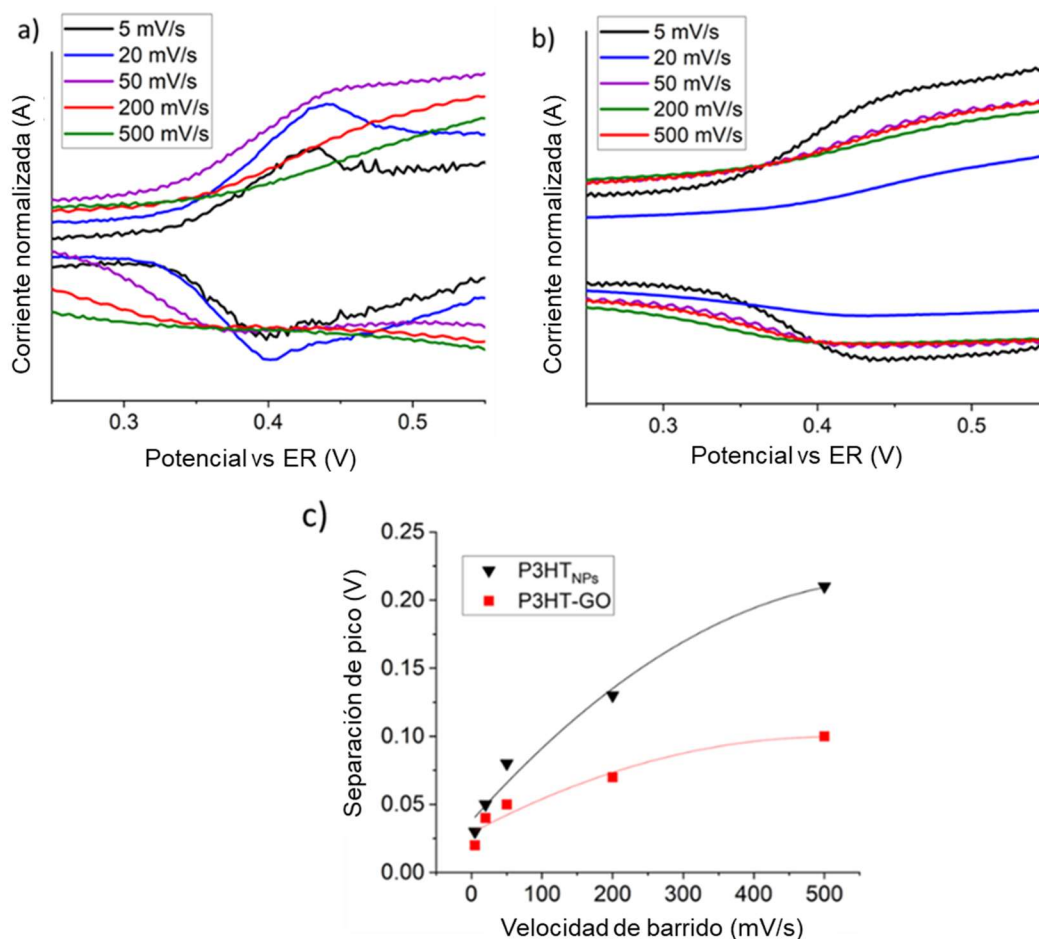
Para determinar las implicaciones de este anómalo comportamiento electrónico, se llevaron a cabo estudios electroquímicos con películas de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO. Los experimentos de voltametría cíclica (CV) llevados a cabo se muestran en la **Figura 16**.



**Figura 16.** Voltametría cíclica de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO a una velocidad de barrido de 200mV/s.

El voltamograma muestra dos picos de oxidación centrados en 0,45 V y 0,8 V, adscritos a las zonas de agregados y amorfas del P3HT, respectivamente.<sup>24</sup> El pico centrado a 0,45 V tiene un interés especial ya que es en el cual los procesos de dopado p del P3HT tienen lugar durante su oxidación y normalmente es descrito como el proceso clave para la formación de los estados polarónicos del P3HT. Tal y como se observa en las voltametrías, el comportamiento de las dos muestras, P3HT<sub>NPs</sub> y el híbrido de P3HT<sub>NPs</sub>-GO, durante la oxidación a 0,45 V es diferente. Para compararlos, se llevaron a cabo medidas de voltametría cíclica con diferentes velocidades de barrido (**Figuras 17a y 17b**). Los resultados muestran cómo el desplazamiento de los picos de oxidación y reducción de las películas de P3HT<sub>NPs</sub> es mucho mayor al encontrado en las películas de P3HT<sub>NPs</sub>-GO para las mismas velocidades de barrido. Para una mejor visualización, en la **Figura 17c** se representa la separación de los picos en las ondas de oxidación y reducción para cada velocidad de barrido. La diferencia observada, implica la existencia de procesos irreversibles y transferencias de electrones mucho más lentas en las películas de P3HT<sub>NPs</sub> que en las del híbrido. En este último, la independencia del potencial de oxidación con

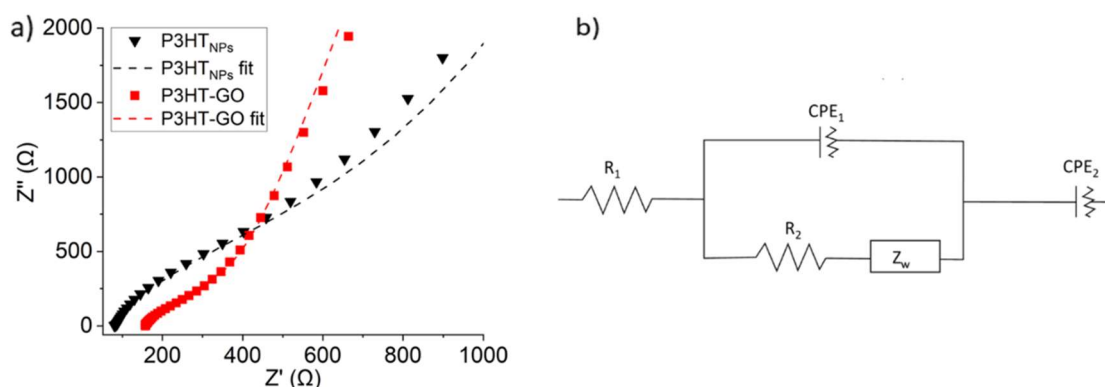
la velocidad de barrido implica un comportamiento más nernstiano que permite una transferencia electrónica rápida entre la película y el electrolito.<sup>25-27</sup> La presencia de procesos de transferencia de carga más rápidos en la película híbrida P3HT<sub>NPs</sub>-GO puede relacionarse con la modulación de la estructura de P3HT causada por la interacción con las láminas de GO, en total concordancia con las observaciones de Raman y KPFM.



**Figura 17.** Voltametrías cíclicas (ampliación entre 0,25 y 0,55 V) de las muestras (a) P3HT<sub>NPs</sub> y (b) P3HT<sub>NPs</sub>-GO. (c) Separación de los picos redox en función de la velocidad de barrido para las muestras de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO.

Para ampliar el estudio sobre estos comportamientos se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia electrónica (EIS), que se llevaron a cabo a 0,45 V, el punto de oxidación del P3HT. Los cambios en el gráfico de Nyquist (**Figura 18a**) de ambos tipos de materiales subrayan la existencia de diferentes procesos electrónicos en las películas. Para el ajuste de los datos experimentales, se empleó un modelo desarrollado para un trabajo previo de nuestro grupo con compuestos híbridos similares.<sup>28</sup> El circuito

equivalente, que se muestra en la **Figura 18b** consiste en una resistencia  $R_1$  en serie con una combinación en paralelo de un elemento de fase constante  $CPE_1$  (elemento utilizado para describir un condensador no ideal), y una resistencia  $R_2$  en serie con una impedancia Warburg, que se corresponde con los efectos de difusión en la película ( $Z_w$ ). Finalmente, un segundo CPE ( $CPE_2$ ) se coloca en serie con los elementos anteriores. Los parámetros empleados en el circuito equivalente están relacionados con diferentes elementos del sistema electrónico. Así, la resistencia  $R_1$  se asocia a una resistencia propia del sistema de medida (que incluye electrolito y electrodo).  $CPE_1$  se asocia a la capacitancia de la interfaz película-electrolito, mientras que  $R_2$  se asigna a la resistencia de los procesos de transferencia de carga entre la película y el electrolito. La impedancia Warburg se atribuye a la difusión de las especies cargadas en la parte interna de la película y a lo largo de la interfase entre película y solución, siendo necesario para equilibrar la carga generada en el electrodo.  $CPE_2$  es un elemento que se refiere a la capacitancia electroquímica intrínseca de la película. Los resultados del ajuste (**Tabla 2**) revelan que tanto  $R_2$  como  $Z_w$  son tres veces menores en las películas híbridas de P3HT<sub>NP5</sub>-GO que en las de P3HT<sub>NP5</sub>. Esto subraya claramente la formación de procesos favorables de transferencia de carga entre las P3HT<sub>NP5</sub> y las láminas de GO en las películas híbridas. Esto también concuerda con la disminución del valor  $CPE_2$ , lo que sugiere que se almacena menos carga en las P3HT<sub>NP5</sub> de las películas híbridas, como se observa de forma consistente en el voltamograma de la **Figura 16**, y en concordancia con los resultados de KPFM.



**Figura 18.** (a) Gráfica de Nyquist de las impedancias a 0,45V. (b) Circuito equivalente empleado para ajustar los datos de las impedancias.

**Tabla 2.** Parámetros de la EIS ajustada ( $R$ ,  $Y_0$ (CPEs y  $Z_w$ ),  $\alpha$  (CPEs)) de acuerdo con el modelo del circuito equivalente utilizado (**Figura 18b**) donde  $Y_0$  es el valor de la admitancia y  $\alpha$  el grado de capacitancia de los CPEs.

	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	$Y_0$ (CPE <sub>1</sub> ) (S)	$\alpha_1$ (CPE <sub>1</sub> )	$Y_0$ ( $Z_w$ ) (S)	$Y_0$ (CPE <sub>2</sub> ) (S)	$\alpha_2$ (CPE <sub>2</sub> )
<b>P3HT<sub>NPs</sub></b>	82,1	782	3,4E-05	0,88	3,2E-04	7,9E-05	1
<b>P3HT<sub>NPs</sub>-GO</b>	156,3	210,4	3,7E-05	0.84	1,2E-03	4,2E-05	0,94

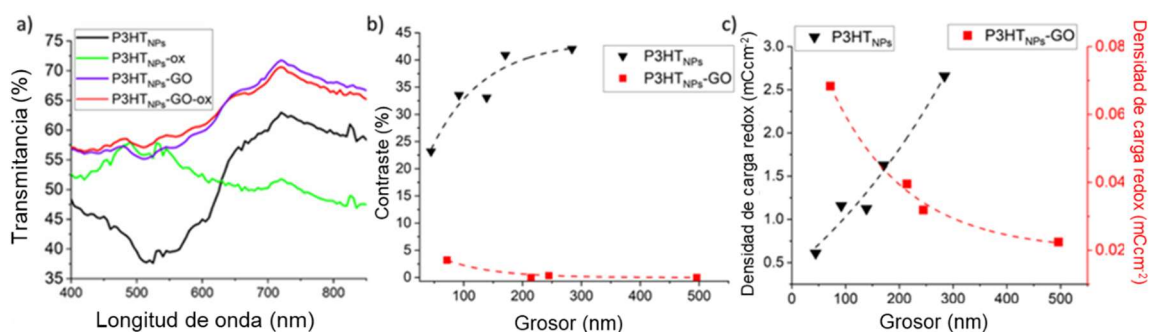
Como se destacó anteriormente, los procesos de oxidación que ocurren a potenciales positivos son típicamente asociados a la aparición de estados polarónicos en el polímero. Cuando el P3HT se somete a potenciales mayores que 0,45V (vs Ag/AgCl), se producen procesos de dopado p que promueven la formación de cadenas de polímero cargadas positivamente y origina cambios en la conformación de los enlaces de la estructura del P3HT hacia formas más quinoides.<sup>29</sup> Todos esos cambios conformacionales y alteraciones electrónicas normalmente inducen la aparición de estados polarónicos, los cuales son detectados como bandas en el infrarrojo cercano y la desaparición de las bandas en el rango UV-vis. Estos efectos son la base de las aplicaciones electrocromáticas en materiales basados en P3HT (las cuales se amplían en el siguiente capítulo de esta tesis doctoral). De este modo, se han llevado a cabo estudios electrocromáticos para analizar el comportamiento del transporte de carga en nuestro material híbrido.

Los espectros de transmitancia de las películas de P3HT<sub>NPs</sub>-GO y P3HT<sub>NPs</sub> en sus estados neutro y oxidado (**Figura 19a**), muestran un cambio claro del pico a 510 nm, lo que indica la transición del estado neutro al oxidado (entre 0 V y 0,6 V) en las P3HT<sub>NPs</sub>. El primero (estado neutro) tiende a absorber en el rango visible del espectro, mientras que el segundo (estado oxidado) presenta sus transiciones en el NIR.<sup>30</sup> En cambio, en el híbrido P3HT<sub>NPs</sub>-GO, el espectro de transmitancia permanece casi constante incluso después del proceso de oxidación.

El rendimiento electrocromático de las películas de ambos materiales se evalúa a  $\lambda_{max} = 510$  nm, proporcionando el máximo contraste (variación de transmitancia entre los estados neutro y oxidado) en función del espesor de la película (**Figura 19b**). Se pueden observar dos tendencias distintas para los P3HT<sub>NPs</sub> y el híbrido P3HT<sub>NPs</sub>-GO. En el caso

de las P3HT<sub>NPs</sub>, el cambio en la transmitancia a 510 nm entre los estados neutro y oxidado aumenta con el grosor de la película hasta alcanzar un máximo (en este caso para una película de ~300 nm), como se observa típicamente en los sistemas poliméricos conductores.<sup>30-32</sup>

Sin embargo, en el caso del híbrido P3HT<sub>NPs</sub>-GO, la respuesta electrocrómica es casi despreciable, incluso para las películas más gruesas. Esta inesperada observación contrasta notablemente con estudios anteriores sobre la influencia del GO en los efectos electrocrómicos del P3HT.<sup>33</sup> Una diferencia importante de comportamiento entre ambas películas aparece al comparar a la densidad de carga dependiente del espesor de las películas. Mientras que las películas de P3HT<sub>NPs</sub> muestran un aumento de la densidad de carga con el aumento del espesor de la película, típico de los polímeros conductores, el nanohíbrido de P3HT<sub>NPs</sub>-GO presenta el comportamiento opuesto, con mayores valores de carga cuando se presenta como películas muy finas (Figura 19c). Además, las densidades de carga redox de las películas de P3HT<sub>NPs</sub>-GO son dos órdenes de magnitud inferiores en comparación con las obtenidas en las películas de P3HT<sub>NPs</sub>, lo cual confirma una notable pérdida de actividad redox, como ya se ha mencionado anteriormente.



**Figura 19.** Estudios electrocrómicos (a) Espectros de transmitancia UV-vis de las películas de P3HT<sub>NPs</sub> y P3HT<sub>NPs</sub>-GO con grosor similar en estado neutro y oxidado. (b) Variación del contraste en función del grosor de la película. (c) Densidad de carga redox de las películas en función del grosor de la película.

Por lo tanto, la inesperada pérdida de efectos electrocrómicos en las películas híbridas de P3HT<sub>NPs</sub>-GO, combinada con la inusual dependencia del espesor, evidencia la supresión del característico proceso de transporte de carga polarónica en las películas nanohíbridas, asociado a las interacciones establecidas en la interfase P3HT<sub>NPs</sub>-GO

favorecidas por la conformación quinoide más planar de las cadenas poliméricas en las P3HT<sub>NP5</sub> tras su formación en el proceso de miniemulsión.

## 2.5 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado la síntesis de un nanohíbrido P3HT-GO mediante el método de miniemulsión empleando el propio GO como surfactante. Se ha demostrado que la presencia del GO en este proceso favorece la formación de conformaciones quinoideas en las cadenas poliméricas del P3HT, permitiendo un mayor contacto entre las P3HT<sub>NP5</sub> y las láminas de GO. Se ha estudiado este híbrido en dispersiones acuosas, como objetos individuales y en películas delgadas. Todos estos análisis realizados señalan de manera consistente que la interacción establecida entre P3HT<sub>NP5</sub> y el GO facilita un canal efectivo que permite extraer las cargas del P3HT en el material híbrido, suprimiendo de esta manera los efectos de transporte de carga polarónico en las cadenas de P3HT. Este estudio realizado, remarca la importancia del empleo del método de síntesis adecuado utilizados para controlar las propiedades de transportes de carga en los materiales nanoestructurados. Además, constituye una contribución fundamental hacia el entendimiento de los fenómenos de transporte de carga no polarónicos, los cuales son un tema de creciente interés en el campo de los polímeros conductores.<sup>34,35</sup> Además, la posibilidad de conseguir una extracción de carga rápida y efectiva de las P3HT<sub>NP5</sub> permite avanzar hacia el diseño de nuevos dispositivos basados en nanoestructuras dispersables en agua con un inmenso potencial en el campo de la optoelectrónica.

## 2.6 Bibliografía

- (1) Vespa, M.; Hudson, Z. M.; Manners, I. Homogeneous and Segmented Nanofibers with a Conjugated Poly[3-(2'-Ethylhexyl)Thiophene] Core via Living Crystallization-Driven Self-Assembly. *Macromolecules* 2023. <https://doi.org/10.1021/ACS.MACROMOL.3C02357>.
- (2) Narasimha, K.; Albert, S. K.; Kim, J.; Kang, H.; Kang, S.; Park, J.; Park, J. H.; Park, S. J. Charge-Transfer-Induced Self-Assembly of Doped Conjugated Block Copolymer Nanofibers. *ACS Macro Lett* **2023**, 12 (3), 382–388. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.2C00752>.
- (3) Jana, S.; Kumari, N.; Pandey, S. S.; Prakash, R. Improving Vertical Charge Transport in Organic Schottky Diodes via Interface Engineering of Large-Area Conducting Polymer Thin

Films Fabricated on Hydrophilic Liquid Surface of Tunable Surface Energy. *Appl Surf Sci* **2023**, *616*, 156377. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2023.156377>.

(4) Tsoi, W. C.; Spencer, S. J.; Yang, L.; Ballantyne, A. M.; Nicholson, P. G.; Turnbull, A.; Shard, A. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J. S. Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2944–2952. <https://doi.org/10.1021/MA102841E>.

(5) Tuncel, D.; Demir, H. V. Conjugated Polymer Nanoparticles. *Nanoscale* **2010**, *2* (4), 484–494. <https://doi.org/10.1039/B9NR00374F>.

(6) Pecher, J.; Mecking, S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chem Rev* **2010**, *110* (10), 6260–6279. <https://doi.org/10.1021/cr100132y>.

(7) Holmes, A.; Deniau, E.; Lartigau-Dagron, C.; Bousquet, A.; Chambon, S.; Holmes, N. P. Review of Waterborne Organic Semiconductor Colloids for Photovoltaics. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 3927–3959. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANO.0C10161>.

(8) MacFarlane, L. R.; Shaikh, H.; Garcia-Hernandez, J. D.; Vespa, M.; Fukui, T.; Manners, I. Functional Nanoparticles through  $\pi$ -Conjugated Polymer Self-Assembly. *Nature Reviews Materials*. Nature Research January 1, 2021, pp 7–26. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00233-4>.

(9) Palacio Valera, A.; Schatz, C.; Ibarboure, E.; Kubo, T.; Segawa, H.; Chambon, S. Elaboration of PCBM Coated P3HT Nanoparticles: Understanding the Shell Formation. *Front Energy Res* **2019**, *6*, 417651. <https://doi.org/10.3389/FENRG.2018.00146/BIBTEX>.

(10) Istif, E.; Kagkoura, A.; Hernandez-Ferrer, J.; Stergiou, A.; Skaltsas, T.; Arenal, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Tagmatarchis, N. Self-Assembled Core-Shell CdTe/Poly(3-Hexylthiophene) Nanoensembles as Novel Donor-Acceptor Light-Harvesting Systems. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (51), 44695–44703. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B13506>.

(11) Canton-Vitoria, R.; Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Tagmatarchis, N. Integrating Water-Soluble Polythiophene with Transition-Metal Dichalcogenides for Managing Photoinduced Processes. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B18435>.

(12) Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E. P.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Fratta, G.; Large, M. J.; Dalton, A. B.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (23). <https://doi.org/10.1002/adfm.201707548>.

(13) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/JA01539A017>.

(14) Vallés, C.; David Núñez, J.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Flexible Conductive Graphene Paper Obtained by Direct and Gentle Annealing of Graphene Oxide Paper. *Carbon N Y* **2012**, *50* (3), 835–844. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.09.042>.

(15) Stephen J. Pennycook; Peter D. Nellist. Scanning Transmission Electron Microscopy. **2011**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7200-2>.

- (16) Liu, L.; Díaz, U.; Arenal, R.; Agostini, G.; Concepción, P.; Corma, A. Generation of Subnanometric Platinum with High Stability during Transformation of a 2D Zeolite into 3D. *Nature Materials* **2017**, *16*, 16 (1), 132–138. <https://doi.org/10.1038/nmat4757>.
- (17) Hill, C. M.; Zhu, Y.; Pan, S. Fluorescence and Electroluminescence Quenching Evidence of Interfacial Charge Transfer in Poly(3-Hexylthiophene): Graphene Oxide Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano* **2011**, *5* (2), 942–951. <https://doi.org/10.1021/nn1022457>.
- (18) Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Advanced Materials* **2010**, *22* (22), 2392–2415. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200903689>.
- (19) Louarn, G.; Trznadel, M.; Buisson, J. P.; Laska, J.; Pron, A.; Lapkowski, M.; Lefrant, S. Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes). *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (30), 12532–12539. <https://doi.org/10.1021/JP960104P>.
- (20) Baibarac, M.; Lapkowski, M.; Pron, A.; Lefrant, S.; Baltog, I. SERS Spectra of Poly(3-Hexylthiophene) in Oxidized and Unoxidized States. *Journal of Raman Spectroscopy* **1998**, *29* (9), 825–832. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4555\(199809\)](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4555(199809)).
- (21) Gao, J.; Stein, B. W.; Thomas, A. K.; Garcia, J. A.; Yang, J.; Kirk, M. L.; Grey, J. K. Enhanced Charge Transfer Doping Efficiency in J-Aggregate Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 54. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05191>.
- (22) Mansour, A. E.; Valencia, A. M.; Lungwitz, D.; Wegner, B.; Tanaka, N.; Shoji, Y.; Fukushima, T.; Opitz, A.; Cocchi, C.; Koch, N. Understanding the Evolution of the Raman Spectra of Molecularly P-Doped Poly(3-Hexylthiophene-2,5-Diyl): Signatures of Polarons and Bipolarons †. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2022**, *24*, 3109. <https://doi.org/10.1039/d1cp04985b>.
- (23) Palacios-Lidón, E.; Istif, E.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Colchero, J. Nanoscale J-Aggregates of Poly(3-Hexylthiophene): Key to Electronic Interface Interactions with Graphene Oxide as Revealed by KPFM. *Nanoscale* **2019**, *11* (23), 11202–11208. <https://doi.org/10.1039/c9nr01491h>.
- (24) Sweetnam, S.; Graham, K. R.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumüller, T.; Bartelt, J. A.; Burke, T. M.; Li, W.; You, W.; Amassian, A.; McGehee, M. D. Characterization of the Polymer Energy Landscape in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunctions with Pure and Mixed Phases. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (40), 14078–14088. <https://doi.org/10.1021/JA505463R>.
- (25) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition / Wiley; **2001**. ISBN: 978-0-471-04372-0
- (26) Amatore, C.; Savéant, J. M.; Tessier, D. Charge Transfer at Partially Blocked Surfaces. A Model for the Case of Microscopic Active and Inactive Sites. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *147* (1–2), 39–51. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80055-2).
- (27) Le, T. H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* **2017**, *Vol. 9*, Page 150 **2017**, *9* (4), 150. <https://doi.org/10.3390/POLYM9040150>.
- (28) Hernández-Ferrer, J.; Ansón-Casaos, A.; Martínez, M. T. Electrochemical Synthesis and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes/Polypyrrole Films on Transparent Substrates. *Electrochim Acta* **2012**, *64*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.075>.

- (29) Enengl, C.; Enengl, S.; Pluczyk, S.; Havlicek, M.; Lapkowski, M.; Neugebauer, H.; Ehrenfreund, E. Doping-Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (23), 3836–3844. <https://doi.org/10.1002/CPHC.201600961>.
- (30) Moreira, T.; Laia, C. A. T.; Zangoli, M.; Antunes, M.; Di Maria, F.; De Monte, S.; Liscio, F.; Parola, A. J.; Barbarella, G. Semicrystalline Polythiophene-Based Nanoparticles Deposited from Water on Flexible PET/ITO Substrates as a Sustainable Approach toward Long-Lasting Solid-State Electrochromic Devices. *ACS Appl Polym Mater* **2020**, *2* (8), 3301–3309. <https://doi.org/10.1021/ACSAPM.0C00440>.
- (31) Padilla, J.; Österholm, A. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Process Controlled Performance for Soluble Electrochromic Polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *140*, 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2015.03.018>.
- (32) Padilla, J.; Seshadri, V.; Sotzing, G. A.; Otero, T. F. Maximum Contrast from an Electrochromic Material. *Electrochem commun* **2007**, *9* (8), 1931–1935. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2007.05.004>.
- (33) Kim, T. H.; Choi, K. I.; Kim, H.; Oh, S. H.; Koo, J.; Nah, Y. C. Long-Term Cyclability of Electrochromic Poly(3-Hexyl Thiophene) Films Modified by Surfactant-Assisted Graphene Oxide Layers. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (23), 20223–20230. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04184>.
- (34) Bargigia, I.; Savagian, L. R.; Österholm, A. M.; Reynolds, J. R.; Silva, C. Charge-Transfer Intermediates in the Electrochemical Doping Mechanism of Conjugated Polymers. *J Am Chem Soc* **2021**, *143* (1), 294–308. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c10692>.
- (35) Nicolini, T.; Marquez, A. V.; Goudeau, B.; Kuhn, A.; Salinas, G. In Situ Spectroelectrochemical-Conductance Measurements as an Efficient Tool for the Evaluation of Charge Trapping in Conducting Polymers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12* (42), 10422–10428. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03108>.



**3.EFECTO DE LA  
NANOESTRUCTURACIÓN  
DEL P3HT EN SUS PROPIEDADES  
ELECTROCRÓMICAS**

### 3.1 Resumen

En este capítulo se ha estudiado el efecto de P3HT nanoestructurado en las propiedades de películas electrocrómicas. Se han preparado películas electrocrómicas a partir de dispersiones de P3HT nanoestructurado y, a modo comparativo, a partir de disoluciones de P3HT “tradicional” no nanoestructurado, utilizando diferentes disolventes. Se han comparado las propiedades morfológicas y electrocrómicas de las diferentes películas. Se ha demostrado la reproducibilidad que aporta el uso de nanopartículas de P3HT frente a la amplia variedad de rendimientos electrocrómicos ofrecidas por las películas realizadas a partir de las disoluciones de P3HT “tradicional”, que han resultado ser mucho más dependientes del procesado y las condiciones de deposición del polímero.

