

Estudio espectroscópico de nanopartículas de plata pasivadas con el polímero conjugado PEDOT:PSS

Spectroscopic study of silver nanoparticles passivated with the conjugated polymer PEDOT:PSS

J.C. Valdivia, A. Pérez^β, G. Rodríguez, G. Hurtado, I. Moggio*, E. Arias[#]

*Centro de Investigación en Química Aplicada
Saltillo, Coahuila, 25294, México*

S. Zappia, S. Destri, G. Scavia
*Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta", Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR),
Milano, 20133, Italia*

M. Alloisio
*Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Génova, 16146, Italia*

A. Castañeda
^β *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila,
Saltillo, Coahuila, 25280, México*

(Received: October 4th, 2021; Accepted: November 16th, 2021)

Se sintetizaron nanopartículas de plata AgNPs a partir de nitrato de plata, empleando borohidruro de sodio como agente reductor y poli(etilendioxitiófono):poliestireno sulfonato sódico, PEDOT:PSS, como estabilizador. Se variaron los siguientes parámetros de síntesis: 1) contenido relativo entre PEDOT y PSS, utilizando tres formulaciones comerciales; y 2) relación molar entre sal de plata y agente reductor. Por espectroscopia UV-Vis, se corroboró la formación de las AgNPs mediante la banda plasmónica a ~ 400 nm, además se observaron cambios espectrales para el PEDOT cuando se utilizan las formulaciones con mayor contenido de PEDOT, y relación sal/agente reductor de ~1, lo cual de acuerdo con los espectros Raman se asocia con un cambio conformacional del PEDOT hacia una estructura más benzenoide. En las demás condiciones, las propiedades espectroscópicas son similares a las de nanopartículas preparadas con puro PSS. Con base en los resultados, se plantea que las AgNPs se estabilizan con el PSS en exceso, afuera de los dominios PEDOT:PSS, cuando la formulación tiene más contenido de PSS o empleando bajas cantidades de NaBH₄. Al incrementar el contenido de NaBH₄, las AgNPs se forman también adentro de los dominios. El mecanismo de estabilización permite así modular las propiedades ópticas y eléctricas de las NPs.

Abstract. Silver nanoparticles AgNPs were synthesized using sodium borohydride as reductant and poly(ethylendioxithiophene):poly(sodium 4-styrenesulfonate), PEDOT:PSS, as stabilizer. The following synthetic parameters were varied: 1) PEDOT/PSS relative content, using three different commercial formulations; and 2) molar ratio between the silver salt and the reductant. By UV-Vis spectroscopy, the formation of the AgNPs was corroborated with the plasmonic band at ~ 400 nm, moreover changes in the PEDOT absorption were observed with the richer PSS formulations and the salt/reductant ratio was ~1, which according to Raman can be associated with a conformational change to a more benzenoid structure. In the other conditions, the spectroscopic properties are similar to those of nanoparticles prepared with only PSS. Based on the results, we consider that the AgNPs are stabilized with the PSS that is in excess, out of the conductive PEDOT:PSS domains, when the formulation contains more PSS or when low amounts of NaBH₄ are used. Increasing the NaBH₄ content, the AgNPs are formed also inside the PEDOT:PSS domains. The optical and electrical properties of the NPs are thus modulated depending on the preferent stabilization mechanism.

Introducción

Uno de los polímeros conjugados más utilizados en optoelectrónica orgánica es el poli(etilendioxitiófono) (PEDOT). El PEDOT presenta una estructura intermedia o resonante entre la del tipo aromático, llamada benzenoide con una conformación menos lineal y menos conductora con respecto a la que contiene alternancia de enlaces sencillos y dobles denominada quinoide, como se observa en la Figura 1.

Este polímero se puede presentar en tres estados electrónicos dependiendo del grado de dopaje: neutro (también conocido como reducido), el cual es el estado no

dopado; polarónico o bipolarónico, a veces denominado también oxidado, que derivan de un dopaje de tipo p con una (polarónico) o dos (bipolarónico) cargas positivas por cadena conjugada. En el estado oxidado (p-dopado), el PEDOT tiene color azul oscuro y altas conductividades eléctricas que pueden alcanzar 2×10^4 S/m. En estado desdopado o reducido es azul claro. Puede pasar rápida y reversiblemente del estado dopado al desdopado y viceversa en un proceso redox repetitivo, lo cual le ha brindado potencial aplicación en sistemas electrocrómicos como ventanas inteligentes, sensores electroquímicos, entre otros. Sin embargo, el PEDOT ya sea en su forma original o dopado tiene baja

* ivana.moggio@ciqa.edu.mx, # eduardo.arias@ciqa.edu.mx

solubilidad. Este problema llevó al desarrollo del PEDOT:PSS; el cual es el complejo polielectrolítico compuesto de PEDOT p-dopado, cargado positivamente y PSS (poliestireno sulfonato sódico) soluble en agua y cargado negativamente. El PSS tiene 2 roles: 1) actuar como un contraión para estabilizar al PEDOT dopado y 2) proveer una matriz al PEDOT para formar una dispersión acuosa de partículas.

El grado de polimerización del PEDOT es limitado ya que a medida que crece la cadena, ésta se vuelve más insoluble, por lo que se asume que las cadenas de PEDOT son en realidad oligómeros de hasta ~20 unidades repetitivas. Dado que las cadenas del PEDOT son más cortas que las del PSS, existe siempre un exceso de cargas negativas, de manera que se forman micelas que pueden quedar dispersadas en medio acuoso. Según el modelo, generalmente, aceptado para describir la organización interna de estas micelas, la íntima asociación de los dos polielectrolitos lleva a la formación de regiones tipo “granos” de PEDOT:PSS rodeados por una coraza formada por el exceso de PSS. La parte central de los granos es la conductora por el mayor contenido de PEDOT, mientras que los bordes de granos son casi aislantes ya que el PSS es un conductor iónico débil. Las propiedades ópticas y de conductividad eléctrica varían dependiendo del tamaño de estos granos y de la coraza, lo cual a su vez depende de la cantidad relativa entre PEDOT y PSS [1]. Esto ha fomentado la síntesis de diferentes formulaciones que actualmente se encuentran disponibles comercialmente cubriendo valores de conductividad eléctrica desde 10^{-5} hasta 1 S/cm [2], la cual se puede incrementar ulteriormente, en película, por diferentes estrategias, como es el lavado con solvente para eliminar el PSS, por tratamiento térmico de recocido, adición de un co-solvente, etc. [3]