### 3.2 Introducción

El electrocromismo es la capacidad que poseen determinados materiales de sufrir transiciones de color reversibles como consecuencia de una reacción redox. Este fenómeno, ampliamente estudiado, tiene aplicaciones prácticas en una gran variedad de dispositivos, tales como ventanas de tinte variable, gafas de seguridad o pantallas.<sup>1-4</sup> En este contexto, los polímeros semiconductores son uno de los sistemas electrocrómicos más estudiados, debido a sus características idóneas para estas aplicaciones<sup>5</sup>, como son un gran contraste óptico entre los estados neutro y oxidado,<sup>6</sup> una alta velocidad de cambio de color<sup>7</sup> y una elevada estabilidad redox. Todo ello sumado a unos bajos costes de fabricación en comparación con otros materiales.<sup>8</sup>

Debido a su facilidad para ser procesado y a sus propiedades electrocrómicas, el P3HT<sup>9,10</sup> ha sido ampliamente estudiado en este campo. Se han probado diferentes estrategias para mejorar su rendimiento, como es el desarrollo de composites con óxidos metálicos<sup>11</sup> o con nanoestructuras de carbono,<sup>12</sup> así como la modificación de la estructura química del polímero<sup>13</sup> o su nanoestructuración.<sup>14</sup> Esta última ruta se enfoca especialmente en el incremento del área superficial, lo que permite tener un mayor número de sitios activos para que la reacción de cambio de color tenga lugar de una manera más rápida, mejorando así el rendimiento de los dispositivos. La generación de nanopartículas mediante procesos de autoensamblado en fase líquida ofrece vías directas para la obtención de P3HT nanoestructurado. Además, estos métodos permiten

generar las nanopartículas en forma de dispersiones estables, las cuales pueden ser directamente procesadas desde su fase líquida, obteniéndose films nanoestructurados en un único paso.<sup>15-17</sup>

Recientemente, se ha investigado el rendimiento electrocrómico de diferentes películas basadas en nanopartículas de P3HT.<sup>18,19</sup> Comparadas con aquellas no nanoestructuradas, estas películas han demostrado beneficios en términos de velocidad de cambio de color y estabilidad. Además, el hecho de que las nanopartículas de P3HT formen dispersiones estables en disolventes en los cuales el polímero no es soluble, como el agua, proporciona enormes ventajas de procesamiento de cara a la sostenibilidad industrial de la fabricación a gran escala de dispositivos electrocrómicos.

Sin embargo, las propiedades del film obtenido a partir de la disolución pueden depender del tipo de disolvente utilizado y de las condiciones de deposición empleadas. Así pues, existe una necesidad de establecer las relaciones entre el disolvente, las técnicas de deposición empleadas y el rendimiento de los dispositivos resultantes.<sup>20-22</sup> El objetivo de este capítulo es comprender en profundidad cuáles son los efectos originados al utilizar de nanopartículas de P3HT y qué influencia tienen los disolventes empleados para su procesamiento en el rendimiento electrocrómico de las películas finales.

### 3.3 Experimental

#### *Síntesis de las dispersiones y disoluciones de P3HT*

Las dispersiones de nanopartículas se han sintetizado por el método de reprecipitación. En este caso, 1 mg de P3HT se disuelve en  $\text{CHCl}_3$  o THF. El uso de  $\text{CHCl}_3$  dio como resultado directo disoluciones estables, mientras que el THF requirió un calentamiento adicional a 60 °C durante 30 minutos para lograr una completa disolución y alcanzar una concentración de 1 mg/mL, adecuada como disolución precursora para el procesamiento de películas.

Estas disoluciones se añadieron sobre etanol y agua, respectivamente, en una proporción 1:10 en volumen para obtener dispersiones estables de nanopartículas.

#### *Preparación de las películas*

La preparación de las películas se realizó mediante *spray-coating* de las diferentes dispersiones sobre sustratos de ITO con una resistividad superficial de 8-12  $\Omega/\text{sq}$  adquiridas de Delta Technologies LTd. (25mm x 75mm x 0,7mm). Las deposiciones se realizaron con un aerógrafo Iwata High Performance Plus utilizando presiones de aproximadamente 1 bar. Los diferentes grosores obtenidos se consiguieron mediante la variación controlada de la cantidad de disolución depositada sobre las películas. Las películas preparadas mediante spin coating empleadas para las comparaciones se hicieron en un spin-coater Cookson Electronics SCS/ G3P-8 a 600rpm utilizando disoluciones de P3HT en  $\text{CHCl}_3$  de concentraciones entre 1 y 20 mg/mL, resultando en muestras de películas con diferentes grosores.

#### **Técnicas de caracterización**

##### *Medidas de propiedades electroquímicas*

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato SP-50, BioLogic. Las medidas simultáneas de transmitancia UV-vis se realizaron con un espectrofotómetro Cary UV-50, Varian. Las películas se midieron en una celda electroquímica acoplada en una cubeta apta para su uso en espectroscopía UV-vis, utilizando una malla de platino como contra electrodo y un

electrodo Ag/AgCl como referencia (calibrado a 0,45 V vs. Ferroceno). El electrolito empleado fue una disolución 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo.

#### *Propiedades físicas y morfología de las películas*

Los perfiles de grosor de las películas se midieron en un perfilómetro Dektak 150 Stylus y las imágenes de microscopía de las superficies en un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), utilizando un equipo Carl Zeiss MERLIN.

#### *Cálculo de las propiedades electroquímicas*

Las densidades de carga redox para todas las películas se calcularon por integración de las curvas anódicas y catódicas de los voltamogramas obtenidos de las diferentes películas en la ventana de potencial entre -0,3 y 1,1 V (vs Ag/AgCl) y dividiendo los valores obtenidos por la velocidad de barrido empleada (20 mv/s en este caso) y la superficie de la película (1 cm<sup>2</sup>) para cada uno de los grosores de película.

Las propiedades electroquímicas utilizadas para evaluar el rendimiento del material en electrocromismo son el contraste, la velocidad de cambio de color y la estabilidad de ciclado.

El contraste hace referencia a la máxima diferencia en transmitancia obtenida de una película electrocrómica. Este método se basa en la relación lineal existente entre la absorbancia y las diferentes propiedades físicas (densidad de carga redox o grosor) de las películas.<sup>23,24</sup> Esta relación lineal se traduce en un decaimiento exponencial cuando la absorbancia se transforma en transmitancia. La diferencia de los valores de transmitancia en los dos estados de color diferentes de la película son los que proporcionan los valores de contraste, que pueden ser analíticamente descritos utilizando la siguiente expresión (**Ecuación 1**)

$$\Delta T(x) = 100(e^{-cx} - e^{-d}) \quad (1)$$

donde  $\Delta T(x)$  (el contraste en este caso), se define como la resta entre dos decaimientos exponenciales, siendo x una variable y c y d los coeficientes de decaimiento (valores constantes). Representando los valores de contraste de esta forma permite encontrar el valor del máximo contraste obtenido en las películas, pero además ayuda a identificar

los valores adecuados para diferentes propiedades (densidad de carga redox, grosor, tiempo de deposición), ayudando en la optimización de los dispositivos electrocrómicos.

La respuesta cinética de las películas, analizada en este caso como la velocidad de cambio de color de cada película, se define como el tiempo necesario para obtener un cambio determinado en la transmitancia cuando la película se somete a pulsos de potencial. Para evaluar esta propiedad, se somete la película a una serie de pulsos de diferente duración y los valores de contraste obtenidos para cada pulso se obtienen en función de la duración del pulso. Las evoluciones en el contraste representadas en esta manera siguen la expresión general

$$\Delta T(t) = \Delta T_{max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (2)$$

donde  $\Delta T_{max}$  representa el contraste máximo (obtenido para pulsos de duración larga) y  $\tau$  es una constante de tiempo, que corresponde al 63% del contraste máximo obtenido, como se observa en la **Ecuación 3**.

$$\Delta T(\tau) = \Delta T_{max} \left(1 - \frac{1}{e}\right) = 0.63\Delta T_{max} \quad (3)$$

Es posible la obtención de otros porcentajes de manera sencilla en función de  $\tau$  en la **Ecuación 2**.<sup>25</sup> En este capítulo, la magnitud empleada para evaluar la respuesta cinética es  $t_{90}$ , donde  $t_{90} = \tau \ln 10$ .

Para evaluar la estabilidad de las películas frente al ciclado, se empleó un método que consiste en la aplicación de un test de estabilidad basado en un número determinado de ciclos de potencial y la evaluación de parámetros cuantitativos que describen su evolución de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\Delta T(n) = \Delta T_0 \exp(-n/N) + \Delta T'_0, \quad (4)$$

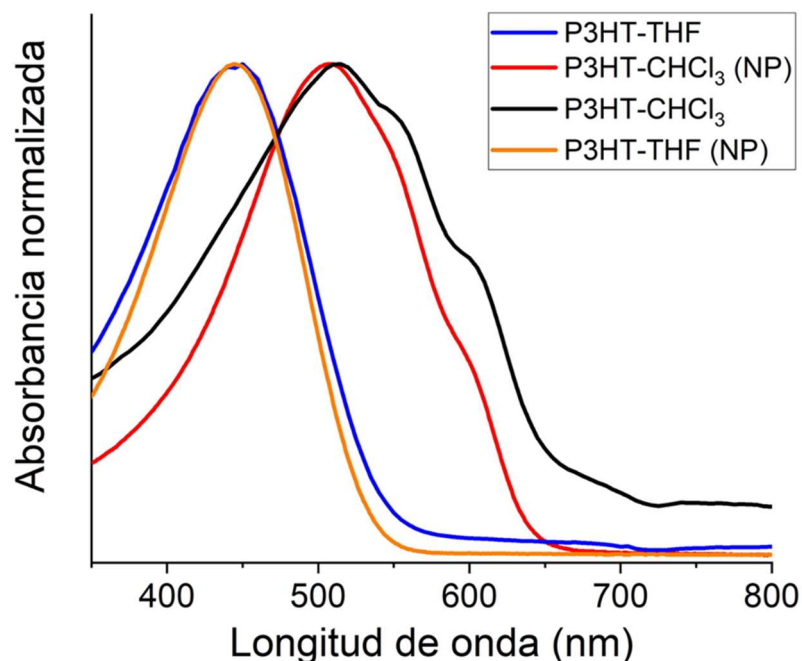
Donde  $\Delta T$  es el contraste,  $n$  el número de ciclos y  $\Delta T_0 + \Delta T'_0$  el valor inicial del contraste.  $N$  es un valor que corresponde con el tiempo de vida media, mientras que el correspondiente  $1/N$  puede definirse como una constante de decaimiento. El parámetro utilizado en este caso,  $N_{80}$ , se corresponde con el número de ciclos para los cuales la película retiene el 80% de su actividad inicial y se obtiene de la siguiente expresión:

$$N_{80} = -N \ln \frac{0.8(\Delta T_0 + \Delta T'_0) - \Delta T'_0}{\Delta T_0} \quad (5)$$

El valor de  $N_{80}$  se obtuvo llevando a cabo 300 ciclos de pulsos alternativos de 10 segundos de duración a -0,3 y 1,1 V y la monitorización simultánea de la evolución de la transmitancia a 520 nm.

### 3.4 Resultados y Discusión

Como puede observarse en la **Figura 1**, las disoluciones de P3HT en THF y  $\text{CHCl}_3$  presentan un máximo de absorción a 445 nm, que corresponde con la transición  $\pi$ - $\pi^*$  asociada típicamente con la forma amorfa del P3HT. En el caso de las nanopartículas, el máximo de absorción se desplaza por encima de los 510 nm, y aparecen también picos de absorción a 560 y 620 nm. Estos picos indican la existencia de transiciones vibrónicas debidas a la estructura de agregación de las cadenas de P3HT dentro de las nanopartículas, como ya se ha comentado en la sección correspondiente de la introducción.

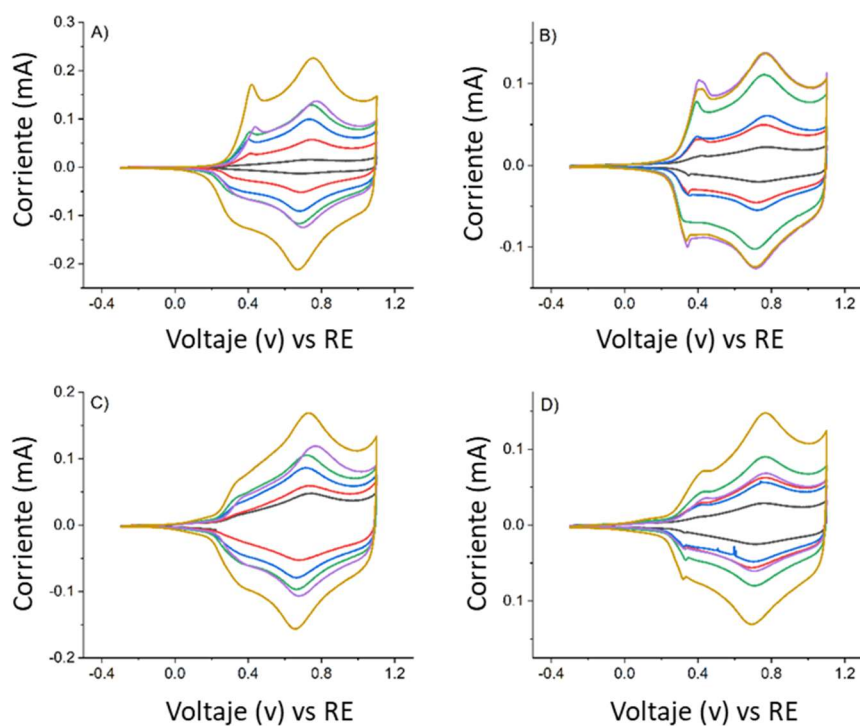


**Figura 1.** Espectros de absorción UV-vis normalizados de las dispersiones de P3HT y nanopartículas de P3HT en diferentes disolventes.

Para estudiar las propiedades de los films, se prepararon cuatro series de películas mediante *spray-coating* con diferentes grosores. Las dos series correspondientes a las

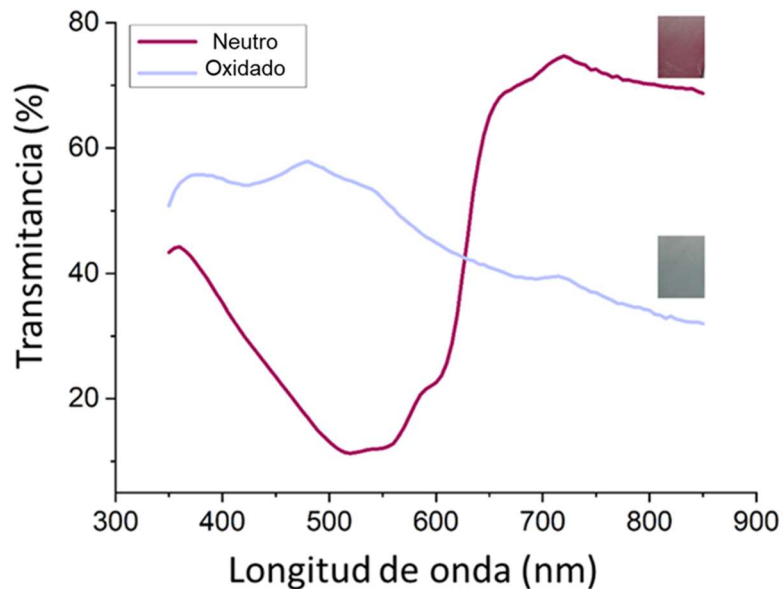
disoluciones de polímero en THF y cloroformo (P3HT-THF y P3HT-CHCl<sub>3</sub>) emplearon concentraciones de 1 mg/mL, mientras que las películas preparadas a partir de las dispersiones de nanopartículas en agua o etanol (P3HT-THF(NP) y P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP)) empleadas fueron de 0,1 mg/mL.

De cada película obtenida se realizó una caracterización optoelectroquímica para evaluar las propiedades de cada material. En primer lugar, se realizaron voltametrías cíclicas para establecer la relación entre el contraste y la densidad de carga redox. El rango de potencial empleado fue entre -0,3 V y 1,1 V (vs Ag/AgCl). La velocidad de escaneo se fijó a 20 mV/s y la densidad de carga redox se calculó integrando los voltamogramas correspondientes y dividiendo el resultado por la velocidad de escaneo. Los datos obtenidos se presentan en la **Figura 2**. En estos voltamogramas se aprecia claramente la existencia de dos picos diferenciados de oxidación, de manera análoga a lo comentado en el capítulo anterior. El primer pico, localizado en torno a 0,4 V corresponde a la zona de agregados del polímero, mientras que el segundo pico, situado sobre 0,7 V se asocia a las cadenas de polímero amorfas, como ya se ha discutido en el capítulo anterior.



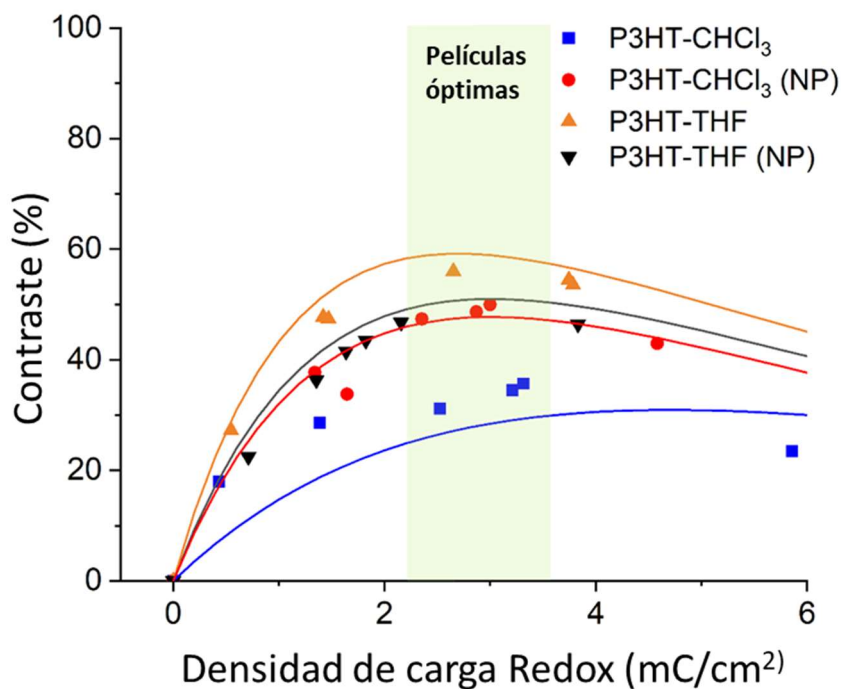
**Figura 2.** Voltametrías cíclicas de las diferentes películas de P3HT con grosores incrementados. A) P3HT-CHCl<sub>3</sub> B) P3HT-THF C) P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP) D) P3HT-THF(NP).

Los espectros de transmitancia medidos a -0,3 V y a 1,1 V demuestran esta transición, que varía desde un color magenta oscuro (con un pico característico a 520 nm) en estado neutro a un azul más transparente para el estado oxidado. Un ejemplo de estos espectros se muestra en la **Figura 3**.



**Figura 3.** Espectros de transmitancia Uv-vis de las películas de P3HT en estado neutro y oxidado.

Para evaluar la eficiencia de las películas se ha representado en la **Figura 4** el contraste, calculado como la diferencia de transmitancias a 520 nm según la **ecuación 1** frente a la densidad de carga redox de la película.



**Figura 4.** Contraste frente a densidad de carga para las cuatro series de películas de P3HT. Las líneas representan el ajuste a la **ecuación 1** arriba mencionada.

Comparando los datos obtenidos para las cuatro series de películas, se observa que el máximo contraste logrado corresponde a las películas de P3HT-THF no nanoestructuradas con un 59% (**Tabla 1**), mientras que las películas de P3HT-CHCl<sub>3</sub> tienen un valor mucho más bajo y la curva de contraste se diferencia notablemente del resto de series al ser mucho más aplanada. En contraposición a esta variabilidad en el rendimiento de las películas no nanoestructuradas, las películas nanoestructuradas (P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP) y P3HT-THF(NP)), presentan un rendimiento casi idéntico, con independencia del disolvente empleado para su fabricación, alcanzando un contraste máximo entre un 51 y un 48% en la zona de densidad de carga redox entre 2,2 y 3,6 mC/cm<sup>2</sup>, indicado en verde, como zona en la que las películas proporcionan un óptimo rendimiento.

**Tabla 1.** Valores de contraste máximo obtenidos para las películas y su densidad de carga redox correspondiente.

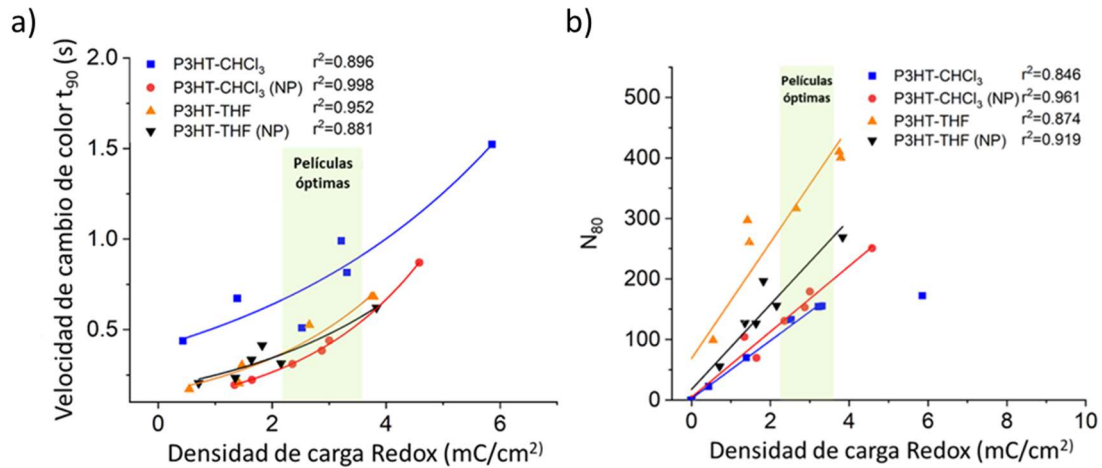
	Contraste máximo (%)	Densidad de carga redox (mC/cm <sup>2</sup> )
<b>P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP)</b>	51 ± 5	3,0 ± 0,6
<b>P3HT-THF(NP)</b>	48 ± 1	3,0 ± 0,2
<b>P3HT-THF</b>	59 ± 4	2,7 ± 0,5
<b>P3HT-CHCl<sub>3</sub></b>	31 ± 7	4,7 ± 2,1

Otros parámetros interesantes a la hora de evaluar el rendimiento de las películas en electrocromismo son la velocidad de cambio de color y la estabilidad de ciclado.

Los resultados obtenidos para las diferentes películas se muestran en la **Figura 5**. La metodología empleada para obtener estos parámetros se muestra en la sección experimental.

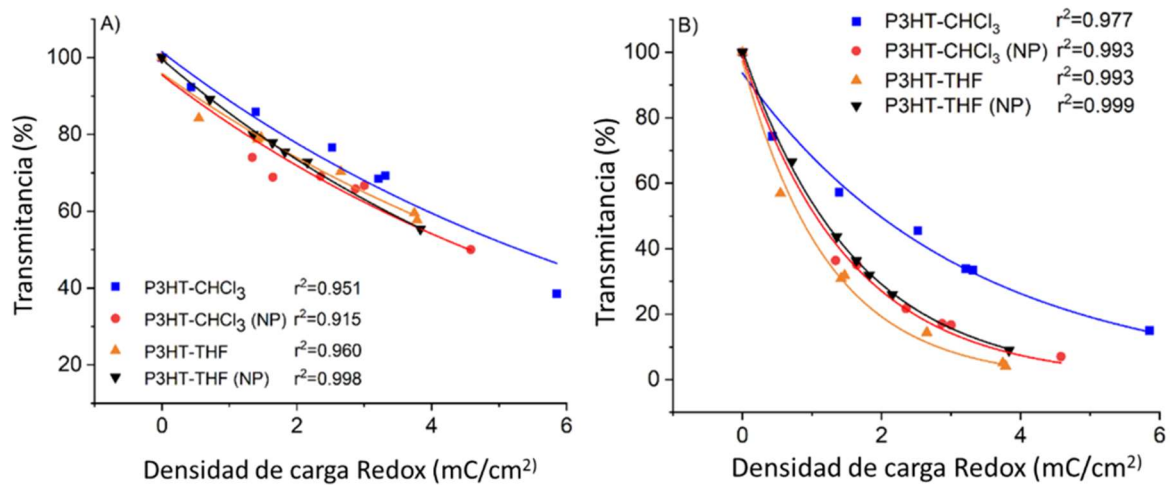
Los valores de velocidad de respuesta **Figura 5a** presentan datos similares para las películas de P3HT-THF y las dos series de películas nanoestructuradas, en las cuales el tiempo de respuesta es inferior al medio segundo para la zona de películas óptimas. Sin embargo, las películas de P3HT-CHCl<sub>3</sub> tienen unos tiempos de respuesta sustancialmente superiores a los de las otras tres series.

En cuanto a la estabilidad de las películas, representada en la **Figura 5b**, las dos series de películas nanoestructuradas ofrecen un comportamiento relativamente similar. Por otro lado, las películas no nanoestructuradas P3HT-THF y P3HT-CHCl<sub>3</sub> presentan un comportamiento opuesto, siendo las primeras las más estables de todas las series medidas, mientras que las segundas tienen la estabilidad más baja.



**Figura 5.** a) Velocidades de cambio de color representadas por los valores de  $t_{90}$  respecto al valor de la densidad de carga redox para las cuatro series de películas. b) Número de ciclos necesarios para perder un 20% del contraste inicial para las cuatro series de películas.

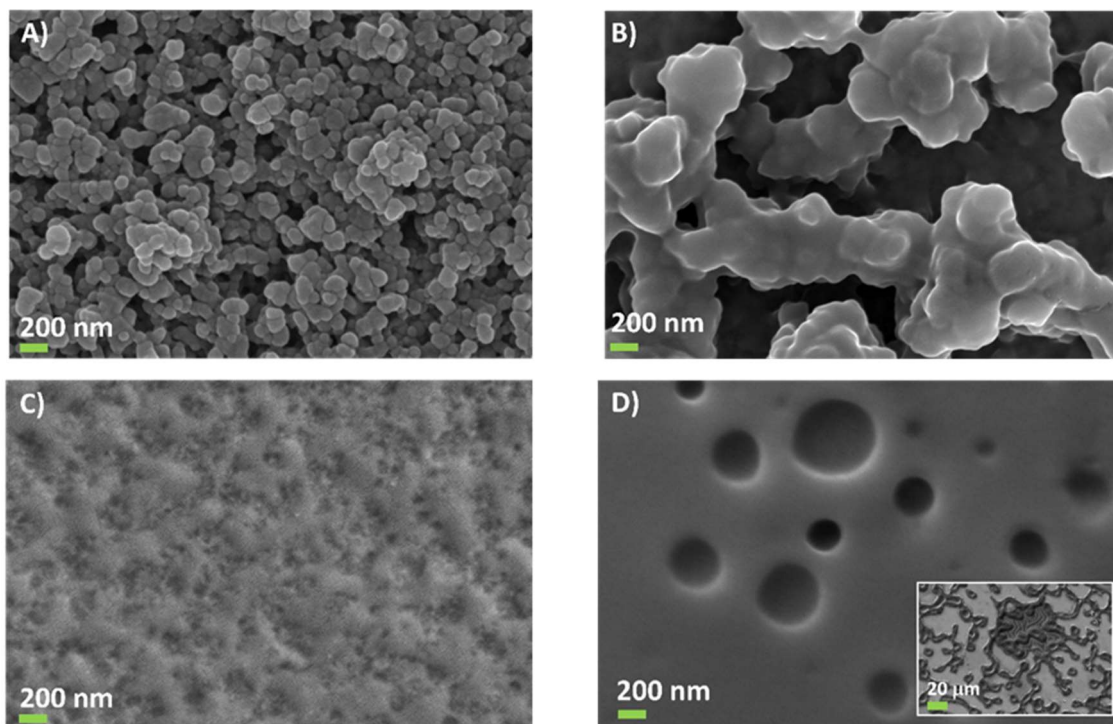
Para encontrar el origen de las diferencias de rendimiento entre las distintas películas, debemos examinar las curvas de transmitancia de las diferentes series, las cuales se presentan en la **Figura 6**



**Figura 6.** Valores de transmitancia (%) para a) el estado oxidado y b) el estado neutro de las cuatro series de películas.

Analizando el comportamiento de las cuatro series, se puede ver claramente cómo todas las curvas son similares en el estado oxidado **Figura 6a**, mientras que las películas de P3HT-CHCl<sub>3</sub> presentan un estado neutro con valores más altos de transmitancia **Figura 6b**, lo cual implica un menor contraste entre los diferentes estados de la película y es el origen de su bajo rendimiento.

La explicación a este comportamiento puede encontrarse en el análisis morfológico de las películas. Este estudio se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y perfilometría. Los resultados se presentan en las **Figuras 7 y 8**, respectivamente.



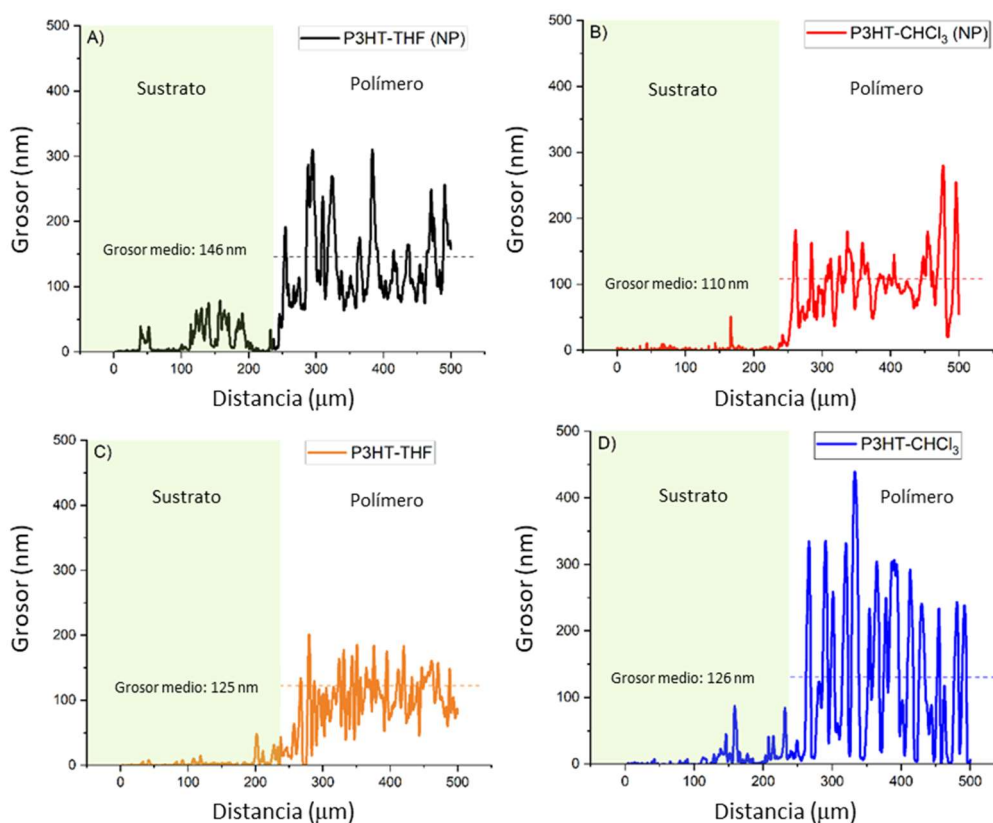
**Figura 7.** Imágenes de microscopía SEM a x30k de ampliación para a) P3HT-THF(NP), b) P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP), c) P3HT-THF y d) P3HT-CHCl<sub>3</sub> (barras de escala a 200 nm). Insertada en d) imagen a baja ampliación (x500, barra de escala a 20 µm).

En las imágenes de las **Figuras 7a y 7b**, se distingue con claridad la presencia de P3HT nanoestructurado. En el caso de la película de P3HT-THF(NP), en la **Figura 7a**, las nanopartículas individuales son fácilmente distinguibles, con tamaños por debajo de los 200 nm. En la película de P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NPs), **Figura 7b**, las nanoestructuras no son distinguibles individualmente y, en su lugar, forman una red porosa interconectada de polímero. El resultado de estas morfologías es la formación de películas con multitud de pequeñas cavidades que aumentan la superficie hábil del polímero que permite los procesos redox.

Las películas no nanoestructuradas depositadas a partir de THF **Figura 7c**, presentan una morfología mucho más compacta, en lugar de ser tan porosa como las nanoestructuradas, aunque su superficie sigue siendo rugosa. Sin embargo, las películas depositadas a partir de CHCl<sub>3</sub> (**Figura 7d**) poseen una estructura totalmente distinta, en

las cuales el P3HT forma una superficie irregular en la cual se alternan zonas de alta concentración con zonas sin polímero, dando lugar a la textura agujereada que se observa en la imagen. Mirando la figura insertada de la imagen de la **Figura 7d** se puede comprobar como el polímero no forma una película continua sobre el sustrato de ITO, sino que alterna zonas cubiertas con otras zonas en las cuales el polímero no se deposita.

Para complementar la información obtenida mediante microscopía SEM se realizaron estudios de perfilometría sobre las diferentes películas.

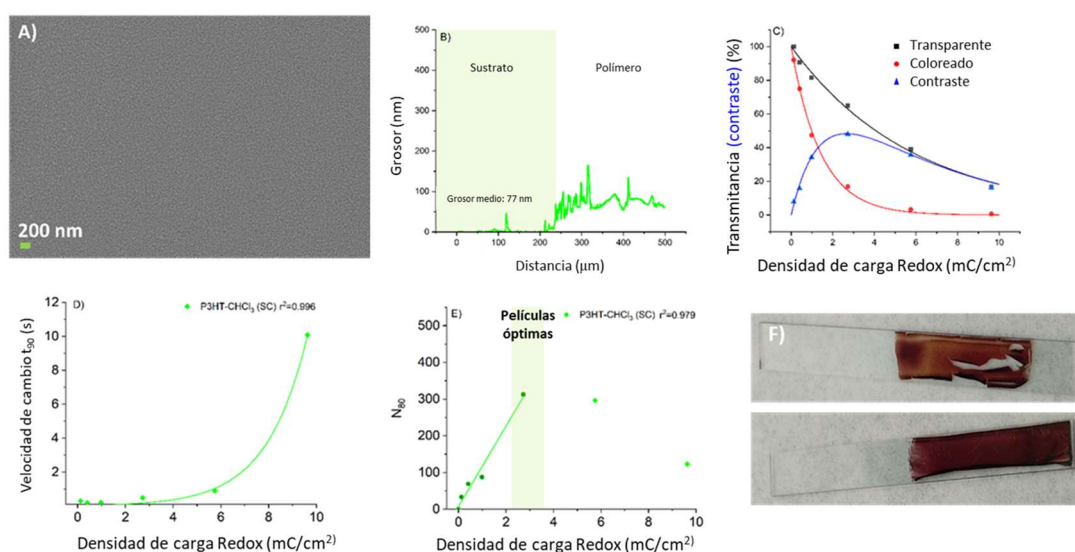


**Figura 8.** Perfiles de las películas a) P3HT-THF(NP), b) P3HT-CHCl<sub>3</sub>(NP), c) P3HT-THF y d) P3HT-CHCl<sub>3</sub>

Los perfiles de las películas nanoestructuradas (**Figuras 8a** y **8b**), muestran datos compatibles con las estructuras porosas interconectadas, mencionadas anteriormente. Con unos picos y valles que corresponden a las zonas de acumulación de polímero y a los poros observados mediante microscopía. La **Figura 8c**, que se corresponde con la película de P3HT-THF, muestra cómo la superficie es más homogénea, pero posee también una rugosidad apreciable, que previsiblemente sea la responsable de su alto rendimiento en electrocromismo. Sin embargo, la película P3HT-CHCl<sub>3</sub> (**Figura 8d**) tiene un perfil completamente distinto del resto de las películas, en el cual se aprecia la

estructura de zonas de acumulación de polímero y grandes agujeros presentes en toda la película. Esta estructura de formación de zonas no continuas parece ser la responsable de un bajo rendimiento de los procesos electrónicos al dificultar un buen contacto con el sustrato conductor sobre el que está depositado. Además, la existencia de regiones de gran acumulación de polímero también conlleva la desaparición de superficie activa donde realizar los procesos de oxidación y reducción que dan lugar al electrocromismo.

Dado el bajo rendimiento mostrado por las películas de P3HT-CHCl<sub>3</sub> preparadas mediante *spray-coating*, como método alternativo se preparó también una serie de películas a partir de este disolvente mediante *spin-coating*. Estas películas se caracterizaron mediante las mismas técnicas que las series anteriores y se evaluó también el rendimiento que ofrecían en electrocromismo. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Caracterización de las películas de P3HT hechas mediante *spin-coating* a partir de disoluciones en CHCl<sub>3</sub>. a) Imagen de microscopía SEM a x30k de ampliación. b) perfilometría de una película con grosor promedio de 77 nm. c) Transmitancia en el estado transparente y coloreado y contraste total frente a densidad de carga rédox de la película. d) velocidad de cambio de color frente a densidad de carga rédox de la película. e) Estabilidad de ciclado. f) imagen de una película delaminada tras la prueba de estabilidad de ciclado.

La caracterización de la morfología de las películas de P3HT hechas por spin coating (**Figuras 9a** y **9b**) muestra películas más homogéneas que las conseguidas mediante *spray-coating* a partir de las mismas disoluciones. Los resultados de rendimiento para

electrocromismo son de magnitudes comparables a los conseguidos en las películas hechas a partir de otros disolventes, alcanzando un 49% de contraste máximo en las mejores condiciones.

Sin embargo, las películas fabricadas mediante *spin-coating* presentan problemas de delaminación, debido a la propia estructura de láminas de polímero apiladas que se van desgastando conforme se producen los ciclos de oxidación y reducción.

Haciendo una comparativa de todas las películas medidas, podemos observar claramente que las series de películas nanoestructuradas, presentan rendimientos más consistentes independientemente del disolvente empleado. Esto se debe a que las estructuras obtenidas mediante estos procedimientos ofrecen un alto número de sitios activos fácilmente accesibles para el electrolito, donde realizar los procesos electrónicos de oxidación y reducción. En contraposición, las series no nanoestructuradas, dependen ampliamente del método y el disolvente empleado y los rendimientos conseguidos varían enormemente debido a la variedad de estructuras morfológicas que se pueden obtener en función del método de fabricación empleado.

Por lo tanto, los materiales nanoestructurados propuestos han demostrado en este caso la capacidad de solventar los problemas de procesabilidad y la variabilidad que provoca el procesado en la fabricación de este tipo de películas. Todo ello unido a la utilización de técnicas de procesado basadas en dispersiones acuosas, más sostenibles que el empleo de grandes cantidades de disolventes orgánicos. Además, la utilización de técnicas de *spray-coating* de manera consistente es un avance importante hacia la implantación de estos materiales en los dispositivos electrocrómicos para su fabricación sobre grandes superficies.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo se ha investigado el efecto de la nanoestructuración del P3HT en las propiedades de películas electrocrómicas. El estudio desarrollado y la comparación realizada con las películas “tradicionales” ha permitido demostrar la robustez de las nanopartículas de P3HT y su independencia de los disolventes empleados durante su síntesis. En contraste, las películas realizadas a partir de las disoluciones exhiben comportamientos dispares y son muy dependientes de los métodos de síntesis empleados. Con este trabajo se ha demostrado el potencial de las nanoestructuras poliméricas tanto en materia de rendimiento como en sostenibilidad ambiental y abre la puerta a su futura aplicación en otros campos de la optoelectrónica.

### 3.6 Bibliografía

- (1) Mortimer, R. J.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Electrochromic Organic and Polymeric Materials for Display Applications. *Displays* **2006**, *27* (1), 2–18. <https://doi.org/10.1016/J.DISPLA.2005.03.003>.
- (2) Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R.; Monk, P. M. S. Electrochromic Materials and Devices. *Electrochromic Materials and Devices* **2015**, 1–638. <https://doi.org/10.1002/9783527679850>. ISBN:9783527679850
- (3) Granqvist, C. G. Electrochromics for Smart Windows: Oxide-Based Thin Films and Devices. *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 1–38. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2014.02.002>.
- (4) Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. Electrochromic Materials and Devices: Present and Future. *Mater Chem Phys* **2003**, *77* (1), 117–133. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2).
- (5) Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem Rev* **2010**, *110* (1), 268–320. <https://doi.org/10.1021/CR900129A>.
- (6) Kumar, A.; Welsh, D. M.; Morvant, M. C.; Piroux, F.; Abboud, K. A.; Reynolds, J. R. Conducting Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios. *Chemistry of Materials* **1998**, *10* (3), 896–902. <https://doi.org/10.1021/CM9706614>.
- (7) Lu, W.; Fadeev, A. G.; Qi, B.; Smela, E.; Mattes, B. R.; Ding, J.; Spinks, G. M.; Mazurkiewicz, J.; Zhou, D.; Wallace, G. G.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. Use of Ionic Liquids for  $\pi$ -Conjugated Polymer Electrochemical Devices. *Science (1979)* **2002**, *297* (5583), 983–987. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1072651>.

- (8) Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C. Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. *J Polym Sci B Polym Phys* **2013**, *51* (1), 16–34. <https://doi.org/10.1002/POLB.23192>.
- (9) Shin, H.; Kim, Y.; Bhuvana, T.; Lee, J.; Yang, X.; Park, C.; Kim, E. Color Combination of Conductive Polymers for Black Electrochromism. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, *4* (1), 185–191. <https://doi.org/10.1021/AM201229K>.
- (10) Kim, T. H.; Park, S. H.; Kim, D. H.; Nah, Y. C.; Kim, H. K. Roll-to-Roll Sputtered ITO/Ag/ITO Multilayers for Highly Transparent and Flexible Electrochromic Applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2017**, *160*, 203–210. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2016.10.033>.
- (11) Kim, T. H.; Jeon, H. J.; Lee, J. W.; Nah, Y. C. Enhanced Electrochromic Properties of Hybrid P3HT/WO<sub>3</sub> Composites with Multiple Colorations. *Electrochem Commun* **2015**, *57*, 65–69. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2015.05.008>.
- (12) Kim, T. H.; Choi, K. I.; Kim, H.; Oh, S. H.; Koo, J.; Nah, Y. C. Long-Term Cyclability of Electrochromic Poly(3-Hexyl Thiophene) Films Modified by Surfactant-Assisted Graphene Oxide Layers. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (23), 20223–20230. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04184>.
- (13) Lai, C. Y.; Foot, P. J. S.; Brown, J. W. Synthesis and Properties of Novel Polymers to Increase the Electrochromic Service Life of Poly(3-Hexylthiophene). **2017**, *25* (2), 119–128. <https://doi.org/10.1177/096739111702500201>.
- (14) Kim, Y.; Kim, Y.; Kim, S.; Kim, E. Electrochromic Diffraction from Nanopatterned Poly(3-Hexylthiophene). *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5277–5284. <https://doi.org/10.1021/NN1016378>.
- (15) MacFarlane, L. R.; Shaikh, H.; Garcia-Hernandez, J. D.; Vespa, M.; Fukui, T.; Manners, I. Functional Nanoparticles through  $\pi$ -Conjugated Polymer Self-Assembly. *Nature Reviews Materials*. Nature Research January 1, 2021, pp 7–26. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00233-4>.
- (16) Pecher, J.; Mecking, S. Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chem Rev* **2010**, *110* (10), 6260–6279. <https://doi.org/10.1021/cr100132y>.
- (17) Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E. P.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Fratta, G.; Large, M. J.; Dalton, A. B.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (23). <https://doi.org/10.1002/adfm.201707548>.
- (18) Moreira, T.; Laia, C. A. T.; Zangoli, M.; Antunes, M.; Di Maria, F.; De Monte, S.; Liscio, F.; Parola, A. J.; Barbarella, G. Semicrystalline Polythiophene-Based Nanoparticles Deposited from Water on Flexible PET/ITO Substrates as a Sustainable Approach toward Long-Lasting Solid-State Electrochromic Devices. *ACS Appl Polym Mater* **2020**, *2* (8), 3301–3309. [https://doi.org/10.1021/ACSAPM.0C00440/SUPPL\\_FILE/APOC00440\\_SI\\_002.MOV](https://doi.org/10.1021/ACSAPM.0C00440/SUPPL_FILE/APOC00440_SI_002.MOV).
- (19) Moreira, T.; Maria, F. Di; Zangoli, M.; Fabiano, E.; Manet, I.; Mazzaro, R.; Morandi, V.; Marinelli, M.; Gigli, G.; Parola, A. J.; Laia, C. A. T.; Barbarella, G. Processable Thiophene-Based Polymers with Tailored Electronic Properties and Their Application in Solid-State Electrochromic Devices Using Nanoparticle Films. *Adv Electron Mater* **2021**, *7* (7), 2100166. <https://doi.org/10.1002/AELM.202100166>.

- (20) Huang, J.-H.; Yang, C.-Y.; Hsu, C.-Y.; Chen, C.-L.; Lin, L.-Y.; Wang, R.-R.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. Solvent-Annealing-Induced Self-Organization of Poly(3-Hexylthiophene), a High-Performance Electrochromic Material. **2009**. <https://doi.org/10.1021/am900573q>.
- (21) Chiang, T. Y.; Huang, M. C.; Tsai, C. H. The Effects of Solvent on the Electrochromic Properties of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *RSC Adv* **2014**, *4* (41), 21201–21207. <https://doi.org/10.1039/C4RA01618A>.
- (22) Huang, J. H.; Yang, C. Y.; Hsu, C. Y.; Chen, C. L.; Lin, L. Y.; Wang, R. R.; Ho, K. C.; Chu, C. W. Solvent-Annealing-Induced Self-Organization of Poly(3-Hexylthiophene), a High-Performance Electrochromic Material. *ACS Appl Mater Interfaces* **2009**, *1* (12), 2821–2828. [https://doi.org/10.1021/AM900573Q/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2009-00573Q\\_0009.JPEG](https://doi.org/10.1021/AM900573Q/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2009-00573Q_0009.JPEG).
- (23) Padilla, J.; Seshadri, V.; Sotzing, G. A.; Otero, T. F. Maximum Contrast from an Electrochromic Material. *Electrochem commun* **2007**, *9* (8), 1931–1935. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2007.05.004>.
- (24) Padilla, J.; Österholm, A. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. Process Controlled Performance for Soluble Electrochromic Polymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *140*, 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2015.03.018>.
- (25) Hassab, S.; Shen, D. E.; Österholm, A. M.; Da Rocha, M.; Song, G.; Alesanco, Y.; Viñuales, A.; Rougier, A.; Reynolds, J. R.; Padilla, J. A New Standard Method to Calculate Electrochromic Switching Time. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *185*, 54–60. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2018.04.031>.



## **4. MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE AGREGADOS INTERNA DEL P3HT CON DIFERENTES ALOMORFOS DE NANOCELULOSA CRISTALINA**

## 4.1 Resumen

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos híbridos nanoestructurados, P3HT-NCC, que consisten en la combinación del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) con celulosa cristalina de tipo I y tipo II (NCC). Se han investigado las interacciones entre el P3HT y los dos alomorfos de la NCC durante el proceso de síntesis. Se observó que los híbridos formados con la NCC II presentan cambios importantes en la estructura de agregación interna del polímero, que ha pasado de ser un sistema mayoritariamente H a un sistema mayoritariamente J. Estos resultados sugieren que la metodología empleada puede ser de utilidad en un futuro para generar híbridos con estructuras internas determinadas que anteriormente habían sido difíciles de obtener. La comprensión de las interacciones entre el P3HT y los diferentes alomorfos de la celulosa abre nuevas posibilidades para el diseño y la síntesis de materiales híbridos con propiedades específicas, lo que podría tener aplicaciones en diversos campos, como la electrónica, la nanotecnología y la biomedicina.

## 4.2 Introducción

La búsqueda de materiales híbridos con propiedades mejoradas ha sido un área de interés significativo en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. Entre estos materiales, la combinación de polímeros conductores con nanomateriales ofrece un amplio potencial para la creación de sistemas con características ópticas y eléctricas únicas. Como se ha descrito en la introducción general, las propiedades optoelectrónicas de los polímeros conductores se pueden alterar de manera significativa modificando el estado de ordenación interna que presenten al agregarse. En este sentido, las interacciones entre cadenas adquieren una importancia relevante, especialmente en casos donde las interacciones  $\pi$ - $\pi$  pueden influir en los niveles de energía, facilitando o dificultando las transferencias de carga entre las cadenas de polímeros. Dependiendo de si las interacciones dominantes se producen entre cadenas (*inter-cadena*) o dentro de una misma cadena (*intra-cadena*), los agregados resultantes tendrán un carácter H (apilamiento horizontal) o J (apilamiento vertical), respectivamente. La modificación de estos agregados permite mejorar la capacidad y rendimiento del polímero conductor cuando se emplea como componente funcional de dispositivos optoelectrónicos.<sup>1,2</sup> Por

tanto, lograr el control en la proporción de agregados J en la estructura puede alterar la forma en que interactúan las diferentes partes del sistema, y, por lo tanto, su comportamiento en fenómenos de transferencias de carga<sup>3</sup> y su relación con la estructura interna.

En el caso del P3HT, la transición del polímero de un estado amorfo a uno ordenado se refleja en el espectro de UV-vis, mediante la aparición de picos correspondientes a estructuras vibrónicas.<sup>4</sup> La presencia de estos picos vibrónicos y sus intensidades relativas, ofrecen una manera de discernir el tipo de agregados presentes en la estructura interna del polímero. De este modo, esta técnica permite detectar con facilidad cambios en la agregación del P3HT al interactuar con otras nanoestructuras.

Una estrategia eficaz para modular la estructura de agregados del P3HT es el establecimiento de interacciones con otras nanoestructuras durante los procesos de síntesis de películas o nanopartículas de polímero.<sup>5-7</sup> Recientemente, la nanocelulosa cristalina (NCC) ha sido utilizada con éxito para la generación de híbridos con diferentes nanoestructuras.<sup>8</sup> Por otro lado, se sabe que la NCC presenta una variedad de alomorfos con propiedades únicas y diferenciadas, que pueden ser sintetizados de manera exclusiva.<sup>9</sup> Un aspecto que no se ha explorado hasta ahora es el papel que desempeñaría el tipo de alomorfo de NCC en la estructura interna de un polímero conductor. En este sentido, la elección de alomorfos que generen interacciones diferenciadas con el polímero podría ser clave para la síntesis de híbridos con propiedades mejoradas.<sup>10-13</sup> En este capítulo, se estudia por primera vez la modulación de la estructura interna de nanopartículas de P3HT al interactuar con NCC de tipos I y II, y se evalúan las diferencias correspondientes en la agregación, en la morfología y en el comportamiento de los híbridos en diferentes aplicaciones optoelectrónicas.

### 4.3 Experimental

#### *Síntesis de NCC-I y NCC-II*

Todos los experimentos se llevaron a cabo partiendo de 10 g de celulosa microcristalina (MCC). La MCC se dispersó en 45 mL de agua ultra pura mediante sonicación en baño (45 kHz) durante 10 min. La dispersión se enfrió a 0°C con agitación hasta que se estabilizó la temperatura del medio. Posteriormente se añadieron 45 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) gota a gota. Una vez finalizada la adición del ácido, la siguiente etapa es la que determina el tipo cristalino que se va a generar, por lo que se emplearon dos tipos de tratamientos diferenciados. Para obtener la NCC-I, se calentó la reacción a 70°C durante 10 min, mientras que para sintetizar la NCC-II las condiciones empleadas fueron de 27°C y 5 h. Una vez terminado este proceso, se añadió el crudo de reacción a 1 L de agua ultrapura fría y se dejó reposar toda la noche a 4°C. Se separó el sedimento por decantación y se dializó (SpectraPor1, Spectrum Labs, celulosa regenerada, 6–8 kDa de tamaño molecular de poro) con cambios de agua constantes hasta pH neutro. La suspensión dializada se separó en alícuotas de 45 mL que se centrifugaron a 16000 rcf durante 1 min recogiendo el sobrenadante. El pellet restante fue redispersado de nuevo en 45 mL de agua y sometido a las mismas condiciones de centrifugación, repitiéndose el proceso hasta que los sobrenadantes fueron incoloros. Las dispersiones que se obtuvieron poseen una concentración en torno a los 2-3 mg/mL y el rendimiento de conversión de MCC a NCC fue del orden del 10-20 %.

#### *Síntesis de los híbridos*

Las dispersiones de nanopartículas se sintetizaron por el método de reprecipitación. En este caso, 1 mg de P3HT se disolvió en THF en una concentración de 1 mg/mL. Estas disoluciones se añadieron sobre las dispersiones de celulosa en agua con las concentraciones requeridas para las diferentes proporciones P3HT/NCC, en una proporción 1:10 en volumen para obtener dispersiones estables de nanopartículas. Las proporciones [P3HT]/[NCC] empleadas fueron 2:1, 1:1, 1:2 y 1:4 entre la concentración en la dispersión de P3HT y NCC del tipo cristalino requerido. Para ajustar estas concentraciones, conociendo que en la dispersión final la cantidad de polímero era siempre de 1 mg, y dependiendo de la concentración en la que se hubiera obtenido la

NCC, se calculaba el volumen necesario a añadir a la dispersión acuosa de NCC para que la dispersión final tuviera 0,5/1/2/4 mg de NCC.

### Caracterización

*Espectroscopía de Absorción UV-vis:* Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC usando cubetas de 10 mm de paso óptico de cuarzo. La medida se realizó sobre dispersiones con concentración ajustadas a una absorbancia máxima de 0,3.

*Espectros de fotoluminiscencia (PL) de emisión:* se registraron en un Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P usando una longitud de excitación de 510nm y empleando las dispersiones usadas en la espectroscopía UV usando cubetas de 10 mm de paso óptico de cuarzo. Las medidas se realizaron sobre las mismas dispersiones utilizadas en la medida de UV-vis.

*Espectroscopía Raman:* Para los análisis de espectroscopía Raman, las dispersiones de P3HT-NPs y P3HT-NCC(II) se depositaron sobre sustratos de vidrio por *spray-coating* y se midieron utilizando un láser de 532 nm de longitud de onda en un equipo Horiba Jobin-Yvon HRLAB HR 800 UV.

*Medidas de electroquímica:* se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N. Los estudios de voltametría cíclica en luz y en oscuridad, así como las cronoamperometrías, se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una celda de tres electrodos, usando 0,1 M de NaClO<sub>4</sub> en acetonitrilo seco como electrolito. Las muestras se depositaron mediante *spray-coating* sobre soportes de FTO usados como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron Ag/AgCl, calibrado a 0,19 V vs NHE y carbón, respectivamente.

*Cálculo de la constante de acoplamiento de los agregados:* se realizó de acuerdo a lo discutido en la introducción. Las ratios obtenidas entre las absorbancias correspondientes a las transiciones A<sub>0-0</sub> y A<sub>0-1</sub> sirvieron para calcular las constantes de acoplamiento coulombicas J<sub>0</sub> entre las cadenas de polímero según la **Ecuación 1**.

$$\frac{IA_{0-0}}{IA_{0-1}} = \frac{(1-0.24W/E_p)^2}{(1+0.073W/E_p)^2} \quad (1)$$

Donde  $E_p$  se corresponde con la vibración intramolecular C=C con un valor promedio de 0,18 eV, que domina el acoplamiento a la transición electrónica. Con los valores obtenidos de los espectros de absorción de los dos compuestos, puede calcularse el valor de  $W$ , que hace referencia al valor de energía de excitón formado entre los agregados. El valor de la constante de acoplamiento entre las cadenas de polímero corresponde a  $W=4J_0$ .<sup>14</sup>

### 3.4 Resultados y discusión

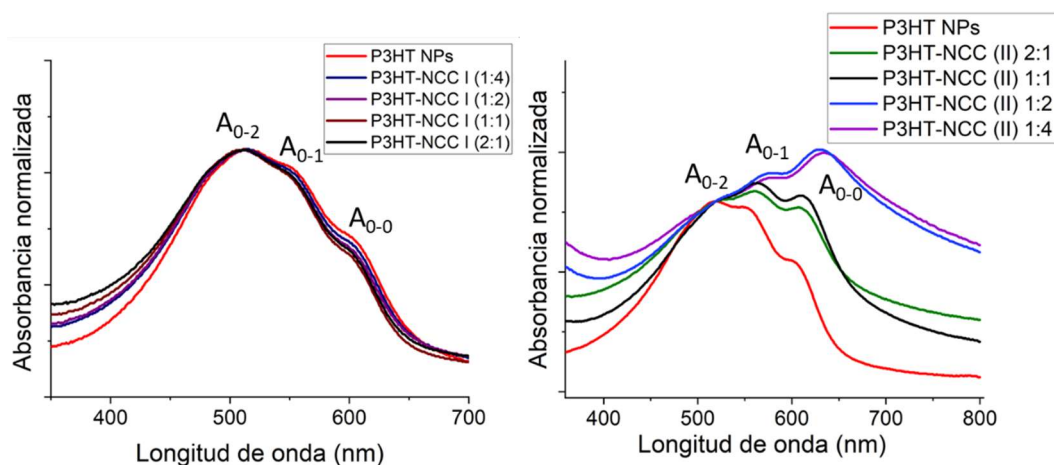
Los híbridos de P3HT y NCC de los alomorfos de tipos 1 y 2 se sintetizaron siguiendo el proceso de reprecipitación anteriormente descrito. La inspección visual inicial revela que las nanopartículas sintetizadas en presencia de NCC-II exhiben una coloración diferente a las obtenidas en presencia de NCC (I), de tal manera que las obtenidas con NCC (II) poseen un tono marcadamente morado y las obtenidas con NCC-I un color más rojo (**Figura 1**), lo que indica que las propiedades ópticas de ambos híbridos son diferentes. Para comprobar las implicaciones de esta diferencia, se realizó una caracterización óptica mediante espectroscopía UV-vis y PL.