Otra alternativa es la de incorporar nanoestructuras metálicas, las cuales son materiales conductores que pueden formar puentes de continuidad eléctrica entre las cadenas de PEDOT, reduciendo el efecto aislante del PSS. En 2009, Moreno *et al.* [4] reportaron la síntesis de nanopartículas de plata en presencia de PEDOT:PSS Baytron P que, según la ficha técnica, contenía una relación en peso de 1:2.5 de PEDOT con respecto a PSS y NaBH_4 como agente reductor. Las partículas obtenidas presentaron un tamaño promedio de 7.7 ± 2.9 nm y un pico plasmónico a 420 nm. Una vez depositadas por autoensamblaje, se midió la conductividad eléctrica por medio de la técnica de 4 puntos, observando un incremento de tres órdenes de magnitud con respecto al puro PEDOT:PSS. Estos excelentes resultados impulsaron a seguir trabajando con este material, con la finalidad de incorporarlo en dispositivos optoelectrónicos. Se investigó el efecto de la concentración del agente reductor, con el fin de variar el tamaño de partícula y por ende las propiedades ópticas y eléctricas de las películas. La síntesis se preparó a las mismas condiciones anteriores, pero se usó otra formulación de PEDOT:PSS, la 483095, que presenta una relación en peso de PEDOT:PSS de 1:1.6. Se varió la relación molar entre AgNO_3 y NaBH_4 de 10:1 a 1:1, 1:1.2 y 1:10. Se observó que, en esta última relación, el borohidruro de sodio desdopaba al PEDOT del PSS. En las otras relaciones, no hubo desdopaje y el efecto fue sobre el tamaño

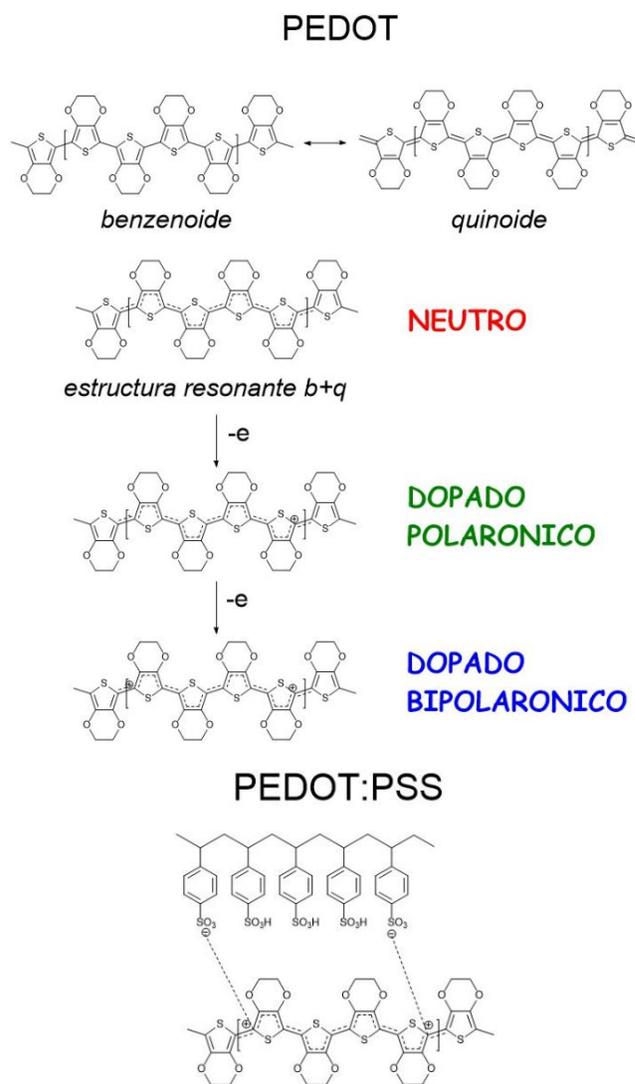


Figura 1. Estructuras químicas del PEDOT: resonancia entre benzenoide y quinoida; dopado del estado neutro a oxidado o polarónico – mitad superior; y del PEDOT:PSS (se visualiza el caso con PEDOT bipolarónico como ejemplo) – mitad inferior.

de partícula obteniendo nanopartículas de menor tamaño conforme se incrementó el contenido de NaBH_4 . De forma paralela, la conductividad eléctrica incrementó cuando la concentración del agente reductor disminuyó, pasando de 5.24×10^{-4} hasta 1.63 S/cm; 3 órdenes de magnitud más que el PEDOT:PSS puro, confirmando los resultados previos obtenidos con la formulación Baytron P. Este incremento de la conductividad eléctrica de las películas de Ag (PEDOT:PSS) se atribuyó al hecho que las nanopartículas de plata permitían una mayor continuidad eléctrica entre las regiones ricas de PEDOT [5]. En 2012, Woo *et al.* reportaron el mismo método de síntesis, con una relación molar de $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ de 1:2 y utilizando PEDOT:PSS Clevios PH500. Esta formulación presenta la misma densidad y proporción en peso entre PEDOT y PSS del Baytron P pero el contenido de sólido disminuye de 1.3 a 1.1%, la viscosidad disminuye de 80 a 25 mPa y el tamaño promedio de las partículas de PEDOT también disminuye de 80 a 30 nm. Los autores reportaron una imagen SEM de magnificación

amplia afirmando que las partículas con un tamaño entre 20 y 40 nm, no tenían una morfología específica. El resultado más interesante fue la incorporación de la capa de Ag(PEDOT:PSS) como capa buffer en celdas solares orgánicas. La comparación entre la celda de configuración ITO/Ag(PEDOT:PSS)/P3HT:PCBM/LiF/Al con respecto a la celda de referencia que utilizaba PEDOT:PSS mostró un incremento en la corriente en corto circuito (J_{SC}) y en la eficiencia, aunque no muy marcado (de 2.95 a 3.20 %). Los autores atribuyeron esta mejora a un incremento en la recolección de huecos en el ánodo por un aumento de la rugosidad superficial [6]. En 2014, Morvillo *et al.* realizaron la síntesis agregando el nitrato de plata al PEDOT:PSS Heraeus PH1000 (el cual técnicamente debería ser igual al Baytron P) y reduciendo con NaBH_4 de forma similar a nuestro trabajo previo [4], aunque la relación entre $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ final fue 3.65 (10 veces más alta). Las partículas fueron casi-esféricas con tamaño promedio de 20 nm y el pico plasmónico fue ~400 nm. De forma interesante, los autores pudieron fabricar ánodos sobre vidrio depositando por spin coating las nanopartículas y realizando sucesivamente un dopaje con 5% de DMSO y desarrollaron celdas solares orgánicas. Los autores reportaron un incremento en la eficiencia de 4.83 a 5.60 % al incorporar las nanopartículas y lo atribuyeron a una mejora en la absorción de luz por parte del dispositivo gracias al efecto plasmónico y a una menor resistividad del ánodo [7].