**Figura 1.** Fotografía de una dispersión de nanopartículas de P3HT con NCC-I (izquierda) y NCC-II (derecha) en proporción 1:2.

En la **Figura 2** se observan los espectros de absorción correspondientes a los nanohíbridos P3HT:NCC obtenidos utilizando cada uno de los dos tipos de NCC empleados. En ambos casos se observa la estructura vibrónica comentada en capítulos anteriores, con tres picos definidos en vez de una única banda ancha. En los espectros correspondientes a los híbridos de P3HT-NCC (I) se observa cómo todos los espectros

tienen la misma estructura vibrónica de picos independientemente de la cantidad de celulosa añadida a la mezcla. Sin embargo, en la **Figura 2b** se aprecia un cambio notable en la intensidad relativa de los picos vibrónicos al aumentar la concentración de NCC (II) en el medio. Esto se refleja en un cambio en el máximo de absorción, que pasa de 510 nm, correspondiendo al pico  $A_{0-2}$ , a 640 nm, en el pico vibrónico  $A_{0-0}$ . Este cambio se corresponde con la coloración más morada observada en las disoluciones, e implica un cambio importante en la estructura de agregación interna de las nanopartículas del polímero. La diferencia en este comportamiento puede atribuirse a la estructura cristalina intrínseca de la NCC. Como ya se vio en la introducción, los planos cristalinos y la morfología de cada alótropo poseen características distintas. En este caso concreto, aunque se desconoce la causa exacta, la interacción preferencial se asocia con la existencia de planos cristalinos que contienen un mayor número de grupos sulfonados en la NCC II,<sup>15</sup> así como la forma más retorcida y corta de las partículas de NCC II en comparación con NCC I,<sup>16,17</sup> lo que podría influir en la forma en la que el P3HT se organiza alrededor de la NCC al formar las nanopartículas.



**Figura 2.** Espectros de absorción UV-vis normalizados en  $A_{0-2}$  para (a) P3HT-NCCI (b) P3HT-NCCII.

Al igual que en capítulos anteriores, se ha calculado la constante de acoplamiento en este caso utilizando los datos correspondientes a las dispersiones con mayor contenido en NCC, entre las cadenas de polímero a partir de la **Ecuación 1**, detallada en la sección experimental, y los valores obtenidos se presentan en la **Tabla 1**. Al analizar dichos resultados, observamos que los valores del P3HT- NCC (I) son comparables a los encontrados en capítulos anteriores, con una ratio de 0,6 y una constante de acoplamiento de unos 33 meV, lo que indica claramente un régimen de agregados H.

Por otro lado, los datos del híbrido de P3HT-NCC (II) arrojan una ratio de pico con un valor superior a 1, lo cual implica un cambio de signo en el valor de la constante. Este cambio es especialmente significativo, porque también evidencia una transición del régimen mayoritario de agregados, pasando de H a J en el interior de las nanopartículas, lo que indica un menor desorden y mayor planaridad de las cadenas de P3HT confinadas en las nanopartículas P3HT<sub>NPS</sub>. Parece que la NCC II induce la formación de cadenas más planas al formar las nanopartículas, al igual que se había observado en la síntesis de nanohíbridos P3HT:GO utilizando el mismo método.<sup>18</sup>

**Tabla 1.** Ratio de la intensidad de los picos  $I_{A_{0-0}} / I_{A_{0-1}}$  y valor de la constante de acoplamiento calculada para cada compuesto.

	$I_{A_{0-0}} / I_{A_{0-1}}$	$J_0$ (meV)
<b>P3HT-NCC (I)</b>	~ 0.61	~ 33
<b>P3HT-NCC (II)</b>	~ 1.10	~ -7

Los datos obtenidos mediante espectroscopía de absorción UV-vis se complementaron con el análisis de los espectros de emisión de las diferentes dispersiones acuosas de los nanohíbridos. Todos los espectros de fotoluminiscencia de los diferentes híbridos, representados en la **Figura 3**, muestran una estructura de emisión similar, con un máximo a 660 nm y un hombro a 720 nm en ambos casos. La diferencia mayoritaria de comportamiento aparece en las muestras de P3HT:NCC II, en las que se observa un aumento de la intensidad de fluorescencia con la concentración de NCC II hasta un máximo de emisión en la proporción 1:2. Esto puede relacionarse con la mayor existencia de agregados J, que pueden favorecer la fluorescencia del P3HT.<sup>19</sup> El decaimiento posterior de la intensidad de PL, puede deberse a que la presencia de una cantidad excesiva de celulosa provoca un efecto de extinción de la fluorescencia sobre el P3HT, haciendo que, a partir de la concentración óptima, ésta decaiga.

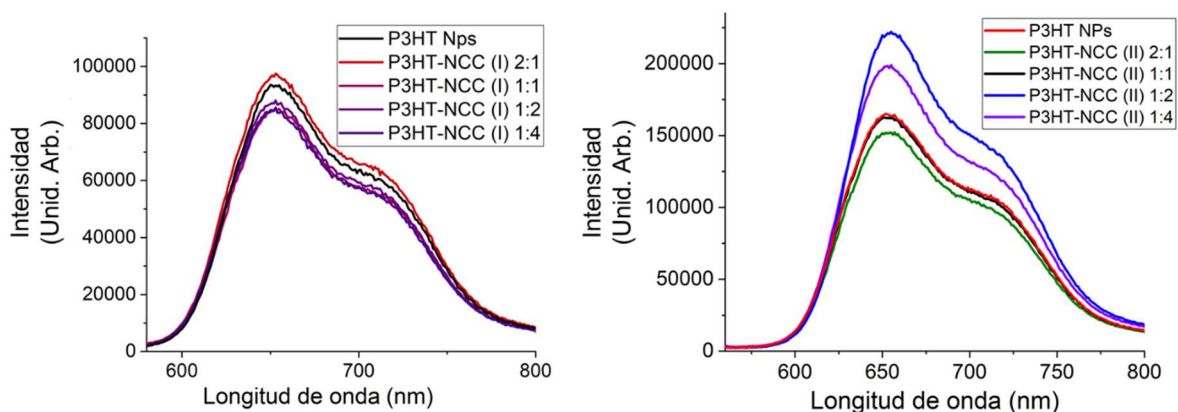


Figura 3. Espectros de emisión de fluorescencia de a) P3HT-NCC I y b) P3HT-NCC II.

Para validar la hipótesis de que los cambios en la agregación se producen durante la formación de las nanopartículas, se llevaron a cabo experimentos *ex-situ* de síntesis del híbrido de P3HT-NCC. Para este experimento, se sintetizaron nanopartículas de P3HT mediante reprecipitación en agua, seguido por la adición de la dispersión de NCC II sobre las mismas ya formadas. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4**. Los espectros de los híbridos obtenidos mediante este procedimiento *ex-situ* exhiben una distribución de picos vibrónicos idéntica a la de las P3HT NPs, lo que demuestra que la estructura de agregados no se modifica al añadir la nanocelulosa a las nanopartículas previamente formadas. Por tanto, estos resultados confirman que las interacciones entre la NCC y el polímero tienen lugar durante la síntesis de las nanopartículas.

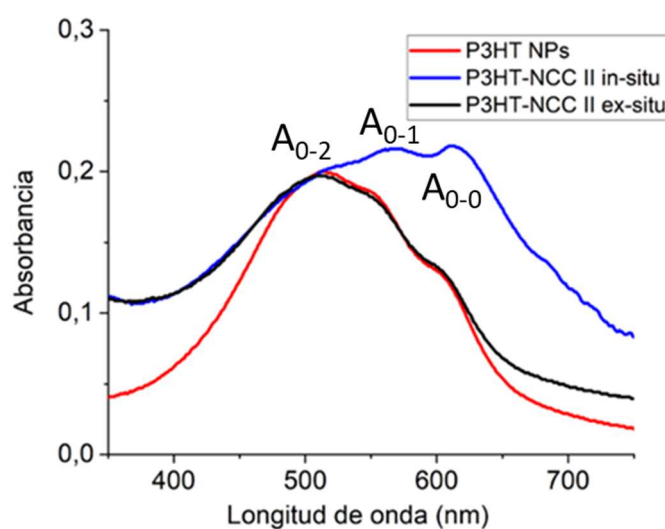
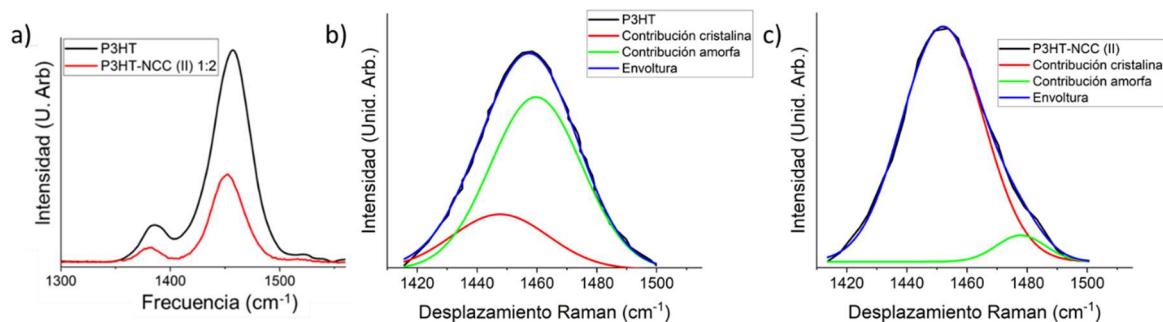


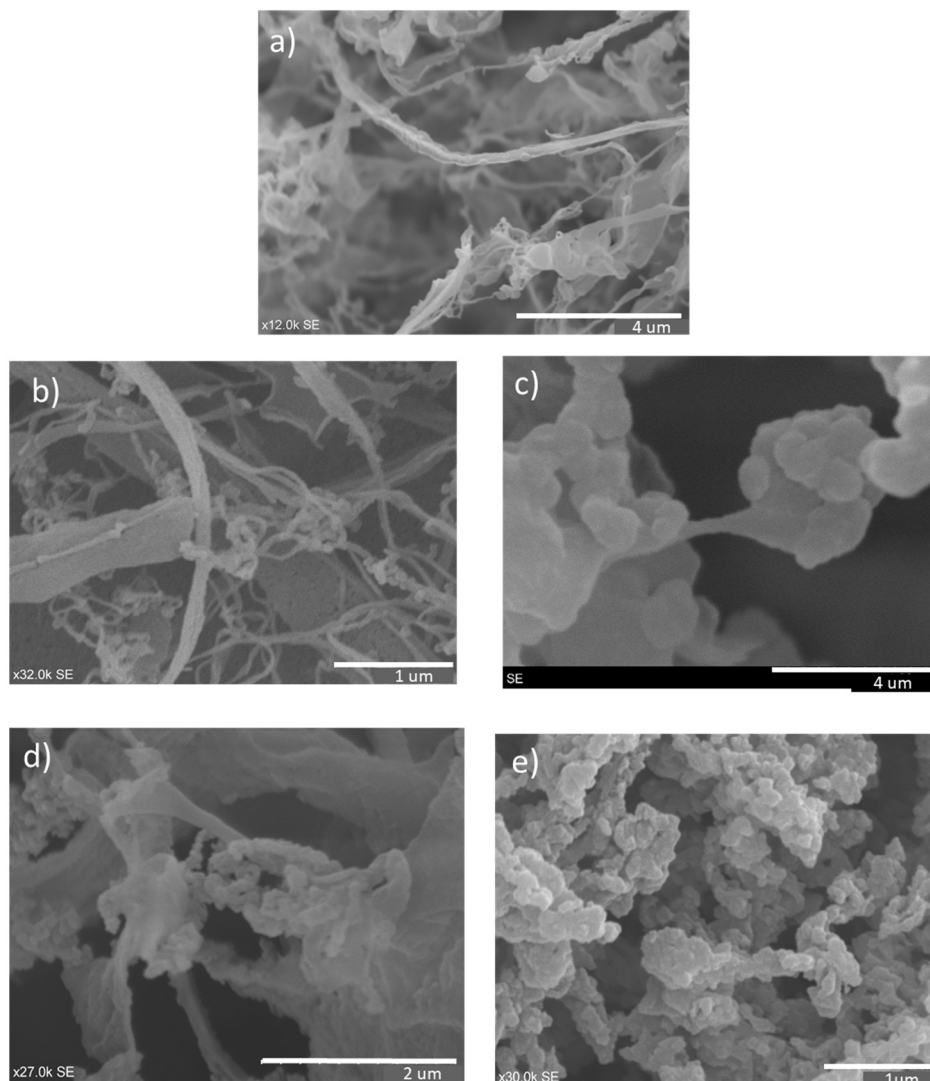
Figura 4. Espectros de absorción UV-vis normalizados en  $A_{0-2}$  de muestras de P3HT NPs y P3HT-NCC II 1:2 para síntesis *in-situ* y *ex-situ*.

Para complementar los datos hallados mediante espectroscopía UV-vis y fluorescencia, se realizaron medidas de espectroscopía Raman sobre la muestra de P3HT-NCC (II) con una relación de concentraciones 1:2, que es en la que se observaron los cambios más significativos en fluorescencia, y este espectro se comparó con el obtenido para las nanopartículas de P3HT. Analizando el espectro de Raman (**Figura 5a**) de las nanopartículas de P3HT, se observan los picos característicos del polímero, localizados en  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ .<sup>20</sup> Por un lado, el pico localizado a  $1380\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las interacciones C-C interanulares. En el caso del híbrido P3HT-NCC (II), este pico se desplaza aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$  hacia energías menores, un comportamiento que se asocia a un aumento de la planaridad, y que suele observarse en el dopaje de P3HT.<sup>22</sup> La existencia de cadenas más planas y una mayor ordenación en el polímero está plenamente de acuerdo con una mayor contribución de la estructura J en los agregados internos de las nanopartículas de polímero. Por otro lado, los picos más intensos, localizados en torno a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones C=C intraanulares. En el caso del P3HT-NCC II, el pico de las vibraciones C=C se localiza aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$  por debajo del pico del P3HT.<sup>21</sup> Para analizar estos datos en más detalle, se ha realizado la deconvolución de los picos principales de ambos compuestos y se presentan en las **Figuras 5b** y **5c**. La deconvolución se realiza dividiendo el pico principal en dos contribuciones. Una debida a las formas cristalinas, centrada a frecuencias más bajas (entre  $1440$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) y otra debida a las formas amorfas, a energías mucho mayores ( $1460$ - $1480\text{ cm}^{-1}$ ). En la **Figura 5b**, la deconvolución muestra una mayor contribución total de las zonas amorfas en comparación a las zonas cristalinas en el espectro de Raman. Sin embargo, en la **Figura 5c**, la contribución de las zonas cristalinas resulta ser la dominante mientras que las zonas amorfas se ven reducidas drásticamente. Este fenómeno, análogo al que se observa al someter muestras de P3HT a un tratamiento térmico para mejorar su cristalinidad,<sup>21</sup> concuerda completamente con la mayor ordenación de los agregados observada en UV-vis debida a la adición de la NCC (II) al híbrido.



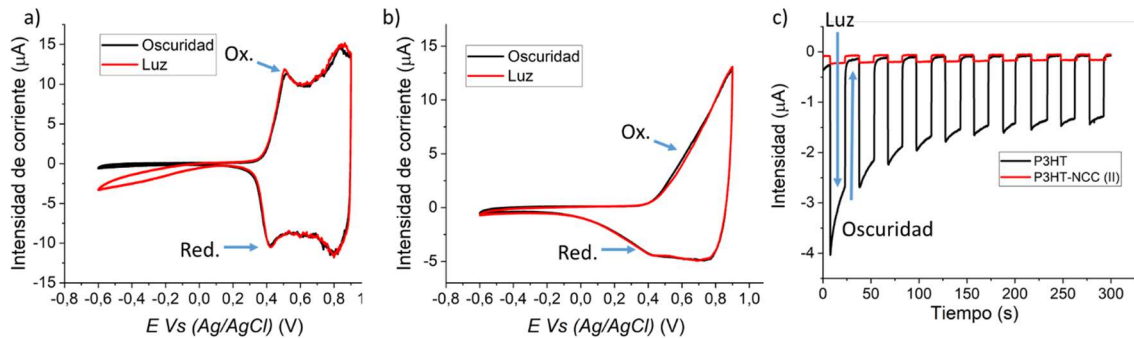
**Figura 5.** a) Espectro de Raman de la muestra P3HT-NCC (II) 1:2 y de P3HT. b) Deconvolución del pico principal de la muestra de P3HT. c) Deconvolución del pico principal de la muestra de P3HT-NCC (II).

Para obtener imágenes de la estructura de estos híbridos mediante microscopía SEM, las dispersiones de P3HT-NCC (I) y P3HT-NCC (II) se liofilizaron y las imágenes, que se muestran en la **Figura 6**, se obtuvieron sobre el sólido resultante. En el caso de las nanopartículas de P3HT sin celulosa (**Figura 6a**), el polímero adopta una conformación globular con nanoesferas de entre 50 y 100 nm agregadas entre sí. Por otro lado, las **Figuras 6b y 6c** muestran los híbridos de P3HT-NCC donde se aprecia la existencia de nanopartículas de P3HT atrapadas en una red de NCC I pero sin ninguna interacción aparente. Esto coincide con los resultados tanto de UV-vis como de PL, en los cuales no se observó ningún efecto diferencial debido a la presencia de nanocelulosa durante la síntesis. Sin embargo, en las imágenes de los híbridos de P3HT:NCC II (**Figuras 6d y 6e**), aparecen nanopartículas de P3HT creciendo adheridas a las fibras, sugiriendo la existencia de mayor interacción entre ambos componentes. Esta interacción visualizada en las imágenes de SEM puede relacionarse con las propiedades ópticas diferenciales observadas mediante UV-vis, PL y espectroscopía Raman.



**Figura 6.** Imágenes de SEM de a) P3HT NPs, b) y c) P3HT-NCC (I), d) y e) P3HT-NCC (II).

Como se ha discutido a lo largo de este capítulo, la síntesis de los híbridos de P3HT<sub>NPs</sub> con NCC (II) implica procesos diferenciales de interacción que sugieren un aumento en la ordenación interna del polímero dentro de las nanopartículas. Para evaluar las implicaciones de estos cambios en la ordenación interna en las nanopartículas de P3HT, se realizaron experimentos de caracterización optoelectroquímica en películas del híbrido, depositadas sobre FTO mediante spray-coating, comparándolas con películas de nanopartículas de P3HT. Las medidas se llevaron a cabo tanto en condiciones de oscuridad como bajo iluminación en una celda con paso óptico. De este modo, se realizaron experimentos de voltametría cíclica y fotocorriente y los resultados se muestran en la **Figura 7**.



**Figura 7.** Voltametrías en luz y en oscuridad para (a) P3HT<sub>NPs</sub> y (b) P3HT-NCC(II). (c) Medida de fotocorriente en transitorio a -0,5 V.

Las voltametrías correspondientes al electrodo de P3HT<sub>NPs</sub> muestran un comportamiento típico de P3HT, donde se distinguen claramente dos picos característicos a potenciales positivos: uno a 0,4 V y otro a 0,85 V. Tal y como se comentó en el capítulo correspondiente al híbrido de P3HT-GO, estos picos reflejan las dos formas estructurales del P3HT, agregadas y amorfas, respectivamente.<sup>23</sup> En la voltametría cíclica bajo iluminación se observa claramente la generación de fotocorriente a potenciales negativos asociada a este polímero. En el caso del electrodo de P3HT-NCC(II), en cambio, se observa cómo la forma de la curva cambia considerablemente a potenciales positivos, ya que el pico de oxidación se desplaza a voltajes mucho más altos y la onda de reducción aparece a potenciales menores. Este comportamiento puede asociarse, como se discutió en el capítulo correspondiente al híbrido P3HT-GO, con la existencia de procesos menos reversibles y menos “nernstianos” dentro del electrodo. Esto implica la existencia de fenómenos de transferencia electrónica mucho menos reversibles y, por lo tanto, más lentos en el electrodo de P3HT-NCC(II) que en el electrodo de P3HT<sub>NPs</sub>.<sup>24,25</sup> Además, la voltametría en luz también arroja diferencias claras en los potenciales negativos, donde la corriente generada es considerablemente menor bajo iluminación.

Las medidas de fotocorriente se realizaron fijando el potencial a -0,5 V con periodos de iluminación y oscuridad de 15 s alternos. Estas medidas confirmaron lo que se observaba en las voltametrías, es decir, un rendimiento muy superior del P3HT con respecto del híbrido, generando en torno a un orden de magnitud superior de fotocorriente. Esta diferencia en el rendimiento parece estar de acuerdo con lo comentado anteriormente

sobre la facilidad de la transferencia de carga observada en la irreversibilidad de los picos del híbrido. Este tipo de procesos se producen en películas cuando la transferencia de carga entre los componentes está inhibida, en este caso, previsiblemente por la acción aislante de la nanocelulosa.

Aunque en este caso concreto, la adición de la nanocelulosa suponga una disminución del rendimiento en este dispositivo, las propiedades ópticas moleculares y el estado de ordenación del P3HT se ven claramente mejorados con la adición de la nanocelulosa de tipo II al proceso de fabricación de las nanopartículas. El híbrido sintetizado presenta una ordenación interna de agregados mayoritaria de tipo J, que no es sencilla de obtener con condiciones de síntesis convencionales, lograda, en este caso, mediante un proceso de síntesis simple y reproducible. La capacidad de generar interacciones a nivel molecular durante la síntesis de las nanopartículas y de poder reorganizar las cadenas, sugiere que, con el componente adecuado del híbrido y con su concentración óptima, es posible sintetizar nanopartículas de P3HT con agregación J mayoritaria que mejoren notablemente las prestaciones de los sistemas actualmente utilizados en el campo de la optoelectrónica.

#### **4.4 Conclusiones**

En este estudio se ha mostrado la síntesis y caracterización de un nuevo híbrido de P3HT con diferentes alomorfos de nanocelulosa, y se ha explorado el efecto del alomorfo en las características finales del híbrido. Entre ellos, ha resultado de especial interés la interacción encontrada entre las nanopartículas de polímero P3HT y nanocelulosa cristalina de tipo II (NCC) en la modulación de la estructura interna y las propiedades optoelectrónicas del híbrido resultante. Se observó que la presencia de NCC tipo II promueve una mayor ordenación interna de los agregados de P3HT, lo que se refleja en cambios significativos en los espectros de absorción, emisión y Raman. Estos cambios sugieren una transición hacia agregados mayoritariamente de tipo J en el híbrido, evidenciada también mediante el estudio de las propiedades morfológicas del híbrido, lo que podría tener implicaciones positivas en aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, se observó en experimentos electroquímicos que la presencia de NCC tipo II condujo a procesos de transferencia de carga menos reversibles y menos "nernstianos",

lo que podría afectar la eficiencia del dispositivo. No obstante, las mejoras observadas en la ordenación molecular del P3HT con la adición de NCC tipo II, sugiere la posibilidad de encontrar otros nanomateriales o condiciones que favorezcan la generación de agregados J en P3HT<sub>NPs</sub> y que sí puedan hacer uso de las ventajas inherentes a esta configuración interna sin los inconvenientes encontrados para la celulosa.

En resumen, este trabajo demuestra el potencial de la nanocelulosa cristalina tipo II como agente modulador de las propiedades optoelectrónicas de los híbridos de polímero, abriendo nuevas posibilidades para el diseño y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos avanzados.

## 4.5 Bibliografía

- (1) Yamagata, H.; Pochas, C. M.; Spano, F. C. Designing J-and H-Aggregates through Wave Function Overlap Engineering: Applications to Poly(3-Hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry B* 2012, 116 (49), 14494–14503. <https://doi.org/10.1021/JP309407R>.
- (2) Martin, T. P.; Wise, A. J.; Busby, E.; Gao, J.; Roehling, J. D.; Ford, M. J.; Larsen, D. S.; Moulé, A. J.; Grey, J. K. Packing Dependent Electronic Coupling in Single Poly(3-Hexylthiophene) H- and J-Aggregate Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B* 2013, 117 (16), 4478–4487. <https://doi.org/10.1021/JP308586K>.
- (3) Gao, J.; Stein, B. W.; Thomas, A. K.; Garcia, J. A.; Yang, J.; Kirk, M. L.; Grey, J. K. Enhanced Charge Transfer Doping Efficiency in J-Aggregate Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 54. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05191>.
- (4) Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2009, 94 (16). <https://doi.org/10.1063/1.3110904/321031>.
- (5) Jakubek, Z. J.; Chen, M.; Martinez Rubi, Y.; Simard, B.; Zou, S. Conformational Order in Aggregated Rra-P3HT as an Indicator of Quality of Boron Nitride Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2020, 11 (10), 4179–4185. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C01023/>.
- (6) Winchell, K. J.; Voss, M. G.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H. Understanding the Effects of Confinement and Crystallinity on HJ-Coupling in Conjugated Polymers via Alignment and Isolation in an Oriented Mesoporous Silica Host. *Journal of Physical Chemistry C* 2021, 125 (42), 23240–23249. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C05844>.
- (7) Tulsiram, N.; Kerr, C.; Chen, J. I. L. Photoinduced Charge Transfer in Poly(3-Hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub> Hybrid Inverse Opals: Photonic vs Interfacial Effects. *Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121 (48), 26987–26996. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B09113>.
- (8) Lizundia, E.; Puglia, D.; Nguyen, T. D.; Armentano, I. Cellulose Nanocrystal Based Multifunctional Nanohybrids. *Prog Mater Sci* 2020, 112. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100668>.

- (9) Calvo, V.; Álvarez Sánchez, M. Á.; Güemes, L.; Martínez-Barón, C.; Baúlde, S.; Criado, A.; González-Domínguez, J. M.; Maser, W. K.; Benito, A. M. Preparation of Cellulose Nanocrystals: Controlling the Crystalline Type by One-Pot Acid Hydrolysis. *ACS Macro Lett* **2023**, *12* (2), 152–158. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.2C00705>.
- (10) González-Domínguez, J. M.; Grasa, L.; Frontiñán-Rubio, J.; Abás, E.; Domínguez-Alfaro, A.; Mesonero, J. E.; Criado, A.; Ansón-Casaos, A. Intrinsic and Selective Activity of Functionalized Carbon Nanotube/Nanocellulose Platforms against Colon Cancer Cells. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2022**, *212*, 112363. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112363>.
- (11) González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Grasa, L.; Abenia, L.; Salvador, A.; Colom, E.; Mesonero, J. E.; García-Bordejé, J. E.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (8), 3147–3160. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00722>.
- (12) Dortez, S.; Sierra, T.; Álvarez-Sánchez, M.; González-Domínguez, J. M.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Crevillen, A. G.; Escarpa, A. Effect of Nanocellulose Polymorphism on Electrochemical Analytical Performance in Hybrid Nanocomposites with Non-Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Microchimica Acta* **2022**, *189* (2). <https://doi.org/10.1007/S00604-021-05161-W>.
- (13) Qi, Y.; Wang, S.; Liza, A. A.; Li, J.; Yang, G.; Zhu, W.; Song, J.; Xiao, H.; Li, H.; Guo, J. Controlling the Nanocellulose Morphology by Preparation Conditions. *Carbohydr Polym* **2023**, *319*. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2023.121146>.
- (14) Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu Rev Phys Chem* **2014**, *65* (1), 477–500. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639>.
- (15) Haouache, S.; Chen, Y.; Jimenez-Saelices, C.; Cousin, F.; Chen, P.; Nishiyama, Y.; Jerome, F.; Capron, I. Edge-On (Cellulose II) and Face-On (Cellulose I) Adsorption of Cellulose Nanocrystals at the Oil-Water Interface: A Combined Entropic and Enthalpic Process. *Biomacromolecules* **2022**, *23* (9), 3517–3524. <https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.2C00201>.
- (16) Ling, Z.; Zhang, X.; Yang, G.; Takabe, K.; Xu, F. Nanocrystals of Cellulose Allomorphs Have Different Adsorption of Cellulase and Subsequent Degradation. *Ind Crops Prod* **2018**, *112*, 541–549. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2017.12.052>.
- (17) Kuang, Y.; Li, X.; Luan, P.; Zhang, X.; Xu, J.; Mo, L.; Gong, J.; Li, J. Cellulose II Nanocrystal: A Promising Bio-Template for Porous or Hollow Nano SiO<sub>2</sub> Fabrication. *Cellulose* **2020**, *27* (6), 3167–3179. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-02973-6>.
- (18) Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E. P.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Fratta, G.; Large, M. J.; Dalton, A. B.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Conjugated Polymer Nanoparticle–Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (23). <https://doi.org/10.1002/adfm.201707548>.
- (19) Niles, E. T.; Roehling, J. D.; Yamagata, H.; Wise, A. J.; Spano, F. C.; Moulé, A. J.; Grey, J. K. J-Aggregate Behavior in Poly-3-Hexylthiophene Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3* (2), 259–263. <https://doi.org/10.1021/JZ201509H>.

- (20) Louarn, G.; Trznadel, M.; Buisson, J. P.; Laska, J.; Pron, A.; Lapkowski, M.; Lefrant, S. Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes). *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (30), 12532–12539. <https://doi.org/10.1021/JP960104P>.
- (21) Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J. S. The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (25), 9834–9843. <https://doi.org/10.1021/ja2013104>.
- (22) Yamamoto, J.; Furukawa, Y. Electronic and Vibrational Spectra of Positive Polarons and Bipolarons in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Doped with Ferric Chloride. **2015**. <https://doi.org/10.1021/jp512654b>.
- (23) Sweetnam, S.; Graham, K. R.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumüller, T.; Bartelt, J. A.; Burke, T. M.; Li, W.; You, W.; Amassian, A.; McGehee, M. D. Characterization of the Polymer Energy Landscape in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunctions with Pure and Mixed Phases. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (40), 14078–14088. <https://doi.org/10.1021/JA505463R>.
- (24) Amatore, C.; Savéant, J. M.; Tessier, D. Charge Transfer at Partially Blocked Surfaces. A Model for the Case of Microscopic Active and Inactive Sites. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *147* (1–2), 39–51. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80055-2).
- (25) Le, T. H.; Kim, Y.; Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* **2017**, *Vol. 9*, Page 150 **2017**, *9* (4), 150. <https://doi.org/10.3390/POLYM9040150>.



**5. PEDOT DOPADO CON  
NANOCELULOSA  
COMO ALTERNATIVA AL PSS  
EN CAPAS DE EXTRACCIÓN DE HUECOS.  
INFLUENCIA DEL TIPO DE  
NANOCELULOSA CRISTALINA  
(TIPO I Y TIPO II).**

## **5.1 Resumen**

En este capítulo se han sintetizado y caracterizado híbridos nanoestructurados de PEDOT en combinación con nanocelulosa cristalina de tipo I y II (NCC I, NCC II). Se ha demostrado que la NCC desempeña un papel análogo al PSS, actuando como dopante y dando como resultado un polímero PEDOT:NCC conductor con una excelente dispersabilidad en agua. Utilizando películas de PEDOT:NCC como fotoelectrodos, se ha comprobado su eficacia como capa aceptora de huecos, logrando mejoras en la fotocorriente, comparables a las que se obtienen con una capa de PEDOT:PSS comercial. La posibilidad de sustituir PSS por NCC y obtener un polímero PEDOT:NCC dopado dispersable en agua que cumple la función de capa aceptora de huecos en fotoelectrodos abre nuevas perspectivas en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos sostenibles.

## **5.2 Introducción**

Como se ha mencionado en la introducción, el PEDOT es uno de los polímeros semiconductores más utilizados en dispositivos optoelectrónicos, gracias a sus buenas propiedades de conductividad, excelente transparencia óptica y compatibilidad con sustratos flexibles. En particular, PEDOT es usado frecuentemente como capa extractora de huecos en dispositivos electrónicos orgánicos, como las celdas solares orgánicas, diodos de emisión de luz (OLEDs) y transistores orgánicos. Sin embargo, el PEDOT es insoluble en la mayoría de disolventes y se han estudiado diferentes estrategias para solubilizarlo, como la adición de polielectrolitos solubles en agua durante la polimerización del monómero EDOT. Convencionalmente, el polímero poliestirenosulfonato (PSS) ha sido ampliamente utilizado como dopante y dispersante para PEDOT debido a su capacidad para mejorar la procesabilidad y estabilidad del PEDOT. En este sentido, PEDOT:PSS forma un híbrido dispersable en agua que destaca como uno de los polímeros conductores más comercializados a nivel global. No obstante, existe preocupación sobre el impacto ambiental y los posibles riesgos para la salud asociados con PSS. Por ejemplo, en el campo de la bioingeniería, se ha documentado la citotoxicidad asociada al PSS.<sup>2</sup>

Por ello, en la búsqueda continua por mejorar las propiedades de los materiales y adoptar procesos más respetuosos con el medioambiente, surge el desafío de explorar alternativas de materiales más sostenibles, principalmente de fuentes renovables, para sustituir el PSS no tóxicos y con procesados.<sup>1,2-4</sup> A este respecto, se han logrado avances significativos en los últimos años, obteniéndose combinaciones de polímeros de PEDOT con otros biopolímeros que han demostrado su viabilidad en diferentes aplicaciones. De especial interés ha resultado la utilización de derivados de la celulosa y la lignina, que al contener grupos sulfonados cargados negativamente en sus estructuras actúan de forma análoga al PSS en el dopado del PEDOT.<sup>5,6</sup> Estas características convierten a la NCC en un candidato prometedor para formar materiales híbridos con PEDOT, y estudios previos han respaldado su capacidad de mejorar la conductividad del PEDOT<sup>7</sup> y su viabilidad para aplicaciones como baterías o celdas solares.<sup>8,9</sup> Estas investigaciones, sin embargo, no han explorado la influencia del tipo cristalino de la celulosa en estos híbridos en la procesabilidad y funcionalidad del nanohíbrido formado.

En este trabajo, se sintetizaron híbridos PEDOT:NCC, donde el EDOT fue polimerizado químicamente en presencia de dos tipos diferentes de NCC (NCC I, NCC II), cuya síntesis selectiva fue previamente desarrollada en el grupo.<sup>10</sup> Asimismo, inspirados por el efecto modulador del contenido en PSS en las propiedades de los híbridos PEDOT:PSS,<sup>11</sup> se estudió la influencia de la variación de la proporción de NCC (I o II) con respecto al EDOT en las características morfológicas y propiedades optoelectrónicas finales de los híbridos obtenidos. Por último, se evaluó la posible viabilidad de los híbridos PEDOT:NCC como sustituto del PEDOT:PSS en fotoelectrodos.

### **5.3 Experimental**

#### *Síntesis de NCC-I y NCC-II*

Todos los experimentos se llevaron a cabo partiendo de 10 g de celulosa microcristalina (MCC). La MCC se dispersó en 45 mL de agua ultra pura mediante sonicación en baño de ultrasonidos (45 kHz) durante 10 min. La dispersión se enfrió a 0°C con agitación hasta alcanzar la estabilización de la temperatura del medio. Posteriormente se añadieron 45 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) gota a gota. Una vez finalizada la adición del ácido, la siguiente etapa es la que determina el tipo cristalino que se va a generar, por lo que se emplearon dos tipos de tratamientos diferenciados. Para obtener la NCC-I, se calentó la reacción a 70°C durante 10 min, mientras que para sintetizar la NCC-II las condiciones empleadas fueron de 27°C y 5 h. Una vez terminado este proceso, se añadió el crudo de reacción a 1 L de agua ultrapura fría y se dejó reposar toda la noche a 4°C. Se separó el sedimento por decantación y se dializó utilizando membranas de diálisis de celulosa regenerada SpectraPor1 de Spectrum Labs, con un tamaño molecular de poro de 6–8 kDa. El agua de la diálisis se cambió constantemente hasta alcanzar un pH neutro. La suspensión dializada se separó en alícuotas de 45 mL que se centrifugaron a 16000 rcf durante 1 min recogiendo el sobrenadante. El pellet restante fue redispersado de nuevo en 45 mL de agua y sometido a las mismas condiciones de centrifugación, repitiéndose el proceso hasta que los sobrenadantes fueron incoloros. Las dispersiones que se obtuvieron poseen una concentración en torno a los 2-3 mg/mL y el rendimiento de conversión de MCC a NCC fue del orden del 10-20 %.

#### *Síntesis de los híbridos de PEDOT:NCC*

Todas las dispersiones se prepararon al 1,3% en peso. En primer lugar, se sonicaron 10 mL de una dispersión de nanocelulosa (NCC I o NCC II) al 10, 25 o 50% en peso en agua MiliQ hasta obtener una dispersión blanca y homogénea. Posteriormente, se añadieron 1.5 equivalentes de persulfato de amonio (con respecto al porcentaje en peso de EDOT) a la disolución, además de una cantidad catalítica de FeCl<sub>3</sub>. La dispersión se agitó durante 15 minutos. Luego, se añadió el monómero EDOT a la disolución en 90, 75 o 50 % en peso para conseguir relaciones EDOT:NCC de 9:1, 3:1 y 1:1 para cada uno de los tipos cristalinos de NCC empleados, y se agitó vigorosamente (~800 rpm). Después de 2 horas,

y como consecuencia de la oxidación del monómero, el color cambió de blanco a azulado, y tras 2 días de reacción, la dispersión era azul oscura. Finalmente, la disolución se dializó en membranas de 1000 kDa y se cambió el agua 3 veces al día durante un período de 2 días. Finalmente, se recuperó el líquido azul y se liofilizó para obtener un sólido oscuro con aspecto de espuma ligera.

## **Caracterización**

### *Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR):*

Los espectros FTIR se obtuvieron utilizando un espectrómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 FT-IR, y pastilla de KBr en estado sólido. El espectro se registró después de aplicar de diez a veinte barridos en modo de transmisión. Para la formación de los pellets, 1 mg de los compuestos de PEDOT:NCCx se diluyeron con 1500 mg de KBr. La mezcla se homogeneizó en un mortero. Finalmente, la mezcla seleccionada se comprimió formando un pellet ligeramente negro de ~1 mm de grosor.

*Espectroscopía de Absorción UV-vis:* Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC usando cubetas de 10 mm de paso óptico de cuarzo.

*Microscopía electrónica de transmisión (TEM):* Se utilizó un modelo EOL JEM-2100F EM-20014, que cuenta con un cañón de emisión de campo (FEG) de 200 kV. La rejilla de cobre se puso en contacto con una gota de 20 µl de 0,1 mg/ml de PEDOT:NCCx o NCCx durante 30 segundos; posteriormente, la rejilla se puso en contacto con otra gota única de 20 µl de agua Milli-Q durante otros 30 segundos. Finalmente, la rejilla se secó en condiciones de aire a temperatura ambiente durante varias horas.

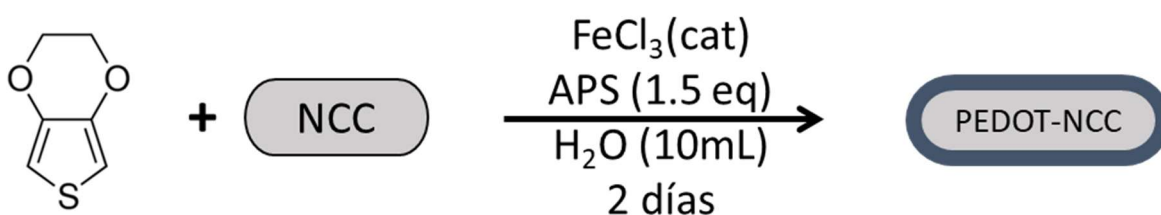
*Microscopía electrónica de barrido (SEM):* La morfología fue analizada mediante un JEOL JSM-6490LV a 15 kV, funcionando en un modo de escaneo punto por punto. Las muestras se dispersaron inicialmente a 0,1 mg/ml y luego se depositaron por medio de drop casting sobre ITO como superficie plana conductora. La muestra fue cubierta con Au y posteriormente montada en un soporte de aluminio con cinta adhesiva de doble cara.

*Medidas de electroquímica:* se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N. Los estudios de voltametría cíclica en luz y en oscuridad, así como las

cronoamperometrías, se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una celda de tres electrodos, usando 0,1 M de  $\text{NaClO}_4$  en acetonitrilo seco como electrolito. Las muestras se depositaron mediante *spray-coating* sobre soportes de FTO usados como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron Ag/AgCl, calibrado a 0,19 V vs NHE y carbono, respectivamente.

## 5.4 Resultados y discusión

La síntesis de los híbridos de NCC y PEDOT se realizó mediante polimerización química en presencia de nanocelulosa cristalina tipo I y II (**Figura 1**) en las condiciones de reacción descritas en la sección experimental. La optimización y elección del tiempo total de reacción se basó en resultados previos, según los cuales, tras 48 horas de polimerización de EDOT utilizando dopantes no viscosos, se consume más del 95% del monómero precursor.<sup>12,13</sup> Asimismo, según estudios previos,<sup>14</sup> el mecanismo de polimerización consiste en la formación inicial de un radical catiónico, inducido por las cantidades catalíticas de  $\text{FeCl}_3$ , que dimeriza y se estabiliza mediante la eliminación de dos protones. El persulfato utilizado tiene la función de regenerar el  $\text{Fe}^{3+}$  y formar radicales aniónicos de sulfato que oxidan al PEDOT que adquiere carga positiva. Por ello, la NCC cargada negativamente establece interacciones efectivas con las cargas positivas de PEDOT generadas.<sup>15</sup>

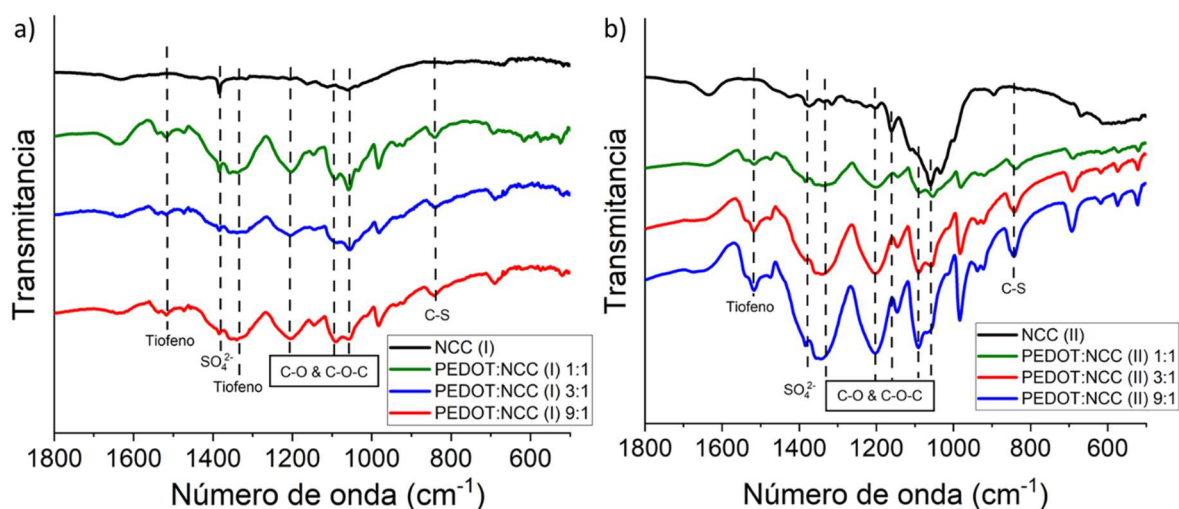


**Figura 1.** Esquema sintético del híbrido PEDOT-NCC

La determinación de la efectiva integración de la NCC con el PEDOT se analizó mediante las espectroscopías FTIR y UV-vis de los diferentes híbridos sintetizados.

En los espectros FTIR de los híbridos con NCC tipo I (**Figura 2a**), se observa claramente el pico correspondiente a los grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes en la NCC I a  $1370\text{ cm}^{-1}$ , el cual se observa en todas las demás muestras de híbrido.<sup>16</sup> Asimismo, en las muestras con PEDOT se distingue la aparición de picos característicos a  $1515$ , y  $1340\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones del anillo de tiofeno. Además, también se observan picos a  $1190$ ,  $1090$  y  $1055\text{ cm}^{-1}$  relacionados con las vibraciones C-O-C y un pico a  $838\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la vibración C-S del tiofeno.<sup>17,18</sup>

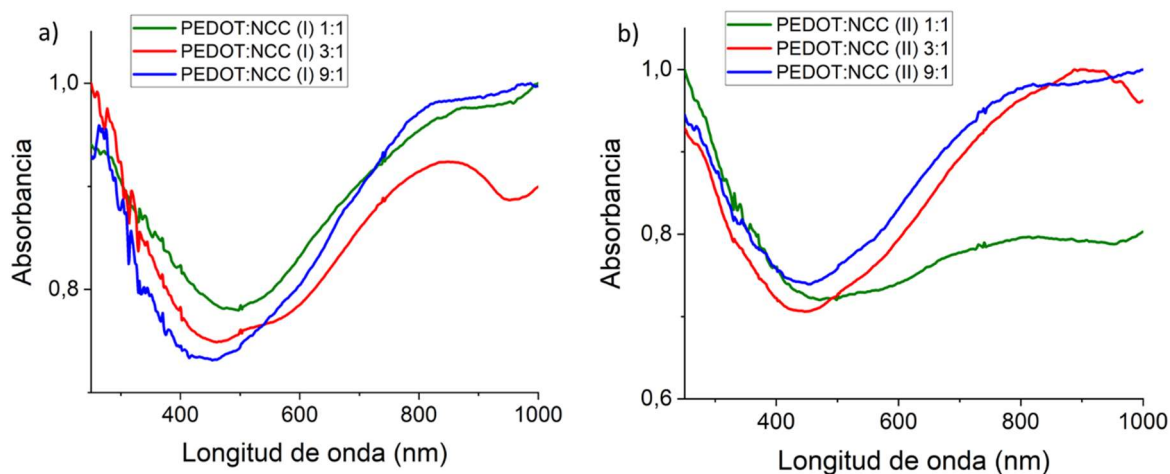
En las muestras de PEDOT-NCC (**Figura 2b**), se identifican las bandas correspondientes a la NCC II<sup>19</sup>, evidenciadas por picos a  $1066$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponden con grupos C-O y C-O-C, respectivamente. Estos picos se mantienen en todas las muestras de híbrido. Sin embargo, en las muestras del híbrido con PEDOT aparecen, además, las bandas del polímero mencionadas anteriormente.



**Figura 2.** Espectro de IR de muestras de los híbridos de PEDOT:NCC con sus diferentes proporciones con a) NCC (I) y b) NCC (II).

En relación con los espectros de UV-vis, se observa una elevada absorción en la región del espectro visible en todas las muestras analizadas. Las muestras correspondientes al híbrido PEDOT:NCC (I) (**Figura 3a**) presentan una banda de absorción dominante centrada en  $800\text{ nm}$ . Esta banda, asociada a la formación de un polaron, señala la existencia de dopado en la estructura del PEDOT<sup>20</sup> y el aumento de su intensidad se corresponde con un aumento de las especies dopadas. A su vez, las muestras del híbrido PEDOT:NCC (II) también poseen esta banda, siendo especialmente remarcable el caso

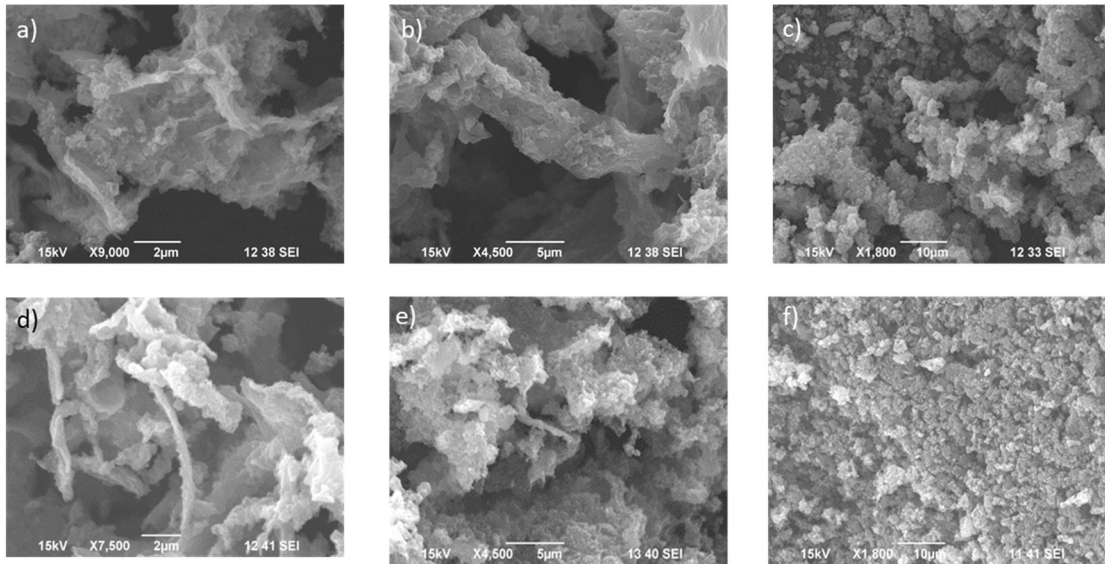
de la muestra PEDOT:NCC (II) 3:1 donde el pico de absorción se encuentra centrado en 950 nm. Este desplazamiento hacia energías más bajas de absorción puede indicar un mayor grado de dopaje del PEDOT en esta estructura, probablemente debido a una interacción preferencial entre el PEDOT y la NCC (II).<sup>21</sup> Sin embargo, al disminuir la proporción de NCC (II), la banda adquiere un aspecto similar a la del híbrido homólogo de PEDOT:NCC (I) en la misma proporción. Esto resultados evidencian la existencia de un dopado óptimo con la concentración de NCC, que puede deberse a la disminución del número de interacciones PEDOT:NCC en los híbridos de proporción 9:1. Los resultados obtenidos a partir de ambas espectroscopías confirman la efectiva incorporación de la NCC al PEDOT, estableciéndose interacciones favorables entre ambos componentes en la matriz híbrida. Asimismo, la banda relacionada con el dopaje del PEDOT aparece incluso a las concentraciones más bajas de NCC utilizadas (proporción 9:1), lo cual es un indicativo de la efectividad de este proceso de síntesis.



**Figura 3.** Espectro de UV de muestras de los híbridos de PEDOT:NCC con sus diferentes proporciones con a) NCC (I) y b) NCC (II).

La caracterización morfológica de los híbridos se realizó mediante microscopía SEM y TEM. Las imágenes de microscopía SEM se adquirieron directamente sobre el polvo de la muestra y se presentan en la **Figura 4**. Como puede observarse en las **Figuras 4a y 4d**, que corresponden a los híbridos con una mayor proporción de NCC, se aprecia de manera clara la morfología fibrilar de los cristales de NCC que aparecen cubiertos por pequeños glóbulos correspondientes a las zonas donde se ha llevado a cabo la polimerización del PEDOT. Por otro lado, para mayores cantidades de PEDOT en la

muestra (**Figuras 4c y 4f**), las estructuras de PEDOT aparecen distribuidas homogéneamente por toda la muestra, cubriendo las estructuras de NCC de manera más completa.

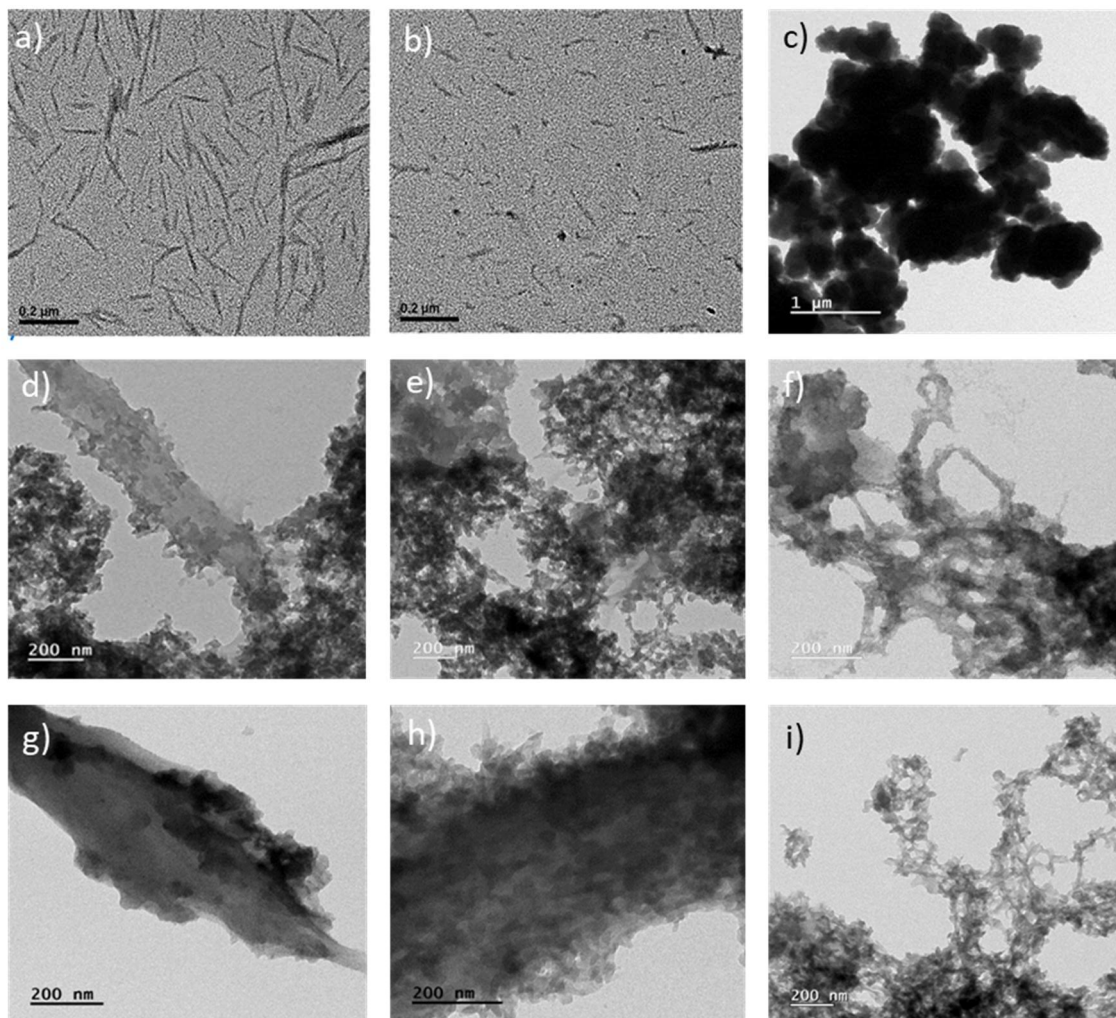


**Figura 4.** Microscopía SEM para los híbridos de PEDOT:NCC (I) en proporciones a) 1:1, b) 3:1, c) 9:1 y PEDOT:NCC (II) en proporciones d)1:1, e) 3:1, f) 9:1.