En todos estos trabajos sin embargo, no se reporta el mecanismo de funcionalización de las nanopartículas con el PEDOT:PSS y si éste cambiaba en función del tipo de formulación y/o de condiciones de reacción por lo cual en el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de plata en presencia de PEDOT:PSS con la metodología previamente reportada pero analizando el efecto de la cantidad relativa entre el agente reductor y la sal de plata, así como de la relación entre PEDOT y PSS, empleando diferentes formulaciones comerciales de PEDOT:PSS, en las propiedades morfológicas, ópticas y de conductividad eléctrica de las nanopartículas.

Materiales y métodos

Materiales

El poli (3-4 etilen dioxitiofeno):poliestireno sulfonato sódico (PEDOT:PSS) fue suministrado por Heraeus o Aldrich. El poliestireno sulfonato sódico (PSS) con peso molecular promedio de 70,000 Daltons, el nitrato de plata (AgNO_3) y el borohidruro de sodio con una pureza de 98% (NaBH_4) fueron suministrados por Aldrich Chemical Company.

Síntesis de nanopartículas de plata PEDOT:PSS-Ag

El procedimiento general (Figura 2) consiste: en un matraz bola de 50 ml, previamente lavado con mezcla sulfocromica ($\text{Cr}^{6+}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$), se disuelve el nitrato de plata en 5 mL de PEDOT:PSS y se pone en agitación magnética a 1150 rpm durante 3 horas. Posteriormente, se agrega lentamente, con pipeta Pasteur, 2.5 mL de una solución preparada al momento de borohidruro de sodio en agua desionizada. Al

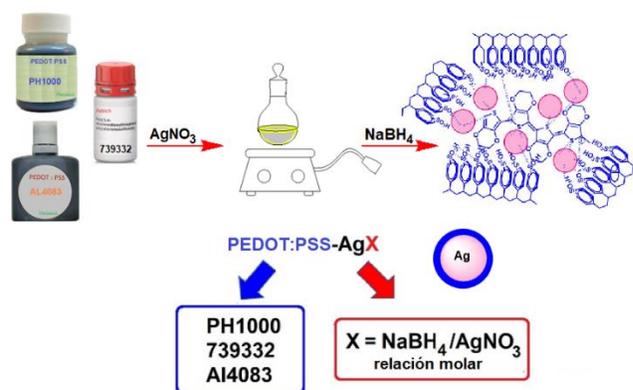


Figura 2. Representación esquemática de la reacción de síntesis de las nanopartículas de estudio.

terminar la adición, se deja en agitación durante 30 minutos.

Se estudiaron las siguientes variables: i) relación en peso entre PEDOT y PSS (R) utilizando tres formulaciones de PEDOT:PSS comerciales; PH1000 y Al4083 de Heraeus y 739332 de Aldrich. Para los primeros dos, el proveedor reporta el valor de R, el cual se indica en la Tabla 1. En el PEDOT:PSS 739332, este dato no es proporcionado en la ficha técnica, sin embargo Nuramdhani *et al.* [8] analizaron el PEDOT:PSS Al4083 y el 739332 por espectroscopia RMN encontrando una relación en peso entre PEDOT y PSS de 1:6.92 y 1:6.11 respectivamente, por lo que se considera esta formulación intermedia entre el Al4083 y el PH1000; ii) relación molar entre NaBH_4 y AgNO_3 (X) cambiando las cantidades de agente reductor. Los productos de las reacciones de síntesis de las nanopartículas se identifican como Formulación PEDOT:PSS-AgX (Figura 1), donde X es el valor aproximado de la relación molar entre borohidruro y nitrato de plata, Tabla 1.

Como muestra control (Formulación PEDOT:PSS-cX), se utilizaron las mismas condiciones de síntesis pero sin el nitrato de plata además como sistema comparativo se llevó a cabo la reacción con poliestireno sulfonato sódico comercial (PSS-Ag) siguiendo el mismo procedimiento de las reacciones con PEDOT:PSS y utilizando 50 mg de AgNO_3 , 5 mL de una solución de 162 mg de PSS en 5 mL de agua y 2.5 mL de NaBH_4 (40 mg/2.5 mL).

Tabla 1. Condiciones de reacción para la síntesis de nanopartículas de plata con PEDOT:PSS

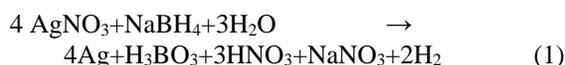
Reacción	PEDOT/PSS R	AgNO_3 (mg/mmol)	NaBH_4 (mg/mmol)	$\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$ X
PH1000-Ag0.4	1:2.5 (0.4)	50/0.294	4/0.106	0.4
PH1000-Ag1	1:2.5 (0.4)	50/0.294	10/0.264	1
PH1000-Ag4	1:2.5 (0.4)	50/0.294	40/1.057	4
739332-Ag1	n.r.	50/0.294	10/0.264	1
Al4083-Ag1	1:6 (0.17)	50/0.294	10/0.264	1

Caracterización de las nanopartículas de plata

El análisis TEM se llevó a cabo en un Microscopio Electrónico de Transmisión TITAN 80-300 de FEI bajo la técnica de transmisión convencional. Para determinar el diámetro de la nanopartícula se empleó el software Image J. Para la preparación de la muestra, se aforaron 0.5 mL de la suspensión de AgNPs a 25 mL con agua desionizada. Se colocaron 15 min en ultrasonido para una mejor dispersión, y sucesivamente se sumergió la rejilla de Lacey Carbon por 5 segundos, para luego dejar secando en campana a temperatura ambiente. Los espectros UV-Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu 2401-PC. La caracterización por Raman se realizó en un microRaman Xplora Horiba utilizando un nanoLED a 532 nm de excitación. Las muestras fueron preparadas goteando las suspensiones sobre láminas de microscopio y secando en estufa a 60°C. Los espectros fueron corregidos por la línea de base y normalizados con respecto al pico más intenso. Las mediciones de resistividad eléctrica se realizaron en pastillas por la técnica de 2 puntos por medio de una fuente de poder Keithley 2400. Para la preparación de las pastillas, las muestras en agua se liofilizaron en un liofilizador Labconco hasta tener peso constante; luego se pasó el polvo en una prensa manual marca Perkin-Elmer (KBr Quick Press Accessory).

Resultados y discusión

La síntesis de las AgNPs se realizó mediante la reducción química de la sal de plata por el borohidruro de sodio (NaBH_4), de acuerdo con la siguiente ecuación:



La plata pasa de estado de oxidación +1 a 0 por acción del agente reductor (el borohidruro de sodio), que a su vez se oxida pasando de hidrogeno ion hidruro (estado de oxidación -1) a hidrógeno molecular (estado de oxidación 0), el cual al ser un gas desplaza la reacción hacia la derecha. Como agente reductor se escoge al NaBH_4 porque es un reductor más fuerte que el citrato de sodio y permite una rápida generación de los núcleos de crecimiento de las partículas, dando lugar a partículas pequeñas de tamaño (no mayores a 40 nm) y morfología uniforme [9]; siempre y cuando la reducción ocurra en presencia de un pasivante que permita que estos núcleos no se agreguen formando finalmente aglomerados que precipitan. Las partículas se sintetizaron en presencia de PEDOT:PSS, empleando formulaciones comerciales con diferente relación entre PEDOT y PSS y en diferentes relación de agente reductor con respecto a la sal de Ag (Tabla 1), a fin de investigar si el PSS o ambos polímeros pudieran funcionar como pasivante, y por consiguiente se pudiera modular las propiedades ópticas y/o estructurales de las partículas para aplicaciones posteriores en optoelectrónica con los diferentes mecanismos de estabilización.

En todos los casos, la formación de las partículas se observa visualmente por el cambio de color azul oscuro del puro PEDOT:PSS a verde debido a que el coloide de

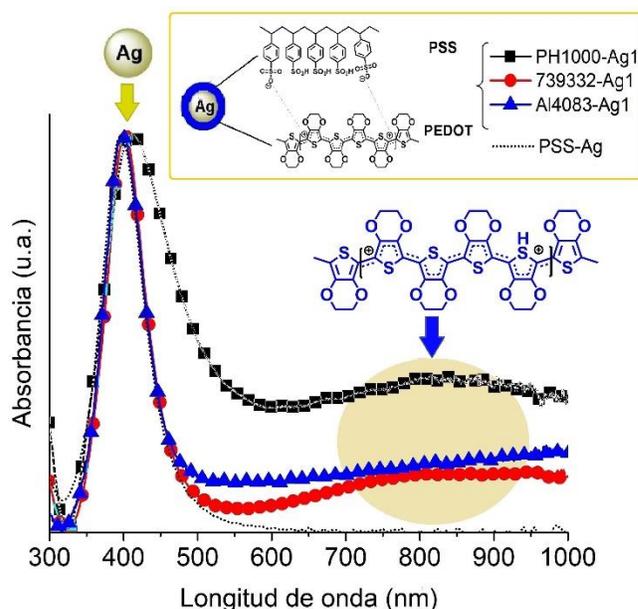


Figura 3. Espectros UV-Vis-NIR en agua de nanopartículas de plata sintetizadas con diferentes formulaciones de PEDOT:PSS y con una relación de NaBH_4 y AgNO_3 de ~1:1. Se incluye el espectro UV-Vis-NIR de PSS-Ag (línea puntuada) a modo comparativo.

nanopartículas de plata tiene coloración amarilla que se suma a la del polímero, ESI. Todas las reacciones presentaron en su espectro de absorción el pico plasmónico alrededor de 400 nm, es decir en el rango característico de nanopartículas de plata. Así mismo y de forma general, el análisis TEM demostró que la morfología dominante es la cuasi-esférica con tamaño por debajo de 20 nm y unas cuantas partículas de entre 30nm y 100 nm. El tamaño promedio (d) y la desviación estándar de cada reacción se reportan en la Tabla 2, junto con las propiedades ópticas.

Propiedades ópticas y estructurales

Efecto de la relación entre PEDOT y PSS

Como se mencionó anteriormente, se investigó la modulación de las propiedades ópticas y estructurales de las partículas al variar la formulación de PEDOT:PSS; en todos los casos se probaron las condiciones de NaBH_4 : AgNO_3 con relación 1:1 o 4:1 pero los controles de estas últimas siempre mostraron un desdopaje del PEDOT por lo que se descartaron estas reacciones y solo se reportan los resultados de las reacciones con relación 1:1 cuyos controles no mostraron cambios con respecto a los de PEDOT:PSS de partida. En la Figura 3 se muestran los espectros de absorción de PH1000-Ag1, 739332-Ag1, Al4083-Ag1 y con fines comparativos la de PSS-Ag.