Las imágenes de microscopía TEM se muestran en la **Figura 5**, revelando distintas características morfológicas de las partículas de nanocelulosa cristalina (tipo I y tipo II) y el polímero. En la **Figura 5a**, se observa que las partículas de NCC I exhiben una morfología fibrilar, con forma de aguja, con longitudes de 200-300 nm y un ancho de 5-10 nm. Por otro lado, las nanopartículas de NCC II (**Figura 5b**) muestran una forma más retorcida y de cinta, con longitudes de 50-100 nm y un ancho entre 5 y 20 nm. Las partículas de PEDOT polimerizado presentan una morfología amorfa con un tamaño de alrededor de 300 nm, compuestas en algunos casos por partículas más pequeñas de aproximadamente 80 nm. En los nanohíbridos de PEDOT:NCC I (1:1), (**Figura 5d**), se observa la estructura de NCC I en contacto con nanoestructuras globulares de tamaño menor que 50 nm que corresponden a las nanopartículas de PEDOT. Una observación similar aparece en la **Figura 5g**. La comparación entre ambas figuras evidencia claramente la diferencia morfológica entre ambas formas cristalinas de la NCC utilizada. Además, se observa también una variación en la forma de deposición del PEDOT a lo largo de la NCC. Mientras que en el caso de la NCC I, las nanopartículas de PEDOT forman pequeños glóbulos, en el caso de la NCC II, se observan zonas de agregados más

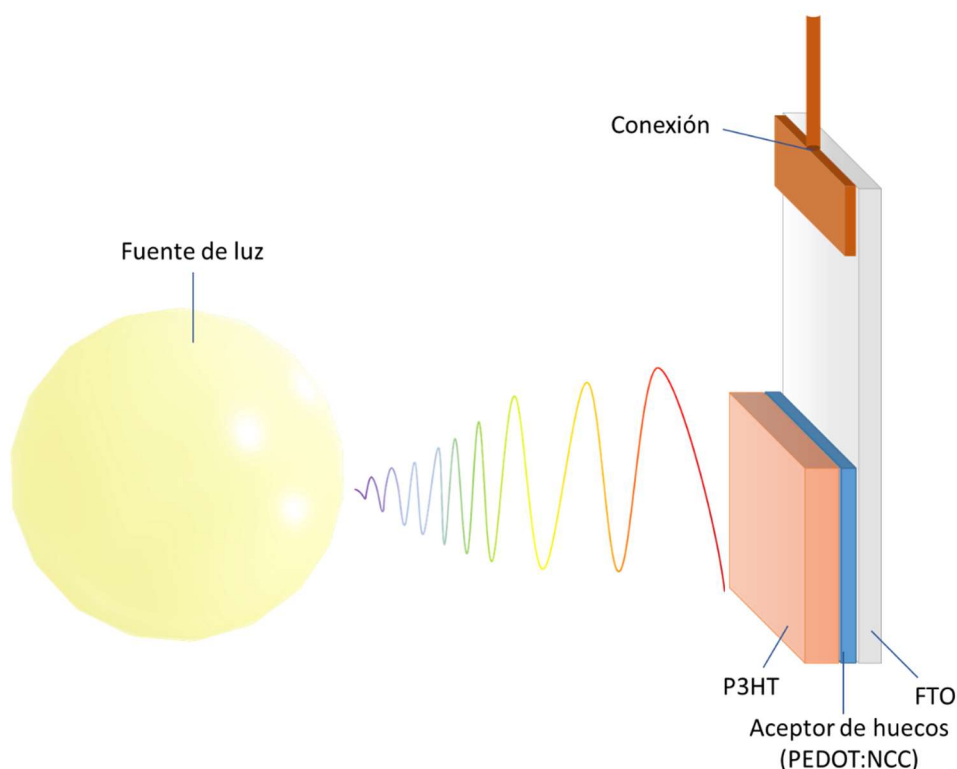
concentradas y de mayor tamaño. Al aumentar la proporción de PEDOT en las muestras (**Figuras 5e, 5f, 5h y 5i**), se observa una distribución más uniforme de las partículas de PEDOT que cubren toda la superficie de la NCC. Las observaciones realizadas mediante la microscopía TEM concuerdan con los datos obtenidos por SEM, donde los híbridos con mayor proporción de NCC están formados por fibras recubiertas de glóbulos y, al aumentar la cantidad de PEDOT, aparece una distribución más homogénea de este último cubriendo la estructura de la celulosa.

De manera similar a los resultados de las espectroscopías FTIR y UV-vis, las imágenes de microscopía electrónica confirman la presencia de nanocelulosa en íntimo contacto con las nanopartículas de PEDOT.



**Figura 5.** Microscopía TEM para los materiales iniciales a) NCC (I) b) NCC (II), reproducidas de <sup>22</sup> © American Chemical Society 2019 c) PEDOT. Híbridos de PEDOT:NCC (I) en proporciones d) 1:1, e) 3:1, f) 9:1 y PEDOT:NCC (II) en proporciones g) 1:1, h) 3:1, i) 9:1.

Una vez caracterizados los híbridos, se procedió a su ensayo como aceptores de huecos para la generación de fotocorriente. El dispositivo empleado en este caso consistió en un fotoelectrodo de FTO recubierto con una capa de PEDOT:NCC, sobre la cual se depositó una película de nanopartículas de P3HT como capa activa. Este dispositivo se empleó en una celda electroquímica iluminada por un simulador solar (**Figura 6**). Al añadir esta capa de PEDOT:PSS o PEDOT:NCC se favorece la separación de las cargas generadas en el P3HT contribuyendo así al aumento de la generación de la fotocorriente de los dispositivos.<sup>23</sup>



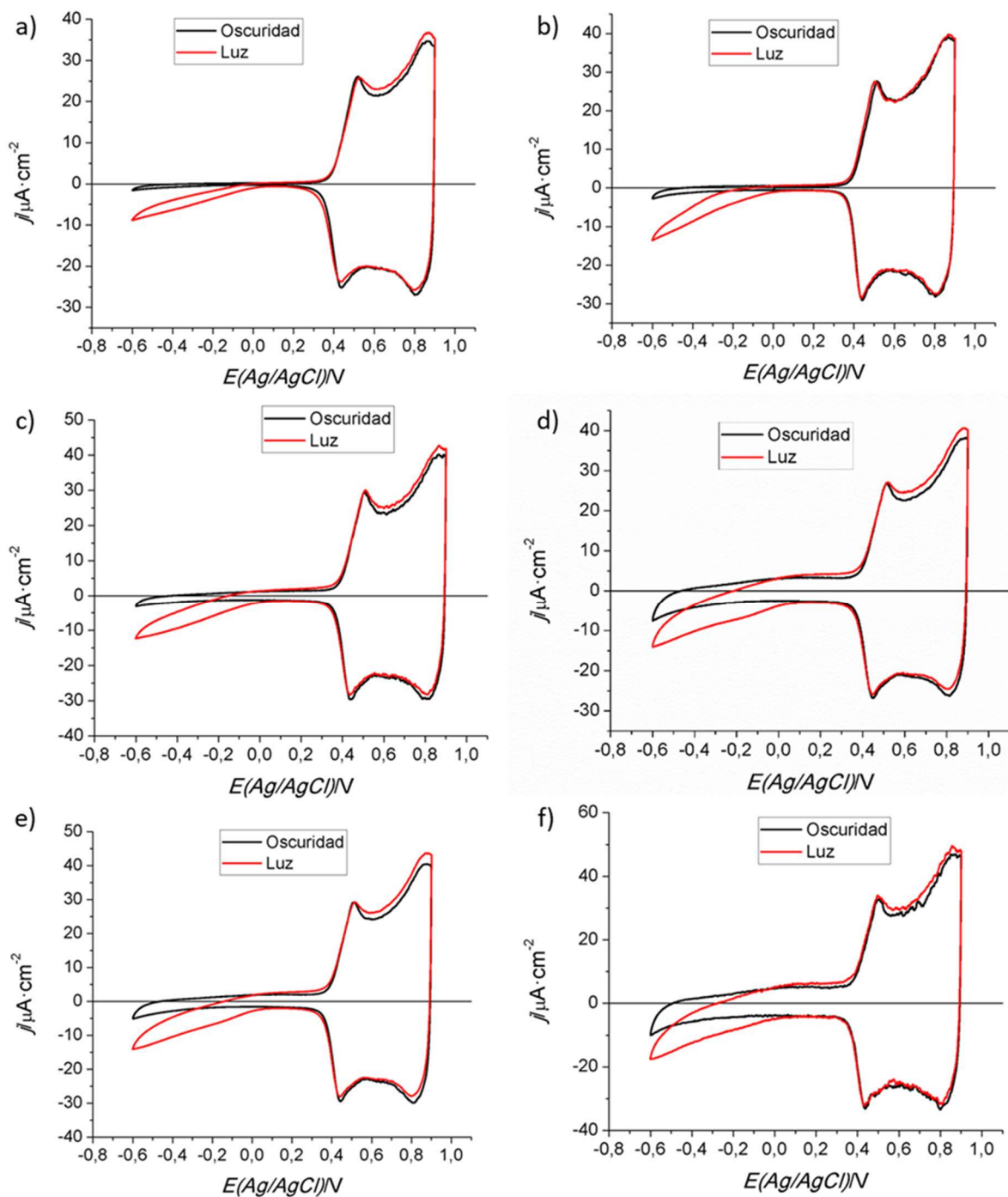
**Figura 6.** Esquema del fotoelectrodo utilizado para las medidas de fotoelectroquímica.

Dado que el uso de NCC en las muestras PEDOT:NCC con proporción 1:1 no resulta en un recubrimiento completo de la NCC, material intrínsecamente aislante, se realizaron los ensayos con muestras PEDOT:NCC en proporciones 3:1 y 9:1. Estas muestras no sólo ofrecen una mejor integración, como se observó en las imágenes de SEM y TEM, sino que también proporcionan las condiciones de conducción eléctrica necesarias para el funcionamiento de los fotoelectrodos.

Para realizar una comparación de todos los parámetros, estas medidas se realizaron también sobre una película de P3HT sin un aceptor de huecos y otra utilizando

PEDOT:PSS como aceptor de huecos estándar. Sobre estas películas se realizaron ensayos de voltametría cíclica, tanto en luz como en oscuridad.

Las medidas de voltametría cíclica en luz y oscuridad de los diferentes electrodos se presentan en la **Figura 7**. Las medidas del electrodo con una sola capa fotoactiva de P3HT (**Figura 7a**) se corresponden con los resultados de electroquímica típicos del P3HT, como ya se analizó en los capítulos 2 y 3. Al añadir una capa de PEDOT:PSS (**Figura 7b**), se observa claramente un aumento en la corriente generada en potenciales negativos bajo condiciones de iluminación con respecto al electrodo que contenía sólo P3HT. Esta tendencia también se observa en todos los híbridos de PEDOT:NCC analizados (**Figura 7c-f**). Entre los híbridos sintetizados con NCC I y NCC II, también se aprecian diferencias importantes en cuanto a la capacitancia de los dispositivos. El área de la curva a potenciales negativos es más pequeña para los híbridos de NCC I (**Figura 7c, 7e**) que para sus análogos de NCC (II) (**Figura 7d, 7f**), lo que indicaría una mayor capacitancia del híbrido formado por NCC II. El aumento de la capacitancia en los fotoelectrodos con los híbridos PEDOT:NCC podría estar relacionado con un aumento de los huecos generados en la estructura del polímero,<sup>24</sup> lo cual está generalmente unido a tiempos de vida media más elevados de las cargas en el electrodo y por lo tanto una mayor eficiencia en los dispositivos de generación de fotocorriente.<sup>25</sup>



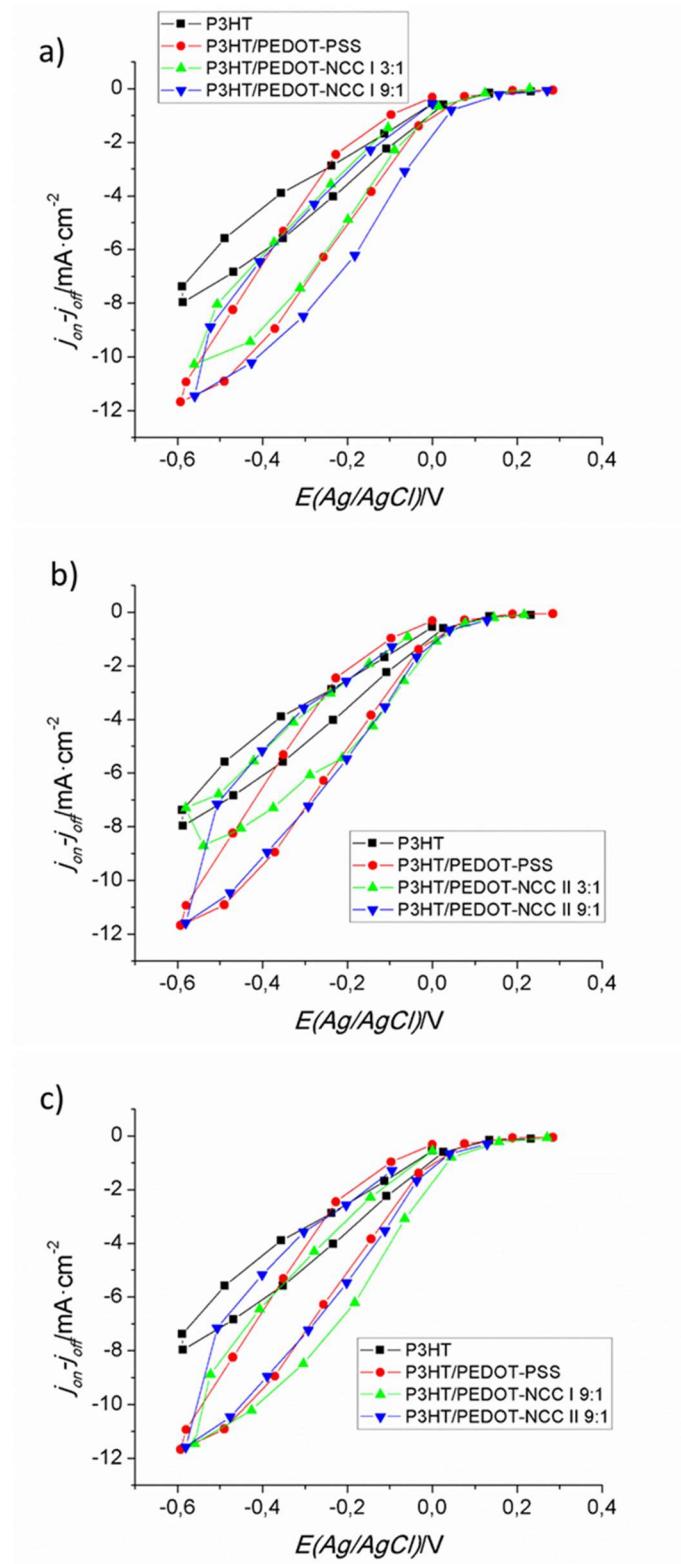
**Figura 7** Voltametrías cíclicas en luz (rojo) y en oscuridad (negro) de las muestra a) P3HT, b) P3HT-PEDOT:PSS, c) P3HT-PEDOT:NCC(I), 3:1 d) P3HT-PEDOT:NCC(II) 3:1, e) P3HT-PEDOT:NCC(I) 9:1 y f) P3HT-PEDOT:NCC(II) 9:1

Para realizar una comparativa de los valores de corriente obtenidos en cada muestra se presentan las gráficas de  $j_{on} - j_{off}$  para los diferentes electrodos con respecto a los de P3HT sólo y P3HT-PEDOT:PSS. Estas gráficas se obtienen de la resta entre las corrientes

medidas bajo iluminación y en oscuridad en los potenciales donde se genera la fotocorriente (en este caso, a potenciales negativos).

Las **Figuras 8a** y **8b** ofrecen la comparativa entre cada par de proporciones. En la **Figura 8a**, los valores obtenidos por los electrodos de PEDOT-NCC(I) 3:1 se aproximan bastante a los que se consiguen al añadir el aceptor de huecos estándar PEDOT-PSS. Además, en el caso de la proporción 9:1, incluso se observa un aumento de la corriente generada a potenciales inferiores. Por otra parte, en la **Figura 8b**, se observa que, en el caso de PEDOT-NCC(II) 3:1, la fotocorriente generada es claramente inferior tanto a la de la proporción 9:1 como a la del PEDOT:PSS, siendo estas dos últimas casi idénticas. Estos datos demuestran la capacidad de modificar el rendimiento del PEDOT a través del dopado del mismo con la cantidad de NCC presente en el híbrido. Además, se ha encontrado una proporción de PEDOT:NCC que funciona de manera muy similar al PEDOT:PSS utilizado como muestra de control. Este hallazgo es un buen indicio que sugiere que los híbridos PEDOT:NCC podrían ser empleados en la sustitución del PEDOT:PSS.

Una vez identificado que los electrodos con mayor proporción de PEDOT se comportan de manera muy similar a los del PEDOT:PSS, se presenta en la **Figura 8c** una comparativa entre ellos para una mejor visualización. En esta gráfica, se muestra claramente cómo los híbridos de PEDOT:NCC con ambos tipos cristalinos presentan un rendimiento comparable al del PEDOT:PSS, logrando en todos los casos mejorar el rendimiento proporcionado por el electrodo de P3HT. Estos resultados sugieren que los híbridos PEDOT:NCC pueden ser alternativas viables y efectivas en lugar del PEDOT:PSS para aplicaciones fotovoltaicas o fotoelectroquímicas, proporcionando un rendimiento similar o incluso mejorado, dependiendo de la proporción y tipo de NCC utilizada.

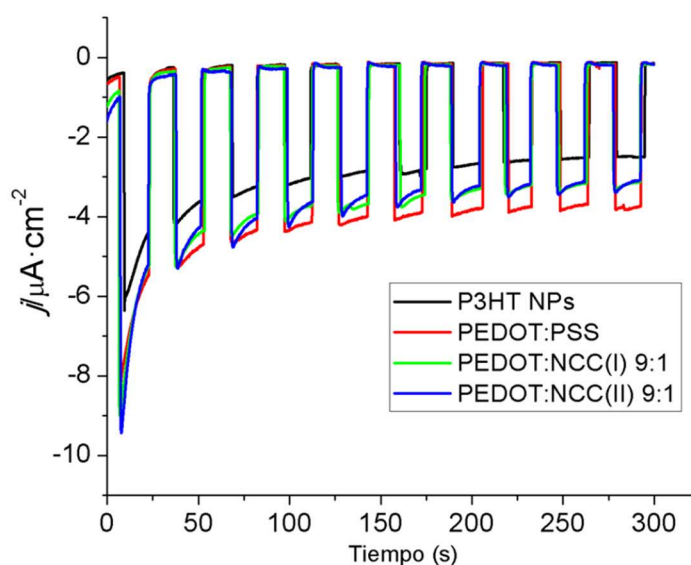


**Figura 8.** Gráficas de  $j_{on} - j_{off}$  para los diferentes electrodos con respecto a los de P3HT sólo y P3HT-PEDOT:PSS a) PEDOT:NCC (I), b) PEDOT:NCC (II), c) ambos en proporción 9:1

Una vez confirmado el prometedor funcionamiento de los electrodos con la capa aceptora de huecos basada en el híbrido PEDOT:NCC, en especial las de proporciones

9:1 de ambos tipos cristalinos, se midió la fotocorriente generada por los electrodos. La medida se realizó fijando la corriente a -0,5 V y sometiendo la muestra a ciclos de luz y oscuridad de 15 s durante un total de 300 s. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 9**.

Comparando los valores obtenidos para las cuatro muestras, se observa que durante los primeros momentos de iluminación el comportamiento de los híbridos de PEDOT:NCC es ligeramente superior al del PEDOT:PSS, llegando a generar más de 9  $\mu\text{A}$ . Sin embargo, conforme avanza el tiempo, la corriente generada se estabiliza a valores inferiores a los proporcionados por el electrodo de PEDOT:PSS. Esto suele deberse a la existencia de un mayor número de fenómenos de recombinación entre los electrones y huecos fotogenerados, lo que conlleva una gradual disminución de la corriente generada con el tiempo.<sup>26,27</sup> En el caso de los híbridos de PEDOT:NCC, esto puede relacionarse con una transferencia de carga hacia el electrodo ligeramente inferior debido al carácter aislante de la celulosa, como ya se discutió en el capítulo 3. No obstante, como se observa en la **Figura 9**, durante todo el experimento, los híbridos de PEDOT:NCC arrojan valores superiores a los obtenidos sólo con el P3HT como capa activa. Por lo tanto, es esperable que ajustando tanto los espesores del electrodo como la relación de cantidades entre el PEDOT y la NCC, así como el tipo cristalino se pueda conseguir incluso una mejor respuesta de los híbridos.



**Figura 9.** Comparativa de la fotocorriente de los diferentes electrodos medidos.

Los datos obtenidos mediante todas las medidas de fotocorriente y voltametrías cíclicas permiten afirmar la validez del híbrido de PEDOT con NCC:I y NCC (II) como un material viable a la hora de funcionar como aceptor de huecos en un electrodo. Considerando futuras optimizaciones en la preparación de la película, procesado y las condiciones de síntesis, es factible que estos híbridos se conviertan en una alternativa real al PEDOT:PSS en su implantación en dispositivos optoelectrónicos.

## **5.5 Conclusiones**

En este capítulo se ha presentado la síntesis y la caracterización completa de una serie de nuevos híbridos que combinan PEDOT y NCC de tipos I y II en diferentes proporciones. Estos híbridos han demostrado ser efectivos como aceptores de huecos en electrodos de celdas fotoelectroquímicas, generando fotocorriente con rendimientos comparables al sistema comercial PEDOT:PSS. La elección del tipo de NCC y las proporciones relativas de PEDOT y NCC tienen un impacto significativo en el rendimiento de los dispositivos, destacando la importancia de estas variables para maximizar la eficiencia de los híbridos PEDOT:NCC. Además, con una futura optimización de condiciones de síntesis y procesado, se abre la posibilidad de mejorar la eficacia de los híbridos PEDOT:NCC. Este enfoque representa una vía muy prometedora para la sustitución del PSS por un nanomaterial obtenido de fuentes renovables, con rendimientos comparables o incluso superiores. En resumen, este estudio confirma la viabilidad de los híbridos PEDOT:NCC como una alternativa sostenible y efectiva al PEDOT:PSS en aplicaciones optoelectrónicas, mientras que se identifican áreas clave para la mejora y optimización futuras.

## 5.6 Bibliografía

- Sanchez-Sanchez, A.; del Agua, I.; Malliaras, G. G.; Mecerreyes, D. Conductive Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-Based Polymers and Their Applications in Bioelectronics. *Smart Polymers and Their Applications* **2019**, 191–218. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102416-4.00006-5>.
- (2) Dong, R.; Ma, P. X.; Guo, B. Conductive Biomaterials for Muscle Tissue Engineering. *Biomaterials*. Elsevier Ltd January 1, **2020**, p 119584. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119584>.
- (3) Tumová, Š.; Malečková, R.; Kubáč, L.; Akrman, J.; Enev, V.; Kalina, L.; Vojtková, E.; Pešková, M.; Víteček, J.; Vala, M.; Weiter, M. Novel Highly Stable Conductive Polymer Composite PEDOT:DBSA for Bioelectronic Applications. *Polymer Journal* **2023**, 55 (9), 983–995. <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00784-7>.
- (4) Evašafaříková, E. E.; Lenkašvihálková, L.; Lenkašvihálkovášindlerová, L.; Strítěsk, S.; Strítěský, S.; Kubala, L.; Vala, M.; Weiter, M.; Víteček, J. Evaluation and Improvement of Organic Semiconductors' Biocompatibility towards Fibroblasts and Cardiomyocytes. *Sensors and Actuators B* **2018**, 260, 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.108>.
- (5) Ajjan, F. N.; Casado, N.; Rebiš, T.; Elfwing, A.; Solin, N.; Mecerreyes, D.; Inganäs, O. High Performance PEDOT/Lignin Biopolymer Composites for Electrochemical Supercapacitors. *J Mater Chem A Mater* **2016**, 4 (5), 1838–1847. <https://doi.org/10.1039/C5TA10096H>.
- (6) Chang, Z.; An, X.; Qian, X. Boosting Electrical Properties of Flexible PEDOT/Cellulose Fiber Composites through the Enhanced Interface Connection with Novel Combined Small-Sized Anions. *Cellulose* **2020**, 27 (5), 2583–2597. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02958-0>.
- (7) Atifi, S.; Mirvakili, M. N.; Hamad, W. Y. Structure, Polymerization Kinetics, and Performance of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Cellulose Nanocrystal Nanomaterials. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, 4 (8), 5626–5637. <https://doi.org/10.1021/ACSAPM.2C00636>.
- (8) Li, Y.; Hong, N. An Efficient Hole Transport Material Based on PEDOT Dispersed with Lignosulfonate: Preparation, Characterization and Performance in Polymer Solar Cells. *J Mater Chem A Mater* **2015**, 3 (43), 21537–21544. <https://doi.org/10.1039/c5ta05167c>.
- (9) Horikawa, M.; Fujiki, T.; Shirotsaki, T.; Ryu, N.; Sakurai, H.; Nagaoka, S.; Ihara, H. The Development of a Highly Conductive PEDOT System by Doping with Partially Crystalline Sulfated Cellulose and Its Electric Conductivity †. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 8881. <https://doi.org/10.1039/c5tc02074c>.
- (10) Calvo, V.; Álvarez Sánchez, M. Á.; Güemes, L.; Martínez-Barón, C.; Baúlde, S.; Criado, A.; González-Domínguez, J. M.; Maser, W. K.; Benito, A. M. Preparation of Cellulose Nanocrystals: Controlling the Crystalline Type by One-Pot Acid Hydrolysis. *ACS Macro Lett* **2023**, 12 (2), 152–158. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.2C00705>.
- (11) Lefebvre, M.; Qi, Z.; Rana, D.; Pickup, P. G. Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/ Poly(Styrene-4-Sulfonate) Composites. *Chemistry of Materials* **1999**, 11 (2), 262–268. <https://doi.org/10.1021/CM9804618>.