Los espectros se normalizaron con respecto a la banda plasmonica de la plata para fines de discusión. Las reacciones con la formulación Al4083 (Al4083-Ag1) y 739332 (739332-Ag1) presentan el pico plasmónico con un máximo λ_{pi} en ~400 nm, muy similar al caso de PSS-Ag, cuyo espectro se incluye como comparativo, además el valor del ancho a media altura (HHBW), así como la forma del pico (de tipo Lorentziana) son también muy similares, lo cual podría sugerir que en estas dos reacciones las partículas se

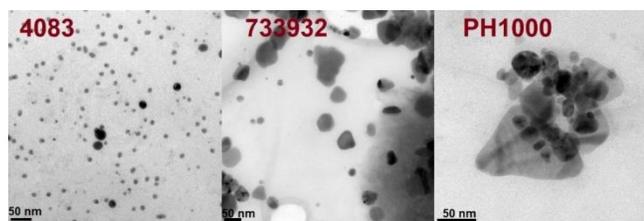


Figura 4. Imágenes TEM representativas de las nanopartículas obtenidas con diferentes formulaciones de PEDOT:PSS y con una relación de sal de plata/borohidruro de ~1:1 ($X=1$).

pasivan preferentemente con el PSS. Para el PH1000-Ag1 la λ_{pi} se desplaza hasta 411 nm y el HHBW se incrementa al doble del valor. Estos cambios espectrales podrían estar asociados con un incremento en el tamaño promedio y en la distribución de tamaños o bien a la coexistencia de varias morfologías. Es en efecto ampliamente documentado, teóricamente y experimentalmente, que la banda plasmónica se desplaza hacia el rojo conforme se incrementa el tamaño promedio. Por otra parte, morfologías anisotropicas, como por ejemplo rodillos o triángulos, muestran dos y tres picos plasmónicos, respectivamente, contrariamente a la esférica, lo cual podría ampliar el HHBW y desplazar la λ_{pi} [10]. Finalmente, ambas situaciones podrían derivarse a su vez de un mecanismo de pasivación diferente al que ocurre con las otras dos formulaciones. En todos los casos, la banda plasmónica se solapa arriba de 550 nm con otra banda que se extiende hacia el IR y puede asociarse con la banda polaronica del PEDOT:PSS. En el caso del producto Al4083-Ag1, la banda del PEDOT tiene la misma forma que la del polímero de partida (ESI), con un máximo alrededor de 930 nm, indicando que el PEDOT no resulta afectado por la incorporación de las nanopartículas. En las nanopartículas con la formulación 73932-Ag1 se aprecia un desplazamiento del máximo a ~790 nm, y para la PH1000-Ag1 a 830 nm. Estos cambios en la banda del PEDOT podrían indicar un cambio conformacional en el polímero conjugado debido a su estabilización con las partículas o bien, podrían estar asociados con la presencia de nanoestructuras con morfología no esférica. La Figura 4 muestra una imagen TEM característica para las reacciones de estudio. La formulación Al4083-Ag1 presenta únicamente nanosferas como las que se observan para el PSS-Ag y con tamaños promedio similares, mientras que para 73932-Ag1 si bien se observan nanosferas (aunque con mayor tamaño promedio $d = 14.32$ nm), sin embargo, además se ven otras morfologías i.e. del tipo ovaladas y triangulares; similares al caso de PH1000-Ag1 donde estas últimas son muy abundantes y de tamaños hasta de micras.

Efecto de la relación molar entre el NaBH_4 y el AgNO_3

Tomando en cuenta que los resultados anteriores indicaron que para las reacciones Al4083-Ag1 y 73932-Ag1 se obtienen propiedades ópticas muy similares con respecto al modelo PSS-Ag, se consideró más interesante enfocarse en la formulación de PH1000 y variar la relación entre el agente reductor y sal de plata como otro parámetro de síntesis. En la Figura 5 se muestran los espectros de absorción de la síntesis de nanopartículas con el PEDOT:PSS; PH1000-Ag

al variar la relación molar de $\text{NaBH}_4/\text{AgNO}_3$, así como de los respectivos controles, es decir, solo el PH1000 + NaBH_4 .

Como se ha mencionado anteriormente, en todas las reacciones se observa la banda plasmónica alrededor de 400 nm característica de las nanopartículas de plata y con forma Lorentziana como en el caso de PSS-Ag, y que se solapa con la banda del polarón del PEDOT. Podemos observar que el plasmón para la PH1000-Ag0.4 presenta prácticamente la misma longitud de onda máxima λ_{pi} y ancho de banda a mitad altura (HHBW) que la de PSS-Ag. Además, la banda polaronica de PH1000-Ag0.4 es igual a la misma banda del PH1000-c0.4 (es decir mezcla de PH1000 con el NaBH_4 sin AgNO_3); de hecho, restando el espectro de PH1000-c0.4 al de PH1000-Ag0.4, se anula esa contribución y solo se observa la banda plasmónica de las nanopartículas (ESI). Estos resultados indican que con esta relación de agente reductor/sal y utilizando el PH1000, el PEDOT no se ve afectado por la incorporación de las nanopartículas y por consiguiente probablemente la pasivación ocurre por medio de interacciones electroestáticas con el PSS que se encuentra en exceso, es decir de forma similar a la reacción de Al4083-Ag1 que se discutió anteriormente. Las condiciones de esta reacción son las mismas que se había previamente reportado con Baytron P. Sin embargo, es importante mencionar que, en el trabajo previo, el pico plasmónico estaba desplazado a 420 nm siendo el tamaño promedio de las partículas mayor (~8 nm) y no se observaba la banda polaronica, lo cual se atribuyó a una mayor contribución óptica de las nanopartículas [4]. Aunque el Baytron P presenta la misma relación entre PEDOT y PSS que la del PH1000, Fan *et al.* [11] demostraron que presenta un peso molecular menor, lo cual podría explicar estas variaciones. Según la ecuación 1, la relación de agente reductor con respecto a sal de plata es de 1:4 es decir $X = 0.25$, de tal forma que la reacción PH1000-Ag0.4 presenta un ligero exceso de agente reductor. Sin embargo, cabe mencionar que incluso con una cantidad muy baja de agente reductor (con respecto a la sal), se forman

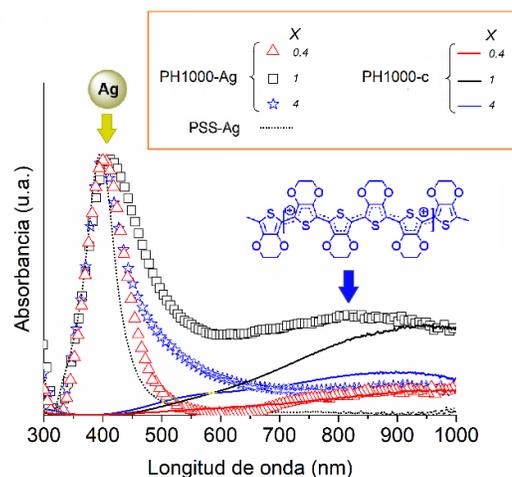


Figura 5. Espectros UV-Vis-NIR en agua de nanopartículas de plata pasivadas con PEDOT:PSS PH1000 (PH1000-Ag) con diferente relación molar X entre NaBH_4 y AgNO_3 , y sus respectivos controles (PH1000 -c) es decir PH1000+ NaBH_4 con la misma cantidad de NaBH_4 usada en las reacciones, y nanopartículas con puro PSS (PSS-Ag).

las nanopartículas y el pico del plasmón aparece a 400 nm como es el caso de PH1000-Ag0.4, aunque con menor intensidad, lo cual es congruente con una menor formación de nanopartículas (ESI). Al incrementar la cantidad de agente reductor con respecto a la sal de plata, en PH1000-Ag1, λ_{pi} se desplaza a 411 nm con una banda mucho más ancha, siendo congruente con la coexistencia de las nanoesferas con otras morfologías y de tamaño promedio mayor. En la región espectral de la banda polarónica se observa un pico alrededor de 850 nm, lo cual podría deberse a las nanoestructuras alargadas o a cambios conformacionales del PEDOT, como se ha mencionado en la sección anterior. Al incrementar aún más el contenido de NaBH_4 , la reacción control, es decir sin sal de plata, PH1000-c4, muestra cambios espectrales importantes con respecto al PH1000 inicial; la banda polarónica a ~ 930 nm disminuye de intensidad, además aparece un hombro a 576 nm, que es indicativo de un desdopaje parcial del PEDOT, como se ha reportado en otros estudios [12]. Al perder cargas positivas del polarón del PEDOT con las cuales se forma el complejo polielectrolítico, queda más PSS en exceso favoreciendo nuevamente que la pasivación de las AgNPs ocurra con interacciones Ag^+ -PSS $^-$ de modo que el pico plasmónico de las nanopartículas correspondientes; PH1000-Ag4 se regresa a 400 nm, como en el caso de PH1000-Ag0.4, Al4083-Ag1 y PSS-Ag. En este caso, la banda polarónica se observa débilmente y la otra contribución a 576 nm queda solapada con la banda plasmónica y por esta razón el HHBW de esta última es mayor (87 nm) con respecto a PH1000-Ag0.4, a pesar de la baja desviación de tamaños encontrada por TEM (*vide infra*).

En cuanto al análisis estructural, PH1000-Ag0.4 y PH1000-Ag4 forman nanopartículas cuasi esféricas como es el caso de PSS-Ag siendo el tamaño promedio similar de ~ 5 nm, las cuales concuerdan con las propiedades ópticas (las imágenes TEM se reportan en ESI). La reacción PH1000-Ag1 presentó diversas morfologías (Figura 2) entre cuasi-esféricas, rodillos, triángulos, hasta poliedros, como ya se mencionó anteriormente.

Raman

En la Figura 6 se muestran los espectros Raman de las muestras más representativas correspondientes a la región entre 1200 y 1600 cm^{-1} donde aparecen las vibraciones más importantes que son las de los enlaces de los anillos tiofenicos del PEDOT; $C\alpha = C\beta$ (-O), los cuales dan lugar a las siguientes bandas vibracionales: una de estiramiento simétrico alrededor de 1400 cm^{-1} , y otra más débil debida al estiramiento asimétrico alrededor de 1500 cm^{-1} . La vibración $C\beta-C\beta'$ alrededor de 1380 cm^{-1} y la vibración del enlace entre dos anillos tiofenicos denominada $C\alpha-C\alpha'$ que aparece alrededor de 1270 cm^{-1} (ver estructura insertada). El PSS presenta vibraciones activas al Raman del grupo sulfonato a 1110 y 1000 cm^{-1} , a ≈ 1580 cm^{-1} del anillo aromático estirénico y las vibraciones de los grupos CH_2 a ~ 2930 cm^{-1} . Sin embargo, sus señales son normalmente muy débiles con respecto a las del PEDOT, debido a su menor polarizabilidad [13].

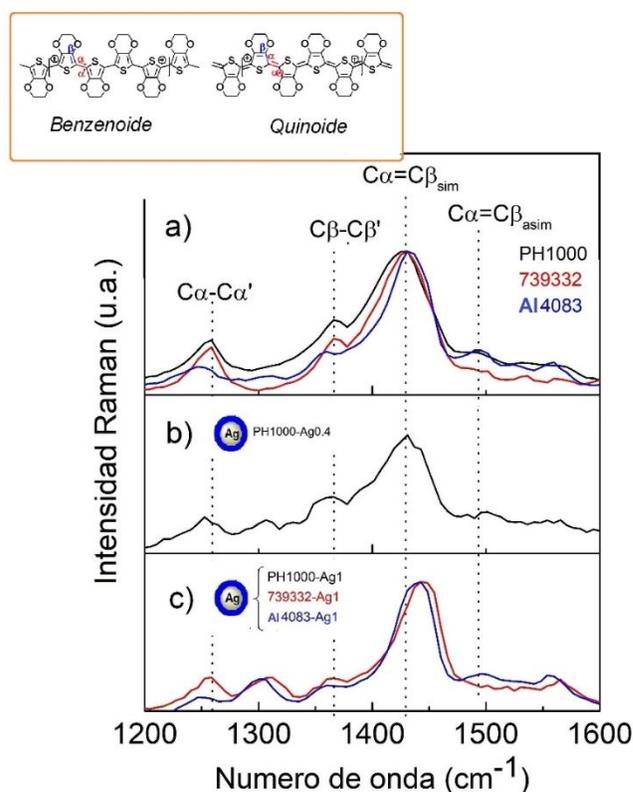


Figura 6. Espectros Raman de PEDOT:PSS comerciales: PH1000, 739332 y Al4083 (a) y de nanopartículas con PEDOT:PSS: PH1000-Ag0.4 (b), PH1000-Ag1, 739332-Ag1 y Al4083-Ag1 (c). Se insertan las estructuras resonantes del PEDOT:PSS para la visualización de los enlaces y vibraciones discutidos en el texto.