- (12) Del Agua, I.; Mantione, D.; Casado, N.; Sanchez-Sanchez, A.; Malliaras, G. G.; Mecerreyes, D. Conducting Polymer Longels Based on PEDOT and Guar Gum. *ACS Macro Lett* **2017**, *6* (4), 473–478. <https://doi.org/10.1021/ACSMACROLETT.7B00104>.
- (13) Saez, J.; Dominguez-Alfaro, A.; Barberio, C.; Withers, A. M.; Mecerreyes, D.; Owens, R. M. A 3D Bioelectrical Interface to Assess Colorectal Cancer Progression in Vitro. *Mater Today Chem* **2022**, *24*, 100990. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2022.100990>.
- (14) Mantione, D.; del Agua, I.; Schaafsma, W.; Diez-Garcia, J.; Castro, B.; Sardon, H.; Mecerreyes, D. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):GlycosAminoGlycan Aqueous Dispersions: Toward Electrically Conductive Bioactive Materials for Neural Interfaces. *Macromol Biosci* **2016**, *16* (8), 1227–1238. <https://doi.org/10.1002/MABI.201600059>.
- (15) Lefebvre, M.; Qi, Z.; Rana, D.; Pickup, P. G. Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/ Poly(Styrene-4-Sulfonate) Composites. *Chemistry of Materials* **1999**, *11* (2), 262–268. <https://doi.org/10.1021/CM9804618>.
- (16) González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Grasa, L.; Abenia, L.; Salvador, A.; Colom, E.; Mesonero, J. E.; García-Bordejé, J. E.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (8), 3147–3160. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00722>.
- (17) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Ivaska, A.; Sariciftci, N. S. Vibrational Signatures of Electrochemical P- and n-Doping of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Films: An in Situ Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Study. *J Mol Struct* **2000**, *521* (1–3), 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00442-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00442-1).
- (18) Zhan, L.; Song, Z.; Zhang, J.; Tang, J.; Zhan, H.; Zhou, Y.; Zhan, C. PEDOT: Cathode Active Material with High Specific Capacity in Novel Electrolyte System. *Electrochim Acta* **2008**, *53* (28), 8319–8323. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.06.053>.
- (19) Dhar, P.; Tarafder, D.; Kumar, A.; Katiyar, V. Effect of Cellulose Nanocrystal Polymorphs on Mechanical, Barrier and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid) Based Bionanocomposites. *RSC Adv* **2015**, *5* (74), 60426–60440. <https://doi.org/10.1039/C5RA06840A>.
- (20) Park, B. W.; Yang, L.; Johansson, E. M. J.; Vlachopoulos, N.; Chams, A.; Perruchot, C.; Jouini, M.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Neutral, Polaron, and Bipolaron States in Pedot Prepared by Photoelectrochemical Polymerization and the Effect on Charge Generation Mechanism in the Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (44), 22484–22491. <https://doi.org/10.1021/JP406493V>.
- (21) Łapkowski, M.; Proń, A. Electrochemical Oxidation of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) — “in Situ” Conductivity and Spectroscopic Investigations. *Synth Met* **2000**, *110* (1), 79–83. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00271-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00271-4).
- (22) González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Grasa, L.; Abenia, L.; Salvador, A.; Colom, E.; Mesonero, J. E.; García-Bordejé, J. E.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (8), 3147–3160. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00722>.

- (23) Hong, K.; Yang, S. Y.; Yang, C.; Kim, S. H.; Choi, D.; Park, C. E. Reducing the Contact Resistance in Organic Thin-Film Transistors by Introducing a PEDOT:PSS Hole-Injection Layer. *Org Electron* **2008**, *9* (5), 864–868. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2008.06.008>.
- (24) Bisquert, J.; Zaban, A.; Greenshtein, M.; Mora-Seró, I. Determination of Rate Constants for Charge Transfer and the Distribution of Semiconductor and Electrolyte Electronic Energy Levels in Dye-Sensitized Solar Cells by Open-Circuit Photovoltage Decay Method. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (41), 13550–13559. <https://doi.org/10.1021/JA047311K>
- (25) Garcia-Belmonte, G.; Munar, A.; Barea, E. M.; Bisquert, J.; Ugarte, I.; Pacios, R. Charge Carrier Mobility and Lifetime of Organic Bulk Heterojunctions Analyzed by Impedance Spectroscopy. *Org Electron* **2008**, *9* (5), 847–851. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2008.06.007>.
- (26) Peter, L. “Sticky Electrons” Transport and Interfacial Transfer of Electrons in the Dye-Sensitized Solar Cell. **2009**. <https://doi.org/10.1021/ar900143m>.
- (27) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Barker, A. J.; Grancini, G.; Zhang, W.; Ball, J. M.; Kandada, A. R. S.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Carrier Trapping and Recombination: The Role of Defect Physics in Enhancing the Open Circuit Voltage of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Energy Environ Sci* **2016**, *9* (11), 3472–3481. <https://doi.org/10.1039/C6EE01729K>.

## **6. HIBRIDACIÓN DE POLITIOFENO CON ÓXIDO DE GRAFENO COMO VÍA A LA SÍNTESIS DE POLITIOFENOS (NO SUSTITUIDOS) DISPERSABLES**

## 6.1 Resumen

En este capítulo se presenta la síntesis de un nuevo híbrido de politiofeno no sustituido nanoestructurado y GO (PTh-GO) mediante un novedoso procedimiento sintético basado en la polimerización oxidativa de PTh en un sistema bifásico en presencia de GO. Se ha llevado a cabo la caracterización del nuevo híbrido PTh-GO, así como de las correspondientes muestras de control de PTh y PTh nanoestructurado, empleando técnicas ópticas, análisis morfológico y técnicas (foto-)electroquímicas. El nuevo híbrido PTh-GO ha demostrado tener un carácter electrónico completamente diferenciado del politiofeno inicial, lo que le convierte en un ejemplo especialmente interesante de polímero conductor modificado, ofreciendo así un nuevo paradigma en la síntesis de politiofenos no sustituidos dispersables mediante este enfoque metodológico.

## 6.2 Introducción

Como se ha comentado en la introducción general, el politiofeno ha sido uno de los polímeros conductores más estudiados desde el surgimiento de estos materiales en los años 70. La posibilidad de sintetizar materiales conductores con reacciones químicas simples y la facilidad de modificar sus estados electrónicos con modificaciones químicas sencillas ofrecen oportunidades únicas para el continuo desarrollo de material hacia la mejora de su funcionamiento en aplicaciones optoelectrónicas. Sin embargo, el empleo del politiofeno no sustituido (PTh), sin embargo, se ha visto limitado a aplicaciones muy específicas, debido a su insolubilidad, lo que dificulta su incorporación a cualquier tipo de dispositivo optoelectrónico. Hasta la fecha, los mejores resultados conseguidos se han logrado sintetizando directamente el politiofeno sobre la superficie de dispositivos mediante polimerizaciones oxidativas o electroquímicas<sup>1</sup> o mezclando el polímero en polvo con el material utilizado en su fabricación.<sup>2,3</sup> Por lo tanto, en la actualidad la investigación se centra en desarrollar nuevas vías para procesar este material adecuadamente y facilitar su integración en estos dispositivos. Uno de los enfoques más relevantes en los últimos años ha sido la síntesis de polímeros dispersables. En el año 2019<sup>4</sup> se desarrolló un método de síntesis novedoso que permitía la obtención de este polímero en forma de nanopartículas de politiofeno dopado, el cual podía ser dispersado en agua y otros disolventes polares para ser posteriormente procesado.

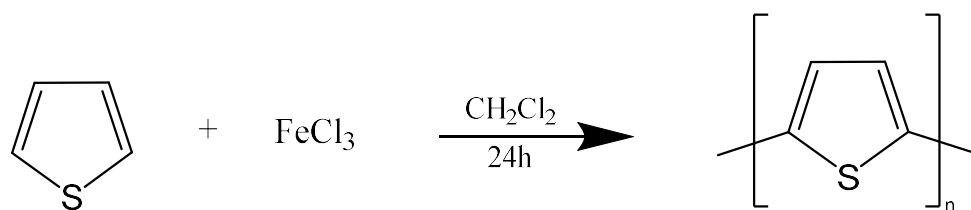
Gracias a este procedimiento, se ha abierto un nuevo campo que permite la utilización del polímero no sustituido directamente como un material que puede añadirse a los dispositivos optoelectrónicos a partir de una dispersión por diferentes métodos (spray coating, dip coating, drop casting...).<sup>5,6</sup> Además, el propio método de síntesis de estas nanopartículas, una polimerización oxidativa en un sistema bifásico, promueve la incorporación de una gran cantidad de iones cloro en la estructura. Esta modificación, ayuda a que el polímero obtenido esté en un estado dopado y posea mejores propiedades electrónicas (conductividad, niveles de energía modificados...).<sup>7</sup> Gracias a este nuevo método, se abre un abanico de posibilidades nuevas para lograr integrar fácilmente el PTh como componente en los sistemas optoelectrónicos actuales. Asimismo, este método de síntesis permite la combinación del PTh con otros nanomateriales para formar híbridos, lo cual favorece la aparición de efectos sinérgicos en la nanoescala, como hemos observado en capítulos anteriores. Por otro lado, estudios previos han demostrado que el óxido de grafeno es un material prometedor para su combinación con otros polímeros como las polianilinas, los polipirroles u otros politiofenos como se ha visto en capítulos anteriores.<sup>8-12</sup> De este modo, la adición de GO a estos polímeros y su combinación en la nanoescala conducen a una mejora sustancial en sus propiedades conductoras y mecánicas.

En este capítulo, el trabajo ha estado centrado en crear un nuevo híbrido de politiofeno y GO (PTh-GO) mediante este nuevo método de síntesis, con el objeto de generar un material híbrido, dispersable y con propiedades mejoradas respecto al PTh aislado. Además, este híbrido se ha caracterizado y evaluado para determinar sus posibilidades como componente en diferentes dispositivos optoelectrónicos.

### 6.3 Experimental

#### Síntesis de PTh

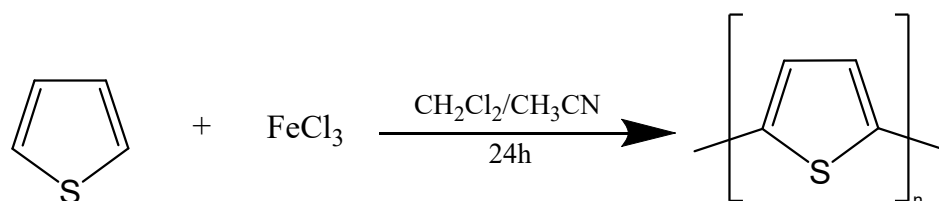
Para la síntesis del PTh se siguió la reacción que se muestra en la **Figura 1**. Se disolvieron 0,42 g de tiofeno en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se añadieron 4,8 g de  $\text{FeCl}_3$ . La mezcla se dejó reaccionar durante 24 h, se filtró y se lavó con ácido clorhídrico 0,1 M, posteriormente con agua y finalmente con MeOH. Se dejó secar por completo y se obtuvieron 0,24 g de un sólido marrón oscuro.



**Figura 1.** Esquema sintético del PTh.

#### Síntesis de PTh-NPs

Para la síntesis del PTh-NPs se procedió según la reacción que se muestra en la **Figura 2**. Se disolvieron 0,42 g de tiofeno en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y posteriormente se añadieron lentamente 4,8 g de  $\text{FeCl}_3$  disuelto en X mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y se dejó agitar durante 24 h. La mezcla de reacción se filtró y se lavó con ácido clorhídrico 0,1 M, posteriormente con agua y finalmente con MeOH. Se dejó secar por completo y se obtuvieron 157 mg de un sólido marrón claro.



**Figura 2.** Esquema sintético del PTh-NPs.

#### Síntesis de PTh-GO (híbrido de PTh-NPs y GO)

Para la síntesis del PTh-GO, se siguió la reacción que se muestra en la **Figura 3**. Se disolvieron 0,42 g de monómero (tiofeno) en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Por otro lado, se dispersaron 50 mg de GO en 50 mL de  $\text{CH}_3\text{CN}$  y se le añadieron 4,8 g de  $\text{FeCl}_3$ . Esta mezcla se añadió lentamente a la disolución de monómero y se dejó agitar durante 24 h. A

continuación, se filtró y se lavó con ácido clorhídrico 0,1 M, posteriormente con agua y finalmente con MeOH. Se dejó secar por completo y se obtuvieron 65 mg de un sólido naranja.

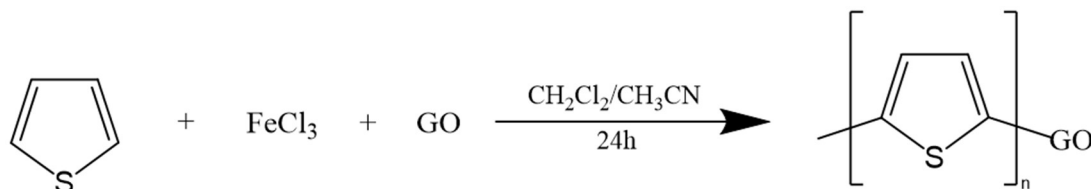


Figura 3. Esquema sintético del PTh-GO.

### Síntesis de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafito se preparó usando el método de Hummers modificado<sup>13,14</sup>. En este caso, 5 g de copos de grafito se mezclaron con 170 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 3,75 g de NaNO<sub>3</sub>, refrigerado en un baño de hielo. Después de agitar 30 min, 25 g de KMnO<sub>4</sub> se añadieron lentamente. La reacción se mantuvo a 0 °C durante 30 min. Después se retiró el baño de hielo y la mezcla se calentó a 35-40 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación toda la noche. La reacción se detuvo añadiendo lentamente 250 mL de agua desionizada y después 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). La dispersión resultante se filtró y el material en polvo obtenido se lavó repetidamente con 400 mL de HCl diluido en agua (1:10 v/v) para eliminar restos de iones metálicos. Posteriormente se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el óxido de grafito obtenido se secó a temperatura ambiente.

### Caracterización

**Microscopía SEM/EDX:** Las muestras de los diferentes polímeros en sólido se midieron en un microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li).

**Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR):** Las medidas de espectroscopía infrarroja se realizaron en Espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 70 mediante ATR en un cristal de Ge sobre las muestras en polvo.

*Espectroscopía de Absorción UV-vis:* Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC usando cubetas de 10 mm de paso óptico de cuarzo. Se estudiaron dispersiones de las muestras con concentraciones de 0,1 mg/mL.

*AFM:* Las muestras se prepararon por *drop-casting* de disoluciones ultradiluidas (1:100 con respecto a las originales) sobre sustratos de silicio altamente p-dopados (1-10  $\Omega \cdot \text{cm}$ , Siltronix) Antes de la deposición, la superficie se limpió con etanol para eliminar los contaminantes orgánicos y se lavó con agua desionizada. Posteriormente, la superficie se expuso a una atmósfera de ozono para hacer el sustrato más hidrofílico. Después de la deposición, las muestras se lavaron nuevamente con agua destilada y se calentó suavemente (entre 40 y 50 °C) durante unos 30 min para evaporar el agua fisisorbida. Las medidas se realizaron con puntas recubiertas de platino (OMCL-AC240TM-R3,  $k=2 \text{ N/m}$ ) montadas en un sistema Nanotec SFM con un lazo de seguimiento de en condiciones ambiente (Humedad=45%,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La topografía de las imágenes se obtuvo mediante la modulación de la amplitud del modo dinámico de no contacto (AM-DSFM) con una amplitud de oscilación de 10 nm y una distancia entre la punta y la muestra de entre 7 nm y 10 nm.

*Medidas de electroquímica:* se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N. Los estudios de voltametría cíclica en luz y en oscuridad, así como las cronoamperometrías, se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una celda de tres electrodos, usando 0,1 M de  $\text{NaClO}_4$  en acetonitrilo seco como electrolito. Las muestras se depositaron mediante *spray-coating* sobre soportes de FTO usados como electrodo de trabajo. El electrodo de referencia y el contraelectrodo fueron  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , calibrado a 0,19 V vs NHE y carbón, respectivamente.

*Medidas de electrocromismo:* se usaron las dispersiones de  $\text{Pth}_{\text{NPs}}$  y  $\text{Pth}_{\text{NPs}}\text{-GO}$  para obtener varias películas de diferente grosor. Los grosores se midieron en un perfilómetro Dektak 50. Las películas se depositaron por *spray-coating* empleando un aerógrafo Iwata Eclipse HP-BC con nitrógeno como gas portador ( $\sim 0,8 \text{ bar}$ ) sobre soportes de ITO (8-12  $\Omega/\text{sq.}$ , 7 mm x 50 mm x 0,7 mm, Delta Technologies Ltd.) calentados a 120 °C. Las mediciones de contraste se realizaron a una longitud de onda de 500 nm.

## 6.4 Resultados y discusión

Para poder realizar la comparativa adecuadamente, se sintetizaron los tres tipos de muestras (Pth, Pth-NPs, PTh-GO) como se describe en la sección experimental y se realizó una caracterización morfológica, de composición, estructural y de propiedades espectroscópicas de cada uno de ellos para establecer las diferencias entre los materiales como se describe en los siguientes apartados.

La caracterización morfológica de los diferentes de los diferentes materiales de politiofeno se realizó mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y de fuerzas atómicas (AFM). El análisis de SEM se llevó a cabo sobre las muestras en sólido y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 4**, donde también se han añadido imágenes de la muestra de GO en sólido para tener una mejor comparativa visual. En las imágenes obtenidas en SEM de la muestra de PTh (**Figuras 4a y 4b**) se observa claramente la heterogeneidad del material obtenido, con grandes fragmentos de polímero alternados con otros de menor tamaño, dando como resultado una estructura en general poco organizada y muy compacta. Sin embargo, en las imágenes de la muestra de PTh-NPs (**Figuras 4c y 4d**) se observa cómo la morfología del polímero ha cambiado de la inicial, dando lugar a una estructura globular consistente en multitud de nanopartículas de unos 300 nm de tamaño agregadas entre sí. Por otro lado, en las imágenes correspondientes al PTh-GO (**Figuras 4e, f**). la morfología es completamente distinta, presentando un aspecto de láminas gruesas de GO de aspecto muy rugoso, con material PTh-NP depositado en las mismas. Comparando estas imágenes con las obtenidas de las láminas de GO sin recubrir (**Figuras 4 g, h**) que son mucho más finas y sin apenas rugosidad superficial, se comprueba que seguramente la rugosidad observada corresponde a nanopartículas de polímero depositadas sobre la superficie de las láminas de GO.

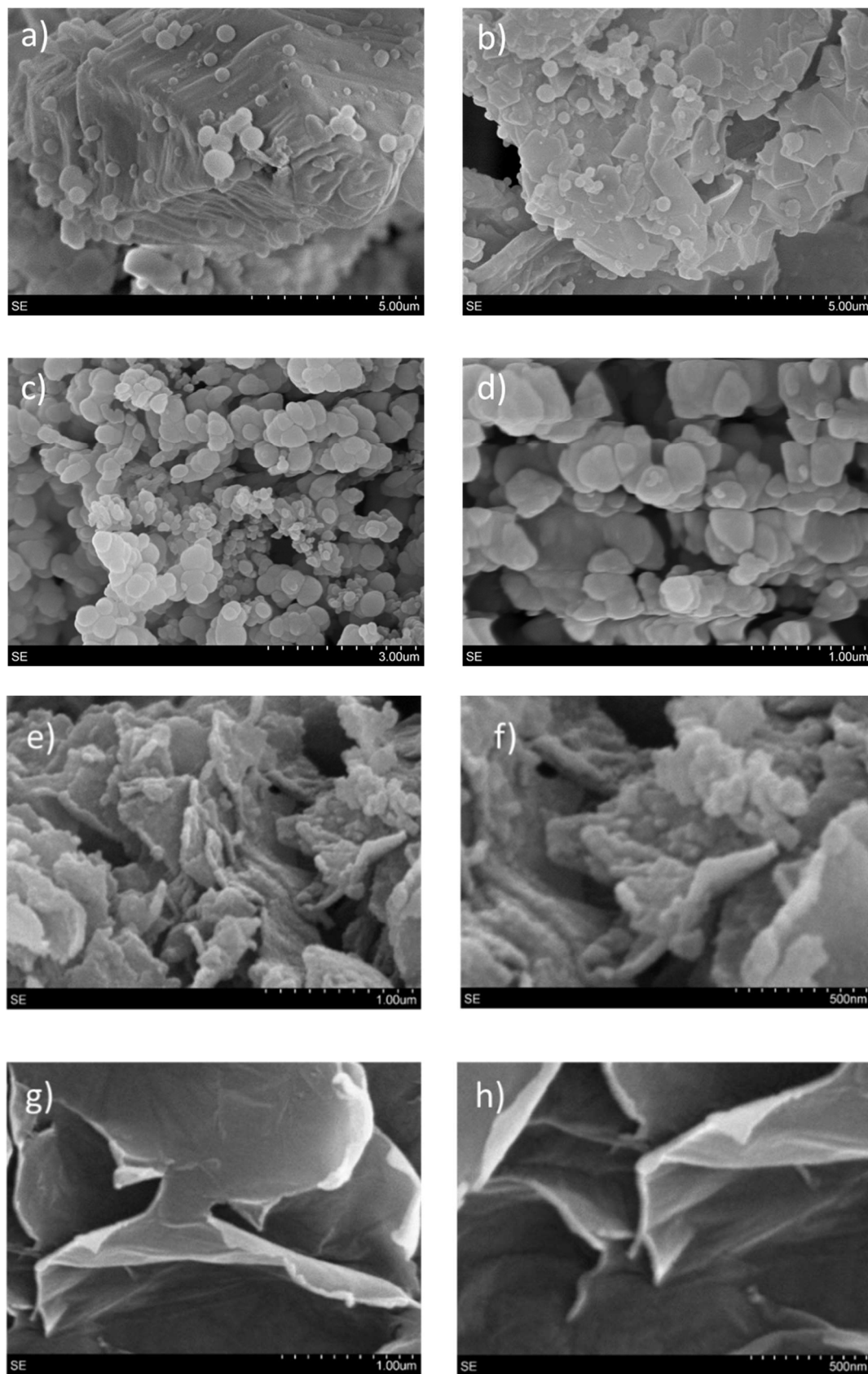
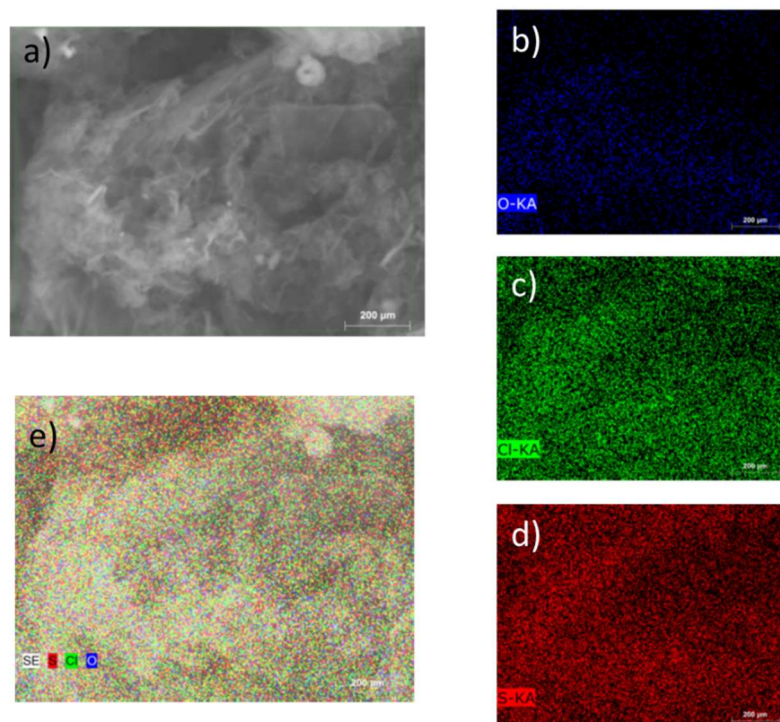


Figura 4. Imágenes de SEM de las muestras a) y b) PTh, c) y d) PTh-NPs, e) y f) PTh-GO, g) y h) GO.

Además, se llevó a cabo un análisis de mapeo de elementos mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva acoplada a las imágenes de SEM (SEM/EDX) de la muestra PTh-GO. Los resultados se muestran en la **Figura 5**, donde los elementos mapeados en este caso fueron oxígeno, cloro y azufre. Los dos últimos pertenecen al polímero dopado y el oxígeno a las láminas de GO. Las imágenes revelan que los tres elementos están repartidos de manera homogénea por toda la muestra, confirmando así la distribución uniforme de polímero sobre las láminas de GO. Por otro lado, se realizó mediante EDX un análisis elemental de todas las muestras y los resultados obtenidos se recogen en la **Tabla 1**. En esta tabla, se muestran también las relaciones azufre/cloro para los diferentes compuestos para comparar el grado de incorporación de cloro a la estructura polimérica. La ratio calculada para el PTh es de 4,3 mientras que para el PTh-NPs baja hasta 1,9 y para el PTh-GO disminuye hasta 1,3. Estos valores son indicadores claros de que la incorporación de cloro a la estructura mediante el método de síntesis ha resultado un éxito.



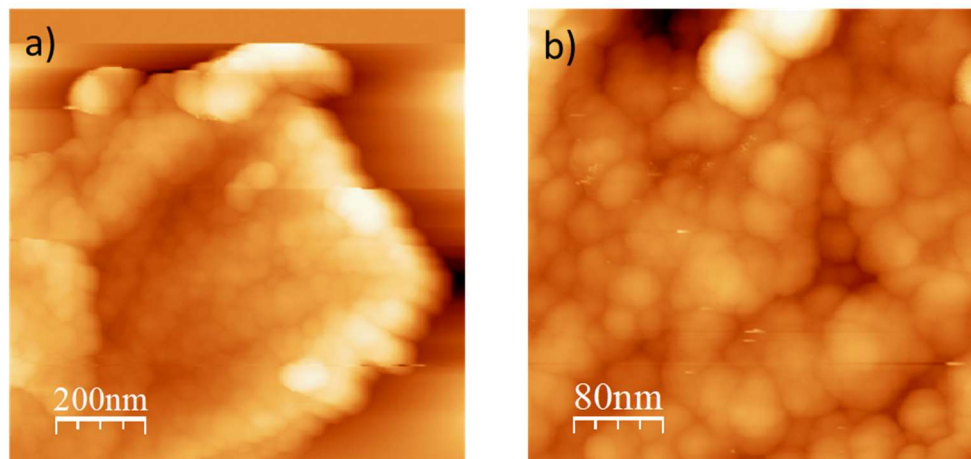
**Figura 5.** Mapeo de elementos de la muestra PTh-GO a) imagen de microscopio. Distribución de los elementos b) Oxígeno, c) Cloro, d) Azufre y e) mapeo conjunto.

**Tabla 1.** Contenido de Carbono, azufre, cloro y oxígeno en las diferentes muestras.

	<b>PTh</b>	<b>PTh-NPs</b>	<b>PTh-GO</b>	<b>GO</b>
<b>C</b>	61,9	54,0	73,8	75,8
<b>S</b>	21,4	27,4	6,5	1,4
<b>Cl</b>	5,0	14,1	4,9	0,4
<b>O</b>	3,6	4,1	14,1	21,0
<b>S/Cl</b>	4,3	1,9	1,3	

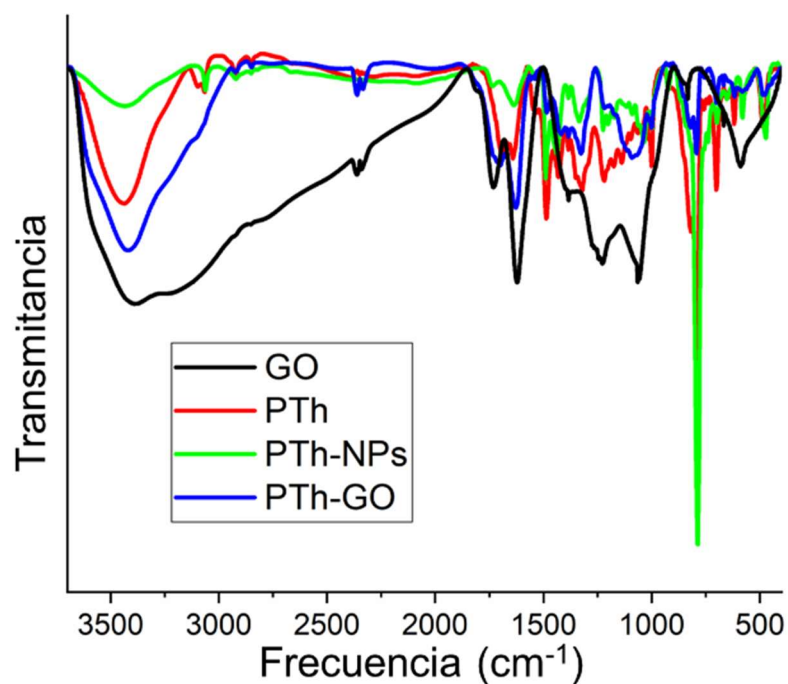
Estas diferencias en la morfología de los compuestos parecen ser las responsables de sus diferencias en el procesado, ya que mientras los compuestos PTh-NPs y PTh-GO se dispersan con relativa facilidad en disolventes polares comunes, como agua, MeOH o EtOH, el producto PTh es difícilmente dispersable. La nanoestructuración del politiofeno hace que los materiales PTh-NPs y PTh-GO tengan mayor superficie y por tanto facilita su estabilización en disolución, a diferencia de la muestra de PTh, cuya compactación dificulta la dispersión.

Para realizar las medidas de AFM, se procedió a depositar dispersiones muy diluidas de las muestras sobre los sustratos de silicio. Debido al método de preparación requerido, las muestras de PTh no nanoestructuradas fueron imposibles de medir, ya que son prácticamente indispersables en cualquier disolvente. Por otro lado, las muestras de PTh-NPs presentaron severas dificultades para su medida mediante AFM ya que, durante el proceso de secado, se aglomeraban y formaban estructuras de tamaño inadecuado para el empleo de esta técnica. No obstante, las imágenes de las muestras del híbrido PTh-GO que se muestran en la **Figura 6** arrojaron resultados coherentes con las obtenidas mediante SEM. En la **Figura 6a** se observa una lámina de GO recubierta por nanopartículas de PTh en su superficie sugiriendo una íntima interacción entre los dos componentes. Además, en la **Figura 6b** se muestra una ampliación sobre la superficie en la cual se distinguen partículas individuales de PTh de entre 20 y 50 nm de tamaño distribuidas homogéneamente por toda la lámina.



**Figura 6.** Imágenes de AFM de una lámina de PTh-GO a diferentes aumentos donde se observa el recubrimiento de PTh-NPs sobre la superficie de GO.

Las medidas de FTIR (**Figura 7**), permitieron establecer comparaciones del comportamiento de las cadenas de politiofeno de las diferentes muestras. En la **Tabla 2** se muestran las vibraciones para diferentes grupos funcionales del politiofeno y la comparación entre las muestras PTh, PTh-GO y PTh-NPs.<sup>15,16</sup>



**Figura 7.** Análisis de espectroscopía de infrarrojos de muestras de GO, PTh, PTh-NPs y PTh-GO

**Tabla 2.** Comparativa de picos observados en espectroscopía de infrarrojos de muestras de PTh, PTh-NPs y PTh-GO.

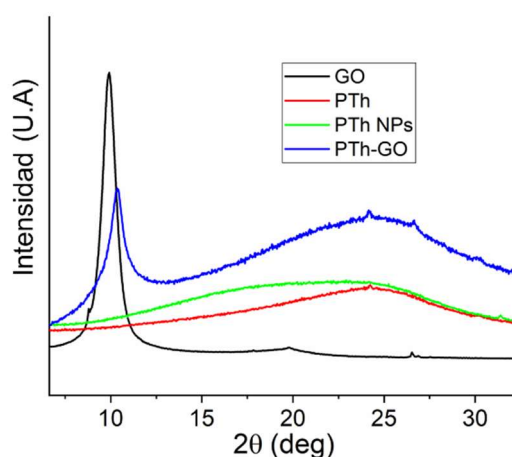
PTh	PTh NPs	PTh-GO	Vibración asociada
3098	3060		C-H stretching
1693	1735	1703	C=C stretching aromático
1641	1632	1628	C=C stretching aromático
1491	1484; 1444	1485	C=C stretching simétrico
1384; 1353; 1325	1387; 1340; 1306	1385; 1350; 1321;	C=C stretch quinoide
1212; 1170	1220; 1177	1220; 1170	C-H bending aromático
792	785	788	C-H coupling PTh
723	731	756	C-S bending
700	701	705	C-S-C interacción con Cl-
621	618	617	C=C interacción con Cl-

Al examinar los espectros de los diferentes materiales en la **Figura 7**, se aprecian diferencias notables entre ellos que pueden ser agrupadas en varias zonas según las vibraciones predominantes. La zona de en torno a  $3000\text{ cm}^{-1}$  muestra un pico correspondiente a la vibración de stretching de C-H para PTh y PTh-NPs. Sin embargo, esta señal es casi imperceptible en la muestra de PTh-GO debido a la aparición de las señales del GO y las contribuciones de los OH. En la zona entre  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , se observan los picos correspondientes a las vibraciones de los enlaces C=C del polímero. Por otro lado, en la muestra de PTh-GO aparecen nuevas contribuciones debido a la presencia del GO, como los grupos C=O a  $1703\text{ cm}^{-1}$ , el pico a  $1628\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones stretching y bending de grupos OH de las moléculas de agua, que al ser tan intensos enmascaran la vibración C=C, y picos a  $1220$  y  $1070$  (en la tabla  $1170$ )  $\text{cm}^{-1}$  de las vibraciones de grupos C-O-C y C-O del GO, respectivamente. La zona más interesante para la caracterización estructural de los materiales PTh-NPs y PTh-GO es la comprendida entre  $600$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , ya que muestra la aparición de las vibraciones correspondientes a los anillos (C-S bending) y a las interacciones entre los iones de Cl y los anillos de politiofeno (**Tabla 2**), confirmando la incorporación de estos iones a la estructura del polímero. Además, el desplazamiento a números de onda mayores de la vibración C-S-C del anillo de tiofeno en las muestras de PTh-GO puede relacionarse con

una menor fuerza de enlace en el anillo de tiofeno, probablemente debida a su interacción con las láminas de GO sobre las cuales se produce la polimerización.

Posteriormente, se realizaron análisis de XRD de las diferentes muestras para investigar las posibles diferencias en el empaquetamiento de las cadenas de polímero y en el espaciado entre ellas. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 8**. El pico de difracción del plano [001] del GO se desplaza de  $9,9^\circ$  a  $10,4^\circ$ , lo que implica una reducción de la distancia interplanar de 0,99 nm a 0,85 nm. Esta disminución puede generalmente asociarse a una reducción del GO, ya que, al disminuir la cantidad de grupos funcionales oxigenados, aumenta la proporción de carbonos  $sp^2$  y, por lo tanto, mejora el empaquetamiento entre láminas y se reduce la distancia interplanar.<sup>17</sup>

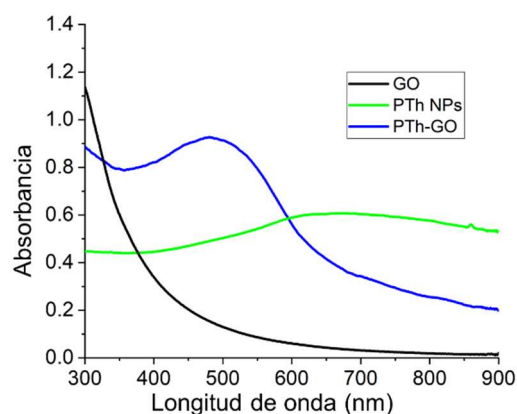
La región asociada al politiofeno, que es la localizada a ángulos mayores, mantiene una distribución muy heterogénea, característica de un material poco cristalino, en la cual es difícil establecer diferencias.<sup>18,19</sup>



**Figura 8.** Análisis de difracción de rayos X de muestras de GO, PTh, PTh-NPs y PTh-GO.

El análisis de las propiedades ópticas de los diferentes compuestos se realizó mediante espectroscopía de UV-vis de las diferentes dispersiones en agua. De forma similar a otras técnicas, las muestras de PTh no pudieron ser analizadas debido a su nula dispersabilidad (**Figura 9**). El espectro de absorbancia del PTh-NPs presenta una banda muy ancha entre 400 y 900 nm. La amplitud y la extensión de la banda hacia energías del infrarrojo cercano es un fenómeno típico en polímeros dopados y formaciones de tipo polarónico, como ya se ha tratado en capítulos anteriores.<sup>20,21</sup> En cambio, la polimerización del politiofeno sobre las láminas de GO, provoca la aparición de una

banda mucho más estrecha y definida, centrada en 490 nm. Este tipo de comportamiento se ha detectado previamente en otros trabajos realizados con nanopartículas depositadas sobre GO<sup>22</sup> y puede ser consecuencia de la aparición de nuevos estados electrónicos  $n-\pi$  en el rango de energías del visible,<sup>23</sup> que pueden asociarse a fenómenos de transferencia de carga entre el politiofeno y las láminas de GO.



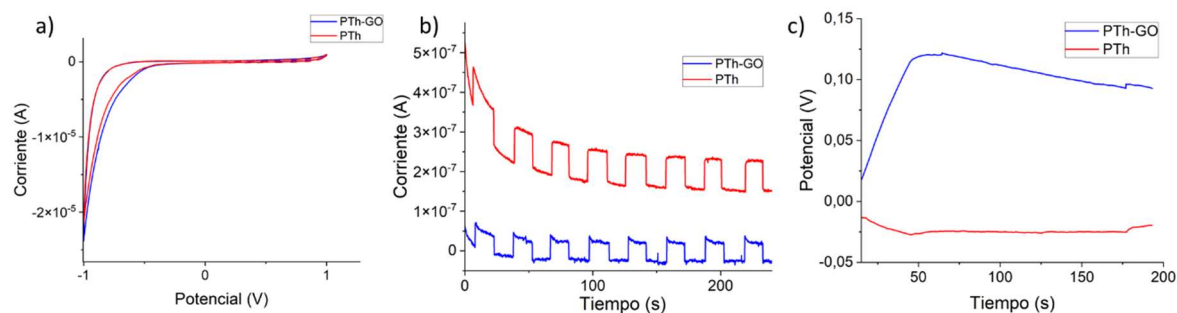
**Figura 9.** Análisis de espectroscopía UV-vis de muestras de GO, PTh-NPs y PTh-GO.

Por tanto, las diversas caracterizaciones realizadas en las muestras evidencian de manera inequívoca un comportamiento diferencial conseguido en el híbrido PTh-GO en comparación con los demás materiales. Además de conseguir un material de PTh nanoestructurado y dispersable, se ha logrado establecer una interacción entre las nanopartículas de polímero y las láminas de GO que modifica de manera sustancial su estructura electrónica.

Para evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de estos materiales, se prepararon películas de PTh-NPs y PTh-GO mediante spray coating sobre sustratos de FTO y se realizaron medidas de voltametría cíclica en luz y en oscuridad, así como medidas de fotocorriente y fotopotencial que se muestran en la **Figura 10**. Los voltagramas de ambos materiales muestran un perfil similar, con una onda de reducción muy pronunciada a potenciales negativos. Comparando los dos materiales, se observa un ligero aumento en la corriente para el híbrido PTh-GO, lo que se puede atribuir a una mayor capacitancia generada por el GO.<sup>24</sup> En la **Figura 10b** se muestra que la fotocorriente generada a potencial positivo de 0,8 V por ambas películas se encuentra en el rango de 0,1  $\mu$ A. Aunque la corriente generada por el híbrido es inferior a la

mostrada por la película de PTh-NPs, se evidencia una mayor estabilidad en la respuesta de la fotocorriente, posiblemente causado por la íntima interacción entre las PTh-NPs y el GO. En la **Figura 10c** se muestra el fotopotencial de las dos películas medidas a circuito abierto. En este caso se observa una diferencia importante en el comportamiento, ya que el fotopotencial a 0 V que presenta la película de PTh-NPs es negativo mientras que la película híbrida tiene un potencial positivo y alcanza valores muy superiores. Este fenómeno corrobora la existencia de una íntima interacción entre el PTh y las láminas de GO. Al modificarse los estados electrónicos del polímero, como se ha visto en el espectro de absorción UV-vis, el carácter del material queda también alterado, lo que provoca un cambio drástico en su comportamiento en respuesta a la iluminación. Este fenómeno se ha observado anteriormente en politiofenos variando las condiciones de dopado o las cantidades de dopante y determina el comportamiento final del híbrido en este tipo de dispositivos.<sup>25,26</sup>

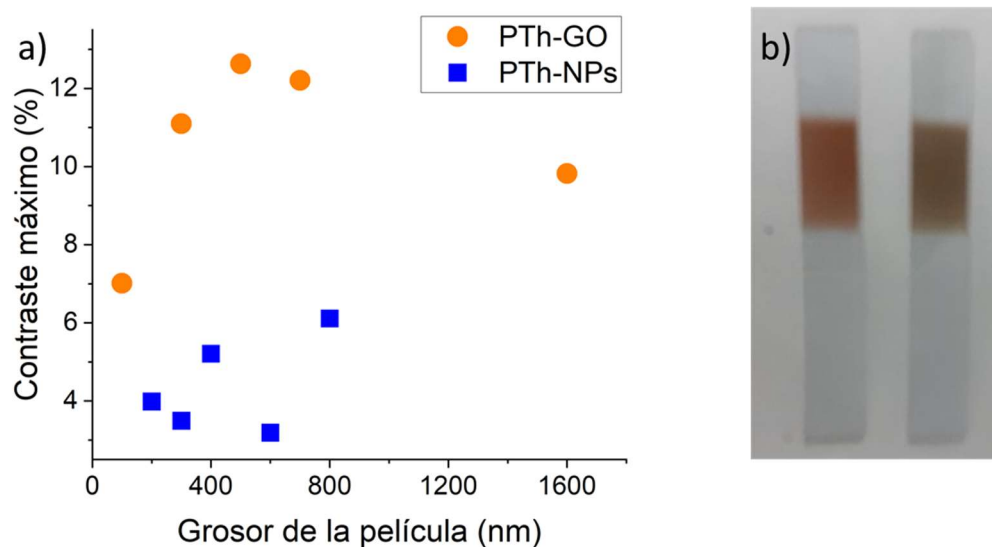
De este modo, la diferencia de comportamientos observada confirma que la síntesis de PTh sobre láminas de GO induce el establecimiento de interacciones entre el polímero y la nanoestructura de carbono que modifican el carácter electrónico del material híbrido, adquiriendo este último un carácter diferenciado del material inicial.



**Figura 10.** Medidas de fotoelectroquímica de PTh<sub>NPs</sub> y PTh-GO. a) Voltametría cíclica, b) fotocorriente a 0,8 V y c) fotopotencial.

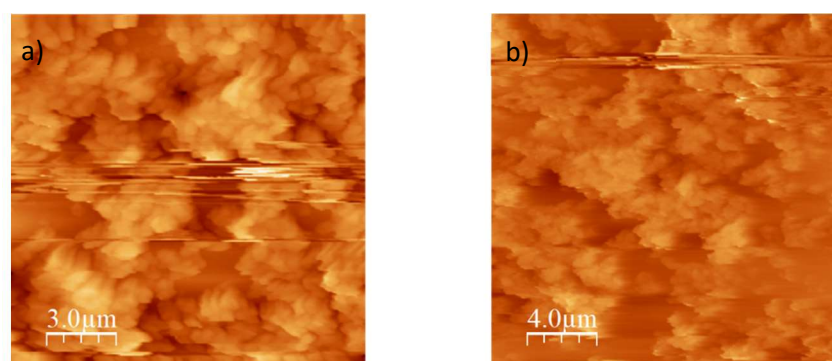
Por otro lado, se evaluaron también las propiedades electrocrómicas de estos compuestos. Para ello, se prepararon películas de diferentes grosores mediante spray coating y se realizaron medidas de absorbancia a potenciales electroquímicos correspondientes al estado dopado y neutro de los polímeros. Así, se puede determinar la posible existencia de un cambio de color de las películas, así como su magnitud, siguiendo una metodología similar a la utilizada en el capítulo 3. Como puede observarse

en los resultados obtenidos en la **Figura 11a**, ambos materiales mostraron cierto grado de electrocromismo, con un aumento en el contraste máximo para el híbrido PTh-GO. En la **Figura 11b** se muestra una comparativa visual de los estados oxidados y neutros del polímero, donde se aprecia el cambio de color a simple vista.



**Figura 11.** a) Contraste máximo de las películas entre estado dopado y neutro en función del espesor de la mismas. b) fotografía de películas de PTh-GO en estado oxidado y reducido.

La caracterización mediante AFM de las películas de PTh y PTh-GO proporciona una posible explicación para el modesto comportamiento electrocrómico de estos materiales. En la **Figura 12** se observa en las imágenes de ambas películas la existencia de zonas distorsionadas. Este efecto se debe a las variaciones de espesor en las diferentes zonas, que son tan grandes que el dispositivo no es capaz de corregir las oscilaciones repentinas de la aguja del AFM.



**Figura 12.** Imágenes medidas por AFM de las películas de a) PTh y b) PTh-GO.

Estas imágenes demuestran, por lo tanto, que las películas de PTh y PTh-GO están lejos todavía de ser optimizadas y que la heterogeneidad que presentan con los métodos de dispersión y deposición empleados resultan en rendimientos modestos. Asimismo, la elaboración de películas homogéneas de este material sigue siendo un objetivo pendiente para mejorar sus perspectivas de aplicabilidad futura.

## 6.5 Conclusiones

Se ha conseguido sintetizar con éxito un nuevo híbrido de politiofeno no sustituido y óxido de grafeno aplicando por primera vez un novedoso método de síntesis, consistente en la polimerización oxidativa de PTh en un sistema bifásico en presencia de GO. Se ha demostrado la eficacia de este método a la hora de generar nanopartículas de politiofeno e híbridos Pth<sub>NPS</sub>-GO dopados con cloro y dispersables en disolventes. Gracias a esta dispersabilidad, se ha podido preparar películas del nuevo material híbrido y medir sus propiedades. La caracterización del híbrido, y la comparación con sus componentes individuales, ha revelado cambios significativos en su estructura, morfología, y en sus propiedades ópticas y electroquímicas, que han mejorado con respecto al Pth obtenido mediante polimerización estándar. Se ha demostrado el establecimiento de interacciones entre las nanopartículas de polímero y las láminas de GO que modifican de manera sustancial la estructura electrónica del material híbrido, lo que abre nuevas posibilidades para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Aunque se han logrado avances significativos, las películas de PTh y PTh-GO aún presentan heterogeneidades y rendimientos modestos, lo cual sigue siendo un desafío pendiente para mejorar sus perspectivas de aplicabilidad en diversas áreas tecnológicas. Se prevé que con un correcto optimizado de los métodos de dispersión y deposición, se puede llegar a conseguir dispositivos con un mayor rendimiento en el futuro.

Finalmente, la posibilidad de utilizar este método de síntesis de PTh sobre otras nanoestructuras abre un nuevo camino para la generación de híbridos dispersables basados en el PTh que faciliten su aplicación en dispositivos fotoelectroquímicos y optoelectrónicos.

En resumen, este trabajo ha contribuido al avance del conocimiento en la síntesis y caracterización de híbridos de politiofeno y óxido de grafeno, destacando su potencial

para aplicaciones futuras en tecnologías optoelectrónicas y estableciendo áreas clave para investigaciones futuras.

## 6.6 Bibliografía

- (1) Zhu, Y.; Xu, S.; Jiang, L.; Pan, K.; Dan, Y. Synthesis and Characterization of Polythiophene/Titanium Dioxide Composites. *React Funct Polym* **2008**, *68* (10), 1492–1498. <https://doi.org/10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2008.07.008>.
- (2) Ryu, K. S.; Lee, Y.; Han, K. S.; Kim, M. G. The Electrochemical Performance of Polythiophene Synthesized by Chemical Method as the Polymer Battery Electrode. *Mater Chem Phys* **2004**, *84* (2–3), 380–384. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2003.12.009>.
- (3) Laforgue, A.; Simon, P.; Sarrazin, C.; Fauvarque, J. F. Polythiophene-Based Supercapacitors. *J Power Sources* **1999**, *80* (1–2), 142–148. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00258-4).
- (4) Thanasamy, D.; Jesuraj, D.; Konda kannan, S. K.; Avadhanam, V. A Novel Route to Synthesis Polythiophene with Great Yield and High Electrical Conductivity without Post Doping Process. *Polymer (Guildf)* **2019**, *175*, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.03.042>.
- (5) Cao, G.; Cui, H.; Wang, L.; Wang, T.; Tian, Y. Highly Conductive and Highly Dispersed Polythiophene Nanoparticles for Fabricating High-Performance Conductive Adhesives. *ACS Appl Electron Mater* **2020**, *2* (9), 2750–2759. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00457>.
- (6) Muthukumar, M. K.; Govindaraj, M.; Raja, B. K.; Arockia Selvi, J. In Situ Synthesis of Polythiophene Encapsulated 2D Hexagonal Boron Nitride Nanocomposite Based Electrochemical Transducer for Detection of 5-Fluorouracil with High Selectivity. *RSC Adv* **2023**, *13* (5), 2780–2794. <https://doi.org/10.1039/D2RA07147A>.
- (7) Pooja; Kumar, A.; Prasher, P.; Mudila, H. Factors Affecting the Electrical Conductivity of Conducting Polymers. *Carbon Letters* **2023**, *33* (2), 307–324. <https://doi.org/10.1007/S42823-022-00443-6>.
- (8) Zhu, C.; Zhai, J.; Wen, D.; Dong, S. Graphene Oxide/Polypyrrole Nanocomposites: One-Step Electrochemical Doping, Coating and Synergistic Effect for Energy Storage. *J Mater Chem* **2012**, *22* (13), 6300–6306. <https://doi.org/10.1039/C2JM16699B>.
- (9) Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors. *Electrochem commun* **2009**, *11* (6), 1158–1161. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2009.03.036>.
- (10) Colom, E.; Hernández-Ferrer, J.; Galán-González, A.; Ansón-Casaos, A.; Navarro-Rodríguez, M.; Palacios-Lidón, E.; Colchero, J.; Padilla, J.; Urbina, A.; Arenal, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Graphene Oxide: Key to Efficient Charge Extraction and Suppression of Polaronic Transport in Hybrids with Poly (3-Hexylthiophene) Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2023**, *35* (9), 3522–3531. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.3C00008>
- (11) Istif, E.; Hernández-Ferrer, J.; Urriolabeitia, E. P.; Stergiou, A.; Tagmatarchis, N.; Fratta, G.; Large, M. J.; Dalton, A. B.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Conjugated Polymer Nanoparticle–

- Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Adv Funct Mater* **2018**, *28* (23).  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201707548>.
- (12) Díez-Pascual, A. M.; Sánchez, J. A. L.; Capilla, R. P.; Díaz, P. G. Recent Developments in Graphene/Polymer Nanocomposites for Application in Polymer Solar Cells. *Polymers (Basel)* **2018**, *10* (2). <https://doi.org/10.3390/POLYM10020217>.
- (13) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/JA01539A017>.
- (14) Vallés, C.; David Núñez, J.; Benito, A. M.; Maser, W. K. Flexible Conductive Graphene Paper Obtained by Direct and Gentle Annealing of Graphene Oxide Paper. *Carbon N Y* **2012**, *50* (3), 835–844. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.09.042>.
- (15) Gök, A.; Omastová, M.; Yavuz, A. G. Synthesis and Characterization of Polythiophenes Prepared in the Presence of Surfactants. *Synth Met* **2007**, *157* (1), 23–29.  
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2006.11.012>.
- (16) Akimoto, M.; Furukawa, Y.; Takeuchi, H.; Harada, I.; Soma, Y.; Soma, M. Correlation between Vibrational Spectra and Electrical Conductivity of Polythiophene. *Synth Met* **1986**, *15* (4), 353–360. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(86\)90084-6](https://doi.org/10.1016/0379-6779(86)90084-6).
- (17) Thangavel, S.; Venugopal, G. Understanding the Adsorption Property of Graphene-Oxide with Different Degrees of Oxidation Levels. *Powder Technol* **2014**, *257*, 141–148.  
<https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2014.02.046>.
- (18) Satoh, M.; Yamasaki, H.; Aoki, S.; Yoshino, K. Crystal Structure of Drawn Polythiophene Film. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1988**, *159* (1), 289–295.  
<https://doi.org/10.1080/00268948808075279>.
- (19) Briickner, S.; Porzio, W. The Structure of Neutral Polythiophene. An Application of the Rietveld Method. *Die Makromolekulare Chemie* **1988**, *189* (4), 961–967.  
<https://doi.org/10.1002/MACP.1988.021890426>.
- (20) Zozoulenko, I.; Singh, A.; Singh, S. K.; Gueskine, V.; Crispin, X.; Berggren, M. Polarons, Bipolarons, and Absorption Spectroscopy of PEDOT. *ACS Appl Polym Mater* **2019**, *1* (1), 83–94.  
<https://doi.org/10.1021/ACSAPM.8B00061>.
- (21) Volkov, A. V.; Singh, S. K.; Stavrinidou, E.; Gabrielsson, R.; Franco-Gonzalez, J. F.; Cruce, A.; Chen, W. M.; Simon, D. T.; Berggren, M.; Zozoulenko, I. V. Spectroelectrochemistry and Nature of Charge Carriers in Self-Doped Conducting Polymer. *Adv Electron Mater* **2017**, *3* (8).  
<https://doi.org/10.1002/AELM.201700096>.
- (22) Ling, X.; Huang, S.; Deng, S.; Mao, N.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J. Lighting Up the Raman Signal of Molecules in the Vicinity of Graphene Related Materials. *Acc Chem Res* **2015**, *48* (7), 1862–1870. <https://doi.org/10.1021/AR500466U>.
- (23) Li, X. G.; Li, J.; Meng, Q. K.; Huang, M. R. Interfacial Synthesis and Widely Controllable Conductivity of Polythiophene Microparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (29), 9718–9727. <https://doi.org/10.1021/JP901395U>.
- (24) Zhu, C.; Zhai, J.; Wen, D.; Dong, S. Graphene Oxide/Polypyrrole Nanocomposites: One-Step Electrochemical Doping, Coating and Synergistic Effect for Energy Storage. *J Mater Chem* **2012**, *22* (13), 6300–6306. <https://doi.org/10.1039/C2JM16699B>.

(25) Cao, J.; Sun, J.; Shi, G.; Chen, H.; Zhang, Q.; Wang, D.; Wang, M. Photovoltaic Properties of Polythiophene Nano-Tubule Films. *Mater Chem Phys* **2003**, *82* (1), 44–48.  
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00188-3).

(26) Alekseev, A. S.; Ivanov, A. B.; Saltykov, P. A.; Tereschenko, N. A. Peculiar Properties of Charge Transfer in a Multilayered Film Structure upon Selective Pulsed Photoexcitation. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **2020**, *47* (11), 357–363.  
<https://doi.org/10.3103/S1068335620110020>.

## **7.CONCLUSIONES GENERALES**

Como se ha demostrado a lo largo de esta tesis doctoral, tanto la nanoestructuración de los polímeros conductores como su hibridación con otras nanoestructuras permiten superar obstáculos de rendimiento y procesado de estos materiales que de otra manera serían inviables.

La nanoestructuración llevada a cabo en el capítulo 3 ha demostrado ser una excelente alternativa a los métodos de deposición tradicionales, dotando a las películas poliméricas de un rendimiento más estable y controlado como componente activo en dispositivos electrocrómicos. La combinación de polímeros conductores con diferentes nanoestructuras en los capítulos 2 y 4 han permitido obtener materiales con propiedades especialmente interesantes en el campo de la optoelectrónica que sería imposible lograr trabajando con el material puro. Por su parte, en el capítulo 5 se ha conseguido demostrar la utilización de un biopolímero nanoestructurado (NCC) como sustituto de un polímero de origen industrial como el PSS en un híbrido empleado de manera habitual en el campo de la electrónica y se ha demostrado su validez como capa aceptora de huecos en fotoelectrodos. En el capítulo 6, la síntesis del híbrido PTh-GO ha abierto una metodología de síntesis nueva para incorporar el PTh tradicional, cuya aplicabilidad era muy limitada debido a su nula solubilidad, como componente en dispositivos optoelectrónicos, debido a las propiedades conseguidas de dispersabilidad del híbrido.

Así pues, el trabajo llevado a cabo en esta tesis doctoral ha demostrado que tanto la nanoestructuración como la combinación de polímeros conductores con otras nanoestructuras puede ser aplicada en una gran variedad de contextos dependiendo de las propiedades que se pretendan modificar en cada caso concreto y obteniéndose en todos ellos materiales prometedores.

A raíz de los resultados presentados y de la necesidad permanente de encontrar materiales que superen a los ya existentes, se puede afirmar que esta vía de investigación seguirá siendo clave en los años venideros. Gracias a la numerosa cantidad de variables que se pueden modificar (métodos de síntesis, diferentes polímeros, diferentes nanoestructuras...), el abordar el estudio de nuevos materiales desde esta óptica abre completamente la perspectiva de este campo y permite ser optimistas

respecto a la futura incorporación de estos materiales a los dispositivos optoelectrónicos de las próximas generaciones.