Se puede observar en la Figura 6a que las tres formulaciones de PEDOT:PSS comerciales utilizadas para las síntesis, presentan las vibraciones en la misma posición de acuerdo con el hecho que lo que cambia es únicamente la proporción relativa entre PEDOT y el PSS, siendo la señal más intensa la vibración simétrica $C\alpha = C\beta$ con un máximo a 1428 cm^{-1} . Sin embargo, se puede apreciar un incremento en el ancho de banda de este pico al pasar de la formulación Al4083 al 739332 y al PH1000, posiblemente debido a una mayor distribución de pesos moleculares y/o a la coexistencia de estructuras con cadenas tipo benzenoide y otras quinoides, lo cual es congruente con la resonancia de ambas estructuras en el PEDOT (ver Figura insertada). En las nanopartículas obtenidas de la reacción con la relación de ~ 0.4 (Figura 6b), no se pueden observar diferencias significativas con los espectros de los polímeros de partida, lo cual podría confirmar que la incorporación de las partículas no afecta la conformación del PEDOT; quizás por la estabilización con el PSS en exceso, como se hipotetizó anteriormente con base en los resultados de UV-Vis. Al incrementar el contenido de agente reductor, $X = 1$ (Figura 6c), hay un notable desplazamiento de la vibración $C\alpha = C\beta$ simétrica a números de onda mayores pasando del valor prístino de 1428 cm^{-1} a 1442 cm^{-1} (Al4083-Ag1) y a 1446 cm^{-1} (PH1000-Ag1 y 739332-Ag1).

Este resultado indica que este enlace presenta un mayor carácter de doble enlace, es decir se está promoviendo la

Tabla 2. Longitud de onda λ_{pl} y ancho de banda a la mitad altura HHBW del pico plasmónico en agua, así como tamaño promedio (d) de las nanopartículas. Se incluyen los valores de conductividad eléctrica σ para las reacciones y para las formulaciones de partida.

Reacción	λ_{pl} (nm)	HHBW (nm)	d (nm)	σ (S/cm)
PH1000-Ag0.4	403	76	5.33±0.33	1.94
PH1000-Ag1	411	130	14.08±1.18	2.15×10 ⁻¹
PH1000-Ag4	400	87	5.76±0.10	5.52×10 ⁻³
PH1000				1.41×10 ⁻¹
739332-Ag1	401	63	14.32±0.11	2.22×10 ⁻¹
739332				2.08×10 ⁻¹
Al4083-Ag1	398	65	11.05±0.18	1.07×10 ⁻⁵
Al4083				7.19×10 ⁻⁶
PSS-Ag	395	67	5.03±0.20	3.98×10 ⁻⁶
PSS				No detectable

forma resonante del tipo benzenoide, la cual corresponde a una conformación más torcida o “coil”. Esto es congruente con los cambios observados en la región del polarón de los espectros UV-Vis de estas reacciones y podría confirmar que en estas condiciones, la estabilización de las partículas involucra también al PEDOT.

Conductividad eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctricas σ (Tabla 2) de las formulaciones comerciales confirmaron que la formulación Al4083 es la menos conductora, con un valor σ del orden de 10⁻⁶ S/cm, es decir en el orden de los semiconductores. La 739332 y la PH1000 tienen valores en el orden de los conductores, y casi equivalentes ($\sim 2 \times 10^{-1}$ S/cm).

Para las nanopartículas obtenidas con las tres formulaciones y relación de 1, se observó siempre un incremento de conductividad con respecto al polímero de partida, aunque para la muestra 739339-Ag1 fue muy

modesto. Para Al4083-Ag1, el incremento podría explicarse con el hecho que existe aún mucho PSS aislante en la matriz, por lo que valdría la pena probar incrementar el contenido de plata para esta formulación que es muy poco conductiva. Para las reacciones 739339-Ag1 y PH1000-Ag1, el incremento de conductividad es congruente con los resultados de espectroscopia de absorción y Raman que sugerían que la estabilización de las nanopartículas estuviera favoreciendo las estructuras benzenoides del PEDOT en el PEDOT:PSS. En lo que se refiere al estudio de relación sal/agente reductor, realizado con la formulación PH1000, se observa un incremento más relevante ($\sigma = 1.94$ S/cm), 14 veces más que el polímero de referencia, con la relación de sal/agente reductor de 0.4. Por el contrario, cuando se usó un exceso considerable de borohidruro, la conductividad disminuyó en dos órdenes de magnitud, lo cual puede atribuirse al efecto del desdopaje del PEDOT por el agente reductor. Cabe mencionar que para este trabajo, se optó por medir la conductividad en pastilla ya que este parámetro en película, depende mucho del arreglo supramolecular del mismo PEDOT:PSS que puede variar según la técnica de depósito, del espesor u otros tratamientos de recocido, como se ha reportado en literatura [14]. Sin embargo, considerando estos resultados, y el objetivo de incorporar las partículas en dispositivos optoelectrónicos, se está realizando un estudio de optimización de las propiedades eléctricas en películas.

Con base a los estudios espectroscópicos y los resultados de conductividad eléctrica, se puede proponer dos mecanismos de estabilización, los cuales son representados de forma muy simplificada en la Figura 7. En ausencia de nanopartículas, la conductividad eléctrica del PEDOT:PSS se debe a los saltos electrónicos entre los dominios conductores, es decir los segmentos conjugados de PEDOT acomplejados con PSS. EL PSS que está en la matriz, no acomplejado, al no ser conductor, genera barreras eléctricas por lo cual a mayor contenido de PSS, menos conductora es la formulación inicial. Cuando se sintetizan las nanopartículas en presencia de PEDOT:PSS y las condiciones de reacciones corresponden a un exceso de PSS (a), es decir utilizando la formulación Al4083 o bien las otras dos formulaciones pero con baja cantidad de agente reductor, las nanopartículas se estabilizan con el poliestireno sulfonato sódico “afuera” de los dominios conductores, y por consiguiente afecta la conjugación del PEDOT. Las nanopartículas se forman como esferas, así como ocurre con el sistema comparativo PSS-Ag y éstas pueden fungir como puentes entre las regiones conductoras, mejorando así la conductividad eléctrica con respecto al polímero de partida. Cuando la formulación presenta menos PSS (b) como es el caso de PH1000 y 739332 y la cantidad de agente reductor se incrementa, creemos que las nanopartículas se pueden formar ya sea con el PSS de la matriz, es decir afuera de los dominios conductores, tal como en el caso (a), pero también “adentro” del dominio conductor, promoviendo un cambio de la conformación del PEDOT hacia la benzenoide “coil” (en la Figura 7 se muestran los segmentos menos lineales, para evidenciar este cambio). Esta combinación de mecanismos de estabilización podría explicar la distribución

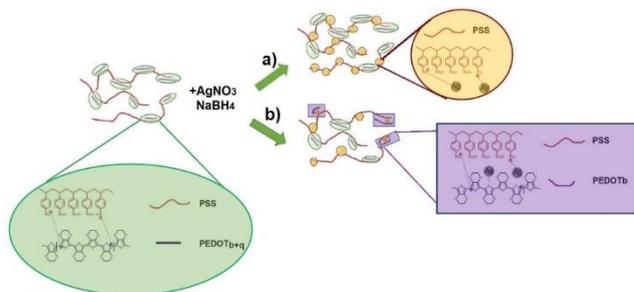


Figura 7. Esquema de mecanismos de estabilización propuestos para las nanopartículas sintetizadas en presencia de PEDOT:PSS cuando hay más contenido de PSS (a) o menos (b), de acuerdo con la formulación o condiciones de sal de plata/agente reductor.

de morfologías y tamaños. En cuanto a la conductividad eléctrica, el efecto favorable de la incorporación de las nanopartículas metálicas es reducido por la disminución intrínseca de la conductividad del PEDOT a causa del cambio conformacional y en su conjunto se genera un incremento en la conductividad muy bajo. Cabe mencionar que el hecho que las reacciones de control, PEDOT:PSS con NaBH_4 sin AgNO_3 , no muestren cambios espectrales derivados de desdopaje, implica que los cambios observados en las reacciones son asociados con la incorporación de las nanopartículas.

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis química de nanopartículas de plata en presencia del polímero conductor PEDOT:PSS variando las formulaciones comerciales del polímero (que presentan diferentes relación en peso entre PEDOT y PSS), así como la relación entre los reactivos: nitrato de plata (sal precursora), borohidruro de sodio (reductor) y PEDOT:PSS (estabilizador). En todos los casos se observó por espectroscopia UV-Vis la aparición de la banda plasmonica, indicando la formación de las nanopartículas. Un notable exceso de agente reductor con respecto al PEDOT provoca el desdopaje del polímero, lo cual se identifica por cambios en la posición de la banda polarónica del polímero desplazándose a menor longitud de onda en todos los casos, y más hacia el azul cuando se usó la formulación con menos relación de PEDOT (A14083). La caracterización por espectroscopia Raman confirmó una reducción en la conjugación en las reacciones con las formulaciones menos ricas de PSS y con relación de nitrato de plata/agente reductor de ~ 1 , en las cuales también se observó un incremento de conductividad eléctrica σ menos marcada con respecto a cuando se usa menos NaBH_4 (PH1000-Ag0.4); reacción en la cual σ aumentó un orden de magnitud. De acuerdo con todos estos resultados, se plantean dos mecanismos de estabilización: cuando hay un notable exceso de PSS, las partículas se estabilizan por interacción electrostática con el PSS no acomplexado, lo cual permite que se incremente la conductividad eléctrica al favorecer la continuidad eléctrica entre los dominios conductores de PEDOT. Cuando hay menos PSS ya sea por el tipo de formulación inicial o por efecto del agente reductor sobre la estabilidad del complejo PEDOT:PSS, entonces la estabilización ocurre también con el PSS adentro de los

dominios conductores, afectando la conjugación del PEDOT y por consiguiente la conductividad eléctrica. Sin embargo, es necesario un estudio por XPS (en proceso) para corroborar estos mecanismos propuestos.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de CONACyT (beca asistente SNI III – expediente 18695, y proyectos CB2015: 256716 y 256709) así como AMEXCID-MAECI proyecto de colaboración bilateral. Se agradece también el apoyo técnico de la MC María del Rosario Rangel por el análisis Raman, a la Química Maricela García por los espectros de RMN y al Dr. Enrique Diaz por las determinaciones de TEM.

References

- [1]. S. Kirchmeyer, K. Reuter, J.C. Simpson, Poly(3,4-Ethylenedithiophene)-Scientific Importance, Remarkable Properties, and Applications. In: *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization – Handbook of Conducting Polymers*, Eds. T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, 3rd ed. (USA, CRC Press, 2007).
- [2]. W. Lövenich, *Polym. Sci. Ser. C* **56**, 135 (2014).
- [3]. G. Huseynova, Y.H. Kim, J.-H. Lee, J. Lee, *J. Inf. Display* **21**, 71 (2020).
- [4]. K.J. Moreno, I. Moggio, E. Arias, I. Llanera, S.E. Moya, R.F. Ziolo, H. Barrientos, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 3987 (2009).
- [5]. R.G. Meléndez, K.J. Moreno, I. Moggio, E. Arias, A. Ponce, I. Llanera, S.E. Moya, *Mat. Sci. Forum* **644**, 85 (2010).
- [6]. S. Woo, J.H. Jeong, H.K. Lyu, Y.S. Han, Y. Kim, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 641 (2012).
- [7]. P. Morvillo, A.d.G. del Mauro, G. Nenna, R. Diana, R. Ricciardi, C. Minarini, *Energy Procedia* **60**, 13 (2014).
- [8]. I. Nuramdhani, M. Jose, P. Samyn, P. Adriaensens, B. Malengier, W. Deferme, G. De Mey, L. Van Langenhove, *Polymers* **11**, 345 (2019).
- [9]. A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7910 (2007).
- [10]. Y. Tan, Y. Li, D. Zhu, *Noble Metal Nanoparticles. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 7, Ed. H. S. Nalwa (USA, American Scientific Publishers, 2004), pp. 9-40.*
- [11]. Z. Fan, D. Du, H. Yao, J. Ouyang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 11732 (2017).
- [12]. M. Marzocchi, I. Gualandi, M. Calienni, I. Zironi, E. Scavetta, G. Castellani, B. Fraboni, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 17993 (2015).
- [13]. A. Vázquez-López, A. Yaseen, D. Maestre, J. Ramírez-Castellanos, E.S. Marstein, S. Z. Karazhanov, A. Cremades, *Molecules* **25**, 695 (2020).
- [14]. M.N. Gueyea, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, *Prog. Mater. Sci.* **108**, 100616 (2020).